

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 84
март
2018

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ИВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., ТРУНОВА О.К., САВЧЕНКО І.О., СМОЛА С.С., ЖЕЛЕЗНОВА Л.І. Алілацетоацетатні комплекси Nd(III), Er(III), Yb(III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів 3
- ШТОКВИШ О.О., КОВАЛЬ Л.І., ДЬЯКОНЕНКО В.В., ПЕХНЬО В.І. Будова комплексів Ni(II) з циклогексил-, *трет*-бутил- та *трет*-амілацетоацетатом 13
- ЛАРІН В.І., ЄГОРОВА Л.М. Хімічна іонізація сплаву берилієвої бронзи у хлоридних розчинах 20
- КОРНИЄНКО О.А. Взаємодія оксидів лантану та самарію при температурі 1250 °С 28

Фізична хімія

- ОГЕНКО В.М., МАЛЬЦЕВА Т.В. Графени і композити на їх основі в рішенні низки екологічних проблем 34
- СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., ОМЕЛЬЧУК А.О. Спектроскопічне визначення констант стійкості іонних пар тіосульфатного комплексу міді(I) з катіонами натрію і лужноземельних металів 48
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., МАГУНОВ І.Р., НЕЧИПОРЕНКО Г.В., СТОЯНОВА І.В., САДКОВСЬКА Л.В. Спектроскопічне вивчення взаємодії у системах Ge—Ln₂Sn₂O₇ (Ln – Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er) 54
- НОВОСЕЛОВА І.А., КУЛЕШОВ С.В., ОМЕЛЬЧУК А.О., САВЧУК Р.М., БИКОВ В.М. Термічна стабільність електролітичного нанокристалічного карбиду вольфраму WC 62

Содержание

Неорганическая химия

- ИВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., ТРУНОВА Е.К., САВЧЕНКО И.А., СМОЛА С.С., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И. Аллилацетоацетатные комплексы Nd(III), Er(III), Yb(III) как прекурсоры люминесцентных материалов 3
- ШТОКВИШ О.А., КОВАЛЬ Л.И., ДЬЯКОНЕНКО В.В., ПЕХНЬО В.И. Строение комплексов Ni(II) с циклогексил-, *трет*-бутил- и *трет*-амилацетоацетатом 13
- ЛАРИН В.И., ЕГОРОВА Л.М. Химическая ионизация сплава бериллиевой бронзы в хлоридных растворах 20
- КОРНИЕНКО О.А. Взаимодействие оксидов лантана и самария при температуре 1250 °С 28

Физическая химия

ОГЕНКО В.М., МАЛЬЦЕВА Т.В. Графены и композиты на их основе в решении ряда экологических проблем	34
СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Спектроскопическое определение констант устойчивости ионных пар тиосульфатного комплекса меди (I) с катионами натрия и щелочноземельных металлов	48
ЗИНЧЕНКО В.Ф., МАГУНОВ И.Р., НЕЧИПОРЕНКО А.В., СТОЯНОВА И.В., САДКОВСКАЯ Л.В. Спектроскопическое изучение взаимодействия в системах Ge—Ln ₂ Sn ₂ O ₇ (Ln – Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er)	54
НОВОСЕЛОВА И.А., КУЛЕШОВ С.В., ОМЕЛЬЧУК А.А., САВЧУК Р.Н., БЫКОВ В.Н. Термическая стабильность электролитического нанокристаллического карбида вольфрама WC	62

Contents

Inorganic Chemistry

IVAKHA N.B., BEREZHNYTSKA O.S., TRUNOVA O.K., SAVCHENKO I.O., SMOLA S.S., ZHELEZNOVA L.I. Allyl acetoacetate complexes of Nd(III), Er(III), Yb(III) as precursors of luminescent materials	3
SHTOKVYSH O.O., KOVAL L.I., DYAKONENKO V.V., PEKHNIO V.I. Structure of Ni(II) complexes with cyclohexyl-, <i>tert</i> -butyl- and <i>tert</i> -amyl acetoacetate	13
LARIN V.I., EGOROVA L.M. The chemical ionization of beryllium bronze alloy in chloride solutions	20
KORNIENKO O.A. Interaction of lanthanum and samarium oxides at temperature 1250°C	28

Physical Chemistry

ОГЕНКО В.М., МАЛЬЦЕВА Т.В. Графены и композиты на их основе в решении ряда экологических проблем	34
СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Спектроскопическое определение констант устойчивости ионных пар тиосульфатного комплекса меди (I) с катионами натрия и щелочноземельных металлов	48
ЗИНЧЕНКО В.Ф., МАГУНОВ И.Р., НЕЧИПОРЕНКО А.В., СТОЯНОВА И.В., САДКОВСКАЯ Л.В. Спектроскопическое изучение взаимодействия в системах Ge—Ln ₂ Sn ₂ O ₇ (Ln – Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er)	54
НОВОСЕЛОВА И.А., КУЛЕШОВ С.В., ОМЕЛЬЧУК А.А., САВЧУК Р.Н., БЫКОВ В.Н. Термическая стабильность электролитического нанокристаллического карбида вольфрама WC	62

УДК 546.650+547.1'13+541.64+543.426

Н.Б.Іваха^{1*}, О.С.Бережницька^{1,4}, О.К.Трунова¹, І.О.Савченко², С.С.Смола³, Л.І.Железна¹**АЛІЛАЦЕТОАЦЕТАТНІ КОМПЛЕКСИ Nd(III), Er(III), Yb(III) ЯК ПРЕКУРСОРИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ**¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна³ Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна⁴ Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут" імені Ігоря Сікорського, просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна* e-mail: s8nadezhda@ukr.net

Синтезовано моно- та змішанолігандні комплекси (ЗЛК) Nd(III), Er(III), Yb(III) з алілацетоацетатом і фенатроліном, на їх основі одержано гомо- та кополімери з метилметакрилатом (ММА). Показано, що при полімеризації координаційне оточення іона Ln(III) залишається незмінним. Методом люмінесцентної спектроскопії встановлено, що інтенсивність люмінесценції ЗЛК значно вища, ніж для монолігандних комплексів, що обумовлено відсутністю молекул води в координаційному оточенні Ln(III). Відносна інтенсивність люмінесценції кополімерів з метилметакрилатом на основі ЗЛК суттєво вища, ніж у відповідних гомополімерів, проте нижча, ніж для змішанолігандних металокомплексів через стеричні труднощі.

