

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 вчених
ІЗНХ НАНУ

Conference of Young Scientists IGIC-2023
V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine
(Kyiv, May 30, 2023)
Abstract Book

Конференція молодих вчених ІЗНХ - 2023
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України
Присвячена 150-річчю від дня народження академіка
Плотникова Володимира Олександровича
(Київ, 30 травня 2023 року)
Збірник тез доповідей



Київ 2023

УДК 544+546

<https://doi.org/10.33609/j.uczj.2023.11.1-59>

Конференція молодих вчених ІЗНХ -2023 (30 травня 2023 року): збірник тез доповідей.
– Київ, 2023. – 59 с.

Scientific Conference of Young Scientists IGIC - 2023 (May 30, 2023): Book of Abstracts. –
Kyiv, 2023. –59 p.

Збірник містить тези доповідей, які було представлено на конференції молодих вчених ІЗНХ -2023, що відбулась 30 травня 2023 року. в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. Тези відображають результати досліджень молодих дослідників у галузях неорганічної, фізичної хімії, нанохімії 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 25 травня 2023 р.).

Науковий комітет конференції

академік НАНУ д.х.н., проф. *Пехньо В.І.* (голова); академік 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.*; 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., *Першина 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

ст.д. д.х.н. *Солопан С.О.* (голова), член-кор НАНУ, 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. *Скриптурн І.М.*, к.х.н. *Іваха Н.Б.*, *Медвежинська О.В.*, *Бойчук О.В.*



© Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, 2023

© Колектив авторів, 2023

© V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 2023

© Authors Team, 2023

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Відкриття конференції

30 травня 2023 року, 10:00

Вступне слово заступника директора інституту член-кореспондента НАН України **Омельчука А.О.**

Секції.

Нові речовини та матеріали

Фізико-неорганічна, хімія твердого тіла та нанохімія

Електрохімія та сучасні енергоекологічні технології

30 травня 2023 року, 10:15

Голова секції – д.х.н. Солопан С.О.

1. Рождественська Л.М. Вплив композиційних модифікаторів на розділові властивості полімерних та неорганічних мембран

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

2. Нагорний А.А., Омельчук А.О. Синтез, структурні особливості та провідність SrSnF_4

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

3. Лисенко О.В.^a, Пшеничний Р.М.^b, Павленко Т.В.^a, Омельчук А.О.^a
Нестехіометричні фази $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnF}_{4+x}$: синтез, структурні особливості та властивості

^a*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України*

^b*Сумський державний університет.*

4. Медвежинська О.В., Омельчук А.О. Взаємодія вольфрам (VI) оксиду та кальцій вольфрамату з евтектичним розплавом $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$

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

5. Пантелеймонов Р.А.^{1,2}, Шматок Ю. В.² Вплив графенів, отриманих з різного активного середовища, на ємнісні характеристики катодів на основі LiMn_2O_4

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

² Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

6. Свиридюк А.В., Кусяк Н.В. Одержання наноматеріалів методами хімічного осадження з парової фази (CVD)

Житомирський державний університет імені Івана Франка

7. Храмченко К. Р., Кусяк Н. В. Фізичні методи аналізу поверхні нанокompозитів

Житомирський державний університет імені Івана Франка

8. Японцева Ю.С., Мальцева Т.В., Кублановський В.С. Електроосадження та властивості сплавів кобальт-рений

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

Перерва до 14:00

Секції

Нові речовини та матеріали

Неорганічна хімія координаційних сполук та біонеорганічна хімія

30 травня 2023 року, 14:00

Голова секції – д.х.н. Черній В.Я.

9. Торчинюк П.В., В'юнов О.І., Білоус А.Г. Вплив умов синтезу на властивості органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

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

10. Chernii S.¹, Aristova D.², Selin R.^{1,3}, Slominsky Yu.⁴, Mokhir A.³, Henriques R.², Pekhnyo V.¹ Synthesis, photophysical properties, and freeze-thaw cycle stability in biological experiments of mitochondria-targeting fluorophore

¹Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, Kyiv, Ukraine

²Instituto Gulbenkian de Ciência, Oeiras, Portugal

³Organic Chemistry II, FAU of Erlangen-Nuremberg, Erlangen, Germany

⁴Institute of Organic Chemistry NASU, Kyiv, Ukraine

11. Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я. Сучасні хромогенні матеріали та їх застосування.

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

12. Горбенко А.Е., Бережницька О.С., Трунова О.К. Спектрально-люмінесцентні властивості деяких β -дикетонатних комплексів диспрозію (III)

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

13. Lagerna (Didenko) O., Shivanyuk A. Separation of ion pairs via molecular encapsulation of cations in self-assembling dimeric capsules of resorcin[4]arene tetraphosphates

I.F. Lab Ltd., Representative of Life Chemicals Inc. in Ukraine, Kyiv

14. Федосова Н. М., Черній В. Я., Третьякова І. М., Денисенко І.М., Довбій Я.М., Ковальська В. Б. Дигідроксофталатоціанінати цирконію та гафнію як вихідні речовини для синтезу позаплощинно координованих комплексів з хімічно активними лігандами

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

Стендові доповіді

15. Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф. Енергетичні ефекти утворення хлоридних ацидоаквакомплексів купруму(I) із розчинів $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$

Дніпровський національний університет імені О. Гончара

16. Вігілянська Н.В., Кільдій А.І., Іпатова З.Г., Янцевич К.В. Електрохімічна поведінка детонаційних покриттів на основі FeAl у різних агресивних середовищах

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, м. Київ

17. К.В. Янцевич Електрохімічні характеристики дифузійних хромосиліцидних покриттів за різної природи агресивного середовища

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

18. S-V.S. Sklepova¹, N.Ya. Ivanichok¹, P.I. Kolkovskiy², D.S. Borchuk¹, B.I. Rachiy¹ Porous structure and electrochemical properties of activated carbon-based on waste coffee grounds

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk*

²*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry*

19. P.I. Kolkovskiy¹, N. Ya. Ivanichok², H.M. Kolkovska², B.I. Rachiy², A.G. Belous¹. Application of LaMnO₃ as electrode material for supercapacitor

¹*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry*

²*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk,*

20. Молдавська В.О.¹, Малишева М.Л.¹, Петрик І.С.², Смирнова Н.П.²
Фотокаталітичні властивості нанорозмірних TiO₂ плівок, допованих вольфрамом

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

21. Бойчук О.В. Термоелектричні ефекти в природному бентоніті, модифікованому оксидами заліза

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

22. Кулешов С.В., Медвежинська О.В. Електролітичні каталізатори для реакції виділення водню на основі сполук вольфраму та карбону

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

23. Куций А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К. Механохімічно активований алюмінієвий порошок для інтенсивного генерування водню з води

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

24. Лісовський І.В.¹, Солопан С.О.¹, Хоменко В.Г.², Білоус А. Г.¹ Розробка анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів на основі літій-провідних титанатів лантану

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

²*Київський національний університет технологій та дизайну*

25. Plutenko T.O. Synthesis, structure, and dielectric properties of La_{0.67}Li_xTi_{1-x}Al_xO₃ solid solutions

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry

Секція 1.
Нові речовини та матеріали

МЕХАНОХІМІЧНО АКТИВОВАНИЙ АЛЮМІНІЄВИЙ ПОРОШОК ДЛЯ ІНТЕНСИВНОГО ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ З ВОДИ

Кущий А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К.

Лабораторія матеріалів електрохімічної енергетики

kutsyi@ionc.kiev.ua

Активовані алюмінієві порошки є перспективними для виділення водню з води за умов навколишнього середовища безпосередньо в місці його використання [1]. Для досягнення високої швидкості генерування водню використали дрібнодисперсний алюмінієвий порошок АСД-1, механохімічно активований евтектичними сплавами Ga-In-Sn (5 мас.%) та графітом або графітоподібним нітридом бору (*h*-BN, 1-3 мас.%) і спресований у таблетки. Дослідження кінетики гідролізу підготовленого таким чином алюмінієвого порошку показали, що використання графіту або *h*-BN як додаткової активуючої добавки призвело до підвищення швидкості гідролізу алюмінію більше, ніж у п'ять разів (див. рис.). Активуюча дія добавок графіту та *h*-BN на гідроліз Al порошку приблизно однакова і обумовлена тим, що вони запобігають злипанню зерен порошку при механохімічній обробці.

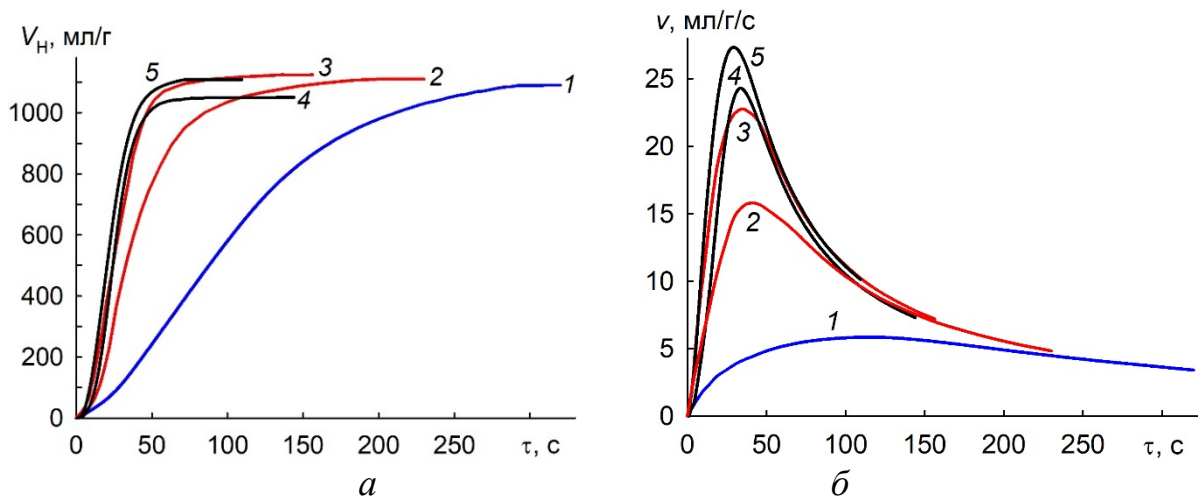


Рисунок. Залежності об'єму водню, що виділився, (а) та середньої швидкості виділення водню (б) від тривалості гідролізу таблеток з порошку АСД-1, механохімічно активованого наступними добавками: 1 – Ga-In-Sn (5 мас.%); 2 – Ga-In-Sn (5 мас.%) + *h*-BN (1 мас.%); 3 – Ga-In-Sn (5 мас.%) + *h*-BN (3 мас.%); 4 – Ga-In-Sn (5 мас.%) + C (1 мас.%); 5 – Ga-In-Sn (5 мас.%) + C (3 мас.%). Температура гідролізу: 25°C, $m_{\text{табл}} = 0.3$ г.

Використання описаного активованого алюмінієвого порошку в генераторах водню гідролізного типу дозволяє забезпечувати воднем батареї паливних комірок і створювати автономні джерела струму на їх основі.

Перелік посилань

1. Manilevich F.D., Pirskyy Yu.K., Kutsyi A.V., Berezovets V.V., Yartys V.A. Studies of mechanochemically activated aluminum powders for generating hydrogen from water // Powder Metallurgy. – 2021. – No. 5/6 – P. 14-24.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ПРОВІДНІСТЬ SrSnF_4

Нагорний А.А., Омельчук А.О.

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

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів

nahornyi.anton@gmail.com

В даному повідомленні приведено результати досліджень із синтезу тетрафлуорстанату стронцію SrSnF_4 , виявлення його структурних особливостей та провідності. SrSnF_4 належить до фторидпровідних фаз типу MSnF_4 (М: Pb, Ba і Sr), що утворює шарувату тетрагональну структуру просторової групи $P4/nmm$, аналогічну $\beta\text{-PbSnF}_4$. Характерною особливістю таких структур є шарувате розміщення катіонів $-\text{MMSnSn}-$ паралельно осі C елементарної комірки. Stereoактивна неподілена електронна пара $5s^2$ стану в структурах такого типу сприяє утворенню великої концентрації дефектів Френкеля, які обумовлюють високу фторидйонну провідність таких фаз. Станом на сьогодні складні фториди такого типу мають найвищу провідність серед відомих фторидпровідних фаз і мають привабливі перспективи для використання в якості електролітних матеріалів повністю твердотільних фторидйонних акумуляторів, спроможних працювати при кімнатній температурі.

Метою виконаних досліджень було розробити вдосконалену методику синтезу тетрафлуорстанату стронцію з невисокими питомими витратами енергії та реагентів, дослідити провідність синтезованих зразків в залежності від умов синтезу. Відомі методи синтезу SrSnF_4 базуються на використанні твердофазних реакцій у вакуумі, або механохімічних перетвореннях у шарових млинах. Механохімічний синтез досить тривалий у часі, потребує операцій ізотермічного відпалу. Синтез SrSnF_4 здійснювали твердофазним методом шляхом відпалу механічно подрібнених вихідних компонентів (фторидів стануму та стронцію) в температурному інтервалі $450\div 500$ К з наступним спіканням при $750\div 850$ К та механічним перетиранням отриманого спеку. Термообробку здійснювали в атмосфері аргону.

За результатами рентгенофазового аналізу умови температурної обробки (тривалість ізотермічної витримки, температура) суттєво не впливають на структуру синтезованих зразків SrSnF_4 (Рисунок). Так, наприклад, для отримання зразку SrSnF_4 , що відповідає тетрагональній структурі просторової групи $P4/nmm$, попередній відпал вихідних компонентів у більш низькому інтервалі температур непотрібний. Достатньо ізотермічного спікання вихідних компонентів при температурі 773 К протягом 1 години (дифрактограма 2) або півгодини при температурі 823 К (дифрактограма 3). Дифрактограми цих зразків відповідають дифрактограмі зразку SrSnF_4 , отриманого методом механохімічного синтезу [1] (нижня дифрактограма без нумерації. Умови синтезу: перемелювання у шаровому млині, відпал протягом 4 год. при 623 К).

Виявлено, що умови синтезу суттєво впливають на провідність отриманих фторидпровідних фаз. Провідність визначали методом імпедансної спектроскопії та мостовим методом при частоті 100 кГц. Найкращу провідність

має зразок SrSnF_4 , синтезований при відпалі вихідних компонентів при 473 К протягом години з наступним спіканням при 773 К протягом години та перетиранням отриманого спеку до часток з розміром не більшим за 20 мкм.

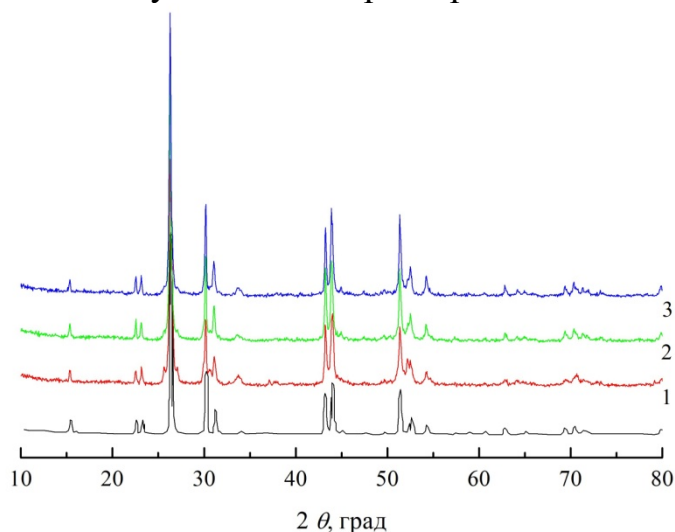


Рисунок. Дифрактограми синтезованих при різних умовах зразків SrSnF_4 : 1 – температура відпалу 473 К (1 год.), спікання при 773 К (1 год.); 2 – спікання без відпалу при 773 К (1 год.); 3 – спікання без відпалу при 823 К (0.5 год.).

Провідність такого зразку при кімнатній температурі складає 1.13×10^{-5} См/см, що дуже близьке за значенням при цій же температурі до літературних даних (1.16×10^{-5} См/см[1]). Провідність зразків, синтезованих за інших умов, за кімнатної температури менша $3.33 \times 10^{-6} \div 1.1 \times 10^{-5}$ См/см.

Аналіз результатів досліджень з електропровідності дозволив зробити висновки, що у синтезованих зразках SrSnF_4 перенос заряду реалізують переважно міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зростає зі збільшенням температури. Числа переносу за аніонами фтору практично дорівнюють одиниці, що характерно для фторидпровідних фаз, ізотропних $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Отримані результати дають підстави вважати, тетрафлуоростанат стронцію можна синтезувати за значно простішою методикою при менших трудовитратах та питомих витратах енергії.

Ключові слова: фторидйонні електроліти, фторид стронцію, рентгенофазний аналіз, синтез.

Перелік посилань

1. *Katapalli Ramakrushna Achary, Yenduri Bhaskara Rao, Ramesh Kumar Kamadurai, Laxmi Narayana Patro* Mechanochemical Synthesis and Fluoride Ion Conductivity Studies in SrSnF_4 Polymorphs // *J. Phys. Chem.* – 2023. – Vol. 127. – P. 7816–7822.

ВПЛИВ КОМПОЗИЦІЙНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА РОЗДІЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН

Рожественська Л.М.

