

National Academy of
Sciences of Ukraine
V.I. Vernadsky
Institute of General and
Inorganic Chemistry
Council of Young Scientists
of IGIC NASU



Національна академія
наук України
Інститут загальної та
неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського
Рада молодих дослідників
ІЗНХ НАНУ

**Scientific Conference of Young Scientists
of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine**

(Kyiv, May 30, 2019)

Abstract Book

**Наукова конференція молодих учених
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України**

(Київ, 30 травня 2019 року)

Збірник тез доповідей



Київ 2019

National Academy of
Sciences of Ukraine
V.I. Vernadsky Institute of
General and Inorganic
Chemistry
Council of Young
Scientists of IGIC NASU



Національна академія наук
України
Інститут загальної та
неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського
Рада молодих дослідників
ІЗНХ НАНУ

**Scientific Conference of Young Scientists
of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine
(Kyiv, May 30, 2019)**

Abstract Book

**Наукова конференція молодих учених
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України
(Київ, 30 травня 2019 року)**

Збірник тез доповідей



Київ 2019

УДК 544+546

Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (30 травня 2019 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2019. – 36 с.

Scientific Conference of Young Scientists of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine (May 30, 2019): Book of Abstracts. – Kyiv, 2019. – 36 p.

Научная конференция молодых ученых ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины (30 мая 2019 г.): сборник тезисов докладов. – Киев, 2019. – 36 с.

Збірник містить тези доповідей, які було представлено на конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, що відбулась 29-30 травня 2019 року. Тези відображають результати досліджень молодих дослідників інституту у галузях неорганічної, фізичної хімії та електрохімії. Текст тез подано в авторській редакції.

Рецензенти: д.х.н., ст.наук.співр. *Орисик С.І.*, к.х.н., ст.наук.співр. *В'юнов О.І.*

Рекомендовано до друку Вченою радою ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (протокол № 5 від 16 травня 2019 р.).

Науковий комітет конференції

член-кор. НАНУ, д.х.н., проф. *Пехньо В.І.* (голова), акад. НАНУ, д.х.н., проф. *Білоус А.Г.*, член-кор НАНУ, д.х.н., проф. *Колбасов Г.Я.*, член-кор НАНУ, д.х.н., проф. *Огенко В.М.*, член-кор НАНУ, д.х.н., проф. *Кублановський В.С.*, д.х.н., ст.н.с. *Дзязько Ю.С.*, д.х.н., проф. *Мирна Т.А.* д.х.н., ст.н.с. *Орисик С.І.*, д.х.н., проф. *Панов Є.В.*, д.х.н., доцент *Перишина К.Д.*, д.х.н., ст.н.с. *Пірський Ю.К.*, д.х.н., ст.н.с. *Трунова О.К.*, д.х.н., ст.н.с. *Черній В.Я.*

Організаційний комітет конференції

к.х.н. *Солопан С.О.* (голова), д.х.н., ст.н.с. *Омельчук А.О.*, к.х.н. *Лисюк Л.С.* ст.н.с., к.х.н. *В'юнов О.І.*, к.х.н. *Шлапа Ю.Ю.*, к.х.н. *Погоренко Ю.В.*, к.х.н. *Скриптун І.М.*, *Штоквиш О.О.*

ISBN 978-617-7610-05-1

© Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, 2019
© Колектив авторів, 2019



© V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 2019
© Authors Team, 2019

© Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2019
© Коллектив авторов, 2019

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Відкриття конференції

30 травня 2019 року, 10:00

Вступне слово голови Наукового комітету конференції члена-кореспондента НАН України **Пехньо В. І.**

Секція 1. Неорганічна та фізична хімія

30 травня 2019 року, 10:10

Голова – д.х.н., ст.наук.співр. Орисик С.І.

1. **Коломієць** Євген Олександрович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 4/1) Вплив частинок гідратів оксидів багатовалентних металів на функціональні властивості полімер неорганічних композит
2. **Тіماشков** Ілля Петрович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 6) Кристалохімічні властивості наночастинок манганіту (La,Ce,Sr)MnO₃
3. **Довбій** Ян Михайлович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 2/1) Синтез та будова та алкіламіно-β-кетоенольних сполук
4. **Федорчук** Олександр Петрович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 6) Синтез нанорозмірних феритів і створення на їх основі композиційних резонансних елементів
5. **Чабан** Марія Олександрівна (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 4/1) Електродеіонізація літій-вмісних розчинів з використанням йоніту TiO₂-MnO₂
6. **Лісовський** Іван Валерійович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 6) Синтез нанорозмірних Li-провідних частинок зі структурою NASICON
7. **Торчинюк** Павло Васильович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 6) Синтез та властивості плівок органо-неорганічного перовскиту CH₃NH₃PbI₃
8. **Вакаров** Сергій Васильович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 2/1) Дослідження явища індукції хіральності клатрохелатних комплексів заліза (II) ковалентно-зв'язаними оптично-активними замісниками

Секція 2. Електрохімія

30 травня 2019 року, 14:00

Голова секції - д.х.н., ст.наук.співр. Пірський Ю.К.

1. **Смілик** Віталій Олегович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 1) Фотоелектрохімічні властивості плівок на основі ванадату вісмуту та міді
2. **Бойчук** Олександр Владиславович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 8) Оцінювання руйнування електродів з використанням СЕІ
3. **Босенко** Ольга Володимирівна (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 3) Вплив складу розплавленого електроліту на ступінь електрохімічного відновлення цирконій (IV) оксиду
4. **Діамант** Віктор Анатолійович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 4) Електроліти на основі біс(оксалато)боратів та біс(саліцилато)боратів лужних металів та заміщеного амонію, отримання та транспортні властивості
5. **Нагорний** Антон Артурович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 3) Синтез та електропровідність твердих розчинів $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$
6. **Щербатюк** Іван Михайлович (МВЕЕ НАНУ) Композиційні електродні матеріали на основі порошкового заліза для термогальванічних пристроїв
7. **Галагуз** Вадим Анатолійович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 1) Новий підхід при формуванні нанокompозитів $LiFePO_4/C$
8. **Кулешов** Сергій Володимирович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 3) Вплив умов синтезу на морфологію електролітичного карбїду вольфраму

Стендові доповіді

1. **Селин** Роман Александрович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 2/1) Синтез модифікованих флуоресцеїнів для використання у клік-реакціях
2. **Штоквиш** Ольгерд Олександрович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 2) Термічні властивості ряду комплексів $Co(II)$ та $Ni(II)$ з естерами ацетооцтової кислоти
3. **Руденко** Олександра Станіславівна (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 4/1) Нанокompозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонїтрату вісмуту
4. **Куций** Андрій Васильович (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 3/1) WC-катоди, модифіковані титаном та гафнієм, для виділення водню з кислого розчину
5. **Іваха** Надія Борисівна (ІЗНХ НАНУ, Відділ № 5) Встановлення впливу замісників в β -дикетонатах лантанідів (III)

Усні доповіді

ВПЛИВ ЧАСТИНОК ГІДРАТІВ ОКСИДІВ БАГАТОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕР НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТ

Коломієць Є.О.

*Неструктурна лабораторія мембранних і сорбційних матеріалів і процесів
kolomiyetsy@gmail.com*

Дослідження впливу частинок гідратів оксидів таких багатовалентних металів як цирконій, титан та олово на функціональні властивості композитів з ними має важливе значення [1]. Метою даної роботи було цілеспрямоване формування неорганічних частинок в аніонообмінних полімерах та встановлення взаємозв'язку між станом інкорпорованих частинок та функціональними властивостями композитів.

Було синтезовано ряд полімер-неорганічних композитів із гідратованими оксидами багатовалентних металів як модифікаторів полімерної матриці аніонообмінної смоли. Значне підвищення коефіцієнтів розподілу, у порівнянні з вихідним полімером, досягається для композиту, який містить неагреговані наночастинки гідратованого оксиду цирконію (ГЦ). Для такого сорбенту коефіцієнт розподілу арсенат-йонів $K_d = 4800$ при вмісті ГЦ 2%. У випадку сорбентів, що містять агрегати наночастинок ГЦ значення K_d досягається при більш високому вмісті неорганічної складової. Таку різницю можна пояснити утворенням додаткових сорбційних центрів при контакті наночастинок з гідрофільними порами полімеру. У випадку агрегатів такі центри утворюються у місцях контакту частинок, що розташовані у гідрофобних порах.

В таблиці наведено ступінь регенерації композитів після багаторазового повторення стадій сорбції-десорбції арсенат-йонів з води.

Таблиця. Багаторазове використання іоніту, модифікованого наночастинками ГЦ для видалення арсеновмісних іонів з води, яка містить також $10 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ Cl}^-$ та $4.7 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$

Цикл	Остаточна концентрація, мг дм^{-3}	Ступінь регенерації, %
1	0.08	98
2	0.09	99
3	0.07	96
4	0.06	99
5	0.08	97

Перелік посилань

1. Коломієць Є.О., Мальцева Т.В., Дзязько Ю.С. Органо-неорганічні іоніти для вибіркової електродеіонізації розведених водних розчинів // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. – N 1. – С. 18-25.

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК МАНГАНІТУ (La,Ce,Sr)MnO₃

Тімашков І.П., Шлапа Ю. Ю., Білоус А. Г.

*Відділ хімії твердого тіла
timashkov.chem@gmail.com*

Магнітні наночастинки знаходять широке застосування в медицині, наприклад для магнітної гіпертермії [1]. Проте, як при магнітній гіпертермії так і при ряді інших захворювань, можливе виникнення оксидативного стресу. Наявність вільних радикалів, спричинених оксидативним стресом, згубно впливає на людський організм. На сьогоднішній день перспективним є створення мультифункціональних наноматеріалів, які одночасно можуть проявляти декілька властивостей, наприклад, контролювано нагріватися при дії змінного магнітного поля та проявляти антиоксидантну активність. Наприклад, цікавим питанням є дослідження можливості одержання наночастинок на основі манганіту лантану-стронцію, які контролювано нагріваються в змінному магнітному полі, легованих іонами, що можуть проявляти антиоксидантну дію (наприклад, іони церію [2]). Створення таких матеріалів може дозволити забезпечити поєднання цінних властивостей, що дозволило б прискорити процеси терапії злоякісних пухлин та одночасно усувати побічні негативні наслідки, які можуть бути спричинені оксидативним стресом.

Тому метою даної роботи були синтез ряду церій-заміщених манганітів складу La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO₃ та дослідження впливу іонів церію на кристалохімічні властивості синтезованих наночастинок.