К л ю ч о в і с л о в а: лантаніди, алілацетоацетат, змішанолігандні комплекси, кополімери, люмінесценція.

ВСТУП. Особливості хімії координаційних сполук лантанідів зумовлені специфічністю їх електронної будови. Відмінною рисою РЗЕ є здатність випромінювати внаслідок поглинання ними енергії. Іони трьохзарядних лантанідів з частково заповненою 4f-оболонкою проявляють люмінесценцію в розчинах солей, комплексних сполуках з органічними лігандами, а також при включенні їх у кристалічну ґратку неорганічних сполук (кристалофосфорах). Їх електронні спектри містять вузькі смуги шириною на піввисоті піку не більше 10 нм [1]. Набір довжин хвиль люмінесценції кожного з іонів РЗЕ зберігається незалежно від типу ліганда, але від природи останнього залежить інтенсивність та ефективність люмінесценції. Основною відмінністю координаційних сполук лан-

танідів з органічними лігандами є те, що поряд з ліганд-центрованою емісією вони здатні генерувати випромінювання іона Ln³⁺, забезпечуючи монохромність випромінювання, збільшення яскравості та стабільності [2–4].

Значний інтерес становлять комплекси Ln(III), які випромінюють в ІЧ-області спектру, оскільки вони є перспективними прекурсорами матеріалів, що використовуються в якості органічних світлодіодів (OLED), лазерів, біологічних міток та ін. Незважаючи на чималу кількість синтезованих останнім часом нових β-дикарбонільних комплексів лантанідів, випромінюючих в ІЧ-області (Nd(III), Er(III), Yb(III)), їх фотофізичні характеристики залишаються досить невисокими [5–7]. Однією з причин цього явища є процеси гасіння люмінесценції група-

ми OH, NH, CH, C=O. В ряді робіт [8–11] було виявлено, що найбільш сильними гасителями 4f-люмінесценції в твердому вигляді і в розчинах є OH-осцилятори молекул води, що входить до внутрішньої координаційної сфери комплексу. Інші осцилятори проявляють набагато слабшу гасійну дію.

Слід зазначити, що координаційна сфера іонів металів у трис-комплексах Ln(III) є ненасиченою, що приводить до приєднання інших лігандів через різноманітні донорні атоми, таких як кисень сусідньої молекули комплексу або молекули розчинника. При цьому підвищується термодинамічна стабільність комплексу за рахунок насичення координаційної сфери катіону. Ця особливість РЗЕ відкриває можливості цілеспрямованого введення до складу координаційної сполуки додаткової нейтральної молекули, яка замістить координаційно зв'язані молекули води, що потенційно може привести до зростання квантового виходу люмінесценції.

Виходячи із зазначеного вище, актуальним є синтез змішанолігандних комплексів з фенатроліном (Phen) на основі раніше одержаних комплексів лантанідів, що випромінюють в ІЧ-області, з алілацетоацетатом (alacac). Попередні дослідження [12] показали, що інтенсивність люмінесценції алілацетоацетатних комплексів є невисокою, що обумовлено наявністю води в найближчому координаційному оточенні іона лантаніду, відсутністю ароматичних груп у молекулі, які можуть виконувати роль антени при випромінюванні. Однією з причин є великий вміст кетонної форми у самому ліганді та проведення реакції у лужних розчинах, оскільки рН 9–10 є оптимальним для ефективного (якісного та кількісного) комплексоутворення лантанідів. Проте при таких рН утворюються гідроксокомплекси, нерозчинні в більшості органічних розчинників, що робить неможливим їх використання як плівкових матеріалів [13].

Відомо, що полімерні матеріали мають ряд переваг перед низькомолекулярними сполуками [14, 15]. Це, насамперед, більш висока термічна стійкість, технологічність, невисока вартість, можливість регулювання оптичних ха-

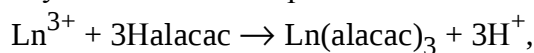
рактеристик. Оскільки алілацетоацетат містить ненасичений замісник в α -положенні, то він є потенційним мономером у реакціях гомо- та кополімеризації.

Необхідно відмітити, що кополімеризація металохелатних мономерів з традиційними мономерами більш поширена, ніж їх гомополімеризація, оскільки більшість β -дикарбонілів не утворюють гомополімерів у процесах радикальної полімеризації, ініційованої 2,2-азобіс-ізобутиронітрилом (ДИНІЗ), при температурах, нижчих за 100 °С [16]. У результаті, як правило, одержують полімери з низьким ступенем полімеризації та низькою інтенсивністю люмінесценції. Це може бути пов'язано з резонансною стабілізацією мономерів або зі стеричними ускладненнями.

Одержання полімерних матеріалів шляхом кополімеризації дозволяє отримувати сполуки заданого складу та регулювати їх властивості шляхом зміни традиційного мономеру, який є матрицею кополімеру.

Метою даної роботи є синтез, дослідження будови і фізико-хімічних властивостей змішанолігандних мономерних та кополімерних з метилметакрилатом (ММА) комплексів Ln(III) (Nd, Er, Yb) з ненасиченим β -кетоестером — алілацетоацетатом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Комплекси Ln(III) з алілацетоацетатом синтезували взаємодією водних розчинів солей металів та концентрованим водно-спиртовим розчином Halacac (рН 8) при невеликому надлишку ліганду понад стехіометричне співвідношення:



де Ln = Nd, Er, Yb.

Осади комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували за кімнатної температури на повітрі. Комплекси є аморфними порошками, забарвлення яких визначається кольором, характерним для іона лантаніду: Nd — рожево-фіолетовий, Er — рожевий, Yb — білий.