Неструктурна лабораторія 4/1 мембранних та сорбційних матеріалів і процесів

Мембранні методи розділення набувають все більшого поширення завдяки можливості досягнення результатів в одному робочому циклі. Основною проблемою цих технологій при очищенні розчинів біогенного походження, є утворення осаду нерозчинних сполук в середині пор активного шару мембран, а також їх біозабруднення. Це призводить до зниження продуктивності мембран, викликає необхідність використання агресивних реагентів та великого об'єму води для їх очищення та промивання. В результаті цього виникають додаткові затрати, а також екологічні ризики, обумовлені необхідністю утилізації вторинних стоків. Крім того, накопичення осадів в об'ємі активного шару мембран та їх видалення навіть із зовнішньої поверхні мембрани призводить до руйнування ультратонкого активного шару мембран, в результаті чого вона втрачає затримуючу здатність. Іншим лімітуючим фактором є низька селективність та хімічна стійкість полімерних мембран або відсутність зарядової селективності у керамічних мембранах. Створення орґано-неорґанічних та композиційних мембран з зарядовою селективністю та стійкістю до отруєння є одним з прикладів вирішення цієї проблеми. Існують декілька підходів до отримання таких матеріалів: змішування орґанічного та неорґанічного компонентів, введення неорґанічних фрагментів до полімерного ланцюга, прищеплення неорґанічних фрагментів до полімерного ланцюга або орґанічних до неорґанічної поверхні, пошарова самоорґанізація. Мета даної роботи полягала у визначенні впливу наночастинок неорґанічних композиційних модифікаторів, які були інкорпоровані у активний шар попередньо сформованих полімерних або керамічних матриць для покращення розділової здатності та стійкості до забруднень орґанічними речовинами та біообрастання.

Здійснено модифікування полімерних високопродуктивних мембран композитним сорбентом на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ), якій містив вуглецеві наноточки (ВНТ). Вуглецевий модифікатор виконує гідрофілізуючу функцію та роль активного сорбенту в широкому діапазоні рН. Для закріплення у полімері його осаджують у вигляді композиту із неорґанічним іонітом ГДЦ, який сорбційно активний переважно у нейтральному середовищі. Для підтвердження інкорпорування ВНТ до активного шару мембран спільно з ГДЦ запропоновано метод дослідження, який полягає у поєднанні потенціометричних вимірювань та вивченні дифузії електроліту, що дозволяє визначити коефіцієнти дифузії катіонів та аніонів у мембрані і встановити вплив модифікатору на перенос іонів. Так, для модифікованих мембран встановлено наявність мембранного потенціалу, який зберігає сталі значення протягом тривалого часу (для вихідних матеріалів мембранний потенціал не виявлений). Це свідчать про електрохімічну активність полімер-неорґанічних мембран.

Водночас, модифікатор зменшує коефіцієнт дифузії солі. Позитивні значення мембранних потенціалів модифікованих мембран в нейтральному середовищі свідчать про більш виражені катіонообмінні властивості. Заряд поверхні забезпечується гідроксильними (ГДЦ) та карбоксильними (ВНТ) групами. Іншим підтвердженням впливу модифікатору слугує зростання гідродинамічного опору мембран, що вірогідно спричинено осадженням агрегатів ВНТ, які додатково спричинюють зменшення розміру пор мембрани. Співставлення отриманих результатів із параметрами переносу іонів показало, що ВНТ впливають на перенос іонів у мембрані за рахунок як розмірного (додаткове заповнення агрегатами пор), так і зарядового ефекту. Розроблений підхід є важливим для ідентифікації ВНТ у мембранах, адже вуглецева добавка не може бути розпізнана фізико-хімічними методами, зважаючи на її невелику кількість. Вплив модифікаторів тестовано фільтруванням розчину високомолекулярної сполуки - бичачого сироваткового альбуміну. У випадку вихідної мембрани швидкість фільтрування поступово зменшується у часі, а полімер-неорганічних мембран – залишається постійною, що свідчить про підвищену стійкість останніх до забруднень органічними речовинами.

Модифікування інертних керамічних матриць композиційним іоном ГДЦ-оксинітрат вісмуту (ОНВ) не тільки надає зарядової вибіркості, але й дозволяє покращити напівпроникність неорганічних мембран щодо аніонів в широкому діапазоні рН. При суспендуванні ОНВ в золі гідросокомплексів цирконію проникнення частинок ОНВ всередину кераміки обмежується їх досить великим розміром (>30 нм). Тому запропоновано спосіб модифікування композитом ГДЦ-ОНВ, при якому менші частинки ОНВ синтезували безпосередньо в порах мембрани. Показано, що обидва компонента модифікатору мають свій внесок у формуванні зарядової селективності композитних мембран. Нанорозмірні глобули ОНВ блокують пори між більшими частинками ГДЦ під час першого циклу модифікування. Надалі ГДЦ частково розчиняється в сильнокислому розчині, і далі в основному наночастинки ОНВ осідають всередині мембрани екрануючи макропори кераміки. Мембрани застосовано для електродіалізу молочної сироватки. Показано, що неорганічна мембрана не забруднюється, демонструє більший потік фосфат-аніонів, особливо це ефект проявляється в режимі позаграничного струму, який є неприйнятним для полімерних мембран. За цих умов відбувається більш глибоке знесолення за короткий час: 80% солей було вилучено з сироватки за 5 год. Подальше знесолення унеможливлене концентраційною поляризацією при зниженні солемісту в сироватці.

Ключові слова: орґано-неорґанічні мембрани, композиційні іоніти, модифікування, наночасточки, гідратований діоксид цирконію.

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОГО ПЕРОВСЬКИТУ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Торчинюк П.В., В'юнов О.І., Білоус А.Г.

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

pasha.torchyniuk@gmail.com

Орґано-неорґанічні сполуки зі структурою перовськогоїту представляють значний науково-практичний інтерес. Вони є перспективними для створення високоефективних та недорогих сонячних елементів [1]. Синтез орґано-неорґанічних перовськихїтів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ є відносно простим, відбувається при низьких температурах. Зміна умов синтезу (стехіометрія вихідних реагентів та типу розчинника) може значно впливати на фізико-хімічні властивості перовськихїтів. Стехіометрія вихідних реагентів може впливати на формування структури, а розчинник – на процеси кристалізації та росту зерен, в результаті чого можна отримати плівки орґано-неорґанічних перовськогоїту з різними властивостями.

Відомо, що при синтезі перовськогоїту та використанні розчинника диметилформаміду DMF відбувається швидка кристалізація, що може сприяти утворенню за короткий час плівки перовськогоїту з великими зернами [2]. В той же час, використання розчинника диметилсульфоксиду DMSO може сприяти уповільненню процесу кристалізації [3] і в результаті цього може відбуватися утворення компактної плівки орґано-неорґанічного перовськогоїту.

Метою даної роботи було дослідження впливу умов синтезу на особливості утворення та структурні властивості плівок орґано-неорґанічного перовськогоїту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що співвідношення вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:1, 1:2, 1:3) та розчинник DMF, DMSO впливають на процес утворення орґано-неорґанічного перовськогоїту. Зокрема, температура утворення однофазної плівки перовськогоїту зростає при збільшенні співвідношення $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ та при заміні розчинника DMF на DMSO.

Показано, що утворення орґано-неорґанічного перовськогоїту відбувається через утворення та розкладання кристалічних проміжних фаз. Встановлено, що незалежно від співвідношення $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у DMSO плівка містить 5 кристалічних фаз: $\text{PbI}_2\cdot\text{DMSO}$, $\text{PbI}_2\cdot 2\text{DMSO}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMSO})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMSO})_x\text{PbI}_4$, та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. При використанні розчинника DMF кількість кристалічних фаз залежить від співвідношення вихідних реагентів. При співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2$ утворюється 5, а при 1:3 – 3 кристалічні фази. При цьому в плівках є три подібні фази: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. При 1:1 додатково утворюються $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ та PbI_2 , а при співвідношенні 1:2 – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$. Таким чином, утворення

кристалічних проміжних фаз різного хімічного складу та структури вказує на те, що розчинник приймає активну участь в утворенні перовськіту.

Для плівок перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при різному співвідношенні вихідних реагентів у розчиннику DMF, DMSO було визначено вміст кристалічних фаз у плівці залежно від температури обробки.

Встановлено, що зміна структурних характеристик плівок (параметрів та об'єму елементарної комірки) зумовлена входженням розчинника в кристалічну структуру перовськіту. Для встановлення кількості розчинника в структурі перовськіту було проведено розрахунок об'єму комірки, використовуючи об'єми комірок вихідних реагентів, а також об'єми молекул розчинника DMF, DMSO та катіону метиламонію CH_3NH_3^+ за формулою (1).

$$\frac{V_{\text{ел.ком.}}}{Z_1} = \frac{V(\text{PbI}_2)}{Z_2} + \frac{V(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})}{Z_3} + (V_{\text{р-ка}} - V(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)) \cdot x, \quad (1)$$

де Z_1 , Z_2 , Z_3 – формульна одиниця для перовськіту, PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ відповідно, x – кількість розчинника, що входить в структуру перовськіту, $V(\text{PbI}_2)$ – об'єм елементарної комірки PbI_2 , $V(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})$ – об'єм елементарної комірки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $V_{\text{(р-ка)}}$ – об'єм молекули розчинника, $V(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ – об'єм катіону метиламонію CH_3NH_3^+ . Кількість розчинника, що входить у структуру становить 5-7% залежно від співвідношення вихідних реагентів та типу розчинника (DMF DMSO).

Ключові слова: органо-неорганічний перовськіт, проміжні фази, структурні параметри

Перелік посилань

1. Kim J. Y., Lee J. W., Jung H. S., Shin H., Park, N. G. High-efficiency perovskite solar cells // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 15. – P. 7867-7918.
2. Sánchez S., Pfeifer L., Vlachopoulos N., Hagfeldt, A. Rapid hybrid perovskite film crystallization from solution // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – Vol. 50, № 12. –P. 7108-7131.
3. Wu Y., Islam A., Yang X., Qin C., Liu J., Zhang K., Peng W., Han L. Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – Vol. 7, № 9. – P. 2934-2938.

СУЧАСНІ ХРОМОГЕННІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я

Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем

foma7@ukr.net

Інтерес до досліджень хромогенних матеріалів з кожним роком зростає. Про це свідчать дані міжнародної науково-метричної бази Scopus де кількість публікацій в яких використовується ключове слово хромогенні матеріали зростає з 2 в 1952р до 70 в 2017 р [1]. Розширилась також і термінологія таких матеріалів залежно від фізичного чи хімічного стимулу зміни забарвлення такі матеріали стали класифікувати як фотохромні, електрохромні, хеміхромні і тд. (рис. 1) [1]. З часом виникли нові області застосування таких матеріалів якщо раніше їх застосовували переважно в аналітичній хімії то тепер це інженерія, медицина, інформаційні, енергозберігаючі та військові технології [2,3]. Метою даної роботи є аналіз процесів та реакцій, що приводять до зворотної зміни оптичних властивостей (забарвлення) хромогенних матеріалів при дії того чи іншого фізичного чи хімічного стимулу. Узагальнення спільних моментів фізико-хімічних механізмів зміни оптичних властивостей (забарвлення) дасть можливість підібрати найбільш ефективні умови та область найбільш вдалого використання того чи іншого хромогенного матеріалу.



Рисунок. 1 Різновиди хромогенних матеріалів залежно від фізичного чи хімічного стимулу (умов навколишнього середовища).

Перелік посилань

1. *Sadeghi K., Yoon J.-Y., Seo J.* Chromogenic Polymers and Their Packaging Applications: A Review // *Polymer Reviews* – 2020. – Vol. 60 – P. 442.
2. *Lampert C. M.* The state-of-the-art of switchable glazing and related electronic products. In 42nd Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters”, 1999.
3. *Hossain A.* “Adaptive Camouflage Textiles with Thermochromic Colorant and Liquid Crystal for Multidimensional Combat Background, a Technical Approach for Advancement in Defence Protection.” // *Am. J. Mater. Engn. and Technol.* – 2021 – Vol. 9 – P.31.

Секція 2.
Неорганічна хімія координаційних
сполук та біонеорганічна хімія

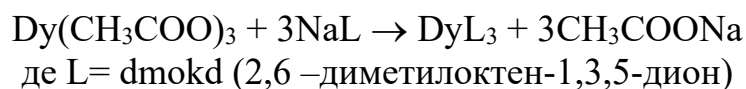
Спектрально-люмінесцентні властивості деяких β-дикетонатних комплексів диспрозію (III)

Горбенко А.Е., Бережницька О.С., Трунова О.К.
Відділ гетерофазного синтезу неорганічних систем ІЗНХ
ім. В.І. Вернадського НАН України,
gorbenkoarthur@gmail.com

Координаційні сполуки лантаноїдів представляють великий інтерес як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору. Їх виняткові люмінесцентні властивості та різноманітні практичні застосування, такі як біосенсори, світлодіоди та лазери, привертають значну увагу дослідників. На властивості цих сполук сильно впливає природа лігандних систем, які відіграють вирішальну роль у запобіганні або мінімізації безвипромінювальних втрат енергії.

Використовуючи як вихідні лігандні системи β-дикетони з ненасиченими замісниками в хелатних циклах, стає можливим синтезувати металополімери та кополімери на їх основі. Такий підхід розширює спектр практичного застосування та підвищує хімічну та термічну стійкість таких систем. Попередні дослідження [1] дикетонатних комплексів, що містять як ненасичені, так і ароматичні замісники, такі як 2-метил-5-фенілпентан-1,3,5-діон (mphpd) і 2-метил-5-біфенілпентан-1,3,5-діон (mbphpd), показали, що об'ємні ароматичні замісники екранують центри випромінювання іонів металу. Крім того, властива флуоресценція ліганду настільки виражена, що вона перекривається з переходами випромінювання іонів диспрозію (III). Для вирішення цих проблем необхідно замінити об'ємні ароматичні замісники на лінійні аліфатичні, що зменшить вищезазначені проблеми.

Синтез лігандів був проведений за описаною процедурою [1]. Синтез комплексів β-дикетонатних комплексів Dy (III) проводили взаємодією водного розчину ацетату диспрозію (III) з водним розчином натрієвої солі відповідного ліганду при мольному співвідношенні реагентів 1:3 (рН 8-9) при кімнатній температурі.



Полімеризацію проводили в 10 мас. % розчині мономерів у диметилформаміді (ДМФА) з 2,2'-азобісизобутиронітрилом (AIBN) як ініціатору радикальної полімеризації.

Люмінесцентні властивості синтезованих металокомплексів і полімерів на їх основі було досліджено методом люмінесцентної спектроскопії.

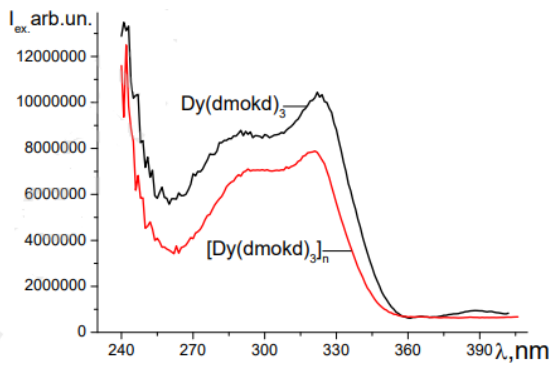


Рис.1 Спектри збудження комплексів $\text{Dy}(\text{dmokd})_3$ та $[\text{Dy}(\text{dmokd})_3]_n$

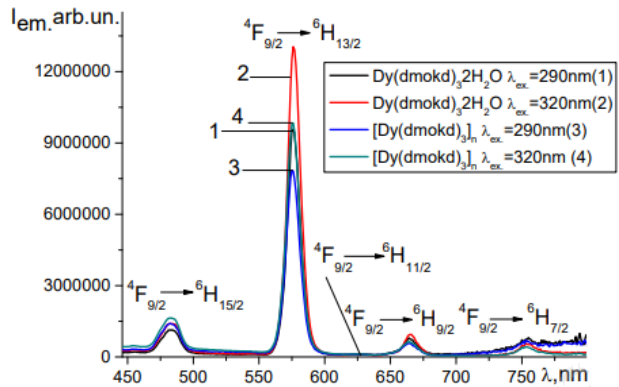


Рис.2 Спектри люмінесценції комплексів при різному збудженні 1- $\text{Dy}(\text{dmokd})_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$), 2 - $\text{Dy}(\text{dmokd})_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$), 3- $[\text{Dy}(\text{dmokd})_3]_n$ ($\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$), 3- $[\text{Dy}(\text{dmokd})_3]_n$ ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$)

Як видно з рис. 1,2 для комплексів і металополімерів на їх основі присутні всі емісійні переходи ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{J/2}$; для іона Dy^{3+} характерні $J = 9, 11, 13, 15$. Форма і положення смуги практично не залежать від довжини хвилі збудження для всіх сполук. Встановлено, що для ефективної помаранчевої люмінесценції оптимальна довжина хвилі збудження становить 320 нм (рис. 1), при цьому відносна інтенсивність випромінювання зростає в 1,4 рази.

Значно більша інтенсивність жовтої смуги, порівняно з синьою, характерна для низькосиметричних диспрозієвих комплексів і практично виключає можливість випромінювання білого світла такими сполуками. Комбінація цих двох піків підтверджує або спростовує генерацію білого світла, що характеризується співвідношенням Y/V [2]. При збудженні $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ співвідношення Y/V становило 9,36 і 5,98 для мономера та полімеру, а при $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ - 8,45. та 5,62 відповідно. Це вказує на те, що від мономера до полімеру і зі зменшенням λ_{ex} здатність генерувати біле світло зростає.

Проведені дослідження відкривають нові можливості для синтезу гібридних, композиційних і полімерних систем, що містять координаційні сполуки диспрозію як потенційних випромінювачів білого світла.