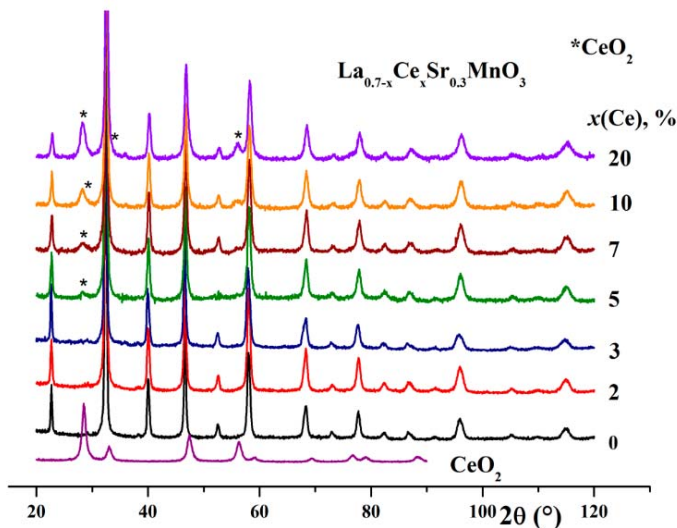


Рисунок 1. Дані РФА для наночастинок системи La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO₃, одержаних золь-гель методом.

Серію церій заміщених манганітів $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ було синтезовано золь-гель методом з подальшою термообробкою при 800°C . За даними рентгенофазового аналізу було встановлено, що при заміщенні Лантану на Церій в діапазоні до 5 % при 800°C утворювалися однофазні тверді розчини, а при заміщеннях церію більше 5%, спостерігалася утворення додаткової фази CeO_2 (рис. 1).

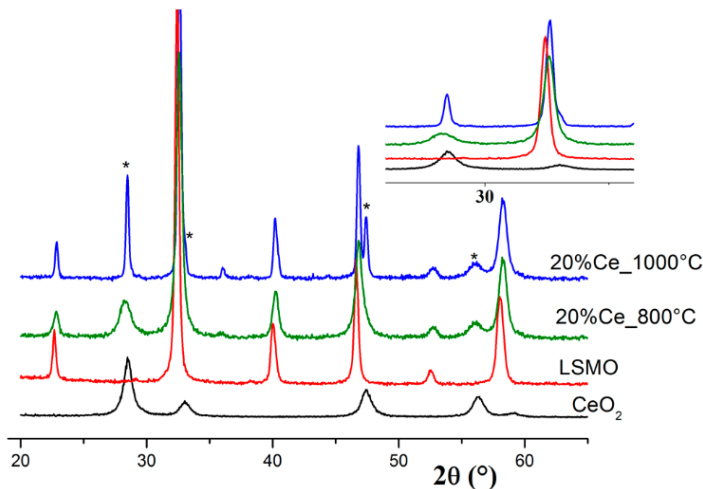


Рисунок 2. Дані РФА для наночастинок системи $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, одержаних золь-гель методом та після термообробки при 800°C .

Для з'ясування впливу термообробки на утворення однофазного продукту було додатково проведено термообробку наночастинок з вмістом церію 20% при 1000°C протягом 2 год (рис. 2). Як видно з одержаних дифрактограм, піки, які відповідають фазі CeO_2 (*), залишаються, що свідчить про утворення неоднорозчинного продукту незалежно від температури термообробки. Досліджено магнітні властивості синтезованих наночастинок. Встановлено, що вони ефективно та контрольовано нагріваються при дії змінного магнітного поля до заданих температур і їх ефективність нагріву зменшується зі збільшенням кількості церію у зразку.

Перелік посилань

1. Zarschler K., Rocks L., Licciardello N. et al. Ultrasmall inorganic nanoparticles: State-of-the-art and perspectives for biomedical applications // *Nanomed. Nanotechnol Biol. Med.* – 2016. – Vol. 12. – P. 1663.
2. Shlapa Yu., Sarnatskaya V., Timashkov I. et al. Synthesis of CeO_2 anoparticles by precipitation in reversal microemulsions and their physical-chemical and biological properties. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2019. – Vol. 125. – P. 412.

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ ФЕРИТІВ І СТВОРЕННЯ НА ЇХ ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ РЕЗОНАНСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Федорчук О.П., Солопан С.О., Попов М.О.

*Відділ хімії твердого тіла
alex1377c9@gmail.com*

При розробці не взаємних компонентів для надвисокочастотної (НВЧ) техніки як елементну базу використовують діелектричні резонатори (ДР), які характеризуються низькими діелектричними втратами і високою термостабільністю електрофізичних властивостей [1]. Однак такі ДР малочутливі до зовнішніх електромагнітних полів, що не дозволяє керувати їх властивостями й обмежує їх використання в сучасній техніці. В той же час феримагнітні матеріали є чутливими до зовнішнього магнітного поля, але характеризуються високим рівнем діелектричних втрат. Тому створення композиційних резонаторів на основі діелектричних і магнітних матеріалів є цікавим, оскільки такий підхід дозволить досягти компромісу між керованістю ДР та величиною енергетичних втрат.

Метою роботи була розробка композиційних резонансних НВЧ елементів на основі діелектричних матеріалів з високою добротністю та феримагнітних плівок на основі нікель-цинкового фериту, нанесеного на торець ДР, резонансною частотою яких можна керувати.

Як підкладки при створенні композиційних елементів використовували діелектричні матеріали на основі легованого тетратитанату барію $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ з діелектричною проникністю $\epsilon \sim 36$. Висока діелектрична проникність у порівнянні з відомими підкладками (зокрема, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ має $\epsilon \sim 9$) дозволяє зменшити розміри резонатору, тобто вирішувати питання мікромініатюризації.

Як феримагнітний матеріал було обрано нанокристалічні порошки магнітом'яких матеріалів – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ з високою намагніченістю насичення, ефективною магнітною проникністю, малою коерцитивною силою та втратами на вихрові струми [2].

Тверді розчини нікель-цинкових феритів були синтезовані методом послідовного осадження гідрооксидів, як вихідні реагенти використовували водні розчини нітратів: заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, як осаджувач – 1М водний розчин гідрооксиду натрію [3]. Отримані частки змішувались із фотополімером, наносились на ДР методом трафаретного друку, отримана структура накривалась склом та опромінювалась УФ світлом.

Дослідження композиційних резонансних елементів у хвилевідній лінії вперше показали, що для створених композиційних резонансних елементів зміщення резонансної частоти становило біля 71 МГц при цьому вони володіють сильною не взаємністю електрофізичних властивостей, зокрема різниця між втратами енергії при «прямому» й «зворотному» напрямі проходження хвилі досягала ~ 50 дБ, чого не досягалось раніше на відомих діелектричних резонансних елементах.

Хоча значення розв'язки були високими, прямі втрати в таких елементах досягали значення 10 дБ, в той час як для технічного застосування необхідні значення <1.5 дБ. З метою визначення можливості отримання необхідних характеристик проведено моделювання композиційного резонансного елемента при використанні його як невзаємної, керованої полем складової хвильовідних ліній в НВЧ техніці за допомогою програмного забезпечення *Ansys HFSS*. Виявлено, що можливим є досягнення значень прямих втрат до 0.8 дБ для моди $H_{01\delta}$, зворотні втрати при цьому досягали значень 34 дБ. Внаслідок впливу діелектричного резонатора відбувалась концентрація магнітного поля всередині та поблизу від резонатора, через що його величина в місці розташування феритової плівки перевищувала поле в хвильоводі приблизно в 8 разів. Резонатор збільшує ефективність взаємодії феритової плівки з електромагнітним полем хвильовідної моди і підсилює невзаємний ефект та величину розв'язки.

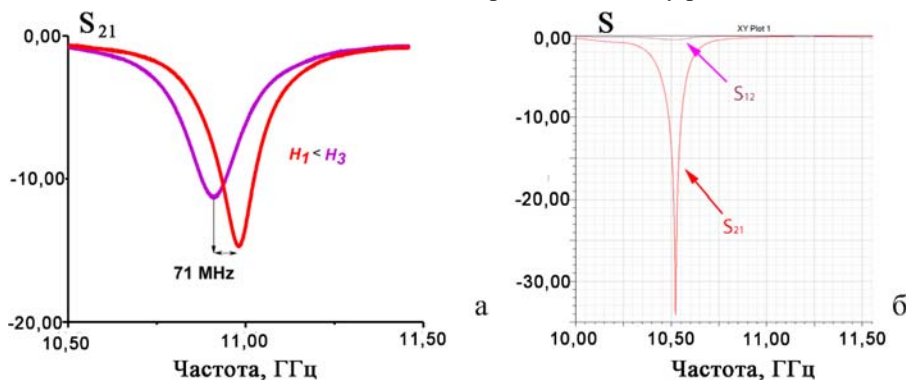


Рисунок. Спектр поглинання композиційного резонатора при різних значеннях зовнішнього магнітного поля (а) та спектр поглинання модельного резонатора при напруженості поля 270000 А/м (б) в інтерфейсі програми *Ansys HFSS*.

Отримані композиційні резонансні елементи можуть бути використані в невзаємних, керованих полем складових хвильовідних та мікросмужкових ліній в техніці НВЧ, каскадах фільтрів, вентилів сантиметрового діапазону, супергетеродинних передавачах.

Перелік посилань

1. A. Belous, O. Ovchar, M. Valent [et al.]. Abnormal behavior of the dielectric parameters of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, № 7, p. 3917-3922.
2. A.I. Tovstolytkin, M.M. Kulyk, V.M. Kalita, [et al.]. Nickel-zinc spinel nanoferrites: magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.075>.

ЕЛЕКТРОДЕІОНІЗАЦІЯ ЛІТІЙВІСНИХ РОЗЧИНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ІОНІТУ $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$

Чабан М.О., Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С.