Синтез ЗЛК з фенатроліном проводили у спиртових розчинах при співвідношенні Phen: Ln(alacac)₃ = 1:1. Розчини залишали на кілька го-

Таблиця 1

Віднесення смуг ІЧ-спектрів лантанідів (III)

Сполука	$\nu(\text{Ln-O}) + \delta_{\text{хел.кіл}}$	$\nu(\text{Ln-N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$
$[\text{Nd}(\text{alacac})_3]_n$	411, 428, 438	—	1515, 1540	1618, 1640
$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{pnen}$	417, 435, 448	470	1517, 1556	1620, 1650
$[\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{pnen}]_n \cdot [\text{MMA}]_m$	418, 430, 450	470	1540	1625, 1645
$[\text{Er}(\text{alacac})_3]_n$	412, 438	—	1520 _{ушир}	1624, 1637
$\text{Er}(\text{alacac})_3 \cdot \text{pnen}$	420, 438, 455	465	1519, 1554	1640 _{ушир}
$[\text{Er}(\text{alacac})_3 \cdot \text{pnen}]_n \cdot [\text{MMA}]_m$	420, 435, 450	470	1520, 1545	1630, 1645
$[\text{Yb}(\text{alacac})_3]_n$	412, 425, 440	—	1516, 1530	1630 _{ушир}
$\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot \text{pnen}$	418, 430, 445	470	1520, 1540	1640, 1652
$[\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot \text{pnen}]_n \cdot [\text{MMA}]_m$	420, 435, 448	472	1525, 1540	1640, 1655

дин до встановлення рівноваги і проходження комплексоутворення. Осади комплексів, які випали через 3–5 год, відфільтровували та промивали етанолом.

Гомополімеризацію синтезованих ГМ комплексів виконували за методикою [17]. Синтезовані металокомплекси кополімеризували з метилметакрилатом в розчині ДМФА при 80 °C і співвідношенні комплекс : ММА = 5:95 (% мас.) з ініціатором ДІНІЗ, концентрація якого становила 1 % від маси мономеру; 10 %-й розчин мономеру заливали в ампули, запаювали та термостатували протягом ~28 год. Одержані кополімери висаджували в ізопропанол, промивали, відфільтровували та висушували.

Синтезовані сполуки охарактеризовані методами ІЧ-спектроскопії, ЕСДВ, термогравіметрії, електронної мікроскопії та люмінесцентним аналізом. Гідратний склад комплексів та їх термічні характеристики встановлено методом ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500°D системи F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в інтервалі температур 20–500 °C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3).

ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі Specord M80 в області 400–4000 cm^{-1} у таблетках з KBr, спектри дифузного відбиття в області 300–1100 нм — на спектрофотометрі UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600.

Спектри збудження і люмінесценції твердих комплексів записували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Хе-

лампа 450 W) з використанням світлофільтра ОС 11 з подальшим їх коригуванням з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи та чутливості ФЕУ. Як приймач випромінювання для ІЧ-області використовували фотопір InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, США, охолоджували до температури рідкого азоту).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ІЧ-спектри як полімерних, так і кополімерних комплексів аналогічні відповідним мономерним, проте спостерігаються незначні зміни в положенні, ширині та інтенсивності смуг коливання (табл. 1). Уширення смуг у полімерах обумовлено їх складною стеричною будовою, а зменшення їх інтенсивності в кополімерах пов'язано зі зменшенням кількості функціональних груп у полімерній матриці. Проте в ІЧ-спектрах кополімерів з'являються характеристичні смуги метилметакрилату. Форма та положення смуг свідчать про бідентатно-циклічну координацію ліганду до іонів лантанідів. Розщеплення смуг, які відповідають коливанням $\nu_{\text{as}}(\text{CC})$ та $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, свідчить про певну нерівноцінність зв'язків, що обумовлено перерозподілом електронної густини в β -дикарбонільному фрагменті. Наявність розщеплення смуг в області 400–430 cm^{-1} також свідчить про нерівноцінність зв'язку Ln–O, що може бути обумовлено різними довжинами зв'язків (ковалентного та координаційного).

В ІЧ-спектрах металокомплексів та кополімерів, що містять фенатролін, в області 465–475 cm^{-1} присутні смуги валентного коливан-

ня зв'язку Lp–N. Смуга ν коливання групи C–N, яка для чистого фенатроліну спостерігається при 1560 см^{-1} [18], перекривається зі смугами $\nu_{as}(\text{CC})$ та $\nu_s(\text{CO})$, оскільки при координації молекули фенатроліну може відбуватись зміщення даної смуги в область високих енергій. У деяких випадках на основних смугах присутнє невелике плече або спостерігається незначне розщеплення спектральних ліній, проте через їх близькість ідентифікувати та розділити їх досить складно. Смуго, яка відповідає валентному коливанню подвійного зв'язку C=C, виділити важко, оскільки вона знаходиться в області $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, а для кетоефірів спостерігається зміщення $\nu_s(\text{CO})$ у високочастотну область спектру. Подібність ІЧ-спектрів полімерних комплексів та металохелатних мономерів дозволяє припустити подібність лігандного оточення іонів металів у цих сполуках.

Згідно з даними термогравіметричних досліджень вбудовування мономерних комплексів у кополімерний ланцюг сприяє покращенню показників, що характеризують деструктивні зміни як в самому металокомплексі, так і в полімері. Попередні дослідження показали, що декарбонілювання мономерних металокомплексів відбувається при температурі $250\text{ }^\circ\text{C}$ [19], у випадку кополімерів цей процес починається лише від $330\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1). Температура початку розкладу полімерного ланцюга також підвищується на $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, що обумовлено стабілізуючою дією металокомплексів [20]. Отже, можна стверджувати, що при кополімеризації відбувається взаємообумовлена стабілізація поліметилметилметакрилату і зв'язаних з ним металоцентрів.

При полімеризації комплексів металів з ненасиченими замісниками можуть відбуватись небажані побічні процеси, такі як зміна валентного та електронного стану металу [21]. В електронних спектрах дифузного відбиття мономерних та полімерних металокомплексів присутні смуги, характерні для основних переходів іонів лантанідів. Так, для координаційних сполук неодиму у видимій області спектру спостерігаються смуги, що відповідають переходам іона неодиму з основного стану $^4I_{9/2}$ (табл. 2).