Перелік посилань

1. I. Savchenko, O. Berezhnytska, Y. Fedorov, S. Smola, O. Trunova, Luminescent properties of new polymer metal complexes based β -diketones and REE, *Mol.Cryst.Liq.Cryst* 673(1) (2018) 48-60. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578493>
2. I. Kashif, A. Ratep, Judd–Ofelt and luminescence study of Dysprosium-doped lithium borosilicate glasses for lasers and w-LEDs, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 61 (6) (2021) 622-633. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.06.001>

Енергетичні ефекти утворення хлоридних ацидоаквакомплексів купруму(І) із розчинів Na[CuCl₂]

Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.
Дніпровський національний університет імені О. Гончара,
protactinium91.jk@gmail.com

Метою даної роботи було дослідження особливостей перебігу реакцій комплексоутворення хлоридних ацидокомплексів та ацидоаквакомплексів загального складу [Cu⁺(H₂O)_n(Cl)(MA)] із розчину Na[CuCl₂], де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері, а MA – ліганди молекулярної форми (H₂M) та депротонованих форм (HM⁻, M²⁻) малеїнової кислоти.

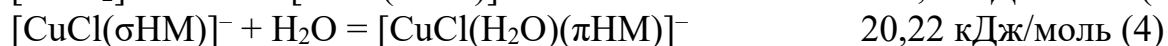
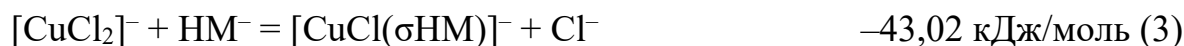
В попередніх ..

Квантово-хімічне моделювання виконувалось з використанням програмного пакету Gaussian 09 на рівні DFT/B3LYP/PCM. Більш детальна методика розрахунків наведена в роботі [1].

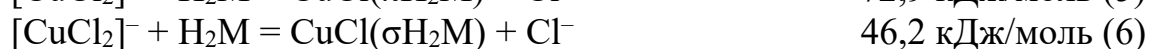
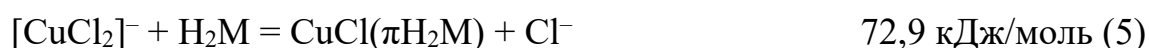
Були розраховані енергетичні ефекти утворення аніонних комплексів [CuCl₂]⁻ та [CuCl₃]²⁻, за якими видно, що більш енергетично вигідно утворюються комплекси [CuCl₂]⁻ при додаванні NaCl у нерозчинні водні осадки CuCl за реакцією (1):



Було встановлено, що приєднання депротонованої за першим ступенем молекули малеїнової кислоти до комплексу [CuCl₂]⁻ протікає з утворенням σ-комплексу [CuCl(σHM)]⁻ за реакцією (3) (цей π-комплекс може існувати лише у складі однієї молекули води [Cu⁺(H₂O)(Cl)(πHM)] [2]). Розглядалась можливість трансформації σ-координації у π-координацію з приєднанням однієї молекули води до внутрішньої координаційної сфери, але як видно за реакцією (4), що така такий процес енергетично не вигідний та не протікає.



Приєднання молекулярної форми малеїнової кислоти до комплексу [CuCl₂]⁻ не протікає ні з утворенням π-комплексу [CuCl(πH₂M)] (5), ні з утворенням σ-комплексу [CuCl(σH₂M)] (6).

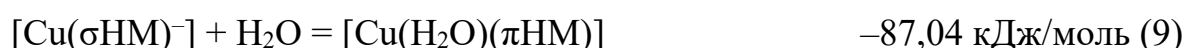


Взаємодія [CuCl₂]⁻ з повністю депротонованою формою малеїнової кислоти можливе лише з утворенням σ-комплексу [CuCl(σM)]²⁻ (7). Подальше його перетворення у π-комплекс [CuCl(H₂O)(πM)]²⁻ (8) також є можливим, але

через невисоке значення енергетичного ефекту таку реакцію можна розглядати як незначний побічний процес.



Було встановлено, що атом Хлору у внутрішній координаційній сфері призводить до закріплення σ -координації з лігандом малеїнової кислоти та іоном Cu^+ . Тобто у складі хлоридних ацидоаквакомплексів трансформація σ -координації у π -координацію ($d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування) протікає більш ускладнено, оскільки порівнюючи реакції (4) та (9) видно, що остання протікає з набагато вищим енергетичним ефектом.



В подальшому, з врахуванням уже отриманих даних, планується провести квантово-хімічне моделювання реакцій утворення хлоридних ацидоаквакомплексів з гідратованих аніонних комплексів $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Ключові слова: малеїнова кислота, ацидоаквакомплекси купруму, π -комплекс, квантово-хімічне моделювання, купруму(I) хлорид.

Перелік посилань

1. *Vargalyuk V.F., Osokin Y.S., Polonsky V. A., Glushkov V. N.* Features of ($d\pi$ - $p\pi$)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution // *Journal of Chemistry and Technologies.* – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.
2. *Kurasova Y.D., Vargalyuk V.F., Polonsky V.A.* Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of Cu^+ with acrylic, maleic and fumaric acids // *Journal of Chemistry and Technologies.* – 2022. – Vol. 30, No 4. – P. 530–536.

SEPARATION OF ION PAIRS VIA MOLECULAR ENCAPSULATION OF CATIONS IN SELF-ASSEMBLING DIMERIC CAPSULES OF RESORCIN[4]ARENE TETRAPHOSPHATES

Oleksandra Lagerna (Didenko) and Alexander Shivanyuk

I.F. Lab Ltd., Representative of Life Chemicals Inc. in Ukraine, 5 Murmanska str., Kyiv 02000, Ukraine
lsasha1607@gmail.com

Resorcin[4]arene tetradialkylphosphates **1** form separated ion pairs in heterogeneous systems via guest induced molecular encapsulation of tropylium ($C_7H_7^+$) and tetramethylammonium (Me_4N^+) cations in the cavity of the hydrogen bonded dimeric capsules (**Figure 1**) [1].

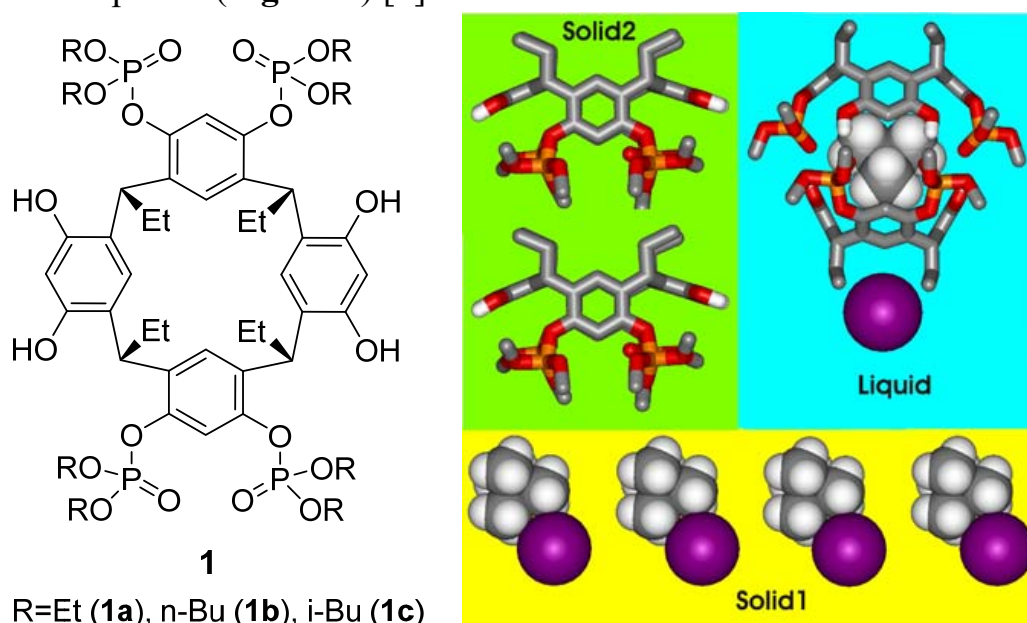


Figure 1. Resorcin[4]arene tetraphosphates **1** and schematic presentation of their self-assembly around Me_4N^+ in the three phase system.

Encapsulation of Me_4N^+ and $C_7H_7^+$, the separation of ion pairs by self-assembling dimeric capsules $Guest^+1_2 X^-$ ($X^- = Hal^-, BF_4^-, PF_6^-$ etc) as well as phase transfer of various inorganic and organic anions was studied by 1D 1H , ^{31}P , ^{19}F , 2D NOESY NMR spectroscopy, and rationalized on the basis of MM and QM calculations.

Keywords: host-guest systems, hydrogen bonds, ion pairs.

References

[1] A. Shivanyuk, O. Lagerna, G. A. Dolgonos, V. Rozhkov, S. Shishkina, O. Lukin, A. Poyarkov, V. Fetyukhin, *Chem. Select.* **2022**, 7 (46), e202200666.

ДИГІДРОКСОФТАЛОЦІАΝІНАТИ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ ЯК ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ДЛЯ СИНТЕЗУ ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ З ХІМІЧНО АКТИВНИМИ ЛІГАНДАМИ

Федосова Н. М., Черній В. Я., Третякова І. М., Денисенко І. М., Довбій Я. М., Ковальська В. Б.

*Неструктурна лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур
Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
natalifedosovaia@gmail.com*

Матеріали на основі фталоціанінових комплексів інтенсивно досліджуються і знаходять застосування в широких сферах науки та техніки. Відомо, що фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію (PcM , $M = Zr, Hf$) завдяки координаційній ненасиченості центрального атома металу макроциклу легко піддаються модифікації за рахунок координації додаткових лігандів поза площиною макроциклу [1]. Найчастіше для отримання таких комплексів використовують реакцію заміщення атомів хлору в дихлоридофталоціанінатах $PcMCl_2$ [2]. В процесі даної реакції виділяється хлороводень, який може ініціювати гідроліз лігандів чутливих до кислотного середовища, зокрема, β -кетоефірів, пірокатехинів, що може призвести до утворення побічних продуктів, а також зниження чистоти та виходу цільових комплексів. В той же час, в аналогічних реакціях, в яких вихідними фталоціаніновими сполуками є дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію ($PcM(OH)_2$), в результаті взаємодії з β -дикарбонільними сполуками, карбоновими кислотами або пірокатехінами утворюється вода, яка не має негативного впливу ні на вихідні речовини, ні на перебіг реакції в цілому (рис.).

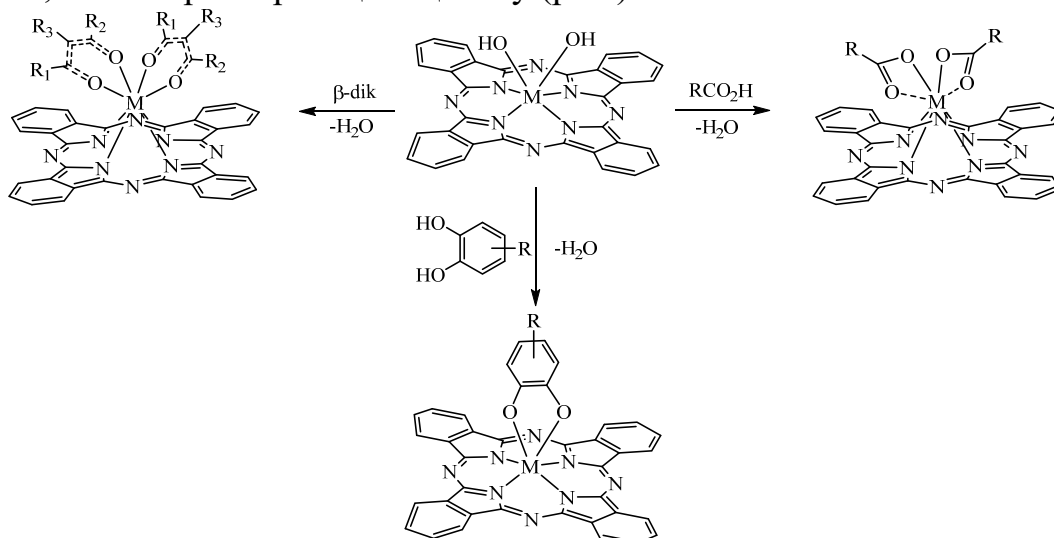


Рисунок. Схема синтезу біс(β -дикетонато)-, біс(алканоато)- та пірокатехінато- фталоціанінатів цирконію та гафнію виходячи з $PcM(OH)_2$.

Метою даної роботи є дослідження реакційної здатності $PcM(OH)_2$ в реакціях з дикарбонільними сполуками - β -дикетонами, β -кетоефірами,

карбовоними кислотами та заміщеними пірокатехінами. Нами встановлено, що реакційна здатність $PcM(OH)_2$ є подібною до $PcMCl_2$. Однак, слід відзначити, що у випадку синтезу β -кетоефірних фталоціанінових комплексів використання відповідного $PcM(OH)_2$, призводить до значного збільшення виходу кінцевих продуктів реакції в порівнянні з $PcMCl_2$ (таблиця). Такий ефект може пояснюватись тим, що у процесі реакції з $PcM(OH)_2$ не виділяється хлороводень та, відповідно, не відбувається гідроліз складноєфірної групи. У випадку з заміщеними пірокатехінами встановлено, що використання $PcMCl_2$ приводить до суміші продуктів не встановленого складу, тоді як використання $PcM(OH)_2$ дає цільові продукти з виходами до 75%.

Таблиця. Умови проведення реакцій та виходи позаплощинно координованих комплексів виходячи з відповідних $PcMCl_2$ та $PcM(OH)_2$

Ліганд	Вихідний фталоціанін	Час реакції, год	Вихід реакції, %
	$PcZrCl_2$	6	39
	$PcHfCl_2$	6	37
	$PcZr(OH)_2$	3	60
	$PcHf(OH)_2$	3	46
	$PcZrCl_2$	3-5	30
	$PcHfCl_2$	3-5	28
	$PcZr(OH)_2$	5	85
	$PcHf(OH)_2$	5	60
	$PcZrCl_2$	3-5	25
	$PcHfCl_2$	3-5	25
	$PcZr(OH)_2$	3	64
	$PcHf(OH)_2$	3	45

Таким чином, встановлено, що реакційна здатність $PcM(OH)_2$ в реакціях лігандного обміну не відрізняється від відповідних $PcMCl_2$ за винятком реакцій з лігандами чутливими до кислотного середовища, такими як β -дикарбонільні сполуки, заміщені пірокатехіни. Застосування $PcM(OH)_2$, як вихідної речовини, в таких випадках забезпечує вищі виходи та рівень чистоти цільових продуктів.

Ключові слова: фталоціаніни цирконію, гафнію, синтез.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проекту 0122U002204.

Перелік посилань

1. Tomachynski L.A., et al. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 2001; **5**(10): 731-734.
2. Tomachynski L.A., et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2008; **361**(9-10): 2569-2581.

SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL PROPERTIES, AND FREEZE-THAW CYCLE STABILITY IN BIOLOGICAL EXPERIMENTS OF MITOCHONDRIA-TARGETING FLUOROPHORE

Chernii S.¹, Aristova D.², Selin R.^{1,3}, Slominsky Yu.⁴, Mokhir A.³,
Henriques R.², Pekhnyo V.¹

¹*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, Kyiv, Ukraine*

²*Instituto Gulbenkian de Ciência, Oeiras, Portugal*

³*Organic Chemistry II, FAU of Erlangen-Nuremberg, Erlangen, Germany*

⁴*Institute of Organic Chemistry NASU, Kyiv, Ukraine*

chernii.sv@gmail.com

Benzoxazole trimethine cyanine dye T-5 was synthesized by condensation of 5-chloro-2,3-dimethylbenzoxazole ethyl sulfate with triethyl orthoformate. The structure of the compounds was confirmed by ¹H NMR spectroscopy and element analysis (¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.91 (m, 2H), 7.83 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 5.83 (m, 2H), 3.74 (s, 6H), 2.50 (m, 2H+DMSO), 1.31 (t, $J = 7.4, 7.4$ Hz, 3H). ES-API MS (positive range) m/z: Calcd. for $[M+H]^+$: 434.0. Found: 434.0).

We have previously examined the spectral-luminescent properties of T-5 and investigated its ability to penetrate cancer and healthy cells. Co-localization analysis of the dye T-5 with MitoTracker CMXRos Red confirms that the dye T-5 exhibits sensitivity towards mitochondria (Pearson's Coefficient value $r = 0.92 \pm 0.04$). We have also conducted the cytocompatibility test of the dye using a cancer cell line. The results showed that after a 6-hour treatment, the cell viability was $93.8 \pm 3.7\%$, while after a 24-hour treatment, it decreased to $67.45 \pm 6.6\%$. These findings indicate that the dye is suitable for long-term live-cell imaging purposes.

The freeze-thaw stability of the T-5 dye was compared to that of MitoTracker Green, a well-known mitochondria-targeting dye (Figure).

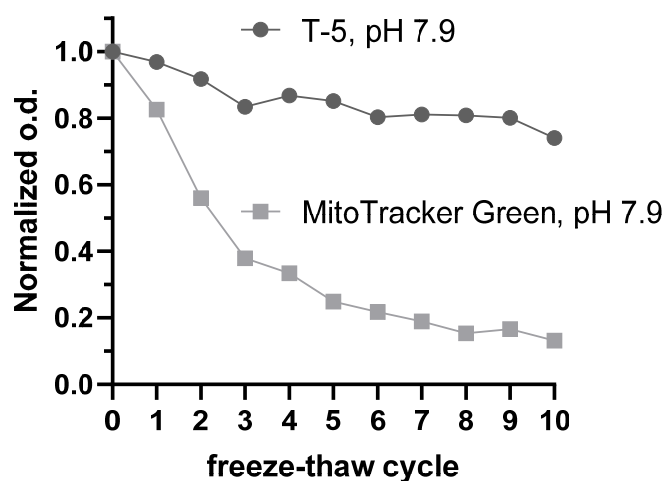


Figure. The dependence of the optical density on the number of freeze-thaw cycles for cyanine dye T-5 and MitoTracker Green. Dye concentration 5 μ M.