*Неструктурна лабораторія мембранних і сорбційних матеріалів і процесів
mary.chaban@gmail.com*

Серед відомих літійселективних сорбентів перспективними є сорбційні матеріали на основі діоксиду мангану, проте вони можуть бути отримані лише у вигляді дрібнодисперсного порошку. Більш того, такі сорбенти поступово втрачають свої властивості під час регенерації внаслідок диспропорціонування $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Mn}^{4+} + \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$. Такі вади можуть бути усунені при сполученні, наприклад, оксиду мангану з іншими неорганічними іонітами. Показано, що найбільша сорбційна ємність за літієм досягається для сорбційних матеріалів на основі $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, а коефіцієнти розподілу при сорбції літію зменшуються в ряду: $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2 > \text{ZrO}_2\text{-MnO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$. Отримано подвійні оксиди $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, які, на відміну від синтезованих твердофазним спіканням літій-манганових шпінелей, являють собою гранули середнього розміру 0,2-0,5 мм. Селективність до іонів літію формується при термічній обробці матеріалу, який утворюється при перебігу золь-гель процесу, і визначається утворенням кристалічної літійвмісної фази. Підвищення температури синтезу іонітів до 700°C сприяє збільшенню долі літійвмісної фази, загальному вмісту іонів літію і селективності. Проте це призводить до зменшення сорбційної ємності та до уповільнення поглинання іонів літію. Для зразків, синтезованих при 500-600 °C, коефіцієнти дифузії ($1,49 \cdot 10^{-12} - 3,96 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$) співвідносяться зі значеннями коефіцієнтів дифузії в сполуках літію $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-3}\text{O}_4$ зі структурою шпінелі. Вочевидь, за таких умов центри селективної сорбції формуються, в основному, в поверхневому шарі сферичних гранул сорбентів. Це дає підстави для використання їх в якості міжмембранного наповнювача в електродіалізі комірці для вилучення іонів літію з розбавлених розчинів. Як відомо, такі методи використовують для видалення іонів з розчинів низької концентрації.

Було встановлено, що значна кількість літію поглинається іонообмінним наповнювачем. У попередніх дослідженнях встановлено, що швидкість сорбції іонів літію в динамічних умовах є досить повільною ($dn/dt = 3,71 \cdot 10^{-10}$ (моль г)/с). Зовнішнє електричне поле призводить до інтенсифікації сорбції, що відбувається внаслідок розкладання води на поверхні гранул іоніту, результатом чого є підключення розчину на границі розділу фаз. Перенос у шарі іоніту під час електродеіонізації триває безперервно лише в тому випадку, коли швидкість іонного обміну дорівнює швидкості переносу іонів до відділення концентрування. Тому за даних умов перенос іонів літію відбувався лише через розчин, а іоніт після насичення відігравав роль турбулізатора потоку рідини. Тому такий іоніт доцільно використовувати лише як модифікатор мембран, оскільки додавання високоселективного кристалічного іоніту до модифікатору забезпечує селективність мембрани до того або іншого іону. Таким чином можна забезпечити вибірковість іонообмінних мембран до іонів Li^+ .

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ LI-ПРОВІДНИХ ЧАСТИНОК ЗІ СТРУКТУРОЮ NASICON

Лісовський І.В., Солопан С.О., Білоус А.Г.

Відділ хімії твердого тіла

i-lisovskii@i.ua

Однією з важливих проблем сучасної енергетики є розробка автономних акумуляторів живлення. Створені на сьогоднішній день типові акумулятори розроблені на основі рідкого електроліту. Вони мають ряд недоліків, зокрема: обмеження щодо їх конструкції та розміру, обмеження в робочому температурному діапазоні, а також є небезпечними через загрозу витоку електроліту.

Твердотільні акумулятори є не тільки більш безпечними через відсутність легкозаймистих органічних компонентів, а також мають потенціал для стрімкого (70%-го) підвищення густини енергії. Але твердотільні акумулятори також мають певні недоліки. А саме, високий опір межі поділу катод/твердий електроліт та стабільність твердого електроліту при контакті з металічним літієм. Одним з перспективних матеріалів для використання в якості твердого електроліту в твердотільних акумуляторах є система $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) зі структурою NASICON. Ця система є стабільною в контакті з літієм та характеризується високою провідністю (10^{-3} - 10^{-4} См/см) при кімнатній температурі. В той же час одним зі шляхів зниження опору межі поділу є введення часток твердого електроліту в катодний матеріал для формування йон-провідних шляхів. Враховуючи усе вищезазначене, дослідження методів синтезу LATP та створення на їх основі core/shell структур є актуальною проблемою.

Метою даної роботи був синтез Li-провідного матеріалу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ за допомогою різних методів, а також дослідження впливу методів синтезу на структуру та властивості одержаних наночасток.

Синтез наночасток LATP проводили різними методами (твердофазний метод, золь-гель метод, одержання з мікроемulsії). Досліджено структуру одержаних наночасток, їх фазові та мікроструктурні особливості. Для дослідження фазового складу та структури було проведено рентгенофазовий аналіз синтезованих прекурсорів LATP, термооброблених при різних температурах. Результати РФА показали, що зразки синтезовані за допомогою золь-гель методу та методу одержання з мікроемulsії є аморфними в процесі синтезу, а утворення кристалічної структури LATP відбувається в одну стадію при температурі вище 750°C . В той же час утворення кристалічної структури для зразків синтезованих твердофазним методом є багатостадійним процесом і відбувається після термообробки при температурі 850°C .

Вивчено можливість використання синтезованих матеріалів для виготовлення кераміки та для створення товстих плівок за допомогою методу "tape casting". Досліджено провідність кераміки та плівок, одержаних на основі синтезованих наночасток. Показано, що провідність товстих плівок LATP співставна з провідністю об'ємних матеріалів.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОГО ПЕРОВСКІТУ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Торчинюк П.В.¹, В'юнов О.І.¹, Іщенко О.О.², Юхимчук В.О.³,
Костильов В. П.³, Білоус А.Г.¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України Відділ
хімії твердого тіла, pasha.torchyniuk@gmail.com

²Інститут органічної хімії НАН України

³Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України

Розвиток економічно ефективних та високоефективних відновлювальних джерел енергії є одним з найбільших викликів 21-го століття. Перспективним відновлювальним джерелом енергії є сонце. Останнім часом органо-неорганічні перовскіти $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ привернули значну увагу як світлопоглинаючі сполуки для виготовлення недорогих і високоефективних сонячних елементів [1]. Це обумовлено відносно легким синтезом цих сполук, високим коефіцієнтом поглинання світла в діапазоні видимого спектру, великою довжиною дифузії носіїв заряду, низькою швидкістю їх рекомбінації [2,3]. Сонячні елементи на їх основі можуть зайняти провідні позиції в фотоелектричних технологіях, проте для комерційного використання необхідно підвищити їх стабільність у часі. Відомо, що вологість, підвищена температура, кисень та ультрафіолетове випромінювання викликають деградацію перовскитних матеріалів [4]. Тому дослідження властивостей та шляхів підвищення стійкості органо-неорганічних перовскитів на сьогодні є актуальним.

Метою даної роботи було синтез та дослідження властивостей плівок органо-неорганічних перовскитів із різним співвідношенням вихідних реагентів.

Для синтезу плівок органо-неорганічних перовскитів використовували як вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ з різним співвідношенням (1:1, 1:2, 1:3). Як розчинник використовували диметилформамід (ДМФА). Плівки органо-неорганічного перовскіту наносилися на скляні підкладки методом spin-coating. Встановлено, що при синтезі плівок зі співвідношенням $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:1$ мікроструктура плівки представлена анізотропними частинками у формі голок, при $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:2$ – частинками у формі кленового листка, а при $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:3$ – округлими частинками. Плівка стає щільнішою та більш ізотропною. Процес утворення плівок органо-неорганічних перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при різному співвідношенні вихідних реагентів відбувається за різними схемами: без утворення проміжної сполуки (1:1), через утворення однієї проміжної сполуки $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (1:2), та двох проміжних сполук $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (1:3). Утворення органо-неорганічного перовскіту при співвідношенні вихідних реагентів (1:1) відбувається при 70-80 °С, при співвідношенні 1:2 та 1:3 – при 170 °С та 175 °С відповідно. Отже мікроструктура плівки органо-неорганічного перовскіту визначається мікроструктурою вихідної сполуки PbI_2 у випадку співвідношення вихідних реагентів 1:1, а також мікроструктурою проміжних сполук $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$ при співвідношенні 1:2, 1:3 відповідно.

Для покращення стійкості плівок органо-неорганічного перовскиту наносили шар полімеру полівініл бутіралю (5 мас. % розчин в хлороформі) товщиною 50-100 нм. Для дослідження стійкості плівок органо-неорганічного перовскиту використовували комплекс методів: РФА, раманівської спектроскопії. Стійкість плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ з та без полімеру оцінювали за вмістом додаткової фази PbI_2 в часі від моменту синтезу до 55 днів. За результатами раманівської спектроскопії показано, що при неперервній дії лазерного випромінювання на перовскит, спектр, який відповідає коливним модам $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, з часом трансформується в спектр характерний для PbI_2 . Встановлено, що наявність полімеру значно покращує стійкість плівок при дії вологи в атмосфері повітря. Показано, що найменше деградують плівки з найбільшим співвідношенням PbI_2 до $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:3), найбільше деградують плівки з проміжним співвідношенням PbI_2 до $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:2).

Для дослідження фотоелектричних властивостей отриманих плівок використовували метод спектральних залежностей малосигнальної поверхневої фотонапруги. Показано, що метод спектральних залежностей малосигнальної поверхневої фотонапруги містять інформацію про довжину дифузії неосновних носіїв у плівках органо-неорганічного перовскиту. В результаті аналізу спектрів встановлено, що довжина дифузії неосновних носіїв заряду більша за товщину плівок, тобто можна передбачити високу ефективність гетеропереходу перовскиту, а також очікувати значний ККД сонячних елементів на основі органо-неорганічних перовскитів.

Дана робота виконана в рамках виконання програми Грантів НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України № 0118U002326.

Перелік посилань

1. *Correa-Baena J. P., Abate A., Saliba M., Tress W., Jacobsson T. J., Grätzel M., & Hagfeldt A.* The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – Vol.10, №3. – P. 710-727.
2. *Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang, T. Bin Song, C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang.* Under the spotlight: the organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications // *Nano Today*. – 2015. – Vol.10. – P. 355–396.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯВИЩА ІНДУКЦІЇ ХІРАЛЬНОСТІ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА (II) КОВАЛЕНТНО ЗВ'ЯЗАНИМИ ОПТИЧНО АКТИВНИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Вакаров С.В.¹, Чорненька Н.В.¹, Ковальська В.Б.²,
Е. Гумієнна-Контецька³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

²Інститут молекулярної біології та генетики НАН України

³Університет Вроцлавський, Вроцлав, Польща
vakarov.s.v@gmail.com

Клатрохелатні комплекси – клас макробіциклічних сполук, для яких в останні роки відкрита низка нових властивостей. Зокрема, описано явище індукції хіральності клатрохелатних комплексів заліза(II) оптично активними молекулами – глобулярними білками та ковалентно і йонно-зв'язаними оптично активними молекулами [1]. Для подальшого вивчення цього явища нами проведена серія досліджень ефекту супрамолекулярного зв'язування низькомолекулярної оптично активної молекули (R)-(+)-1-фенілетиламіну з дикарбоксифенілсульфідзаміщеними клатрохелатами заліза (II) за допомогою утворення заміщених амідів реберних замісників (Рис. 1).