Смуго надчутливого переходу $^4I_{9/2} \rightarrow$

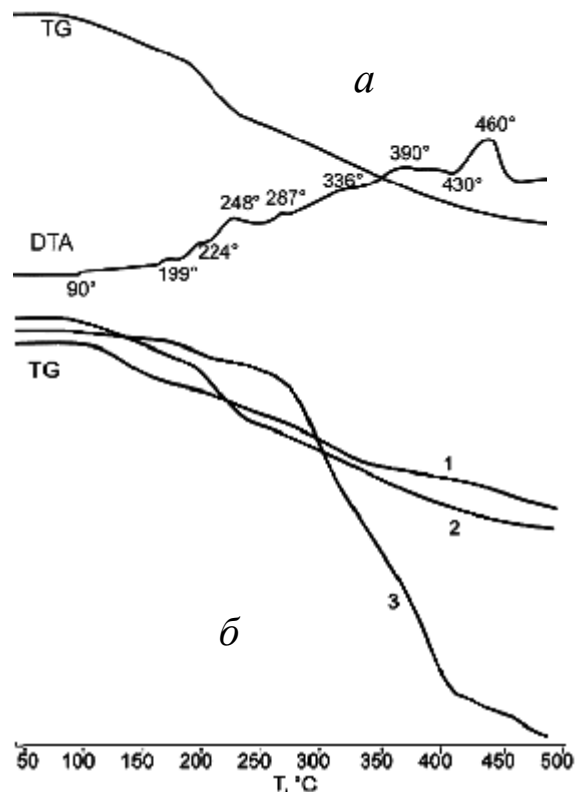


Рис. 1. Термограма полімерного комплексу $[\text{Nd}(\text{alacac})_3]_n$ (а) та криві втрати маси (б): $[\text{Nd}(\text{alacac})_3]_n$ (1); $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$ (2); $[\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}]_n [\text{MMA}]_m$ (3).

Т а б л и ц я 2

Енергії переходів в електронних спектрах сполук Nd(III) (в см^{-1})

Перехід	$\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$	$[\text{Nd}(\text{alacac})_3]_n$	$[\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}]_n [\text{MMA}]_m$
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	23255	23294	23150
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	21692	21491	21805
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$	21186	—	21231
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	19531	19581	19608
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	19120	19134	19157
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$	17212	17242	17241
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$			
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	16000	15991	16002

$^2P_{1/2}$ для $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$ розщеплена, що свідчить про наявність кількох центрів поглинання. Це може бути обумовлено додатковим впливом молекули фенатроліну. Для гомополімеру така смуга синглетна, тобто присутній лише один

оптичний центр. У спектрі кополімеру дана смуга низької інтенсивності, уширена та містить невелике плече, що обумовлено низькою концентрацією металу в полімерному ланцюзі та різним оточенням металоцентру в полімерній матриці метилметакрилату. Смуга поглинання, що відповідає переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ іона Nd^{3+} в області 560–590 нм, досить інтенсивна. За її формою та розщепленням можна визначити симетрію найближчого координаційного оточення іона Nd(III). Для комплексних

сполук ербію спостерігаються переходи з основного стану $^4I_{15/2}$ (табл. 3).

Найбільш чутливими до зміни поля лігандів є смуги, які відповідають переходам $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (5520–525 нм) та $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (376–378 нм). Форма та положення даних смуг у спектрах змішанолігандного та полімерного комплексів практично не відрізняються, що свідчить про близьке координаційне оточення іона ербію в сполуках.

Для іона Yb(III) характерний лише один перехід з максимумом в області 970–980 нм (рис. 2), положення якого в електронних спектрах дифузного відбиття синтезованих координаційних сполук не змінюється, отже, будова координаційного вузла є однаковою. Незначна різниця в інтенсивності поглинання пов'язана з різною концентрацією металоцентрів в досліджуваних сполуках. Нижча інтенсивність переходу $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ для змішанолігандного комплексу Yb(alacac)₃·Phen обумовлена екрануванням молекулою фенатроліну оптичного центру. Значно нижча інтенсивність максимуму кополімерного комплексу пов'язана з низьким вмістом металокомплексу у кополімері (5 %).

Таким чином, спираючись на дані електронної спектроскопії, можна стверджувати, що координаційне оточення металоцентрів при гомо- та кополімеризації не змінюється.

У спектрах люмінесценції комплексів ітербію спостерігається одна смуга, яка відповідає переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (рис. 3). Як видно, інтенсивність люмінесценції змішанолігандного комплексу Yb(alacac)₃·Phen у 23 рази вища, ніж для полімеру, та в 50 разів — порівняно з мономером. Відносна інтенсивність максимуму смуги основного переходу для змішанолігандного мономерного комплексу та кополімеру на його основі [Yb(alacac)₃·Phen]_n[MMA]_m у розчині практично однакові (рис. 4), що свідчить про потенційну можливість застосування обох сполук як люмінесцентних матеріалів.

У спектрах люмінесценції комплексів неодиму присутні три основні смуги, які відповідають переходам із збудженого рівня $^4F_{3/2}$ на мультиплети основного рівня 4I_j ($j = 9/2$ (~900 нм), $11/2$ (~10609 нм) і $13/2$ (~1335 нм). Так, смуга

Таблиця 3

Енергії переходів в електронних спектрах сполук Er(III) (в см⁻¹)

Перехід	Er(alacac) ₃ ·Phen	[Er(alacac) ₃] _n	[Er(alacac) ₃ ·Phen] _n [MMA] _m
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	26525	26534	26455
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	22459	22242	22332
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	20555	20514	20599
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}, ^4G_{11/2}$	19227	19145	19229
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	18486	18412	18501
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	15360	15320	15358
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	12526	12494	—