Absorption spectra were registered in the 400-600 nm range using the Varian Cary 100 Spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) using quartz cuvettes (10 mm, Hellma GmbH, Müllheim, Germany). All the absorption spectra of dyes were measured at 22°C. In each freeze-thaw cycle, the samples were frozen to -20°C, after which they were thawed using a Cary Temperature Controller (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) with the same heating rate in all cases. Obtained spectra were processed, and the dependence of the optical density on the number of freeze-thaw cycles was plotted. The optical density at $\lambda_{492 \text{ nm}}$ for T-5 and at $\lambda_{489 \text{ nm}}$ for the standard MitoTracker Green were used (as believed to contribute to monomeric form). The value of $A(489/492 \text{ nm})-A(600 \text{ nm})$ counted as corrected optical density. Next, the absorbance value was normalized to 1.

Results revealed a significant decrease in the optical density of absorption spectra of MitoTracker Green after three freeze-thaw cycles. In contrast, the T-5 dye maintained consistent intensity throughout all ten freeze-thaw cycles. These findings confirm that the investigated benzoxazole trimethine dye, T-5, is well-suitable for biological experiments and long-term storage.

Секція 3.
Фізико-неорганічна, хімія твердого
тіла та нанохімія

APPLICATION OF LaMnO_3 AS ELECTRODE MATERIAL FOR SUPERCAPASITOR

P.I. Kolkovskiy¹, N. Ya. Ivanichok², H.M. Kolkovska², B.I. Rachiy², A.G. Belous¹.

¹ *V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry Department of Solid State Chemistry*

² *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Pkolkovskyy@gmail.com

Electrochemical capacitors (EC) are one of the most efficient energy storage devices due to a number of advantages such as high specific power and energy. In comparison to EDLCs, hybrid electrochemical capacitors (HEC) store charge through reversible redox reaction and electric double layer (EDL) capacitors which allows to an increase in the performance of these devices. The material for a polarized electrode, as usual, is carbon material (CM), and for an unpolarized one, oxides, hydroxides, sulfides of transition metal, and perovskite-based materials are studied [1]. Recently, perovskite-based oxides have gained widespread importance, which makes it possible to obtain higher specific characteristics of energy storage devices. Perovskite-based material LaMnO_3 (LMO) has been one of the most attractive high-performance electrode materials in consequence of its excellent physical and chemical properties [2].

In this paper, we analyze the method for obtaining perovskite-based LMO manganite and the processes occurring in electrochemical systems based on perovskite LMO and nanoporous carbon material in an aqueous solution of KOH, and also show the expediency of these materials as electrodes for hybrid electrochemical capacitor application.

To improve the performance of HEC with electrodes based on perovskite, LMO have been obtained by sol-gel method into a medium (pH 9). Additionally thermal annealing for two hours at 300 °C, 600 °C and 800 °C were performed.

Figure 1 shows the XRD pattern of perovskite-based LMO manganite nanoparticles synthesized by the sol-gel method. According to the data obtained, at a temperature of 260 °C, the process of auto-combustion occurs, followed by heat

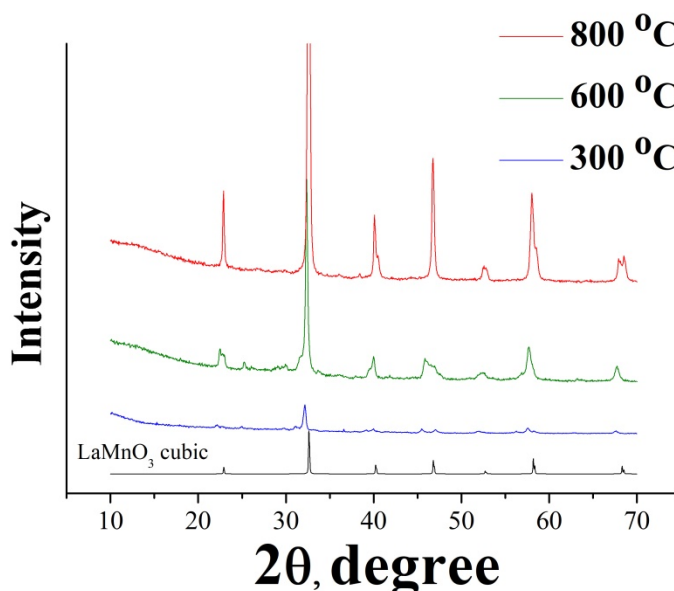


Fig.1. XRD pattern of perovskite-based LMO manganite nanoparticles synthesized by the sol-gel method, and after heat treatment at different temperatures: 300 °C; 600 °C; 800 °C.

treatment at 300 °C for two hours. However, according to XRD data, the obtained material is not single-phase and contains perovskite-based LMO phase and a chemical organic compound acetonitrile CH₃CN (Fig.1). The presence of organic compound indicates that during auto-combustion, not all organic substances from the components of the xerogel were burned during the auto-combustion reaction and additional annealing at 300 °C for 2 hours. Additional heat treatment was used to remove the organic compound at a temperature of 600 °C for 2 hours. It was determined that after heat treatment the amount of organic compound in the sample decreased, but the sample remained two-phase (Fig. 1).

In order to obtain a single-phase system, another annealing was carried out at a temperature of 800 °C. Therefore, as a result of heat treatment, a single-phase perovskite-based LaMnO₃ (average size of coherent scattering region is about 16-18 nm) with cubic structure and $a=4,404\pm 0,004$ Å, $c=2,877 \pm 0,004$ Å parameter of cell (Fig. 1).

The electrochemical performance of HEC with electrodes based on CM/KOH/LaMnO₃ was studied. The study of the joint functioning of electrode materials in a hybrid electrochemical system was carried out by the potentiodynamic method. It was determined that the CV curves for the CM/KOH/LaMnO₃ system have a redox peak of about 1 V (against the CM electrode), which corresponds to the Mn³⁺ ↔ Mn⁴⁺ transition. The maximum value of the specific capacitance of the CM/KOH/LaMnO₃ system was obtained for a scan rate of 1 mV/s and is about 280

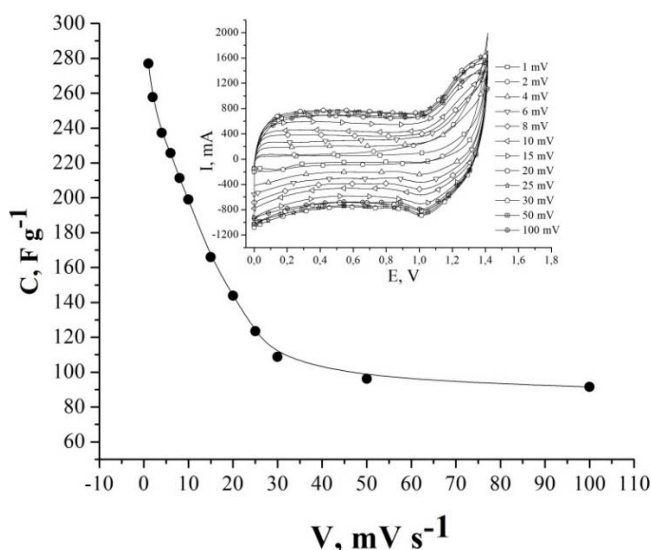


Fig. 2. Dependence of the capacitance on the scan rate of the HEC based on CM/electrolyte/ LMO and potentiodynamic curves at scan rate from 1 mV/s to 100 mV/s and is about 95 F/g (Fig. 2). The HEC with electrodes based on CM/KOH/LaMnO₃ system showed stability in the voltage range of 0–1.4 V (Fig. 2, inset).

1. Chen, T. W., Ramachandran, R., Chen, S. M., Anushya, G., Divya Rani, S., Mariyappan, V., & Vasimalai, N. High-performance-based perovskite-supported nanocomposite for the development of green energy device applications: An overview. *Nanomaterials*. – 2021. – T.11, V.4 – P.1006.
2. Kolkovska, H. M., Yaremiy, I. P., Kolkovskyi, P. I., Sklepova, S. V., Rachiy, B. I., Belous, A. G., & Halushchak, M. O. Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Carbon and ABO₃-Type Perovskite Materials. – 2022. – Vol. 14, № 1. – P. 01020.

НЕСТЕХІОМЕТРИЧНІ ФАЗИ $Ba_{1-x}La_xSnF_{4+x}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Лисенко О.В.^a, Пшеничний Р.М.^b, Павленко Т.В.^a, Омельчук А.О.^a
^aІнститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН
^bСумський державний університет.
e-mail: lysenkooleh34@gmail.com

Метою даної роботи було дослідження впливу заміщення частини іонів Ba^{2+} катіонами La^{3+} в структурі $BaSnF_4$ на провідні властивості утворених твердих розчинів. Такі фази мають перспективу використання, як функціональні матеріали в різних електрохімічних пристроях. Висока провідність твердих фторид-іонних електролітів на основі фторидів барію та стануму, реалізується за рахунок неподіленої стереоактивної пари $5s^2$ електронів Sn^{2+} , яка за рахунок сил електростатичної взаємодії впливає на рухливість аніонів фтору в аніонній підґратці. Введення до складу фторидпровідної фази $BaSnF_4$ гетеровалентного замісника – катіону La^{3+} , сприяє збільшенню концентрації дефектів Френкеля в кристалічній ґратці і також повинно позитивно впливати на її провідні властивості.

Синтез нестехіометричних фаз $Ba_{1-x}La_xSnF_{4+x}$ здійснювали в 2 стадії. Спочатку співосадженням з водних розчинів одержували тверді розчини $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($x < 0,12$). Потім синтезовані фази спікали з еквівалентною кількістю станум (II) фториду, в результаті отримували тверді розчини $Ba_{1-x}La_xSnF_{4+x}$. Склад та структуру отриманих продуктів підтверджували за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА). Параметри провідності матеріалів досліджували зміннострумовим методом.

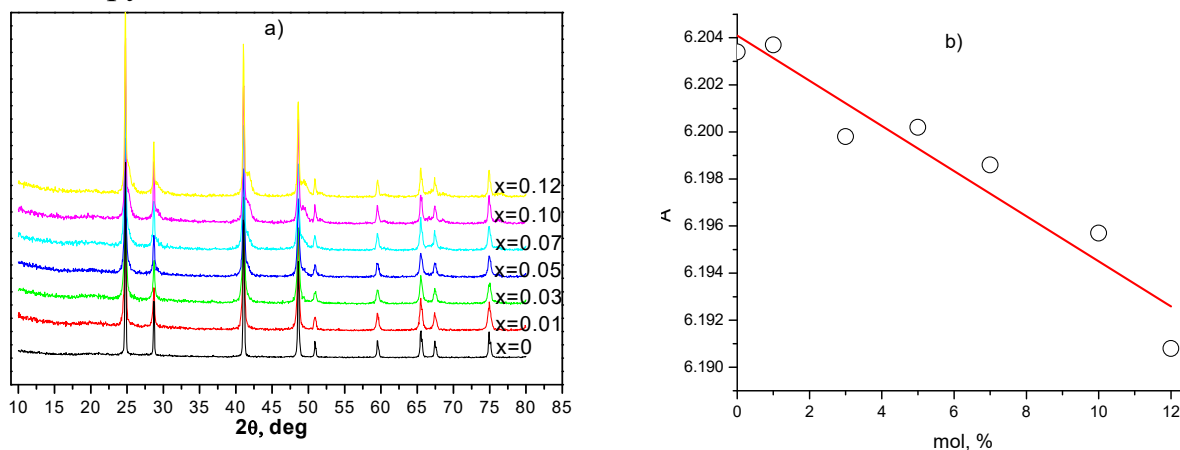


Рис. 1. Дифрактограми (а) та розмір елементарних комірок (б) твердих розчинів $Ba_{1-x}La_xSnF_{4+x}$

Аналіз отриманих результатів показав, що фази $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ отримані на першій стадії мають кубічну кристалічну ґратку (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) та ізоструктурні BaF_2 (рис. 1а). Зі збільшенням вмісту лантану в синтезованих зразках фторидпровідних фаз об'єм їхніх елементарних комірок (рис. 1б) монотонно зменшується.

Тверді розчини $Ba_{1-x}La_xSnF_{4+x}$ отримані на другій стадії мають тетрагональну кристалічну ґратку ($P4/nmm$) та ізоструктурні $BaSnF_4$ (рис. 2а).

Наразі досліджено заміщення до 12 мол. % La^{3+} у структурі BaSnF_4 . Об'єм елементарних комірок отриманих фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnF}_{4+x}$ майже не змінюється зі збільшенням вмісту лантану у кінцевому матеріалі.

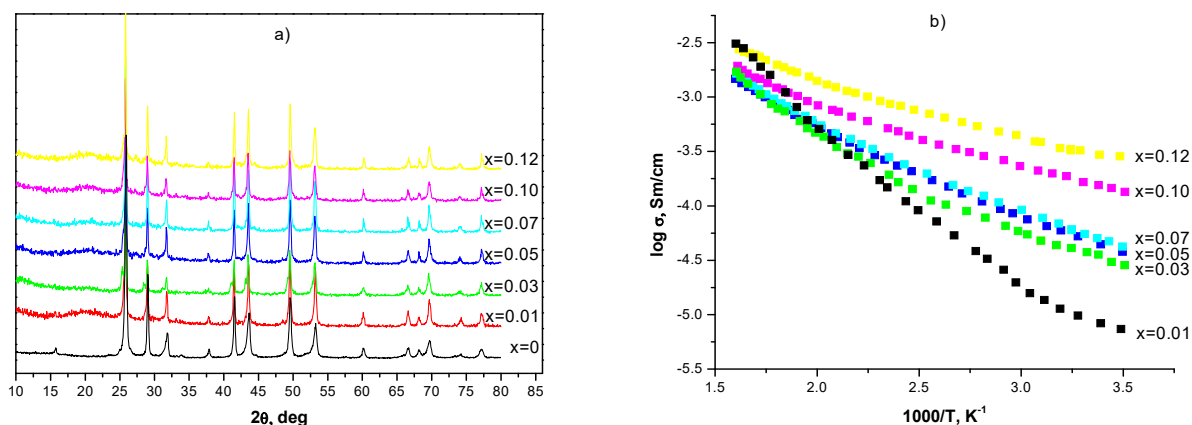


Рис. 2. Дифрактограми (а) та температурні залежності електропровідності (б) твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnF}_{4+x}$

За результатами дослідження електропровідності, встановлено, що легування стехіометричної сполуки BaSnF_4 катіоном La^{3+} призводить до покращення провідності (рис. 2b). В усьому дослідженому діапазоні твердих розчинів провідність зростає зі збільшенням кількості замісника. Це пояснюється утворенням додаткових міжвузлових іонів F^- , за рахунок заміщення іонів Ba^{2+} на La^{3+} . Фаза $\text{Ba}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$ характеризується найкращими параметрами провідності, що становить $2,73 \cdot 10^{-3}$ См/см при 350°C та $3,23 \cdot 10^{-4}$ См/см при кімнатній температурі. Збільшення замісника також призводить до зменшення енергії активації від 0,376 (x=0,01) до 0,190 еВ (x=0,12) у високотемпературній області та від 0,233 (x=0,01) до 0,120 еВ (x=0,12) у низькотемпературній області.

За результатами дослідження встановлено, що отримані тверді розчини $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnF}_{4+x}$ (x<0,12) характеризуються високою іонною провідністю та низькою енергією активації провідності за аніонами фтору.

Ключові слова: тверді фторид-іонні електроліти, тверді розчини заміщення, рентгенофазовий аналіз, електропровідність, енергія активації.

Тверді розчини $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Sn}_{2+x}$ (x<0,12) синтезовано методом співосадження. Встановлено, що заміщення Ba^{2+} на La^{3+} відбувається в усьому дослідженому діапазоні. Методом твердофазного синтезу отримані нестехіометричні фази $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnF}_{4+x}$ (x<0,12), які є ізоструктурними сполуці BaSnF_4 . Встановлено, збільшення кількості іонів La^{3+} у структурі вихідної сполуки призводить до підвищення іонної провідності і зменшення енергії в усьому дослідженому діапазоні.

$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Sn}_{2+x}$ (x<0.12) solid solutions were synthesized using the co-precipitation method. It was established that the substitution of Ba^{2+} for La^{3+} occurs in the entire investigated range. Non-stoichiometric phases $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnF}_{4+x}$ (x<0.12) were obtained by the method of solid-phase synthesis, which are isostructural compounds of BaSnF_4 . It was established that an increase in the number of La^{3+} ions in the structure of the original compound leads to an increase in ionic conductivity and a decrease in the activation energy in the entire investigated range.