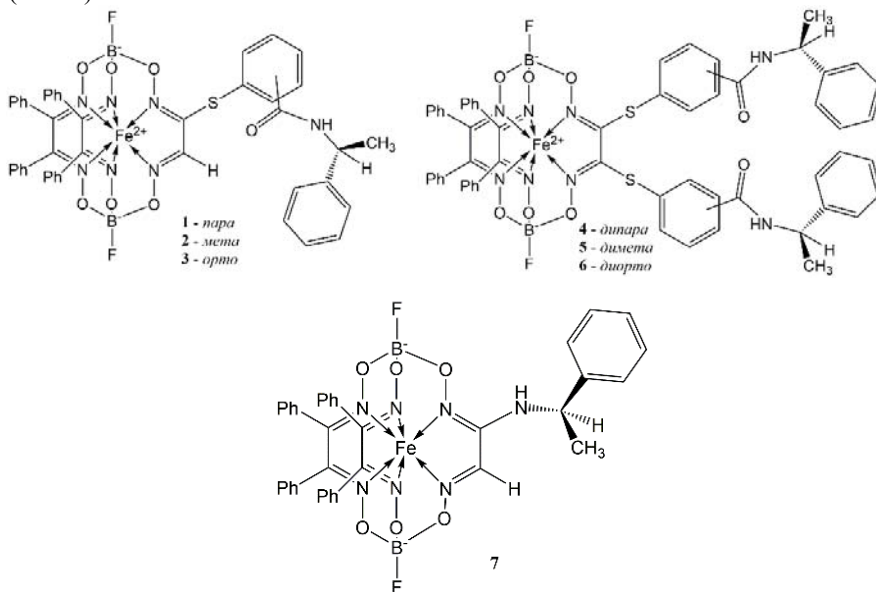


Рисунок 1. Структури отриманих клатрохелатних комплексів заліза(II)

Записано спектри КД синтезованих клатрохелатних комплексів заліза(II) (1-7) в розчинниках різної полярності (ацетон, ацетонітрил, толуен, хлороформ, ДМФА, диетиловий етер, метанол, вода). З аналізу отриманих даних випливає, що інтенсивність піків збільшується при зменшенні відстані до макробициклічного каркасу клатрохелату оптично активного замісника, а залежність інтенсивності спектрів від ізомерії реберного замісника носить нерегулярний характер. В межах одного розчинника спектри одного клатрохелату можуть мати інвертовані знаки смуг в спектрах КД (Рис. 1), що вказує на фіксацію в таких випадках різних конформерів.

Таблиця 1. Інтенсивність піків в спектрах КД сполуки в різних розчинниках

Розчинник	Діелектрична проникність	Інтенсивність спектру, DCD
Вода	81	<3
Метанол	32,6	<3
Ацетонітрил	38	8
Ацетон	18	5
Диетиловий етер	4,3	7
Хлороформ	4,7	11
Толуен	2,4	13

Помічено, що інтенсивність спектрів знаходиться у відповідності з діелектричною проникністю розчинника (Табл. 1). В водному буфері, метанолі, ДМФА та ацетоні піки в спектрах КД були низької інтенсивності для всіх клатрохелатів, тоді як в неполярних розчинниках (хлороформ, толуен) спостерігаються піки високої інтенсивності.

The project leading to these results has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska–Curie grant agreement no. 778245.

Перелік посилань

1. V.B. Kovalska, S.V. Vakarov, M.V. Kuperman, M.Y. Losytskyy, E. Gumienna-Kontecka, Y.Z. Voloshin and O.A. Varzatskii, Induced chirality of cage metal complexes switched by their supramolecular and covalent binding, *Dalton Trans*, 2018, **47**, 1036-1052.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ВАНАДАТУ ВІСМУТУ ТА МІДІ

Смілик В.О., Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я.

*Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем
VitaliySmilyk@i.ua*

З огляду на погіршення екологічної ситуації в світі, стало актуальним використання енергії поновлюваних джерел, де домінуючу позицію займають системи перетворення сонячної енергії. Для перетворення сонячної енергії в хімічну нами було використано, Cu_3VO_4 та BiVO_4 , оскільки вони, на відміну від оксидів, володіють більшою стійкістю до фотокорозії при використанні їх в фотоелектрохімічних комірках [1]. Метою даної роботи є дослідження фотоелектрохімічних властивостей плівок на основі ванадатів Cu та Bi , отриманих методом електроосадження. Формування ванадату вісмуту відбувається за рахунок анодного утворення іонів ванадієвої кислоти і вісмутил іонів, існуючих при цьому рН [2]. Ванадат міді електрохімічним методом було отримано катодним струмом 1 мА/см^2 з розчину на основі VOSO_4 $0,12 \text{ моль/л}$ з використанням мідного аноду.

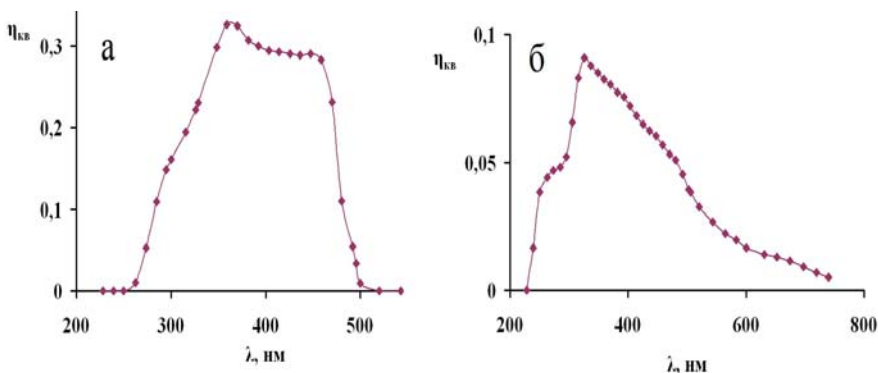


Рисунок. 1 Спектри квантового виходу фотоструму зразків: плівок (а) $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ (б) $\text{SnO}_2/\text{Cu}_3\text{VO}_4$

Проведені досліджені спектрів квантового виходу фотоструму таких плівок показали перспективність їх використання як фотоаноду BiVO_4 (рис. 1а) та фотокатоду Cu_3VO_4 (рис. 1б) комірок для отримання «сонячного» водню.

Перелік посилань

1. Park Y., McDonald K.J., Choi K.-S. // Chem. Soc. – 2013. – Vol. 2. – P. 2321.
2. Del E., Lino C., Carlos H., Coa C., Jiménez L., Lubes V., Lubes G. // Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – Vol. 372. – P. 117.

ОЦІНЮВАННЯ РУЙНУВАННЯ ЕЛЕКТРОДІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СЕІ

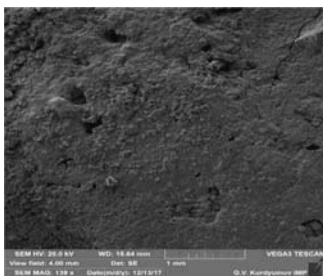
Бойчук О.В.¹, Рябокін О.Л.²

¹Відділ хімічного та інформаційного аналізу, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,

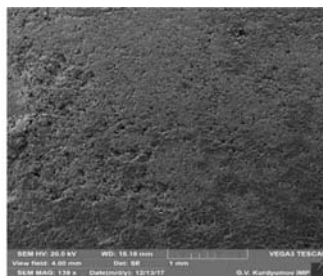
²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України
9spiritlucker9@gmail.com

Як зразків для вимірювань були обрані нові комерційні ХДС крона 6LR61 з напругою 9 В, які попередньо були примусово механічно пошкоджені.

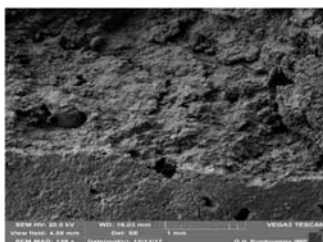
Результати проведених досліджень показали, що зміна середньої ємності зруйнованих електродів хімічних джерел струму в часі є функцією не тільки геометрії поверхні, а й її компонентного складу. Максимальне значення середньої ємності досягається при співвідношенні $Zn:Mn = 2:1$ та мінімальній зруйнованості поверхні електроду. Мінімальна ємність має максимальну концентрацію Марганцю на поверхні ($Zn:Mn = 1:3$) та максимальний ступень зруйнованості (табл. 1).



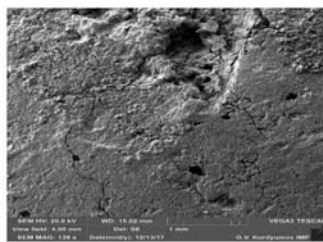
Зразок № 1



Зразок № 2



Зразок № 3



Зразок № 4

Рисунок 1. СЕМ мікрофотографії поверхні електродів

Таблиця 1. Хімічний склад поверхні зразків, мас. %

№ зразка	Цинк (Zn)	Манган (Mn)	Карбон (C)	Zn:Mn
1	45,29±0,01	21,32±0,01	33,39±0,01	2:1
2	26,66±0,01	42,96±0,01	30,37±0,01	1:2
3	17,46±0,01	46,92±0,01	35,62±0,01	1:3
4	60,76±0,01	16,4±0,01	22,84±0,01	4:1

Тобто, руйнування поверхні електродів призводить до зміни співвідношення Цинку та Марганцю. При сильному руйнуванні поверхні кількість Марганцю значно зростає. Використання другої частотно-залежної величини (дисперсії ємності) як зосередженого параметру дозволило застосування принципів комутації електричного струму для реєстрації пошарової зміни ємнісних характеристик зруйнованих електродів та отримання наочної картини кількісних та якісних змін, що відбуваються в результаті руйнування. Загальний вигляд отриманих діаграм відтворював контури пошкоджень поверхні. У разі глибоких пошкоджень на діаграмах спостерігається наявність ділянок з концентрованими відхиленнями від загального розподілу у часі показників ємності.

Методом CEI доведено, що зміна середньої ємності зруйнованих електродів в часі є функцією не тільки геометрії поверхні, а й її компонентного складу. Знайдено кореляцію між мікрофотографіями поверхні та потрійними контурними діаграмами швидкості зміни ємності, дисперсії ємності та частоти.

ВПЛИВ СКЛАДУ РОЗПЛАВЛЕНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НА СТУПІНЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ЦИРКОНІЙ (IV) ОКСИДУ

Босенко О.В., Грицай Л.В., Омельчук А.О.

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
olya_bosenko@ukr.net

В даному повідомленні наведені результати досліджень впливу катіонного складу розплавленого електроліту на ступінь електрохімічного відновлення діоксиду цирконію з розплавлених електролітних сумішей на основі хлориду магнію та лужних металів.