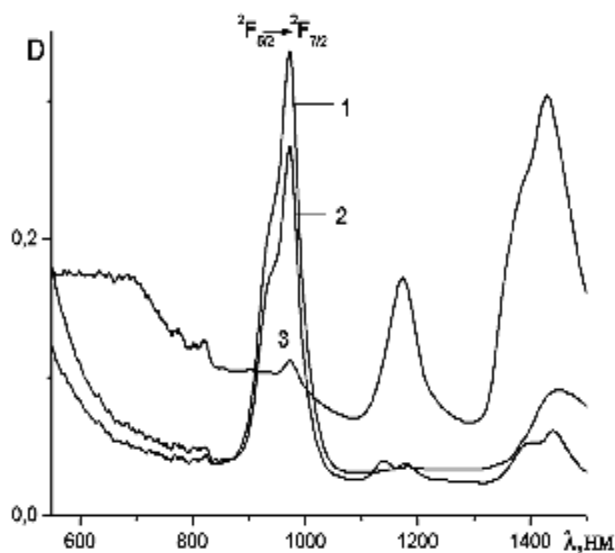


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття Yb(alacac)₃·2H₂O (1); [Yb(alacac)₃]_n (2); Yb(alacac)₃·Phen, [Yb(alacac)₃·Phen]_n[MMA]_m (3).

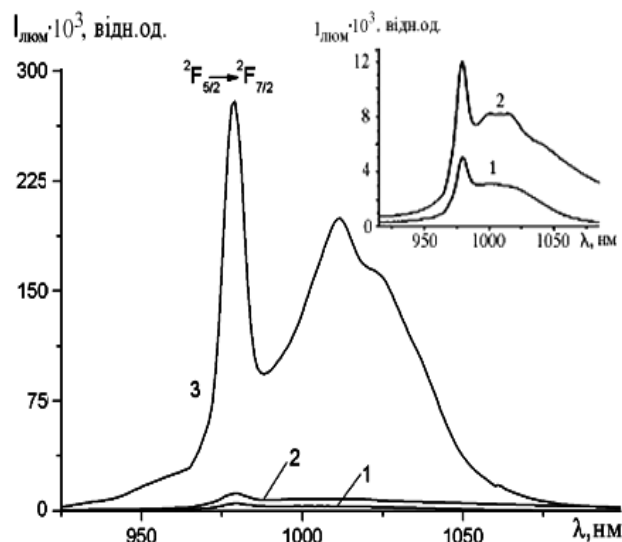


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції $\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\lambda_{36} = 335$ нм; $[\text{Yb}(\text{alacac})_3]_n$ (2), $\lambda_{36} = 360$ нм; $\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$ (3), $\lambda_{36} = 335$ нм у твердому стані. Тут і на рис.4 $T = 298$ К.

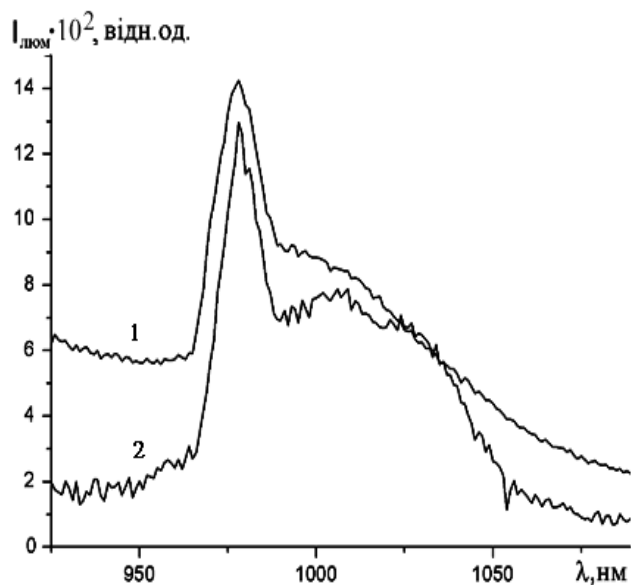
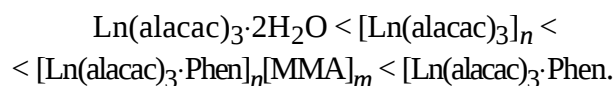


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції $\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$, $\lambda_{36} = 312$ нм (1); $[\text{Yb}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}]_n[\text{MMA}]_m$, $\lambda_{36} = 347$ нм (2) у розчині CHCl_3 .

га, яка відповідає переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, розщеплена на 2 компоненти та знаходиться в області 872–910 нм, причому у випадку сполук, до складу яких входить молекула фенантроліну, максимум зміщений порівняно з мономерним комплексом на 8–10 нм. Смуга лазерного пере-

ходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ знаходиться в області 1060–1073 нм для $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$ та кополімеру на його основі, розщеплена та дещо уширена, що характерно для змішанолігандних систем [19]. Найменша по інтенсивності смуга переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1329–1347 нм) значно нижчої інтенсивності та уширена. Проведені раніше дослідження показали, що для мономерного та полімерного ацетилацетатних комплексів неодиму властива відносно низька інтенсивність та ефективність люмінесценції [12], а також погана розчинність, що ускладнює їх застосування. З рис. 5 видно, що введення до складу металок комплексу додаткового ліганду сприяє підвищенню інтенсивності люмінесценції неодиму в 13 разів порівняно з металополімером та в 14.5 разів — з мономером відповідно. Відносна інтенсивність люмінесценції неодимвмісного кополімеру з метилметакрилатом у 4 рази нижча, ніж для твердого фенантролінового комплексу, та в 2 рази — для його розчинів (рис. 6), що, ймовірно, обумовлено як екрануванням випромінюючих центрів громіздкими молекулами полімерів, так і зниженням концентрації іона лантаніду в кополімері. Очевидно, застосування кополімерів з метилметакрилатом має сенс лише у випадку необхідності одержання плівкових матеріалів, бо, як відомо, плівки на основі мономерних комплексів схильні до агрегації та кристалізації, що, в свою чергу, знижує їх однорідність.