РОЗРОБКА АНОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ЛІТІЙ-ПРОВІДНИХ ТИТАНАТІВ ЛАНТАНУ

Лісовський І.В.¹, Солопан С.О.¹, Хоменко В.Г.², Білоус А. Г.¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

²Київський національний університет технологій та дизайну вул. Немировича-Данченка, 2, Київ 01011, Україна

i-lisovskii@i.ua

Літій-іонні акумулятори (ЛІА) широко використовуються в портативних електронних пристроях, засобах зв'язку, електромобілях і стаціонарних системах зберігання енергії завдяки високій густині енергії, високій ємності та тривалим терміном експлуатації. Задля забезпечення високих характеристик ЛІА анодний матеріал повинен мати високу ємність, високі іонну та електронну провідності. У більшості сучасних літій-іонних акумуляторах використовуються анодні матеріали на основі графіту. Однак, щільна пасиваційна плівка з органічних і неорганічних сполук, що утворюються на поверхні частинок графіту в результаті його взаємодії з електролітом, та значні зміни об'єму під час інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію суттєво обмежують характеристики ЛІА та кількість заряд-розрядних циклів. Також анодам на основі графіту притаманні великі втрати енергії та стрімке погіршення характеристик при високих швидкостях заряд/розрядного процесу. Окрім вуглецевих матеріалів, в якості анодного матеріалу для літій-іонних акумуляторів використовується $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) зі структурою шпінелі. Цей матеріал характеризується високою стабільністю при експлуатації та незначною зміною об'єму в процесі інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію (близько 0,1%). Проте, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ має низьку теоретичну питому ємність (175 мАгод/г), а його характеристики при високій швидкості заряд/розрядного процесу значно погіршуються через низьку електронну провідність ($10^{-13} - 10^{-9}$ См/см) і низьку швидкість дифузії іонів літію (1.6×10^{-11} см²/См) [1]. Таким чином, пошук анодних матеріалів з високою ємністю та малою зміною об'єму при інтеркаляції/деінтеркаляції літію, які придатні до швидкого заряд/розрядного процесу, залишається актуальною задачею.

Перспективним шляхом підвищення характеристик ЛІА може бути використання матеріалів, що мають інтеркаляційну псевдоємнісну поведінку накопичення заряду, яка виникає за рахунок інтеркаляції іонів у тунелі або шари активних матеріалів без кристалографічного фазового переходу [2]. Особливістю інтеркаляційної псевдоємної реакції є швидкі процеси інтеркаляції/деінтеркаляції носіїв заряду, що дозволяє одночасно досягти високої ємності та швидкого заряду акумулятора. $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ добре відомий суперіонний провідник з високою іонною провідністю $\sigma \approx 10^{-3}$ См/см при кімнатній температурі [3]. Він кристалізується в структурі типу перовськіту, що складається з каркасу октаєдрів TiO_6 , стабілізованого атомами La, і має велику

кількість вакантних місць у незайнятих позиціях $18d$ і $6a$, які можуть приймати участь у накопиченні та дифузії іонів літію [4]. Крім того, для $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ характерний електронний перехід від діелектрика до металу при високих рівнях інтеркаляції літію, що відповідає потенціалам нижче 1,5 В відносно Li^+/Li [5].

Метою даної роботи було з'ясування можливості використання матеріалів складу $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.35$ та 0.5) зі структурою перовськіту в якості анодних матеріалів для ЛІА та порівняння їх електрохімічних характеристик з $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зі структурою шпінелі.

У роботі проведено порівняння електрохімічних характеристик двох типів анодних матеріалів, а саме $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зі структурою шпінелі та $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту.

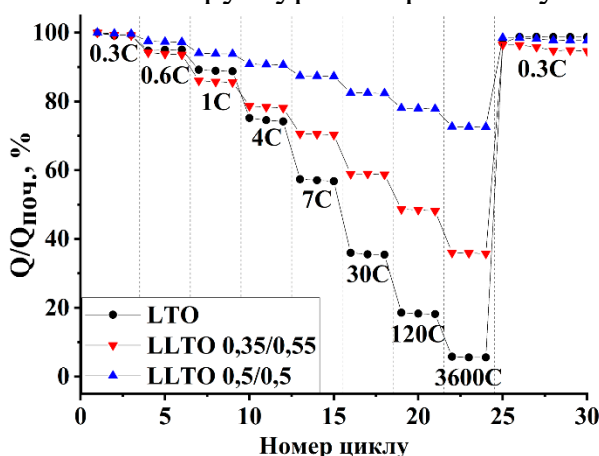


Рис. 1. Зміна питомої ємності лабораторних напівелементів на основі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0,35$ та $0,5$) при різному струмовому навантаженні.

Показано, що серед досліджених матеріалів $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ характеризується найвищою початковою розрядною ємністю (167,98 мАгод/г) та має найкращі швидкісні характеристики. Також варто зазначити, що завдяки значно нижчому робочому потенціалу, порівняно з LTO, використання літій-провідних перовськітів в якості анодних матеріалів дозволить збільшити потужність ЛІА.

Одержані результати є підставою для подальших досліджень в даному напрямку, спрямованих на оптимізацію методу та умов синтезу з метою досягнення якомога вищих електрохімічних характеристик.

1. Ouyang C. Y., Zhong Z. Y., Lei M. S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Electrochem. commun.*, 2007. **9** (5). P. 1107–1112.
2. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S. H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance. *Nat. Mater.*, 2013. **12** (6). P. 518–522.
3. Belous A. G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides. *Solid State Ionics*, 1996. **90** (1–4). P. 193–196.
4. Alonso J. A., Sanz J., Santamaría J., León C., Várez A., Fernández-Díaz M. T. On the location of Li^+ cations in the fast Li-cation conductor $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite. *Angew. Chemie*, 2000. **112** (3). P. 633–635.
5. Nakayama M., Usui T., Uchimoto Y., Wakihara M., Yamamoto M. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the A-site deficient perovskite type oxides (Li, La) TiO_3 . *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109** (9). P. 4135–4143.

ВЗАЄМОДІЯ ВОЛЬФРАМ (VI) ОКСИДУ ТА КАЛЬЦІЙ ВОЛЬФРАМАТУ З ЕВТЕКТИЧНИМ РОЗПЛАВОМ $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$

Медвежинська О.В., Омельчук А.О.

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

*Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
olyabosenko@ionc.kiev.ua*

У повідомленні представлено результати досліджень взаємодії вольфрам (VI) оксиду та кальцій вольфрамату, які можуть бути використані в якості вихідної сировини для отримання вольфраму, з розплавленою сумішшю хлоридів натрію та кальцію евтектичного складу, рекомендованою до використання в якості реакційного середовища у FFC-процесі.

Розчинність досліджували методом ізотермічного насичення розплаву оксигеновмісними сполуками вольфраму (WO_3 та CaWO_4) в діапазоні температур 600-800 °C на повітрі. Вміст вольфраму в розплаві визначали за допомогою мас спектрометру високої роздільної здатності з індукційно-зв'язаною плазмою HR ICP-MS Thermo Element 2. Фазовий склад твердого залишку при кожній температурі визначали рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-3М із $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням методом порошку та з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм.

Аналіз отриманих результатів показав, що рівноважний вміст вольфраму (в перерахунку на чистий метал) у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію як при контакті з триоксидом вольфраму, так і при контакті з вольфраматом кальцію при різних температурах в межах похибки визначення має приблизно однакові значення (рис.1 (а)).

Відмічено, що розчинність як триоксиду вольфраму, так і вольфрамату кальцію в значній мірі залежить від температури: в інтервалі від 600 до 700 °C рівноважна концентрація вольфраму в середньому зростає в 1,7 разів, а в інтервалі 700÷800 °C у 3,9 разів. Така температурна залежність розчинності може бути обумовлена різною варіантністю фазових рівноваг багатоконпонентної системи $\text{WO}_3(\text{CaWO}_4)\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$, в областях суміжних ізотермічній площині, дотичній до точки евтектичних перетворень бінарної системи $\text{CaWO}_4\text{--CaCl}_2$ (735 °C).

Розчинність вольфрамату кальцію (x, мол. част.) в інтервалі температур 700÷800 °C задовільно апроксимується рівнянням $\ln x = a - b/T$ (рис. 1 (б)). Методом найменших квадратів були визначені коефіцієнти цього рівняння, які мають наступні значення:

$$\ln S = 8,331 - 14057/T$$

В окремих дослідах визначали фазовий склад твердого залишку вихідного триоксиду вольфраму, який залишався після ізотермічної витримки розплаву $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ з WO_3 . Відмиті та висушені зразки осадів, отриманих при температурах 600-700 °C мають блідо-жовте забарвлення, яке переходить у біле у зразках, отриманих при температурах, вищих за 750 °C. За результатами

рентгенофазового аналізу у складі твердого залишку після контакту з розплавом фіксується головним чином дві фази: кальцій вольфрамат та вольфрам (VI) оксид, вміст яких залежить від температури ізотермічної витримки. При температурах вищих за 750 °С на дифрактограмах реєструються виключно рефлекси, які належать фазі кальцій вольфрамату (рис.2).

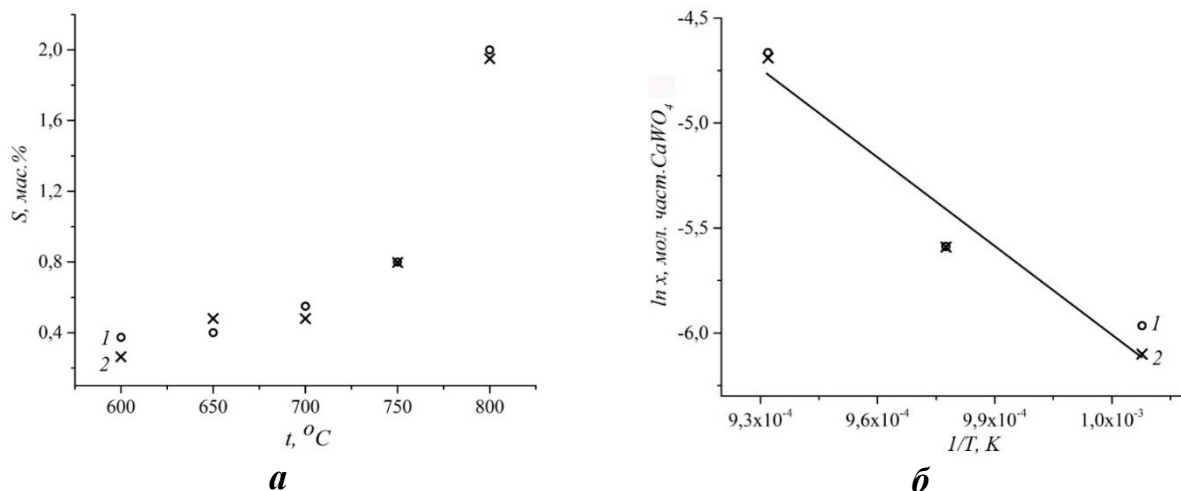


Рис.1. (а) – Рівноважний вміст вольфраму у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію при різних температурах при контакті з WO_3 (1) та з CaWO_4 (2); (б) – Рівноважний вміст вольфрамату кальцію у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію при різних температурах при контакті з WO_3 (1) та з CaWO_4 (2)

Отримані результати свідчать на користь того, що розчинення триоксиду вольфраму у розплавленій суміші хлоридів натрію та кальцію протікає через стадію утворення кальцій вольфрамату. Не виключено, що при цьому може утворюватися вольфрамат натрію, однак прямих доказів цьому не виявлено. При температурах, вищих за 750 °С практично весь завантажений триоксид вольфраму перетворюється на вольфрамат кальцію. Це дає підстави стверджувати, що у розплавленій сольовій фазі вольфрам знаходиться переважно у вигляді вольфрамату кальцію.

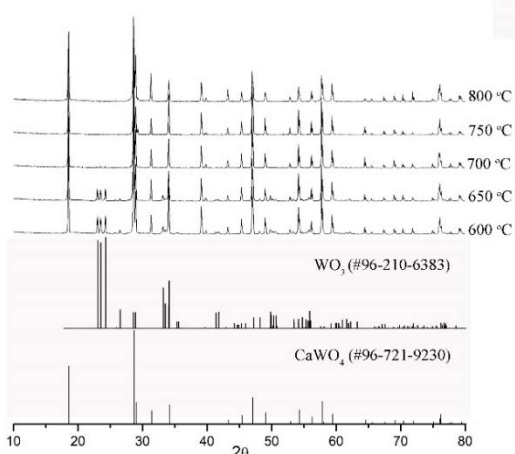


Рис. 2. Дифрактограми твердого залишку при насиченні WO_3 розплавом $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ при різних температурах

Встановлено, що при взаємодії як WO_3 , так і CaWO_4 рівноважний вміст вольфраму у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію в температурному інтервалі 600÷800 °С приблизно однаковий і зростає зі збільшенням температури за однаковим законом.

Ключові слова: оксигеновмісні сполуки вольфраму, хлориди натрію, кальцію, розплавлена суміш, взаємодія.

ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ TiO_2 ПЛІВОК, ДОПОВАНИХ ВОЛЬФРАМОМ

Молдавська В.О.¹, Малишева М.Л.¹, Петрик І.С.², Смирнова Н.П.²

Кафедра фізичної хімії, хімічний факультет, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Лабораторія фотоніки оксидних наносистем, Інститут хімії поверхні ім. О.О.

Чуйка НАН України

vika.mldvsk@gmail.com

Напівпровідникові фотокаталізатори є дуже актуальними завдяки їхньому потенційному застосуванню в очищенні навколишнього середовища, і серед них TiO_2 виділяється як особливо перспективний матеріал для фотокаталітичних перетворень, особливо під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання. Це пов'язано з його винятковими оптичними та електронними властивостями, хімічною стабільністю, нетоксичністю та низькою вартістю. Діоксид титану можна використовувати для очищення повітря, води, ґрунту, створення поверхонь з самоочищенням, а також для перетворення сонячної енергії. Допування TiO_2 вольфрамом може значно підвищити його фотокаталітичну активність за рахунок зменшення рекомбінації носіїв заряду і збільшення поглинання світла шляхом поглинання у видимій ділянці спектра. W - ідеальний допант, який розчиняється в матриці TiO_2 , оскільки він зазвичай знаходиться в стані окислення $6+$ і в цьому стані має менший йонний радіус, ніж Ti^{4+} .

Мезопористі нанорозмірні плівки TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{W}^{n+}$ були синтезовані золь-гель методом занурення покриття з використанням тетраізопропоксиду титану, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Неіонний амфифільний триблок сополімер сурфактант Pluronic (P123) було застосовано як темплатний агент, а ацетилацетон - як комплексоутворюючий. Для стабілізації прекурсору і сповільнення процесів желювання в ньому використали HClO_4 . Витягували плівки на скляні та сталеві підкладинки. Одразу після нанесення плівки піддавали термообробці ступінчасто: при 130°C , 300°C , 400°C протягом 16 годин. Концентрацію іонів W варіювали від 0,1% до 10%.

Вольфрамвмісні TiO_2 -покриття, нанесені на скляні субстрати міцні, прозорі у всьому видимому діапазоні, не мають зміщення краю поглинання для прямих електронних переходів. При нанесенні даних покриттів на харчову сталь в процесі термообробки відбувається дифузія іонів Cr^{6+} , Cr^{3+} та Cr^{2+} з сталеві підкладинки з подальшим ймовірним утворенням титанатів хрому, оксиду вольфраму тощо. Край поглинання TiO_2 у плівок на склі і сталі має значення, характерні для анатазу. Фотокаталітичну активність одержаних покриттів було досліджено в реакціях відновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності ЕДТА як донора електронів при УФ-опроміненні. Найбільш ефективні в даній фотореакції є плівки TiO_2 з вмістом 5-7 % W^{n+} . При подальшому збільшенні концентрації допанта до 10 % активність зменшується, проте залишається вищою порівняно з чистим TiO_2 .

ВПЛИВ ГРАФЕНІВ, ОТРИМАНИХ З АКТИВНОГО СЕРЕДОВИЩА, НА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДІВ НА ОСНОВІ LiMn_2O_4

Пантелеймонов Р.А.^{1,2}, Шматок Ю. В.²

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

² Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України
radik200312@gmail.com

Одним із сучасних і досі повністю не розкритим весь свій потенціал матеріалом є графен та його похідні, який з кожним роком отримує все більше нових методів одержання з можливістю модифікацій для різних застосувань. Так, для покращення ємнісних характеристик літій-іонних джерел струму використовують графеноподібні структури, такі як вуглецеві нанотрубки, фулерени та сам графен з різними варіантами його модифікацій [1]. Зі зміною активного середовища в плазмо-дуговому синтезі змінюються і характеристики отриманих структур, які в подальшому будуть введені як домішки в катодні маси в літій-іонні джерела струму [2].

Робота направлена на дослідження впливу введення графену з азотного та водного середовища на питому ємність та стабільність за різних режимів циклування катодів на основі літій-манганових шпінелей LiMn_2O_4 .

Експеримент. Графен був синтезований в азотному та водному середовищі за методикою описаною у роботі [3]. Електроди для електрохімічних випробувань склалися з 80 % активного матеріалу LiMn_2O_4 (ХДМ – отримана з хімічного діоксиду мангану та карбонату літію; карбонатна – отримана з гідроксикарбонату мангану та карбонату літію), 10 % електропровідної домішки C-ENERGY Super C65 (Imerys, Франція) та 10 % полівініліденфторидного зв'язуючого Solef 6020 (Solvay, Бельгія). Графени (G-N), (G- H_2O) та електровугільний графіт EYZM вводили в електрод шляхом заміни частини Super C65 на відповідну кількість вище перелічених домішок. В якості основного електроліту використовували 1 М розчин гексафторфосфату літію LiPF_6 (Gelon, Китай) у суміші розчинників етиленкарбонату (EC, 98%, Aldrich) і диметилкарбонату (DMC, 99%, Aldrich) за їх об'ємного співвідношення 1:1.