Досліджували відновлення діоксиду цирконію кваліфікації «чда» моноклінної модифікації з розміром частинок не більшим за 30 мкм. Даний реактив містив не менше 99,5 мас.% $ZrO_2 + HfO_2$, а також домішки: $TiO_2 < 0,01$; $SiO_2 < 0,03$; $Fe_2O_3 < 0,01$. Як електролітні суміші використовували композиції такого складу, мол. %: $MgCl_2(41,5) - NaCl(58,5)$ з $t_{пл} = 459^\circ C$; $LiCl(71,3) - MgCl_2(28,7)$ ($t_{пл} = 571^\circ C$); $MgCl_2(30,2) - KCl(69,8)$ ($t_{пл} = 423^\circ C$).

Діоксид цирконію відновлювали в комірці з рідким галієвим катодом, виготовленим з галію марки Гл-1, (чистота 99,9%) та графітовим анодом (малопористий графіт МПП-7).

Аналіз отриманих результатів (рис. 1) показав, що в розплавах на основі хлориду магнію різного катіонного складу при електролізі на катоді утворюється дрібнодисперсний порошок із середнім розміром часток 2-3 мкм, що містить не менше 99,9 % цирконію.

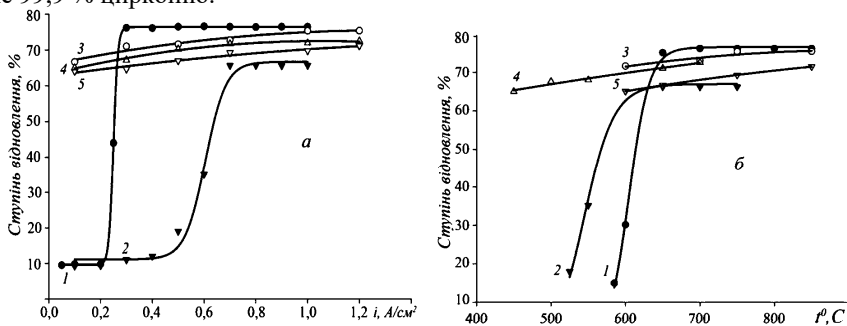


Рисунок 1. – Залежність ступеню вилучення цирконію при електрохімічному відновленні діоксиду цирконію в розплавах : 1 – $CaO - CaCl_2 - NaCl$, 2 – $CaO - CaCl_2 - LiCl$, 3 – $MgCl_2 - NaCl$, 4 – $MgCl_2 - KCl$, 5 – $MgCl_2 - LiCl$ від густини струму (а) при $t = 700^\circ C$, та від температури (б) при $i = 0,8 A/cm^2$, $Q = 3,8 A \times год$.

Для порівняння на рис. 1 наведено результати, отримані при електрохімічному відновленні діоксиду цирконію із розплаву на основі хлориду та оксиду кальцію.

Отримані дані свідчать про те, що ступінь відновлення ZrO_2 залежить від складу електролітної суміші і закономірно зменшується при заміні катіонів у розплавах як на основі хлориду кальцію, так на основі хлориду магнію в наступній послідовності $Na^+ > K^+ > Li^+$. Найкращі показники забезпечує розплав на основі сполук кальцію та хлориду натрію.

Вплив катіонного складу електролітичних розплавів на ступінь електрохімічного відновлення діоксиду цирконію обумовлений тим, що даний процес супроводжується вивільненням аніонів кисню, необхідністю вилучення їх із прикатодного шару електроліту та забезпечення розряду на аноді. Катіони металів M^{n+} свого роду кислотами по відношенню до аніонів, кислотну силу

яких можна оцінити за рівнянням $Z = \frac{z}{r^2} - 7,7\chi + 8$, де z - заряд катіона, r - його радіус, χ - електронегативність. Цей параметр враховує як іонну, так і ковалентну складову зв'язку між катіоном і аніоном. Згідно цього рівняння, найбільшу кислотну силу, а, значить, найбільш міцний зв'язок з аніоном кисню має катіон цирконію. Серед катіонів металів, які входять до складу електролітичних сумішей, в найбільшій мірі з ним здатні конкурувати лише катіони літію та кальцію. Ці катіони придатні зв'язувати аніони кисню, що вивільнюються при відновленні діоксиду цирконію, та забезпечувати відведення їх від межі розділу катод/розплав. Більш сприятливі умови для розряду аніонів кисню на аноді забезпечують катіони кальцію та натрію.

Аналіз отриманих результатів показав, що ступінь відновлення діоксиду цирконію тим вищий, чим вища кислотна сила йону металу, що приймає участь на стадії електрохімічного відновлення та менша загальна кислотна сила розплавленого електроліту.

Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію в розплавах на основі хлориду магнію відбувається при більш м'яких умовах (в більш широкому діапазоні густин струму та температур, Рис. 1), але з дещо нижчим (62÷72%) ступенем відновлення у порівнянні з розплавами на основі хлориду та оксиду кальцію.

Це може бути обумовлено тим, що в розплавах на основі сполук кальцію, на відміну від розплавів на основі хлориду магнію, утворюються цирконати кальцію, відновлення яких потребує більшої напруги розкладу, а, значить, і густин струму, а інтерметаліди галію з магнієм мають набагато меншу температуру плавлення.

Перелік посилань

1. Zhang Y. Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications.
2. A Scale for Strengths of Lewis Acids. *Inorg. Chem.*, 1982. 21, P. 3889–3893. doi: <https://doi.org/10.1021/ic00141a006>.

ЕЛЕКТРОЛІТИ НА ОСНОВІ БІС(ОКСАЛАТО)БОРАТІВ ТА БІС(САЛІЦИЛАТО)БОРАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ТА ЗАМІЩЕНОГО АМОНІЮ, ОТРИМАННЯ ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ

Діамант В.А.

*Відділ фізико-неорганічної хімії
carbon.h.4@gmail.com*

Синтезовано та відпрацьовано методики очистки, вивчено фізико-хімічні властивості, досліджено електрохімічні характеристики та особливості транспорту систем біс(хелато)борат лужного металу – розчинник з метою застосування у хімічних джерелах струму. Порівнянням традиційного термічного методу синтезу та мікрохвильового підтверджено перспективність мікрохвильового методу для одержання біс(саліцило)боратів біс(оксалато)боратів лужних металів та заміщеного амонію.

Фізико-хімічними методами (термогравіметрія, віскозиметрія, спектроскопія електрохімічного імпедансу) встановлено наявність в розчинах саліцилоборатів у апротонних диполярних розчинниках лабільного комплексу із перенесенням заряду. На основі CEI запропоновано вірогідний механізм провідності Me_4NBSB , NaBSB та KBSB в апротонних диполярних розчинниках. Розроблений новий електроліт для натрій-іонного акумулятора NaBSB в гаммабутиролактоні (GBL). Провідність біс(саліцилато)борату тетраметиламонію в ацетонітрилі - 2,34 мСм/см за концентрації 0,75 моль/кг. Виміряна електропровідність біс(саліцилато)борату натрію в GBL (0,5 моль/кг) 3,5 мСм/см, біс(саліцилато)борату літію (0,6 моль/кг) 1,25 мСм/см, біс(оксалато)борату літію (0,6 моль/кг) 4,2 мСм/см. Вікно робочих потенціалів для біс(саліцило)боратів одновалентних катіонів (Na^+ , Li^+ Me_4N^+) та біс(оксалато)боратів складало більше 4 В, що робить їх перспективними для застосування у ХДС.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$

Нагорний А.А.¹, Погоренко Ю.В.², Пшеничний Р.М.³, Омельчук А.О.²

¹Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

³Сумський державний університет

pogorenkojulija@gmail.com

Досліджено синтез твердих розчинів гетеровалентного заміщення $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$, виявлено їх структурні особливості і електропровідні властивості. Синтез зразків для досліджень здійснювали методом сплавлення ретельно зневоднених RbF , PbF_2 та SnF_2 в температурному інтервалі 773 – 823 К в атмосфері аргону. Методом РФА встановлено, що зразки твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$, синтезовані в концентраційному інтервалі $x=0,03\div0,3$ мають кристалічну ґратку тетрагональної сингонії ізоструктурну $\beta\text{-PbSnF}_4$. Незначне заміщення (до 3,0 мол.%) йонів Pb^{2+} на Rb^+ при $T < 500\text{K}$ на порядок величини зменшує провідність отриманих зразків, при цьому характер її залежності від температури є аналогічний температурній залежності провідності зразка $\beta\text{-PbSnF}_4$ (рис.1). При заміщенні 5 мол.% йонів Pb^{2+} на Rb^+ фторид-іонна провідність при $T > 450\text{K}$ вища за провідність вихідного зразку $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, а при температурах, нижчих за 450 К, - на порядок величини менша. При заміщенні йонів свинцю на рубідій понад 10,0 мол.% електропровідність в усьому температурному інтервалі зростає, досягаючи максимальних значень при $x=0,3$. У загальному випадку заміщення частини йонів Pb^{2+} на Rb^+ призводить до зростання електропровідності зразків у всьому інтервалі температур (рис. 2).

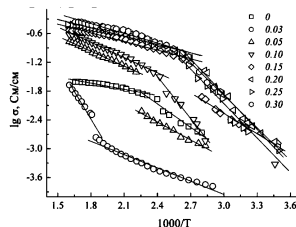


Рис.1. Температурні залежності електропровідності полікристалічних зразків твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$

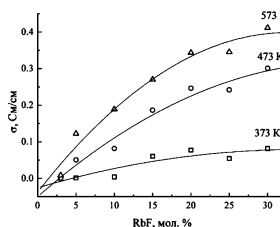


Рис.2. Залежність електропровідності від вмісту RbF в твердих розчинах $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при різних температурах

Енергія активації провідності зі збільшенням вмісту RbF в низькотемпературній області в загальному випадку збільшується, а при температурах вищих за 400 К обернено пропорційно зменшується. Найвище значення провідності і найменшу енергію активації має зразок $\text{Rb}_{0,3}\text{Pb}_{0,56}\text{SnF}_{3,7}$ ($\sigma_{573} = 0,41\text{ См/см}$, $E_a = 0,16\text{ eV}$).

КОМПОЗИЦІЙНІ ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОРОШКОВОГО ЗАЛІЗА ДЛЯ ТЕРМОГАЛЬВАНІЧНИХ ПРИСТРОЇВ

Щербатюк І.М., Кравченко О.В.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України
vanya.sh791@gmail.com

Для термоелектричного перетворення тепла в температурному діапазоні менш за 50 °С були побудовані термогальванічні елементи, з композитними порошковими електродами як електроактивними компонентами. Обговорено електрохімічні властивості композитних електродів у нейтральних і лужних водних розчинах. Описано основні фактори, що впливають на зворотність окисно-відновних реакцій на композитному електроді. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено вплив формування структури ядро-оболонка Fe/FeO·Fe₂O₃ на поверхневий стан заліза та складу оксидного шару.