Інтенсивність люмінесценції сполук ербію досить низька і практично однакова для всіх синтезованих сполук. Це, очевидно, пов'язано з великою різницею в енергії синглетного та триплетного рівнів іона ербію та ліганду відповідно. Тому вибрані лігандні системи не придатні для створення люмінесцентних матеріалів на основі моно- та полімерних комплексів ербію (III). Як видно з рисунків, для розчинів та твердих зразків форма та положення спектральних ліній практично не відрізняється, що свідчить про подібність будови комплексів та металополімерів у розчині та твердому стані. Відносна інтенсивність люмінесценції зростає в ряду:



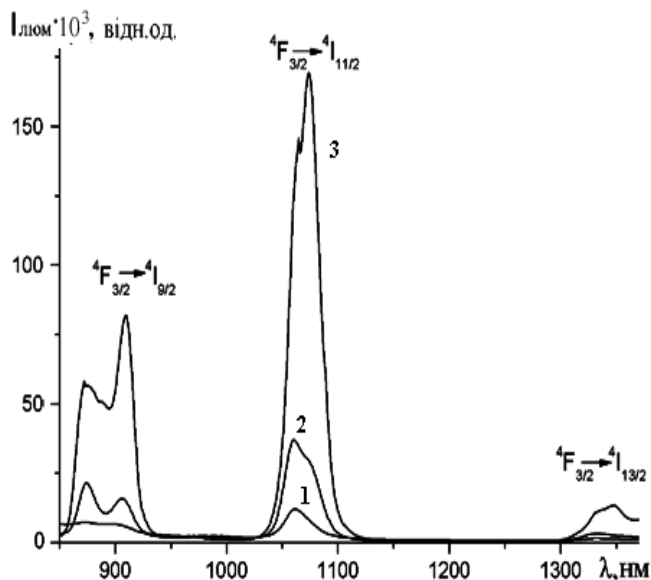


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції $[\text{Nd}(\text{alacac})_3]_n$ (1), $\lambda_{36} = 360$ нм; $[\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}]_n[\text{MMA}]_m$ (2), $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$ (3), $\lambda_{36} = 340$ нм.

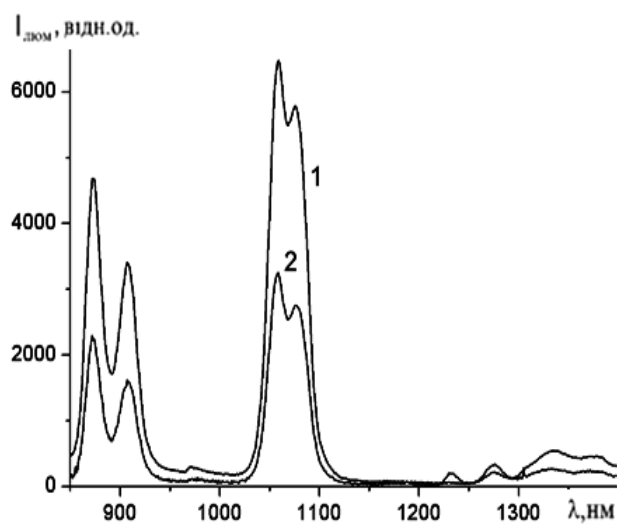


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції $\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}$ (1), $\lambda_{36} = 333$ нм; $[\text{Nd}(\text{alacac})_3 \cdot \text{Phen}]_n[\text{MMA}]_m$ (2), $\lambda_{36} = 303$ нм, у розчині CHCl_3 . $T = 298$ К.

З метою покращення якості плівок і технології їх нанесення становить інтерес дослідження полімерів на основі змішанолігандних комплексів.

ВИСНОВКИ. Синтезовано та досліджено нові координаційні сполуки Nd(III), Er(III) та Yb(III). Вивчено спектрально-люмінесцентні ха-

рактеристики всіх синтезованих мономерних та полімерних сполук. Показано, що координаційне оточення іонів металів для змішанолігандних та металополімерних сполук однакове для кожного іона лантаніду. Результати дослідження спектрів люмінесценції показали, що інтенсивність люмінесценції кополімерних комплексів є вищою, ніж гомополімерів, у зв'язку з чим при необхідності здешевлення вихідних прекурсорів і створення оптимальних умов для нанесення матеріалів на підложки ефективним видається використання кополімерних сполук. Висока інтенсивність люмінесценції змішанолігандних алілацетоацетатних комплексів і кополімерів на їх основі робить їх перспективними прекурсорами оптичних матеріалів.

Колектив авторів висловлює щире подяку ТОВ "Наномедтех" за можливість використання обладнання.

АЛЛИЛАЦЕТОАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Nd(III), Er(III), Yb(III) КАК ПРЕКУРСОРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Б.Ивахва^{1*}, А.С.Бережницкая^{1,4}, Е.К.Трунова¹, И.А.Савченко², С.С.Смола³, Л.И.Железнова¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

³ Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

⁴ Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт" имени Игоря Сикорского, просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

* e-mail: s8nadezhda@ukr.net

Синтезированы моно- и смешанолігандные комплексы (СЛК) Nd(III), Er(III), Yb(III) с аллилацетоацетатом и фенантролином, на их основе получены гомо- и сополимеры с метилметакрилатом (ММА). Показано, что при полимеризации координационное окружение иона Ln(III) не изменяется. Методом люминесцентной спектроскопии установлено, что интенсивность люминесценции СЛК значительно выше, чем для монолигандных комплексов, что обусловлено отсутствием молекул воды в ближайшем координа-

онном окружении Ln(III). Относительная интенсивность люминесценции сополимеров с метил-метакрилатом на основе СЛК существенно выше, чем соответствующих гомополимеров, однако ниже, чем у смешанолигандных металлокомплексов из-за стерических трудностей.

К л ю ч е в ы е с л о в а: лантаниды, аллилацетат, смешанолигандные комплексы, сополимеры, люминесценция.