Гальваностатичні випробування проводили в макетних зразках елементів дискової конструкції габариту 2016 на заряд-розрядній установці для хімічних джерел струму (Neware, Китай). Циклування проводили в комбінованому гальваностатично-потенціостатичному режимі заряду з потенціостатичним утриманням на граничній зарядній напрузі до встановлення мінімального залишкового струму 50 мкА та гальваностатичному режимі розряду. Діапазон напруги циклування становив 3-4,5 В. Струми циклування виражали в одиницях С ($1\text{C} = 148 \text{ мА/г}$).

На рис. 1 показано залежності питомої ємності LiMn_2O_4 від номера циклу за різних густин струму розряду. Відповідно до наведених результатів шпінелі ХДМ (рис.1, а) всі зразки мають відносно близьку питому ємність за густини струму 8,5 С, яка складає близько 30-36 мАгод/г. Дещо більшу ємність має композитний електрод з графеном G- H_2O . Після проходження випробувань при поверненні до струму 0,5С

у всіх зразках приблизно однакова питома ємність близько 115-118 мАгод/г, яка є практично ідентичною до отриманої на початку циклування.

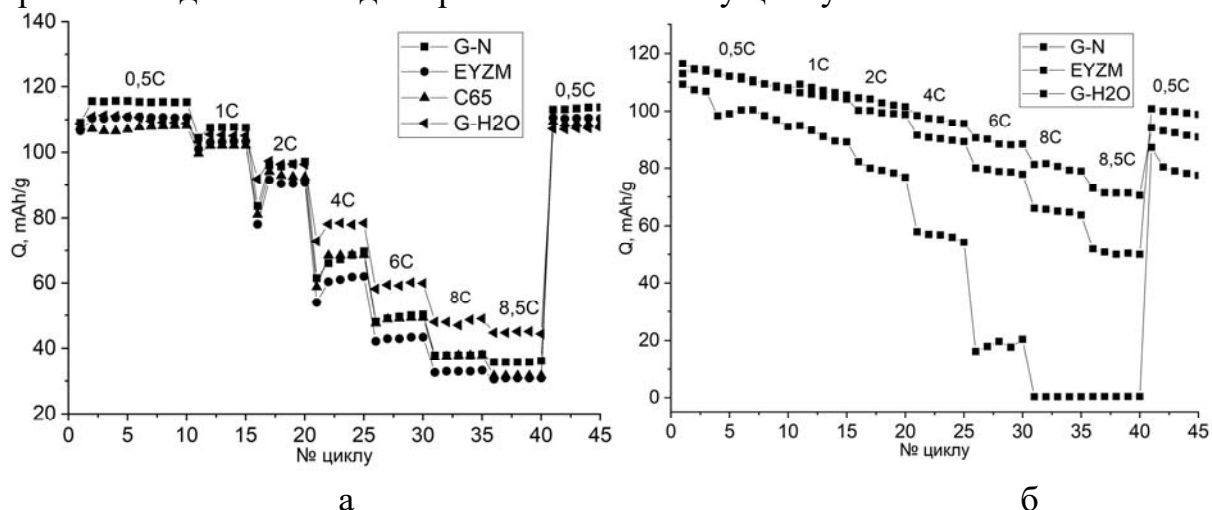


Рисунок 1. Залежності питомої ємності LiMn_2O_4 від густини струму розряду для композитних електродів з різними домішками: а) шпінель ХДМ; б) шпінель карбонатна.

Аналіз отриманих характеристик для карбонатної шпінелі (рис.1, б) показує, що за густини струму 0,5 С питома ємність практично не залежить від типу графену і на 1 циклі складає 114-115 мАгод/г. Зі збільшенням густини струму спостерігається зменшення питомої ємності, яке залежить від типу графену. За густини струму 8 С найменша втрата питомої ємності характерна для композитного електроду з графеном G-N і складає 27 %. Композитний електрод з графеном G- H_2O втрачає 50 %, а з графітом ЕУЗМ – 100 % від номінальної ємності. Загальною рисою всіх композитів з даною шпінеллю є постійне, порівняно швидке, зниження питомої ємності при циклуванні, що є властивістю саме цього зразка LiMn_2O_4 .

Досліджено вплив графенів на ємнісні характеристики катодів на основі LiMn_2O_4 . Показано, що з шпінеллю ХДМ з водним графеном отримані ємнісні характеристики перевищують інші характеристики матеріалів на 20%. А от зі шпінеллю карбонатною, навпаки, ємнісні характеристики на 30% вищі у матеріалах з графеном з азотного середовища, при чому матеріал з ЕУЗМ повністю втратив свою ємність при навантаженні в 8С. З цього, можна зробити висновок, що для покращення ємнісних характеристик різних катодних матеріалів потрібно підбирати графен отриманий різними методами синтезу та з різними варіантами модифікацій.

Перелік посилань

1. Tariq H. A., Abraham J. J., Quddus A. A., AlQaradawi S., Kahraman R., & Shakoор R. A. Graphene wrapped Y_2O_3 coated $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ quasi-spheres as novel cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of materials research and technology*. – 2021. – 14. – P. 1377-1389.
2. Пантелеймонов Р.А. Шляхи зміни структурно-морфологічних, фізико-хімічних та електричних властивостей графенів // *Укр. хім. журн.* – 2022. – 88, №7. – С. 29-44.
3. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko, V., & Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. – 2020. – 86 №10. – P. 88-94.

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ SOLID SOLUTIONS

Plutenko T.O.

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Palladina Ave., 32/34, 03142, Kyiv, Ukraine
taplutenko@gmail.com*

Dielectric materials exhibiting an enormous dielectric constant ($\epsilon > 1000$) and low loss have emerged as a rapidly growing area of research in the field of artificially structured metamaterials, sparking further investigations. Also, materials with a high effective dielectric constant, achieved through the relaxation of mobile lithium ions, have garnered significant scientific and practical interest. Addressing the need for enhanced electrical characteristics, researchers explore the simultaneous substitution of La and Ti ions with Li and Al ions in the $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system. Depending on the sintering conditions, $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ perovskites can crystallize in either orthorhombic or rhombohedral symmetry. However, there is a lack of literature studying the crystal structure and dielectric properties of $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ for concentration ranges of x below 0.15 and above 0.3. Furthermore, for materials with rhombohedral symmetry, the regions of solid solution existence have not been determined, and the impact of substitute ions on electrical and physical properties remains unclear.

The present study aims to investigate the crystal structure and dielectric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ solid solutions, which crystallize in rhombohedral symmetry and are synthesized using the sol-gel Pechini method.

The samples were prepared by solid-state technique using precise amounts of dried Li_2CO_3 (Merck), Al_2O_3 (Merck), La_2O_3 (Aldrich 99.99%), and TiO_2 (Aldrich 99%) through the solid-state reaction technique. Prior to use, Li_2CO_3 was dried at 300 °C, La_2O_3 at 800 °C, and Al_2O_3 and TiO_2 at 600 °C. The mixtures were then ground with acetone in an agate mortar and calcined in air at 1200 °C for 6 hours. The temperature was increased at a rate of 200 °C/hour.

The single-phase products were characterized by X-ray powder diffraction using a DRON-4-07 diffractometer (Cu $K\alpha$ radiation; 40 kV, 20 mA). The unit cell parameters of the samples were determined using FullProf software according to the Le Bail procedure [10]. Powders after heat treatment were ground and compressed into tablets, the materials were sintered in the temperature range of 1240–1300 °C depending on the Li and Al contents. The tablets were sintered for 6 h and cooled to room temperature at a cooling rate of 200°/h. The grain sizes of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) ceramic samples were determined using a scanning electron microscope SEC miniSEM SNE 4500 MB with EDAX Element PV6500/00 F spectrometer. Using imageJ calculations by the method of the equivalent circle diameter were performed. Impedance spectroscopy measurements were conducted using a 1260 Impedance/Gain phase Analyzer (Solartron Analytical).

The material was formed at temperatures above 1100 °C. Within the $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system, solid solutions were formed in the concentration range of

$0.05 \leq x \leq 0.3$. In the case of low lithium concentrations ($0.05 \leq x < 0.15$) the presence of two phases with identical chemical compositions but distinct crystalline syngonies (P4/mmm and rhombohedral $R\bar{3}c$) was detected. At $0.3 > x$ there is a non-single-phase region, at $0.15 \leq x \leq 0.3$ single-phase solid solution ($R\bar{3}c$) was formed.

The dependence of the unit cell volume in the concentration region $0.05 \leq x \leq 0.3$ is linear and obeys Wegard's law indicating the formation of a continuous series of solid solutions. With increasing x , the average grain size of ceramic materials increases from $5.23 \mu\text{m}$ ($x = 0.05$) to $8.76 \mu\text{m}$ ($x = 0.3$).

The Cole-Cole plots of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ materials exhibit the presence of two semicircles and a straight line (Fig. 1). Hence, there are three primary polarization mechanisms and two relaxation mechanisms observed in total. These are electrode polarization (Fig. 1, region 0), migratory (region I), ion relaxation (region III), and elastic ion displacement polarization (region IV).

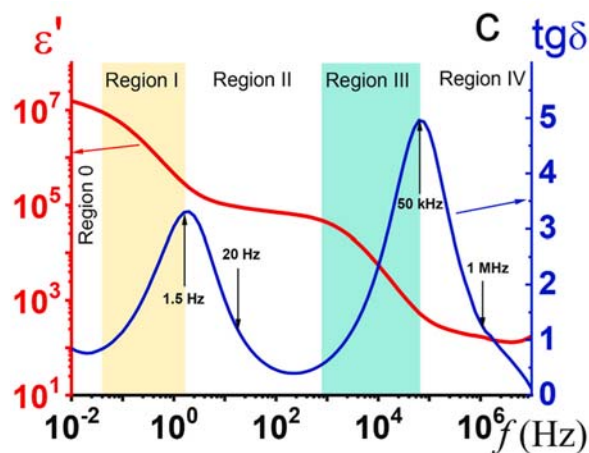


Figure. The dielectric constant and dielectric loss tangent of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ solid solution.

In comparison to $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ materials, the synthesized $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ materials with the inclusion of aluminum ($\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$), demonstrate significantly higher dielectric constants. It is 458,000 to 5,570 in the frequency range of 1 to 10^4 Hz, with $\tan \delta_{\min} = 0.36$, and the $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based materials exhibit dielectric constants of 8,600 to 800 ($1-10^4$ Hz, $\tan \delta_{\min} = 0.25$) [3]. The $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.4}\text{Na}_{0.1}\text{TiO}_3$ system materials display dielectric constant values ranging from 40,100 to 12,000 ($1-10^4$ Hz, $\tan \delta_{\min} = 0.39$) [3]. Thus, it is evident that $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ materials containing aluminum exhibit significantly higher dielectric constants across a wide frequency range compared to other materials based on $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$.

References

1. V'yunov O.I., Plutenko T.O., Fedorchuk O.P., Belous A.G., Lobko Ye.V. Synthesis and dielectric properties in the lithium-ion conducting material $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 889. – № 161556.

ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ З ПАРОВОЇ ФАЗИ (CVD)

Свиридюк А.В., Кусяк Н.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Україна
sviridyukalisa02@gmail.com

За основу методів CVD взято осадження плівок на поверхню деталей, нагрітих до певної температури, плівки із з'єднань металів, які перебувають в газоподібному стані. Осадження, зазвичай, проводиться у спецкамері при зниженому тиску за допомогою використання хімічних реакцій відновлення, піролізу. У деяких випадках використовуються реакції взаємодії головного реагенту в газоподібному стані з додатковим. Частіше за все такими з'єднаннями є галогени, карбоніли, металоорганічні з'єднання. Наприклад, галогеніди металів відновлюються до металу за допомогою водню, з утворенням галогеноводню, карбоніли в свою чергу розкладають на метал і окис вуглецю через реакцію піролізу. Оптимальне протікання хімічних реакцій відбувається найчастіше при температурах 500 – 1500°C. Через це, деталі, які оброблюються, піддають нагріванню до цих температур, що дає змогу зосередити протікання хімічної реакції саме на поверхні деталі, а ще забезпечити оптимальне протікання процесу, високу адгезію та покращені характеристики покриття. Покриття відбувається шляхом поетапного нашарування матеріалу, який осаджується. Цей високо температурний процес може також активізувати процеси газозфазної або твердофазної дифузії елементів між підкладкою і покриттям. Метод дає змогу отримати покриття товщиною 1 – 20 мкм зі швидкістю 0,01 – 0,1 мкм/хв. Використовувати цей метод можна для покриття поверхні на внутрішньому боці отворів і трубок. Крім металевих плівок отримують також плівки з бору, боридів, вуглецю, карбідів, нітридів, оксидів, кремнію і силіцидів.

Основним мінусом методів CVD є потреба нагрівання деталей до високих температур. Це чинить, з одного боку, негативний вплив на структуру і на механічні властивості підкладки, з іншого боку – викликає додаткові проблеми у разі необхідності отримання покриття з наноструктурним станом.[1]

Види методів CVD:

- Горизонтальне і вертикальне хімічне осадження з парової фази (CVD) засновані на розташування реактора або напрямках потоку газу. Горизонтальний трубчастий реактор є найпоширенішим розташуванням, де підкладки встановлені горизонтально, вертикально або з кутом нахилу для регулювання потоку газу. Вертикальний реактор зазвичай має змішувач з душовою насадкою, що сприяє однорідності матеріалу та швидкості росту.
- CVD низького тиску та CVD атмосферного тиску засновані на роботі тиску. У CVD низького тиску вакуумний насос приводить в дію потік газу. Навпаки, CVD при атмосферному тиску зазвичай не потребує насоса та

призводить до повільної швидкості потоку реактивного газу.

- CVD з гарячою стінкою та CVD з холодною стінкою відносяться до методів нагрівання термічного CVD. У CVD з гарячими стінками вся реакційна камера нагрівається зовнішньою піччю з рівномірною температурою. У CVD з холодною стінкою нагрівається лише підкладка та її околиці, а стінка реактора холодна, що забезпечує швидке нагрівання та охолодження. Методи резистивного нагрівання, гарячих плит і індукційного нагрівання є загальними для CVD з холодною стінкою.
- CVD з плазмовим підсиленням, CVD з фото- та лазерним CVD є варіантами термічного CVD із залученням додаткових компонентів і введенням інших видів енергії для сприяння реакції CC_3 . При плазмопосиленому CC_3 плазма — частково іонізований газ високої енергії — генерується постійним струмом, радіочастотною напругою або мікрохвильовими джерелами з'єднаних з реактором, що призводить до значного падіння температури реакції. У фото-/лазерно-асистованих CVD світло від лампи високої інтенсивності або лазер використовується для сприяння осадженню.
- Металоорганічний метод CVD (MOCVD) використовує металоорганічні прекурсори (зазвичай летючі токсичні рідини), які випаровуються, утворюючи тонкі плівки. MOCVD широко використовується для синтезу III–V складних напівпровідників (з елементів III і V груп у періодичній таблиці) для оптоелектроніки.
- CVD з гарячою ниткою/дротом використовує резистивно нагріті нитки (дроти), підвішені вище підкладки, що зберігаються при більш низькій температурі. Нитки викликають термічне розкладання, що призводить до прекурсорів, які потім адсорбуються на більш холодних субстратах. Тугоплавкий метал наприклад вольфрам, тантал або молібден зазвичай використовуються як матеріал нитки. Як правило, осаджують неорганічні плівки, такі як аморфний кремній або нітрид кремнію.
- Ініційований CVD – це форма гарячого CVD з ниткою/дротом для вирощування електроізоляційних тонких полімерних плівок. Ініційований метод CVD використовує ініціатор і мономери як парофазні реагенти, які поглинають і зазнають ланцюгової полімеризації. Використання ініціатора дозволяє значно знизити температуру нитки, яка зберігає органічні функціональні групи мономера. Включення функціональних груп дозволяє контролювати змочуваність і реакційну здатність поверхні.
- Окислювальний CVD використовує окисник і пари мономерів, які піддаються спонтанній реакції при адсорбції на підкладку. Окислювальний

CVD викликає ступеневе зростання полімеризації і, як правило, призводить до провідних і напівпровідникових полімерних плівок.

- Осадження атомного шару та осадження молекулярного шару є двома подібними варіантами CVD для нанесення неорганічних та органічних тонких плівок відповідно. Для осадження атомного і молекулярного шару, прекурсори вводяться послідовно. Самообмеження поглинання та поверхневі реакції прекурсорів призводять до вирощування шару за шаром високоякісних тонких плівок.[2]

Цей метод підходить для захисту металевих конструкцій від корозії, так як корозійний процес приносить велику матеріальну шкоду. І хоча для уникнення корозій створюють нові матеріали – це є досить дороговартісно. Метод CVD добре підходить для боротьби з корозією і іншими нюансами роботи з металами

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник / Азарєнков М. О., Неклюдов І. М., Береснєв В. М., Воеводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболев О. В.,
2. Удовицький В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. – 2014. – 323 с.

POROUS STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON-BASED ON WASTE COFFEE GROUNDS

S-V.S. Sklepova¹, N.Ya. Ivanichok¹, P.I. Kolkovskiy², D.S. Borchuk¹, B.I. Rachiy¹

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

²*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry Department of Solid State Chemistry*
sonja93sklepova@gmail.com

Nanoporous carbon material (NCM) is most commonly used for electrodes of electrochemical capacitors (supercapacitors) applications since it is chemically stable, relatively cheap to obtain, and commercially available. NCM has a large specific surface area, on the one hand, it is an important factor for supercapacitors application, on the other hand, only the electrochemically accessible surface area is useful for the formation of an electric double layer (EDL), which greatly affects the capacitive characteristics of energy storage and storage devices. In this work, the method of obtaining NCM is presented, and the correlation between the specific surface area and the electrical capacity of the obtained materials is carried out.