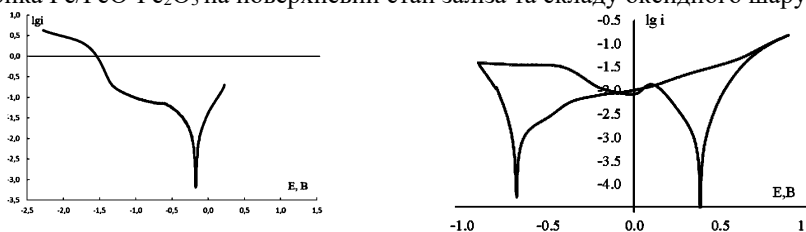


Рисунок 1. Поляризаційні криві композиційного електроду розчинах:
а - 1М NaCl; б - 0,1 М NaOH

Таблиця 1. Стандартні потенціали електродних реакцій у водних розчинах

№	Електродна реакція	Пот-л, В
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{FeO} + 8 \text{H}^+$	-0,173
2	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	-0,245
3	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
4	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$	-0,56
5	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{e} \rightarrow \text{O}_2^-$	-0,563
6	$\text{FeO}_2^- + \text{e} \rightarrow \text{FeO}_2^{2-}$	-0,68
7	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_3]^{2-n} + 3\text{nOH}^- \rightarrow [\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^{3-n} + 3\text{nH}_2\text{O} + 2\text{ne}^-$	-0,88
8	$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{F}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+$	+0,35

Для з'ясування кінетики окислювально-відновних реакцій та встановлення термоелектричних коефіцієнтів використано аналіз циклічних вольтамперних кривих (CVA) та спектроскопія електрохімічного імпедансу. Показано, що щільність потужності та теплові коефіцієнти є функцією вмісту кисню та значення потенціалу електроду.

НОВИЙ ПІДХІД ПРИ ФОРМУВАННІ НАНОКОМПОЗИТІВ LiFePO_4/C

Галагуз В.А.

*Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем
vgalaguz@ukr.net*

Літій ферум(II) фосфат (LiFePO_4) є одним з найбільш перспективних представників катодів літій-іонних акумуляторів. Тому актуальною є розробка та оптимізація нових методів синтезу LiFePO_4 .

Наразі електромагнітне випромінювання надвисокочастотного (НВЧ) діапазону з частотою від 2 ГГц до 20 ГГц застосовують для отримання багатьох неорганічних сполук зокрема і LiFePO_4 . При НВЧ-синтезі в розчинах використовують два типи рідин: полярні розчинники та іонні рідини. Останні краще підходять для перетворення мікрохвильового випромінювання в тепло, ніж полярні середовища, через їх сильну взаємодію з полем надвисокочастотного випромінювання за рахунок іонної провідності. Однак широкомасштабна реалізація іонних рідин в мікрохвильовому синтезі ускладнюється їх чутливістю до повітря і вологості, токсичністю та високою вартістю. Тому необхідні подальші дослідження для пошуку середовищ, які зберігають переваги і не містять недоліків традиційних іонних рідин. На наш погляд одним з таких перспективних сімейств є DES (глибоко евтектичні розчинники), що утворені з холін хлориду (ChCl) і діетиленгліколю (DEG).

Синтез LiFePO_4 в середовищі ChCl -DEG проводили з використанням амоній ферум(II) фосфату та ацетату літію. З потужністю НВЧ-нагріву 920-1150 Вт за 10-20 хв отримано порошки LiFePO_4 та вуглецеві композити на їх основі LiFePO_4/C . Для оцінки природи карбонового покриття використано відношення пікових інтенсивностей смуг D і G ($I_D/I_G = I_{1340}/I_{1600}$). Менші значення I_D/I_G вказують на більш провідну структуру (переважно sp^2 -зв'язок). Для матеріалів, що одержано при 700 °C відношення $I_D/I_G = 1,01$ -1,06. Показники I_D/I_G для композитів, які отримано при 600-650 °C дещо гірші і становлять $\sim 1,4$, що зумовлено утворенням більш графітизованого вуглецю при вищих температурах. Для зразків відпалених протягом 1 години при 700 °C показники I_D/I_G становили 1,01-1,06, протягом 6 годин – 1,02, а з тривалістю 12 годин $\sim 1,04$ для зразків з глюкозою та яблучною кислотою. Такі результати свідчать про те, що тривалість відпалу (на відміну від температури) не впливає на якість вуглецевого покриття.

У ході досліджень показано, що не залежно від типу органічного прекурсору (яблучна кислота чи глюкоза) та часу відпалу (1-12 годин) отримується якісне вуглецеве покриття при температурі 700 °C. Задля мінімізації окиснення матеріалу оптимальним визначено відпал впродовж 1 години.

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА МОРФОЛОГІЮ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ

Кулешов С.В.

*Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
sergiykuleshov@gmail.com*

Карбіди вольфраму WC і W₂C завдяки своїм унікальним властивостям мають широкий спектр застосування: в галузі виробництва твердих сплавів [1], як ефективний фототермічний матеріал в установках для опріснення морської води на сонячних батареях [2], як електрокаталізатор у тих реакціях, в яких активні платинові системи та ін. У центрі уваги опинилася проблема синтезу карбідів вольфраму з необхідними властивостями для електрокаталізу – високою питомою поверхнею, нанометровим розміром, мезопористою структурою та специфічною морфологією. Саме з такими параметрами можна отримати порошкові продукти методом високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС). Метод ВЕС також дозволяє синтезувати сполуки карбідів вольфраму високого ступеня чистоти, здійснювати легування та модифікацію продукту під час синтезу [3].

Мета даної роботи – дослідити вплив складу електролітичної ванни (прекурсорів синтезу) і матеріалу катода на властивості, зокрема на морфологію та структуру кінцевого порошкового продукту (WC та W₂C).

Методом рентгенофазового аналізу, електронної скануючої мікроскопії досліджені порошки карбідів вольфраму, які одержані методом ВЕС із розплавлених електрохімічних ванн наступного складу: (1) Na,K|Cl–Na₂WO₄–NaPO₃–CO₂ (катод CB, Pt); (2) Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–CO₂ (катод CB); (3) Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–Li₂CO₃–CO₂ (катод Pt). Тиск CO₂ в системі – 10÷13 атм. Температура розплаву – 750÷850 °C. Густина струму – 0,1÷0,2 А/см².

Встановлено, що морфологія та структура (на основі аналізу дифрактограм) продуктів одержаних із різних систем відрізняється. Наприклад, матеріали отримані в системі (1) мають форму, яка нагадує «бутони квітів» (рис. 1а). Карбід вольфраму, одержаний із системи (2), складається з нанорозмірних голчастих структур, які об'єднуються в конгломерати схожі на 6-ти променеві «зірки» діаметром 2÷3 мкм (рис. 1б), промені яких мають довжину не більше мікрона. Методом РФА встановлено склад одержаних продуктів та розраховано (за допомогою рівняння Шеррера) середній розмір часток – 10÷20 нм. Але якщо в систему додати Li₂CO₃ (з метою зниження тиску в системі), то властивості кінцевого продукту різко змінюються. Для зразків системи (3) характерним є те, що вони складаються з шаруватих пластинок шириною декілька мікрон і завтовшки до 100 нанометрів (рис. 1в). Одержаний продукт досить дисперсний, середній розмір часток 5–10 нм, з низьким ступенем кристалічності. Всі синтезовані продукти карбідів вольфраму вкриті вуглецевою «шубою». У разі використання Pt катода у продукті були знайдені наночастинки платини (середній розмір – 20 нм).

В залежності від концентрації $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ та тиску CO_2 в системі можна одержувати продукт різного складу: порошки W, C, W_2C , WC та композити на їх основі. Встановлено, що W_2C має морфологію (рис. 1г) що нагадує монокарбід вольфраму WC, одержаний в системі (2), але «зірки» мають більш впорядковану структуру.

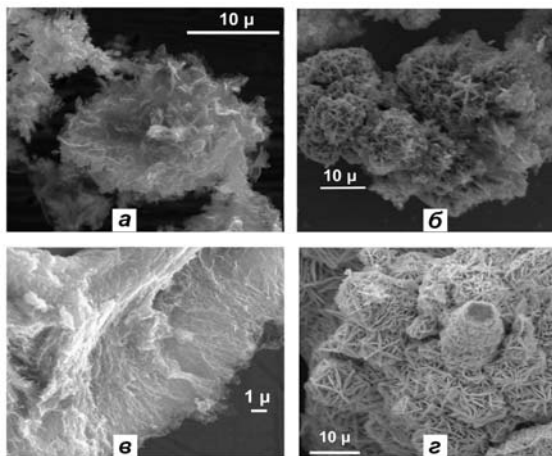


Рисунок. Морфологія карбідів вольфраму одержаних в різних системах.

Була оцінена електрокаталітична активність синтезованих продуктів в реакції відновлення водню в кислих електролітах [4]. Найкращим каталізатором є карбід вольфраму WC, одержаний із системи (2), який містив наноструктурну Pt.

Таким чином, з'ясовано, що зміна умов синтезу значною мірою впливає на електрокаталітичні властивості синтезованих карбідів вольфраму.

Перелік посилань

1. *Nicholas Ku, John J. Pittari III, Steven Kilczewski et al.* Additive manufacturing of cemented tungsten carbide with a cobalt-free alloy binder by selective laser melting for high-hardness applications // JOM. – 2019. – Vol. 71 (4). – P. 1535.
2. *Nana Han, Kai Liu, Xinping Zhang et al.* Highly efficient and stable solar-powered desalination by tungsten carbide nanoarray film with sandwich wettability // Sci. Bull. – 2019 Vol. 64 (6). – P. 391.
3. *Новоселова І.А., Кулешов С.В., Федоришена О.М. та ін.* Електрохімічний синтез карбідів вольфраму в сольових розплавах для електрокаталізу // Укр. Хім. Журн. – 2016. – Т. 82, № 11. – С. 67.
4. *Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshena E.N., Bykov V.N.* Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and applications // ECS Trans. – 2018. – Vol. 86 (14) – P. 81.