ALLYL ACETOACETATE COMPLEXES OF Nd(III), Er(III), Yb(III) AS PRECURSORS OF LUMINESCENT MATERIALS

N.B.Ivakha^{1*}, O.S.Berezhnytska^{1,4}, O.K.Trupova¹, I.O.Savchenko², S.S.Smola³, L.I.Zheleznova¹

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² National Taras Shevchenko University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

³ O.V.Bogatsky Phisico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorf road, Odesa, 65080, Ukraine

⁴ National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute", 37 Peremohy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

* e-mail: s8nadezhda@ukr.net

The mono- and mixed ligands complexes (MLC) of Nd(III), Er(III) and Yb(III) with allylacetoacetate and phenanthroline were synthesized, homo- and copolymers with methylmethacrylate (MMA) were obtained. The composition and structure of the synthesized compounds have been determined by the physico-chemical methods of analysis. The method of IR spectroscopy has proved that polymerization does not occur the destruction or breakdown of the chelating cycle. The ligands in polymer compounds, as well as in monomers, are coordinated bidentate-cyclic. The results of the thermogravimetric analysis indicate an increase of the thermal stability of homo- and copolymers compared to the monomeric complexes. Analysis of these studies showed that during copolymerization there is an interdependent stabilization of polymethylmethacrylate and associated metal centers. According to the form and position of the bands in the electronic absorption spectra and diffuse reflection spectra, it can be argued that during the polymerization, the coordination environment of the ion Ln(III) does not change compared to the monomeric complexes. The luminescence spectra of phenanthroline monocomplexes, homo- and copolymers are

analogous to the luminescence spectra of monomeric complexes, that also confirms a similar structure of monomeric and polymeric compounds. By the analysis of luminescent spectroscopy it is established that the integral intensity of luminescence MLC is much higher than monoligand complexes due to the absence of water molecules in the coordination environment of Ln(III). The relative luminescence intensity of copolymers with methylmethacrylate based on MLC increases in comparison with homopolymers, which is due to the lack of water molecules in the cavities of the metal-polymer. But it decreases twice in comparison with mixed-ligand monomeric metalcomplexes, which is due to steric difficulties that arise in the process of polymerization, and the shielding of emitting centers by bulky polymeric fragments. The growth of chemical and thermal stability, the possibility of obtaining thin films based on metal-polymers and copolymers, despite the slight decrease of the intensity of luminescence compared with mixed-ligand complexes, makes them promising precursors of luminescent materials.

К е у w o r d s: lanthanides, allylacetoacetate, mixed ligand complexes, copolymers, luminescence.

ЛІТЕРАТУРА

1. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. - М.: Химия, 1978.
2. Chen C.H., Shi J. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence // Coord. Chem. Rev. -1999. -**171**. -P. 161–174.
3. Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors // Coord. Chem. Rev. -2001. -**215**. -P. 79–98.
4. Kido J., Okamoto Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // Chem. Rev. -2002. -**102**. -P. 2357–2368.
5. Eliseeva S.V., Bunzli J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**. -P. 189–227.
6. Uh H., Petoud S. Novel antennae for the sensitization of near infrared luminescent lanthanide cations // Comptes Rendus Chimie. -2010. -**13**. -P. 668–680.
7. Comby S., Bunzli J.C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. -2007. -**37**. -P. 217–470.
8. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances the luminescence intensity of β -diketonates of trivalent samarium and terbium in toluene solutions // J. Photochem.Photobiol., A. -2000. -**134**. -P. 111–117.

9. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances quantum yield and lifetime of luminescence of europium (III) tris- β -diketonates in concentrated toluene and acetonitrile solutions // *J. Lumin.* -2001. -**93**. -P. 191–197.
10. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances photoluminescence intensity of europium (III), terbium (III) and samarium (III) tris- β -diketonates in toluene solutions and chemiluminescence intensity of europium (III) and samarium (III) tris- β -diketonates in the reaction with dioxetane // *J. Photochem. Photobiol., A*. -2000. -**136**. -P. 203–208.
11. Beeby A., Clarkson I.M., Dickins R.S. et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states // *Perkin Trans.* -1999. -**2**. -P. 493–503.
12. Berezhnytska O.S., Savchenko I.O., Ivakha N.B. et al. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β -dicarbonyl ligands // *Nanoscale Res. Let.* -2017. -**338**, № 12. -P. 1–8.
13. Savchenko I.A., Berezhnytska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs // In book *Springer Proceedings in Physics "Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications"*. -2015. -**156**. -P. 85–94.
14. Aromi G., Gamez P., Reedijk J. Poly beta-diketones: Prime ligand to generate supramolecular metalloclusters // *Coord. Chem. Rev.* -2008. -**252**. -P. 964–989.
15. Liu D., Wang Zh., Zhou D. et al. Novel Terbium-cerium coordination polymer: Synthesis, characterization and fluorescence properties // *Advanced Materials Research*. -2011. -**284–286**. -P. 2198–2201.
16. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры: Успехи в полимеризации и сополимеризации // *Успехи химии*. -1983. -**LI**, №10. -С. 1698–1731.
17. Трунова О.К., Бережницька О.С., Іваха Н.Б. та ін. Мономерні та полімерні комплекси ербію (III) з β -дикарбонільними лігандами // *Укр. хим. журн.* -2015. -**81**, № 9. -С. 12–19.
18. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
19. Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К. та ін. Нові β -дикарбонільні комплекси Nd, Er, Yb, що випромінюють в ІЧ-області // *Укр. хим. журн.* -2015. -**81**, № 12. -С. 104–110.
20. Помогайло А.Д., Уфлянд І.Е. Прогресс в области химии макромолекулярных металлохелатов // *Рос. хим. журн.* -1996. -**4–6**. -С. 55–65.
21. Мовчан Т.І., Волошиновський І.С., Помогайло А.Д. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 35: Радикальная полимеризация метакрилоацетонатов некоторых переходных металлов // *Изв. РАН. Сер. хим.* -1993. -**12**. -С. 2060–2065.