In this paper, it is proposing a thermochemical method of obtaining NCM with a high specific surface area [1]. NCM were obtained by thermochemical activation of potassium hydroxide waste coffee grounds (WCG). First, the WCG, based on commercial beverage manufacturers, were dried at 65-85 °C for 48 h. Next, the dried WCG were mixed at a weight ratio of 1:0.5:1 with KOH and distilled water. Then, the resulting mixture was stirred thoroughly for 1-2 hours; after which it was dried in a thermostat to constant weight at a temperature of 90 °C. After that, the dry material was placed in an autoclave and heated to a temperature (400 ÷ 900 °C) at a heating rate of 10 °C/min and kept at this temperature for 30 minutes. Cooling down of activated materials was carried out in the off mode of the furnace. Finally, after cooling down, the obtained material was washed in 5% aqueous HCl and distilled water to neutral pH and dried at 90 °C to constant weight. The series of samples (S400 ÷ S900) were numbered according to the thermochemical activation temperature. For example, S900 is a material activated at 900 °C.

The surface morphology and porous structure of the obtained NCM were studied based on the analysis of nitrogen adsorption/desorption isotherms obtained on a Quantachrome Autosorb Nova 2200e instrument at a temperature of -196 °C. All samples were degassed in a vacuum at 180 °C for 18 hours before to measurement. A number of complementary methods BET, DFT, BJH and t-method were used. The specific surface area (S_{BET}) was determined by multipoint Brunauer-Emmett-Teller method in the region of the isotherm, which is limited by the range of relative pressure $P/P_0 = 0.050-0.035$. The total volume of pores (V_{total}) was calculated by the number of adsorbed nitrogen at $P/P_0 \approx 1$. The volume of micropores (V_{micro}) and the values of surface areas of micro (S_{micro})- and mesopores (S_{meso}) were researched by the use of t-method and density functional theory (DFT). Electrochemical studies were conducted

in double electrode cell using spectrometer Autolab PGSTAT/FRA-12. Electrodes of studied electrochemical supercapacitors were prepared in the form of blades of a mixture: <NCM>:<CA>=<75>:<25>, where CA – conductive additive (graphite KS-15 (Lonza Group Ltd.)). Formed electrodes soaked in electrolyte, separated with separator and placed in double electrode cell size "2525", which was sealed. 30% aqueous KOH was used as the electrolyte. Potentialdynamic and galvanostatic cycling were used to investigate the electrochemical properties of NCM.

The table shows the parameters of the porous structure and specific capacitance of NCM. It should be noted that the microporous structure begins to form at temperatures of 500 °C, since the material obtained at 400 °C has a mesoporous structure with a surface area of 23 m²/g (table, DFT method), the volume of mesopores is also minimal based on tracing the genesis of the porous structure carbon materials due to different activation temperatures. It was determined that the obtained materials have a specific surface area in the range from 400 m²/g to 1050 m²/g and a pore volume from 0.23 cm³/g to 0.51 cm³/g, depending on the activation temperature. Moreover, obtained carbon materials are mainly microporous ($d_{\text{por}} < 2 \text{ nm}$).

Table. Parameters of the porous structure and specific capacitance of NCM.

Sample	S400	S500	S600	S700	S800	S900
$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	31	172	374	446	703	1056
$S_{\text{DFT}}, \text{m}^2/\text{g}$	23	193	309	478	632	1170
$S_{\text{meso}}, \text{m}^2/\text{g}$	30	44	27	27	22	45
$S_{\text{micro}}, \text{m}^2/\text{g}$	-	80	319	402	671	996
$V_{\text{total}}, \text{cm}^3/\text{g}$	0.092	0.161	0.228	0.237	0.331	0.507
$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3/\text{g}$	-	0.038	0.132	0.162	0.272	0.398
$C_{(1 \text{ mV/s})}, \text{F/g}$	76	111	139	154	166	150
$C_{(10 \text{ mA})}, \text{F/g}$	76	117	143	157	167	153

The results of the studies showed that the activation temperature is an important factor influencing the morphology and capacitive characteristics of the NCM (Table). It should be noted that the specific surface area of NCM increases with an increase in the activation temperature. However, the maximum values of electrical capacity are demonstrated by the S800 sample. An urgent scientific problem is to establish the relationship between the parameters of the porous structure of NCM, its electrical conductivity and the electrical capacity of supercapacitors with electrodes based on NCM.

1. Sklepova S.-V., Gasyuk I., Ivanichok N., Kolkovskyi P., Kotsyubynsky V., Rachiy B. The porous structure of activated carbon-based on waste coffee grounds // Physics and Chemistry of Solid State. –2022. V.–23, № 3. –P. 484-490.

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПОВЕРХНІ НАНОКОМПОЗИТІВ

Храмченко К. Р., Кусяк Н. В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка
foxyto878@gmail.com

Одним з найперспективніших напрямків розвитку техніки і науки в останні роки є розробка принципів виробництва нановолокон і нанокompозитів. Поєднання нанонаповнювачів різного розміру, хімії та складу в полімерній матриці призводить до отримання якісно нових матеріалів з властивостями, що налаштовуються. Композити поєднують або перевершують властивості матеріалів, що їх складають.

Полімерні нанокompозити – це особливі композити, в яких різні наповнювачі дисперговані в матриці, утворюючи поверхню розміром менше 100 нм.

Набуття композитами нових властивостей пояснюється кількісною зміною співвідношення атомного об'єму до площі поверхні окремих наночастинок, тобто високою питомою поверхнею.

Дослідження матеріалів, наповнених наночастинами, підтвердили, що їхні фундаментальні властивості, такі як коефіцієнт дифузії, модуль пружності, питома теплоємність і магнітні властивості, швидко зростають порівняно зі звичайними матеріалами. Це пов'язано не тільки зі зменшеним розміром будівельних блоків, але й з квантово–механічним ефектом, хвильовою природою процесу перенесення та домінуючою роллю поверхні розділу фаз. Перевага нанонаповнених полімерних композитів полягає у формуванні більш повної гомогенної структури порівняно зі звичайними наповненими полімерами.

У найближчому майбутньому нанотехнології дозволять вирішити основні проблеми людства, медичні наноботи подолають невиліковні хвороби і гарантуватимуть безсмертя – ці повідомлення легко знайти в інтернеті та засобах масової інформації. Створення нанороботів, здатних знищувати ракові клітини, вже нікого не дивує. Однак, на жаль, немає жодних доказів, які б підтверджували достовірність цих повідомлень. Тим не менш, своєчасність і актуальність порушених питань залишаються беззаперечними [1]

Нанокompозити характеризуються здатністю переміщатися, обробляти і передавати інформацію, а також виконувати певні програми. Їх розмір становить близько 10 нм. Останні наукові роботи показують, що створення нанороботів і наномашин, особливо для використання в медицині та біології, є проблемою [1]. Однак сучасний стан нанотехнологій дозволяє створювати унікальні інструменти для медицини та біології [2, 4, 5]. Практичне застосування цієї технології лежить в основі сучасних розробок у медицині та біології. Зокрема, з'явилася можливість діагностувати та лікувати захворювання на клітинному рівні та на генному рівні.

Матеріали, модифіковані на нанорівні, суттєво відрізняються тим, що вони мають багато механічних, термодинамічних, магнітних та електричних властивостей об'ємного матеріалу. Наприклад, наночастинки золота мають

каталітичні властивості, феромагнітні властивості, оптичні властивості, що налаштовуються, і здатність до самозбирання. Наночастинки золота також добре поглинають і розсіюють світло, нетоксичні, хімічно стабільні та біосумісні, що робить їх перспективним матеріалом для всіляких пристроїв, від діагностичних інструментів до різноманітних сенсорів, волоконно–оптичних пристроїв і комп'ютерних наносхем [3]. Завдяки цим властивостям наночастинки золота можуть слугувати зручним і доступним універсальним стандартним об'єктом для ознайомлення з основними методами і поняттями науки про наносистеми.

Фізичні методи аналізу поверхонь наноконкомпозитів використовуються для визначення фізико–хімічних властивостей поверхонь матеріалів на нанорівні. Існує багато фізичних методів отримання наночастинок. Основним з них є процес, заснований на поєднанні випаровування матеріалу в потоці інертного газу і подальшої його конденсації в камері при постійній температурі. Детальніше розглянемо найпоширеніші фізичні методів аналізу поверхонь наноконкомпозитів.

Растрова електронна мікроскопія (РЕМ) – цей метод використовується для отримання зображень поверхні матеріалу з високою роздільною здатністю; РЕМ надає інформацію про розмір і форму частинок, положення і топографію поверхні.

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) – цей метод використовується для отримання зображень з високою роздільною здатністю структури матеріалу, включаючи його поверхню і внутрішню частину; ТЕМ може надати інформацію про розмір і форму наночастинок.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) – метод, що використовується для дослідження хімічного складу поверхонь матеріалів; РФС може ідентифікувати хімічні елементи і визначати їх хімічний стан.

Атомно–силова мікроскопія (АСМ) – метод, що використовується для отримання зображень з високою роздільною здатністю поверхонь матеріалів і вимірювання механічних властивостей поверхонь; АСМ може надати інформацію про твердість, жорсткість і еластичність поверхонь матеріалів.

Спектроскопія розсіювання рентгенівських променів (ХRD) – цей метод використовується для вивчення кристалічної структури матеріалів на нанорівні; ХRD може визначити розмір і форму наночастинок.

Така різноманітність методів дозволяє конкретизувати особливості наноконкомпозитів. Крім того, інтерес до магнітних матеріалів, що застосовуються в медицині, давно зростає і продовжує зростати. Унікальні фізичні та хімічні властивості наночастинок, зумовлені розміром та квантовими ефектами, є предметом інтенсивних досліджень. Серед них особливе місце займають магнітні властивості. Між їх проявом в об'ємних магнітних матеріалах та у відповідних наборах наночастинок існує взаємозв'язок [1]. Однією з галузей застосування синтезованих магнітних наноконкомпозитів є створення адсорбційних бар'єрів для катіонів важких металів [6]. Перевагою цих адсорбційних матеріалів є те, що, на відміну від немагнітних матеріалів, вони мають високу поглинальну здатність, якою можна керувати за допомогою магнітних полів. Весь процес поглинання покращується, оскільки стадія розділення використовуваного

сорбенту може бути замінена магнітною сепарацією. Серед речовин, які надають магнітних властивостей синтетичним матеріалам, важливу роль відіграє магнетит.

Отже, основне завдання сучасної нанохімії полягає в тому, щоб синтезувати і стабілізувати наночастинки розміром 1 нм і менше. Саме такі частинки є найцікавішим об'єктом хімічних досліджень та можуть ефективно використовуватись у медицині.

Література

1. Донцова Т.А. Нанохімія і наноматеріали: підручник для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 170 с.
2. Литвин В.А. Наноструктурні системи і матеріали. Навчально-методичний посібник для студентів спеціальності 7.04010101 Хімія. Черкаси: ЧНУ, 2015. 86 с.
3. Семко Л.С., Сторожук П.П., Горбик П.П. Магнітні нанокompозити Fe_3O_4/SiO_2 та імуносорбенти на їх основі. Хімія, фізика і технологія поверхні. 2009. № 15. С. 311–319.
4. Сторожук Л.П. Синтез та властивості полі функціональних магніточутливих Автореф. дис... канд. хім. Наук: 01.04.18. НАН України. Ін-т хімії поверхні. 2007. 21 с.
5. Shpak A.P., Gorbyk P.P. Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications. Dordrecht Heidelberg London New York: Springer, 2009. 425 p.

Секція 4.
Електрохімія та сучасні
енергоекологічні технології

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЕФЕКТИ В ПРИРОДНОМУ БЕНТОНІТІ, МОДИФІКУВАНОМУ ОКСИДАМИ ЗАЛІЗА

Бойчук О.В.

Відділ хімічного та інформаційного аналізу
9spiritlucker9@gmail.com

Останнім часом композити на основі алюмосилікатної матриці з електропровідними домішками мають різноманітні застосування насамперед в системах самонагріву або антиобледеніння, а також у якості термоелектриків [1]. Оксиди заліза мають високу електропровідність [2,3], яка слабо залежить від температури та наявності межі фаз вюститу й магнетиту, але швидко зменшується в обох фазах, коли склад наближається до стехіометричних FeO та Fe₂O₃ відповідно. Теплова е.р.с. є р-типом у вюститі з низьким вмістом кисню, й змінюється на n-тип за високого вмісту кисню та залишається n-типом у магнетиті. Такі властивості оксидів заліза роблять їх привабливими для використання у якості провідних домішок в алюмосилікатних матрицях для зміни термоелектричних властивостей.

В діапазоні температур від 25 °С до -170°С електропровідності вюститу подібна до електропровідності магнетиту [4], що створює умови для підвищення термоерс та утворення термоелектричного елемента. Тому метою роботи було встановлення впливу оксидів заліза на зміну термоерс в природному алюмосилікаті та реалізації термоелектричних ефектів в діапазоні температур 20 – 40 °С.

У якості досліджуваних зразків були природний бентоніт та його модифікація залізом. Для виготовлення зразків було взято наважку зразків з подальшим пресуванням у формі на 16 мм при навантаженні 294, 2 МПа без зв'язуючого. Вимірювання ЕРС здійснювалось за допомогою цифрового мультиметра UNI-T UT109 та підігріванням з одного боку таблетки за контрольованою температурою. Вимірювання СЕІ проводили на електрохімічному модулі «Autolab 30 PGSTAT301N Metrohm Autolab» у двоелектродній комірці (дисконій комірці) в діапазоні частот 10⁻²–10⁵ Гц. Оброблення результатів проводили з використанням програмного забезпечення ZView2.

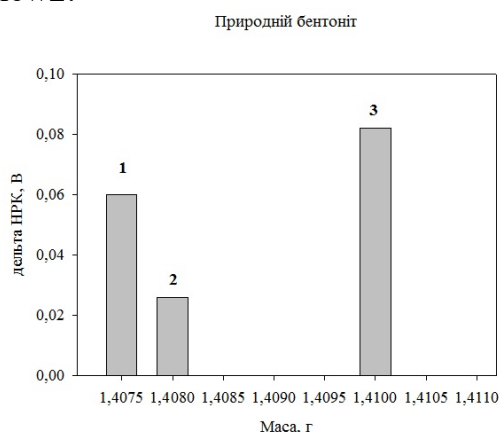


Рисунок. 1а. Діаграма порівняння зразків природного бентоніту по масі відносно зміни НРК при нагріванні

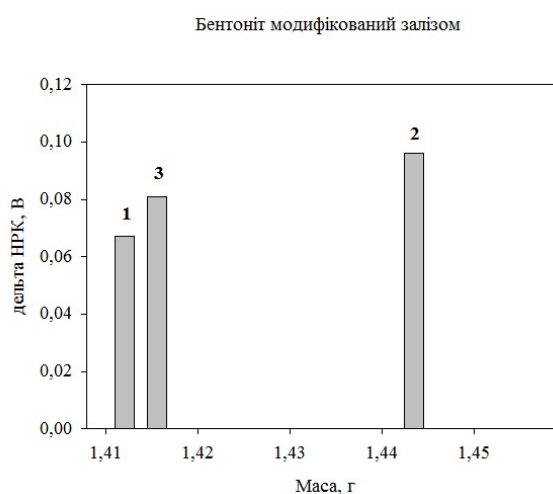


Рисунок. 1б. Діаграма порівняння зразків бентоніту модифікованим залізом по масі відносно зміни НРК при нагріванні

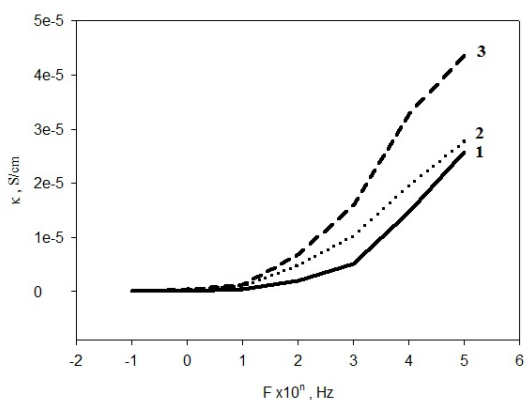


Рисунок. 2а. Залежність питомої електропровідності від частоти у зразках природного бентоніту при 20°

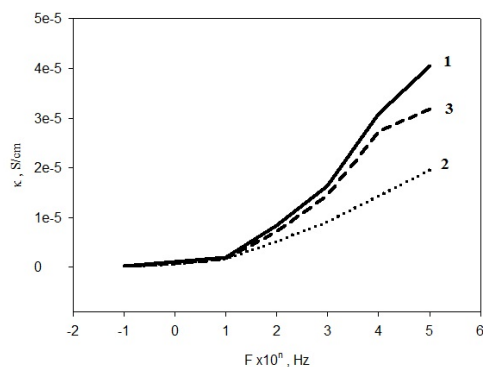


Рисунок. 2б. Залежність питомої електропровідності від частоти у зразках природного бентоніту при 40°

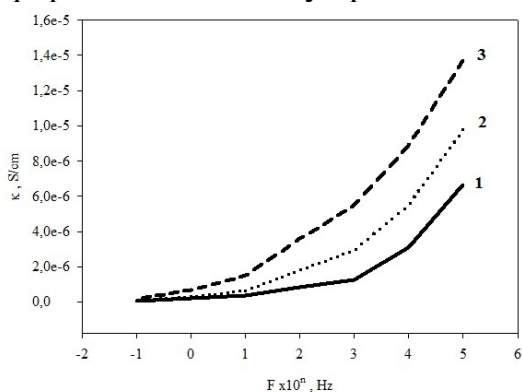


Рисунок. 2в. Залежність питомої електропровідності від частоти у зразках природного модифікованого залізом бентоніту при 20°

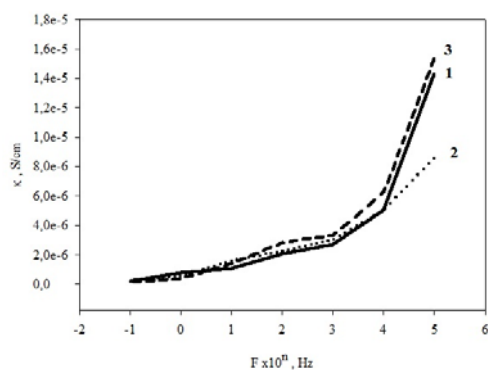


Рисунок. 2г. Залежність питомої електропровідності від частоти у зразках природного бентоніту, що модифіковане залізом при 40°

З а результатами досліджень встановлено, що при підвищенні температури на 20° С, НРК у зразках природного та модифікованого бентоніту має залежність від маси зразка (рис.1а,б), а електропровідність у модифікованих зразках при підвищенні частоти зростає подібно до фазових переходів другого роду, що може бути пов'язано з співвідношенням фаз FeO та Fe₂O₃ [2,3]

Перелік посилань

1. *Boychuk O.* The nature and conditions of formation of thermoelectric properties in natural and artificial layered aluminosilicates // *Ukrainian Chemistry Journal.* – 2022. – Vol. 88, №10. – P. 70.
2. *Zhuang Y., & Hu Q.* Evolution of electrical conductivity and semiconductor to metal transition of iron oxides at extreme conditions // *Chinese Physics B.* – 2022. – Vol. 31, №8. – P. 089101.
3. *Maitani S., Sinmyo R., Ishii T., Kawaguchi S. I., & Hirao N.* The electrical conductivity of Fe₄O₅, Fe₅O₆, and Fe₇O₉ up to 60 GPa. // *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2022. – Vol. 49, №5. – P. 11.
4. *Tannhauser, D. S.* Conductivity in iron oxides. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1962. – Vol. 23, №1-2. – P. 25.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ДЕТОНАЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ FeAl У РІЗНИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Вігілянська Н.В., Кільдій А.І., Іпатова З.Г., Янцевич К.В.