Стендові доповіді

СИНТЕЗ МОДИФІКОВАНИХ ФЛУОРЕСЦЕЇНІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У КЛІК-РЕАКЦІЯХ

Селин Р.А.^{1,2}, Черний В.Я.¹

¹Неструктурна лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур

²PBMR Labs Ukraine, selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Нещодавно нами отримано клатрохелати заліза (II) функціоналізовані флуоресцентною кумариновою групою [1]. Однак, через особливості будови клатрохелатів спостерігається гасіння флуоресценції кумарину, а цей маркер має недостатній квантовий вихід для компенсації ефекту гасіння. Тому як маркер нами було обрано флуоресцеїн, який завдяки своїм високим квантовим виходам вважається «ідеальним флуорофором». Незважаючи на комерційну доступність деяких флуоресцеїнів, які використовуються у клік-реакціях, методи їх синтезу в літературі практично відсутні. Тому нами було розроблено порівняно простий, швидкий і низький за собівартістю метод синтезу функціоналізованих флуоресцеїнів для використання у клік-реакціях:

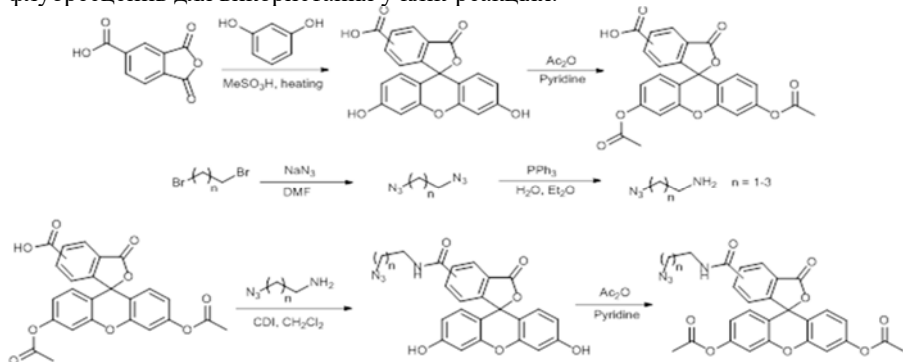


Рисунок. Схема синтезу флуоресцеїнів для використання у клік-реакціях

В подальшому ми плануємо використовувати отримані речовини для дослідження біологічної активності клатрохелатів заліза (II) [2, 3]. На цей час отримано перші флуоресцентно мічені клатрохелати заліза (II) і проводиться дослідження їх люмінісцентних властивостей.

Робота виконана за підтримки гранту H2020-MSCA-RISE №778245

1. Selin R., Chernii V., Vakarov S., Mokhir A., Voloshin Y., Synthesis of new iron (II) clatrochelates with fluorescent group. // 8th International Conference “Chemistry of nitrogen containing heterocycles” in memoriam of Prof. Valeriy Orlov., Kharkov, Ukraine, November 2018.
2. Kovalska V, Chernii S, Cherepanov V et al. J. Mol. Recognit. 2017, 30(8), 2622.
3. Kovalska V, Losytskyy M, Varzatskii O et al. Bioorg. Med. Chem. 2014, 22, 1883-1888.

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЯДУ КОМПЛЕКСІВ Co(II) ТА Ni(II) З ЕСТЕРАМИ АЦЕТООЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Железнова Л.І., Хоменко Б.С., Пехньо В.І.

Відділ хімії комплексних сполук

olej@meta.ua

Комплекси Кобальту та Нікелю здатні впливати на процеси окиснення органічних субстратів, що широко вивчається і знаходить застосування у промислових процесах. Комплекси з β -кетоестерами досліджувались значно менше, ніж з β -дикетонами. При цьому, для практичного застосування комплексів, важливими є дані про їх термічну поведінку. У даній роботі, методом дериватографії досліджено комплекси Co(II) та Ni(II) з циклогексил- *трет*-бутилацетоацетатом (HL¹ та HL² відповідно) та їх похідні з піридином (Py). Сполуки були отримані у формі кристалів за методиками [1]. Різномілігандні комплекси є більш перспективними для практичного застосування, оскільки є більш стабільними та мають кращу розчинність.

Раніше, за даними РСА, нами встановлено, що молекули комплексів мають будову $[M_2L_4(C_2H_5OH)_2]$ та $[ML_2Py_2]$ [1-3]. Комплекси з піридином кристалізуються із захопленням в кристалічну ґратку (за рахунок суто Ван-дер-Ваальсових сил) однієї молекули розчинника з утворенням сполук складу $[CoL^{1/2}Py_2]*EtOH$, $[CoL^{2/2}Py_2]*Py$, $[NiL^{2/2}Py_2]*Py$.

Дані термічного аналізу свідчать, що для біядерних комплексів на першій стадії відбувається відщеплення молекул етанолу, при цьому для комплексів Co(II) процес починається при дещо нижчих температурах, ніж для комплексів Ni(II). $[Co_2L^{1/4}(C_2H_5OH)_2]$: 143-198 °C, $[Co_2L^{2/4}(C_2H_5OH)_2]$: 158-188 °C, $[Ni_2L^{1/4}(C_2H_5OH)_2]$: 171-202 °C, $[Ni_2L^{2/4}(C_2H_5OH)_2]$: 180-207 °C. Далі відбувається поступовий розклад комплексів з втратою лігандів до кінцевих продуктів Co₃O₄ та NiO (близько 400 °C).

Розклад комплексів з піридином починається з втрати захоплених молекул. $[CoL^{1/2}Py_2]*EtOH$: 68-100 °C, $[CoL^{2/2}Py_2]*Py$: 105-156 °C, $[NiL^{2/2}Py_2]*Py$: 195-252 °C. Наступну стадію можна інтерпретувати, за втратою маси, як відщеплення молекул координованого піridину та одного з халатних лігандів. $[CoL^{1/2}Py_2]$: 158-305 °C, $[CoL^{2/2}Py_2]$: 156-241 °C, $[NiL^{1/2}Py_2]$: 211-376 °C, $[NiL^{2/2}Py_2]$: 252-315 °C. За температур між 300 і 400 °C зазначені комплекси поступово переходять в оксиди Co₃O₄ та NiO.

Перелік посилань

1. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І. // Укр. хім. журн. -2015. -**81**. -№ 11 – 12. – С. 92 – 98.
2. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І. // Укр. хім. журн. - 2018. -**84**. -№ 3 –4. – С. 13 – 19.
3. Штоквиш О.О. // XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії», Одеса, 27-28 вересня 2018 р. Збірник тез доповідей. С. 96.

НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ТА ОСНОВНОГО ОКСОНІТРАТУ ВІСМУТУ

Руденко О.С., Дзязько Ю.С.

*Неструктурна лабораторія мембранних і сорбційних матеріалів і процесів
rudenkochemas@gmail.com*

Гідратовані оксиди багатовалентних металів, зокрема, цирконію (ГДЦ) демонструють аніонообмінну властивість (як правило, в кислому середовищі). Ці йоніти застосовують як наповнювач керамічних мембран, призначених для електродіалізного очищення водних розчинів. При використанні йоніту, селективного до певних йонів, можна очікувати, що композиційна мембрана буде проявляти аналогічні властивості. Оксинітрат вісмуту (ОНВ) характеризується селективністю до аніонів Cr (VI), причому в широкому діапазоні рН. Нами запропонований спосіб модифікування керамічної матриці з метою отримання нанокompозитів ГДЦ-ОНВ, де ГДЦ виконує функцію носія, а ОНВ – селективної складової.

Об'єктом дослідження є неорганічні композиційні мембрани на основі макропористої керамічної матриці (70 % Al_2O_3 + 30% ZrO_2), яка містить нанокompозит гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ, іонообмінна складова) та оксинітрату вісмуту (ОНВ, селективна складова). Підготовка композиційних мембран включала модифікування неорганічної матриці нанокompозитом ГДЦ-ОНВ. Процес модифікування включав: отримання золю ГДЦ; отримання суспензії ОНВ в золі при використанні ультразвукової активації; імпрегнування матриці в суспензії; осадження гідрогелю в порах матриці; трансформація гідрогелю в ксерогель.

Для вивчення електродіалізу застосовували трикамерну комірку, центральне відділення якої було відокремлено від катодного катіонообмінною мембраною Nafion 117, а від анодного неорганічною. Вихідний розчин містив (ммоль): Cr(VI) – 100, Cr^{3+} – 10, Cu^{2+} – 10, Ni^{2+} – 10, H_2SO_4 – 1, циркулював через центральне відділення. Камери концентрування (електродні) були заповнені розчином H_2SO_4 (100 ммоль). Вміст іонів у католіті та аноліті контролювали атомно-абсорбційним методом.

За даними ІЧ-спектрів нанокompозита ГДЦ-ОНВ, можна зробити припущення, що отримані матеріали є не механічними сумішами індивідуальних сполук, а складними полімерними неорганічними композитами. Це припущення підтверджується даними електронної просвічуваної мікроскопії (рис. 1) та питомої поверхні зразків композитів (табл. 1). Так, для зразків ОНВ характерні частинки розміром 200 нм з макропористою структурою. Водночас, ГДЦ є агрегатами наночастинок розміром 5–20 нм з мезопористим характером структури, тому можна припустити, що сорбція на ГДЦ відбувається в основному в об'ємі гранул, а на ОНВ на їх поверхні.

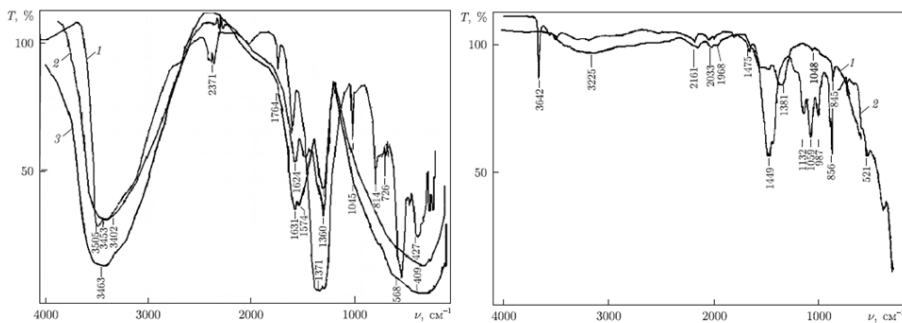


Рисунок 1. ІЧ-спектри: а - ОНВ (1), ГДЦ (2) та нанокompозита (3); б – нанокompозита (1) та механічної суміші ГДЦ й ОНВ (2)

Шляхом аналізу ТЕМ мікрофотографій композита ГДЦ-ОНВ (див. в рис. 2) показане рівномірне розподілення наночастинок ОНВ в об'ємі ГДЦ. В результаті введення ОНВ у фазу ГДЦ спостерігається деяке збільшення питомої поверхні зразків (приблизно на 25%) у порівнянні з вихідними речовинами. Збільшення часу ультразвукової активації при модифікуванні матриці призводить до збільшення розміру формуючих структуру частинок. При цьому питома поверхня зразків та частка мезопор зменшується, а ефективний радіус пор та частка макропор зростають (див. табл. 1).

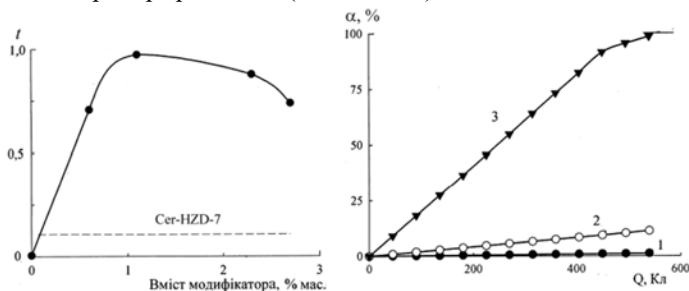


Рис. 2. ТЕМ мікрофотографії зразків ОНВ (а), ГДЦ (б) та нанокompозита ГДЦ-ОНВ при 10 хв ультразвукової активації (в).

Таблиця 1. Питома поверхня та ефективний радіус пор нанокompозитів, активованих на стадії золю ультразвуком впродовж різних проміжків часу

Іонообмінний матеріал	Час активації, хв	Питома поверхня, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Ефективний радіус пор, нм
ГДЦ	—	195,71	2,54
ОНВ	—	15,11	16,05
ГДЦ—ОНВ	1	239,82	2,29
	3	230,85	2,18
	5	224,26	2,12
	10	216,51	2,29
	15	94,55	2,32

Для мембран, модифікованих наноккомпозитом, знайдено більші числа переносу аніонів Cr(VI) , ніж для зразка, модифікованого тільки ГДЦ. Як видно з рис. 2, залежності чисел переносу від масового вмісту наноккомпозиту у мембрані демонструють максимум (Cer-C-4 – зразок після 4 циклу модифікування). Це, вірогідно, пов'язано з тим, що густина поверхневого заряду для вказаної мембрани досягає найвищих значень. Радіус пор, які визначають зарядову селективність, оцінено нами раніше як 3–6 нм. При використанні мембрани Cer-C-4 вдається досягнути 98% вилучення аніонів Cr(VI) (рис. 4). У подальшому виникають дифузійні обмеження, для подолання яких доцільно застосовувати способи інтенсифікації масопереносу, які полягають у реалізації процесу в режимі надграничного струму або при використанні міжмембранних наповнювачів — як інертних, так і іонообмінних.

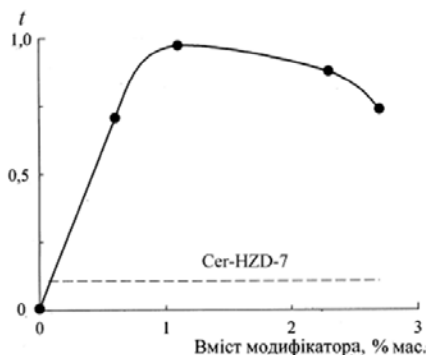


Рис. 3. Потік аніонів Cr(VI) через немодифіковану мембрану (1) та мембрану, модифіковану ГДЦ (2), як функції густини струму

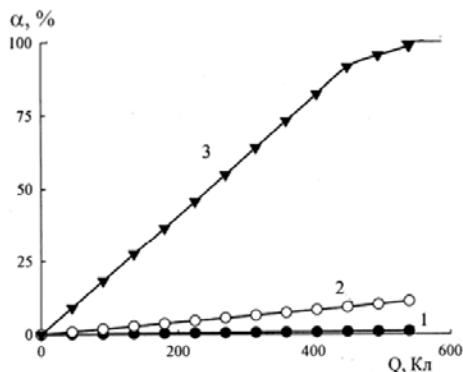


Рис. 4. Числа переносу іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у залежності від кількості наноккомпозиту ГДЦ—ОНВ у порах мембран, $i=15 \text{ A} \times \text{m}^{-2}$.

Композиційні керамічні мембрани, що містять наноккомпозит ГДЦ—ОНВ, демонструють високу проникність щодо аніонів Cr(VI) при електродіалізі. Це, вочевидь, викликано трансформацією пористої структури мембран: як і у випадку матеріалів, модифікованих лише ГДЦ, зарядова селективність може зумовлюватися блокуванням макропор матриці наночастинками. Проте швидкість переносу для мембран, що містять наноккомпозит, є значно вищою через більшу густину поверхневого заряду, що досягається за рахунок ОНВ. Числа переносу аніонів Cr(VI) корелюють із густиною заряду.

WC-КАТОДИ, МОДИФІКОВАНІ ТИТАНОМ ТА ГАФНІЄМ, ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З КИСЛОГО РОЗЧИНУ

Куций А.В., Манілевич Ф.Д.

*Неструктурна лабораторія альтернативної електрохімічної енергетики
kutsyi@ionc.kiev.ua*

В даній роботі виконані дослідження, направлені на підвищення активності та покращення експлуатаційних характеристик катодів на основі порошку WC при виділенні водню з кислого розчину шляхом легування їх добавками титану або гафнію.

Вихідний порошок WC змішували з добавкою порошку металу-модифікатора та з 3 % водним розчином полівінілового спирту (ПВС). Середні розміри зерен використаних порошків складали: WC – 6.0 мкм, Ti – 64.5 мкм, Hf – 17.6 мкм. Одержану сметаноподібну суміш наносили на плетену нікелеву сітку. Сушили електроди в сушильній шафі протягом 5 годин при температурі 200-250 °C і спікали у вертикальній термопечі в атмосфері аргону протягом 2-5 годин при температурі 900-1350 °C. Висушування протягом 5 годин при 200-250 °C забезпечувало наступне спікання нанесеної суміші без розтріскування матеріалу. Товщина електродів після спікання складала 0.70 ± 0.02 мм.

Кінетику виділення водню на одержаних електродах дослідили шляхом реєстрації потенціодинамічних (2 мВ/с) катодних поляризаційних кривих в 1 М розчині H_2SO_4 в діапазоні температур 25-70 °C. Підвищення температури приводило до значного зниження електродної перенапруги на електродах як з добавкою титану, так і з добавкою гафнію.

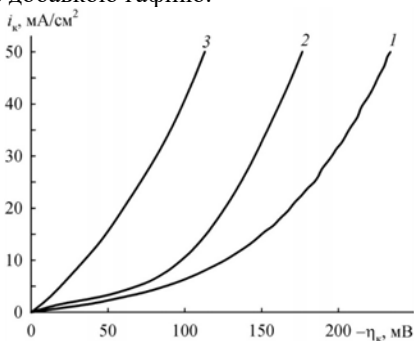


Рисунок. Поляризаційні криві виділення водню з 1 М розчину H_2SO_4 при 55 °C на наступних катодах: 1 – WC; 2 – WC + Ti; 3 – WC + Hf.

З приведенного рисунку видно, що модифікування катодів на основі порошку WC добавками титану або гафнію привело до значного зниження перенапруги виділення водню з розчину кислоти. Значення кутового тафелевого коефіцієнта b при виділенні водню з 1 М розчину H_2SO_4 на всіх досліджених катодах були близькими, що свідчить про те, що механізм електродного процесу на них був однаковим.

ВСТАНОВЛЕННЯ ВПЛИВУ ЗАМІСНИКІВ В β -ДИКЕТОНАТАХ ЛАНТАНІДІВ (III)

Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К.

*Відділ гетерофазного синтезу і матеріалів
s8nadezhda@ukr.net*

Можливість практичного застосування координаційних сполук Ln(III) визначається їх фізико-хімічними властивостями. Останні, в свою чергу, обумовлені багатьма факторами, зокрема, характером зв'язку метал-ліганд, електронною конфігурацією центрального атому, природою та розташуванням замісників у ліганді, тобто тими чинниками, що безпосередньо впливають на будову комплексу в цілому.

Для одержання β -дикетонатних комплексів Ln(III) були синтезовані натрієві солі β -дикетонів, які містять ненасичений замісник в α -положенні (рис. 1).

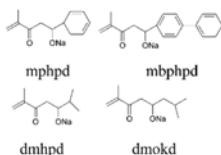


Рис. 1. Структурні формули натрієвих солей β -дикетонів:
mphpd – 2-метил-5-феніл-пентен-1-діон-3,5 (метакроїлацетофенон);
mbphpd – 2-метил-5-біфеніл-пентен-1-діон-3,5;
dmhpd – 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (диметилгептендіон);
dmokd – 2,7-диметил-октен-1-діон-3,5 (диметилоктендіон).

Досліджено властивості одержаних сполук методами ІЧ- та люмінесцентної спектроскопії, ЕСП, СДВ та ДТА-аналізу. Встановлено, що іон Ln(III) координує три молекули β -дикетону, до внутрішньої координаційної сфери комплексів входить 2 молекули води, а їх склад відповідає формулам $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln – іони лантанідів церієвої та ітрієвої підгруп). β -Дикетонатні ліганди координовані до центрального іону лантаніду бідентатно-циклічно з утворенням стійких шестичленних металоциклів. За зміщеннями та розщепленнями смуг в ЕСП та СДВ були розраховані параметри ковалентності зв'язків Ln-O та показано, що із збільшенням порядкового номера та зменшенням іонного радіусу лантаніду зростає доля ковалентності, що свідчить про ослаблення зв'язку металу з лігандами.

Показано, що інтенсивність люмінесценції сполук з алкільними замісниками є значно нижчою, ніж з арильними, що обумовлено додатковим антенним ефектом останніх. Суттєвого впливу на люмінесцентні характеристики сполук зі зростанням довжини вуглеводневого радикала замісника на одну метиленову групу не виявлено.

**Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського
НАН України (30 травня 2019 року):
збірник тез доповідей. - Київ, 2019. - 36 с.**

Рецензенти:

д.х.н., ст.наук.співр. *Орисик С.І.*, ст. наук. співр. *В'юнов О.І.*

**Рекомендовано до друку Вченою радою
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України
(протокол № 5 від 16 травня 2019 р.).**

Видавництво «АРТ ОК»

СВІДОЦТВО про внесення до державного реєстру
видавців ДК № 4842 від 31.01.2015
03150, м. Київ, вул. Велика Васильківська, 143/2, 5 поверх, 7 офіс
тел.: +38 044 222 63 42, e-mail: info@art-ok.com.ua
www.art-ok.com.ua

Підписано до друку 28.05.2019 р. Формат 60х84/16.
Наклад 300 примірників. Замовлення № 28052019-1