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, м. Київ

Для нанесення покриттів були використані порошки алюмінію та заліза які були отримані методом механохімічного синтезу МХС (розміри часток 10-40 мкм). Покриття товщиною 500 мкм наносили на зразки 40x40x2 мм зі сталі ст3сп на детонаційній установці «ПЕРУН – С». Корозійні іспити проводили у розчині морської води та у водних розчинах сульфатної кислоти.

Електрохімічні дослідження зразків зі сталі ст3сп та ст3сп з детонаційними покриттями на основі Fe – Al проводили на потенціостаті П5827 М зі швидкістю розгортки 0,2 мВ/с. В якості агресивного середовища для дослідження було обрано морську воду та 15% H₂SO₄. Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлор – срібного електрода порівняння.

Проведені електрохімічні дослідження показали, що нанесення детонаційних покриттів на вуглецеві сталі призводить до зменшення швидкості її корозії в досліджених розчинах та викликає зміну кінетичних характеристик парціальних реакцій корозійного процесу. Покриття незначно знижують перенапругу виділення водню на сталі у розчині 15% розчині H₂SO₄ та гальмують процес відновлення кисню у розчині морської води, знижують струм корозії на один – три порядки.

Додатково підвищити корозійну стійкість покриттів можливо за рахунок введення легуючих елементів, а саме титану та магнію. Так, введення у систему Fe – Al легуючого елементу титану підвищує корозійну стійкість у розчинах морської води та 15% розчині сульфатної кислоти у 2-3 рази. Ведення в систему Fe – Al легуючого елементу Mg практично не впливає на корозійну стійкість детонаційних покриттів (таблиця).

Таблиця. Результати електрохімічних випробувань детонаційних покриттів на основі FeAl

Склад покриття	Морська вода			15% H ₂ SO ₄		
	Eст, В	Eс, В	i, А/см ²	Eст, В	Eс, В	i, А/см ²
FeAl	-0,44	-0,40	2,6 · 10 ⁻⁶	-0,34	-0,28	1,2 · 10 ⁻⁵
FeAlMg	-0,40	-0,38	3,3 · 10 ⁻⁶	-0,28	-0,26	4,0 · 10 ⁻⁵
Fe TiAl	-0,40	-0,37	1,3 · 10 ⁻⁶	-0,26	-0,22	1,6 · 10 ⁻⁵
Ст.3сп	-0,55	-0,5	1,0 · 10 ⁻⁵	-0,30	-0,28	5,0 · 10 ⁻³

Ключові слова: детонаційні покриття, МХС, корозія

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ КАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ОСНОВІ СПЛУК ВОЛЬФРАМУ ТА КАРБОНУ

Кулешов С.В., Медвежинська О.В.

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

Електрокаталітична реакція виділення водню (РВВ) є одним із найбільш перспективних методів отримання високочистого водню. Однак висока вартість і обмежені ресурси матеріалів з низькими значеннями перенапруги катодного виділення водню (метали платинової групи) є основною перешкодою для використання РВВ для одержання водню у промислових масштабах. Тому необхідна розробка нових альтернативних матеріалів та методів їх отримання. Одними з перспективних матеріалів є каталізатори на основі тугоплавких металів, зокрема карбідів вольфраму [1]. Для цих цілей можна застосовувати і металевий вольфрам [2]. На нашу думку, електрохімічний синтез в сольових розплавах може бути перспективним методом отримання матеріалів з властивостями, які відповідають вимогам до ефективних каталізаторів, а саме: ультрадисперсність, висока питома поверхня, мезопористість та дефектність структури, висока хімічна та електрохімічна стійкість. Тому метою даної роботи є оцінка електрокаталітичної активності групи матеріалів для РВВ, які отримані електрохімічним синтезом в розплавах.

Для дослідження було обрано чотири зразки електролітичних матеріалів: металевий вольфрам, моно-, напівкарбід вольфраму (W_2C і WC) та електролітичний вуглець. Вуглець включений до переліку оскільки продукти на основі карбідів вольфраму у своєму складі завжди його містять, а також він часто використовується як основа для різних каталізаторів. Перед електрокаталітичними тестами всі зразки детально охарактеризовано методами РФА (фазовий склад), СЕМ (морфологія), спектроскопією КРС (структура вуглецевих фаз), ДТГ (кількісний вміст вільного вуглецю).

На основі аналізу одержаних даних встановлено, що всі зразки можуть бути використані в якості каталізаторів: дифракційні лінії уширені, що свідчить про наявність дефектів та нанометрові розміри кристалітів; морфологія забезпечує збільшену площу поверхні; частинки карбиду вольфраму вкриті шаром вільного вуглецю, що запобігає окисненню карбиду до WO_3 який має меншу каталітичну активність; вуглецеві частинки нанорозмірні (20–30 нм), містять велику кількість структурних дефектів; вміст вуглецю (~3 мас.%) не занадто високий, що не знижує його активність (шляхом закупорки пор).

Поляризаційні вимірювання здійснювали за кімнатної температури при швидкості поляризації 5 мВ/с в стандартній трьохелектродній комірці з $Ag|AgCl$ електродом порівняння. Як робочий розчин використовували 1н. розчин H_2SO_4 , який барботували високочистим аргонном. Робочим електродом слугував графітовий стрижень із нанесеним шаром каталітичного чорнила (каталітичне занурення електроду – 30 мг/см²). Для порівняння також використовували графітовий стрижень без нанесеного каталізатору та гладку платинову пластинку

з площею такою ж самою, як і площа графітового електроду ($0,34 \text{ см}^2$). Для оцінки використовували такі показники: початок виділення водню – E_n ; перенапругу при силі струму 10 мА/см^2 – η ; кутовий коефіцієнт нахилу прямої для ділянки Тафеля – b . У таблиці значення потенціалу наведено відносно стандартного водневого електроду. Із даних таблиці видно, що початок виділення водню на графіті відбувається при потенціалі $-0,5 \text{ В}$, значення перенапруги виділення водню при силі струму 10 мА/см^2 становить $-0,76 \text{ В}$. На такому ж самому електроді але з нанесеними вольфрамом, вуглецем чи карбідами вольфраму перенапруга виділення водню істотно зменшується. Таке ж саме спостерігається і для значень коефіцієнту b , який, як відомо, відображає внутрішню активність електродного матеріалу (чим менше значення b , тим вища активність). Найнижчі значення перенапруги та коефіцієнту b характерні для карбідів вольфраму, оскільки електронна структура карбідів вольфраму схожа з Pt.

Таблиця. Кінетичні параметри виділення водню із 1н. H_2SO_4 на різних електродах

Електрод	E_n , В	η , В	b , мВ/дек
Графіт	-0,5	-0,76	-160
Pt	-0,02	-0,05	-25
Е-Вуглець	-0,25	-0,45	-130
Е-Вольфрам	-0,3	-0,55	-140
W_2C	-0,1	-0,25	-85
WC	-0,05	-0,2	-75

Таким чином, проведене дослідження надає переконливі докази перспективності використання електрохімічного синтезу в розплавах для одержання ефективних електродних матеріалів для РВВ. Оскільки електролітичні карбіди вольфраму продемонстрували найкращі характеристики, ми плануємо проводити подальші дослідження щодо оптимізації методу синтезу карбідних сполук (одинарних та подвійних карбідів вольфраму і молібдену, їх легування під час синтезу), що дозволить розкрити ще більший потенціал карбідних каталізаторів та прокласти шлях для їх широкого застосування в каталітичних процесах.

Ключові слова: електрохімічний синтез в розплавах, електрокаталіз, реакція виділення водню.

Перелік посилань

1. Recent advancements in two-dimensional layered Molybdenum and Tungsten carbide-based materials for efficient hydrogen evolution reactions / K. Karuppasamy at al. // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 3884.
2. Abd El-Hafez G.M., Nady H.M., Walcarius A., Fekry A.M. Evaluation of the electrocatalytic properties of Tungsten electrode towards hydrogen evolution reaction in acidic solutions // *Int. J. Hydrog.* – 2019. – Vol. 44. – P. 16487.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФУЗІЙНИХ ХРОМОСИЛІЦІДНИХ ПОКРИТТІВ ЗА РІЗНОЇ ПРИРОДИ АГРЕСИВНОГО СЕРЕДОВИЩА

К.В. Янцевич

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона, м. Київ, Україна

Відомо, що перспективним методом хіміко-термічної обробки є дифузійне насичення силіцієм разом з іншими металами - хромом, титаном тощо. Слід зазначити, що одночасне насичення двома металами дозволяє в багатьох випадках поєднати в комплексних покриттях позитивні властивості покриттів після однокомпонентного насичення, отримати дифузійні шари з якісно новою структурою. В роботі представлені результати електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у різних агресивних середовищах.

Для нанесення дифузійних хромосиліцидних покриттів використовували, захищений патентами України на винахід [1] способом на протязі 4-6 годин при температурі насичення 1323К. В якості вихідних реагентів використовували порошки хрому та силіцію технічної чистоти, чотирихлористий вуглець. Дослідження електрохімічних властивостей дифузійних покриттів проводили потенціостатичним методом на потенціостаті П-5827М при швидкості розгортки 2 мВ/с при температурі 18-20°C. Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлорсрібного електроду. В якості електролітів були обрані водні розчини 10 % сульфатної, хлоридної, фосфорної, оцтової та сольові розчини - 3%-ий розчин хлориду натрію та розчин 10% соди.

Методом мікроструктурного аналізу встановлено, що за прийнятих умов введення процесу на поверхні вуглецевих сталей (Ст.45, Ст.20) формується зовнішній дифузійний шар на основі карбідів хрому Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ та внутрішній – шар на основі Feα (Cr, Si). Результати електрохімічних досліджень наведено в таблиці.

Таблиця. Результати електрохімічних випробувань покриттів на основі хрому та силіцію

10% H ₂ SO ₄		10% HCl		10% H ₃ PO ₄		10% CH ₃ COOH	
E _c , В	i _c , А/см ²	E _c , В	i _c , А/см ²	E _c , В	i _c , А/см ²	E _c , В	i _c , А/см ²
-0,22	2,6 · 10 ⁻³	-0,26	2,0 · 10 ⁻³	-0,24	4,2 · 10 ⁻⁴	-0,20	1,3 · 10 ⁻⁴

Додатково підвищити корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів можливо за рахунок високотемпературного окиснення або введенням в агресивні середовища інгібіторів – пасиваторів (молібдату натрію).

Перелік посилань

1.Спосіб нанесення карбідних покриттів. Патент України на винахід 50193А. МПК (2002) С23С12/00. 15.10.2002, Бюл. № 10. 4с.

Ключові слова: дифузійні покриття, хром, силіцій, електроліти, струм корозії

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ КОБАЛЬТ-РЕНІЙ

*Японцева Ю. С., Мальцева Т. В., Кублановський В. С.
відділ Електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу ІЗНХ
НАНУ
juliya_yar@ukr.net*

Зростання останніми роками інтересу дослідників до процесу отримання електролітичних сплавів ренію пов'язані з потребою машинобудування і аерокосмічної промисловості, у матеріалах, які мають підвищені характеристиками міцності, а також з пошуком ефективних електрокаталітичних матеріалів для багатьох процесів на основі неплатинових металів. Реній утворює електролітичні сплави з металами групи заліза (у нашому випадку з кобальтом), електроосадження такого сплаву безпосередньо пов'язане з перенапругою виділення кобальту з комплексних сполук, в яких його іони знаходяться в розчині. Застосування розчинів різного комплексного складу призводить до утворення сплавів із вмістом ренію в дуже широкому діапазоні, з чого випливає велика різноманітність функціональних властивостей поверхні, які можна отримати гальванічним методом.

На підставі порівняння хімічного складу покриттів CoRe, що осаджені з монолігандного цитратного електроліту з низьким (3.5) та високим (9.0) значенням рН, а також полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту показано, що тільки з цитратних електролітів можливо отримувати покриття з високим вмістом ренію (до 78 ат. % Re). У цитратно-пірофосфатному електроліті електровідновлення кобальту проходить із значно меншою перенапругою, тому частка ренію у покритті різко знижується (до 12 ат.% Re). Показано, що значні відмінності у співвідношенні компонентів сплаву призводять до формування покриттів різної структури: рентгеноаморфні та кристалічні.

Зміна вмісту феромагнітного кобальту у сплаві в широкому діапазоні дозволяє отримувати як не магнітні матеріали, так і покриття, які мають магнітні властивості.

Покриття сплавами CoRe мають сильно виражені електрокаталітичні властивості у реакції виділення водню. Для визначення оптимального складу електрокаталізатора необхідне одночасне виконання двох основних умов: низької перенапруги виділення водню та високої щільності струму обміну. В роботі показано, що такі умови виконуються для сплавів із вмістом ренію 60-70 ат.%. Виявлено взаємозв'язок електрокаталітичних та корозійних властивостей покриттів залежно від вмісту ренію у сплавах. Наявність електрокаталітичних властивостей покриттів сприяє виділенню водню у процесі корозії з водневою деполяризацією, що призводить до зниження корозійної стійкості сплавів у лужному середовищі.

Показчик авторів

Aristova D.	23	Ковальська В. Б.	21
Belous A.G.	26	<u>Колбасов Г.Я</u>	14
Borchuk D.S.	42	Кублановський В.С.	54
Chernii S.	23	Кулешов С.В.	51
Henriques R.	23	Курасова Ю.Д.	18
Ivanichok N.Ya.	26, 42	Кусяк Н. В.	39, 44
Kolkovska H.M.	26	Куций А.В.	7
Kolkovskyi P.I.	26, 42	Лисенко О.В.	28
Lagera O. (Didenko)	20	Лісовський І.В.	30
Mokhir A.	23	Малишева М.Л.	34
Pekhnyo V.	23	Мальцева Т.В.	54
Plutenko T.O.	37	Манілевич Ф.Д.	7
Rachiy B.I.	26, 42	Медвежинська О.В.	32, 51
Selin R.	23	Молдавська В.О.	34
Shivanyuk A.	20	Нагорний А.А.	8
Sklepova S-V.S.	42	Омельчук А.О.	8, 28, 32
Slominsky Yu.	23	Осокін Є.С.	18
Бережницька О.С.	16	Павленко Т.В.	28
Білоус А. Г.	12, 30	Пантелеймонов Р.А.	35
Бойчук О.В.	48	Петрик І.С.	34
В'юнов О.І.	12	Пірський Ю.К.	7
Варгалюк В.Ф.	18	Полонський В.А.	18
Вігілянська Н.В.	50	Пшеничний Р.М.	28
Горбенко А.Е.	16	Рождественська Л.М.	10
Денисенко І.М.	21	Свиридюк А.В.	39
Довбій Я.М.	21	Смирнова Н.П.	34
Іпатова З.Г.	50	Солопан С.О.	30
Кільдій А.І.	50	Торчинюк П.В.	12

Третьякова І. М.	21	Храмченко К. Р.	44
Трунова О.К.	16	Черній В. Я.	21
Федосова Н. М.	21	Шматок Ю. В.	35
Фоманюк С.С.	14	Янцевич К.В.	50, 53
Хоменко В.Г.	30	Японцева Ю.С.	54

Для нотаток