REFERENCES

1. Golovina A.P., Levshin L.V. *Chemical luminescent analysis of inorganic substances*. (Moscow: Khimiia, 1978). [in Russian].
2. Chen C.H., Shi J. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence. *Coord. Chem. Rev.* 1999. **171**: 161.
3. Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors. *Coord. Chem. Rev.* 2001. **215**: 79.
4. Kido J., Okamoto Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chem. Rev.* 2002. **102**: 2357.
5. Eliseeva S.V., Bunzli J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39**: 189.
6. Uh H., Petoud S. Novel antennae for the sensitization of near infrared luminescent lanthanide cations. *Comptes Rendus Chimie*. 2010. **13**: 668.
7. Comby S., Bunzli J.C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. 2007. **37**: 217.
8. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances the luminescence intensity of β -diketonates of trivalent samarium and terbium in toluene solutions. *J. Photochem. Photobiol., A*. 2000. **134**: 111.
9. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances quantum yield and lifetime of luminescence of europium (III) tris- β -diketonates in concentrated toluene and acetonitrile solutions. *J. Lumin.* 2001. **93**: 191.
10. Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. Water enhances photoluminescence intensity of europium (III), terbium (III) and samarium (III) tris- β -diketonates in toluene solutions and chemiluminescence intensity of europium (III) and samarium (III) tris- β -diketonates in the reaction with dioxetane. *J. Photochem. Photobiol., A*. 2000. **136**: 203.
11. Beeby A., Clarkson I. M., Dickins R. S., Faulkner S., Parker D., Royle L., de Sousa A. S., Williams J.A.G., Woods M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *Perkin Trans.* 1999. **2**: 493.
12. Berezhnytska O.S., Savchenko I.O., Ivakha N.B.,

- Trunova O.K., Rusakova N.V., Smola S.S., Rogovtsov O.O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β -dicarbonyl ligands. *Nanoscale Res. Let.* 2017. **338**(12): 1.
13. Savchenko I.A., Berezhnytska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In book Springer Proceedings in Physics "Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications". 2015. **156**: 85.
14. Aromi G., Gamez P., Reedijk J. Poly beta-diketones: Prime ligand to generate supramolecular metal-clusters. *Coord. Chem. Rev.* 2008. **252**: 964.
15. Liu D., Wang Zh., Zhou D., Huang D., Wang H., Lian Yu. Novel Terbium-cerium coordination polymer: Synthesis, characterization and fluorescence properties. *Adv. Mater. Research.* 2011. **284–286**: 2198.
16. Pomogailo A.D., Savost'ianov V.S. Metal-containing monomers: Advances in polymerization and copolymerization. *Uspehi khimii.* 1983. LII. **10**: 1698. [in Russian].
17. Trunova O.K., Berezhnytska O.S., Ivakha N.B., Rogovtsov O.O., Savchenko I.O. The monomeric and polymer complexes of Er(III) with β -dicarbonyl ligands. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2015. **81**: 12. [in Ukrainian].
18. Nakamoto K. *Infrared Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds.* (Moscow: Mir, 1991). [in Russian].
19. Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Trunova O.K., Rusakova N.V., Smola S.S., Zheleznova L.I. New β -dicarbonyl complexes of Nd, Er, Yb, emitting in the IR region. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2015. **81**: 104. [in Ukrainian].
20. Pomogailo A.D., Ufliand I.E. Progress in the chemistry of macromolecular metalchelates. *Rus. Chem. Journal.* 1996. **4–6**: 55. [in Russian].
21. Movchan T.I., Voloshanovskiy I.S., Pomogailo A.D. Preparation and reactivity of metal-containing monomers. Message 35: Radical polymerization of methacryloylacetates of certain transition metals.. *Izv. RAN, Ser. chim.* 1993. **12**: 2060. [in Russian].

Надійшла 18.12.2017

УДК [548.73+543.421/.424.54-74/75]:54-386(546.742+547.484.34)

О.О.Штоквиш^{1*}, Л.І.Коваль¹, В.В.Дьяконенко², В.І.Пехньо¹

БУДОВА КОМПЛЕКСІВ Ni(II) З ЦИКЛОГЕКСИЛ-, ТРЕТ-БУТИЛ-І ТРЕТ-АМІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

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

² Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" НАН України, просп. Науки, 60, Харків, 61001, Україна

* e-mail: olej@meta.ua

Синтезовано та досліджено методом РСА, ІЧ-спектроскопії та ЕСП комплекси Ni(II) з циклогексил-, трет-бутил- і трет-амілацетоацетатом. Сполуки мають однотипну біядерну будову з двома координованими молекулами етанолу та подібні спектральні характеристики. Обговорюється залежність будови комплексів Co(II), Ni(II), Zn(II) з естерами ацетооцтової кислоти від умов синтезу.

К л ю ч о в і с л о в а: нікель(II), циклогексилацетоацетат, трет-бутилацетоацетат, трет-амілацетоацетат, біядерна структура, РСА, інфрачервоні спектри, електронні спектри поглинання, сольват.

ВСТУП. Координаційні сполуки β-дикетонів та естерів ацетооцтової кислоти знайшли застосування у процесах МОСVD [1, 2], каталізі різноманітних органічних реакцій [3], а також як добавки у складі тонерів [4]. Комплекси кобальту(II) та нікелю(II) здатні впливати на процеси окиснення органічних субстратів, що широко вивчаються і використовуються у промислових процесах [5–7]. При цьому комплекси з β-кетоестерами досліджувались значно менше, ніж з β-дикетонами. Похідні ацетооцтової кислоти зручні у синтетичному плані (можуть бути модифіковані без зміни хелатуючого центру, шляхом переестерифікації в одну стадію), екологічно прийнятні: їх можна синтезувати зі сполук природного походження і у порівнянні з ацетилацетоном вони є менш токсичними, а сама ацетооцтова кислота метаболізується мікроорганізмами [8–10].

Для більш детального вивчення координаційної хімії естерів ацетооцтової кислоти нами обрано ряд найпростіших представників цього класу сполук з нефункціоналізованими алкільними спиртовими залишками, що різняться розгалуженістю карбонового ланцюга та його

довжиною. Розроблено методику синтезу комплексів кобальту(II) у монокристалічній формі з циклогексилацетоацетатом і трет-бутилацетоацетатом і визначено їх структуру [11, 12]. На нашу думку, закономірним було застосування розроблених методик для одержання координаційних сполук нікелю — наступного за кобальтом елементу тріади феруму. У цій статті наведено результати синтезу, дані про структуру та окремі спектральні характеристики комплексів нікелю з циклогексил- (1), трет-бутил- (2) та трет-амілацетоацетатом (3).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. β-Кетоестерати нікелю синтезовано у кристалічній формі при температурі +8 °С за методикою, викладеною в роботі [11]. Як розчинник використано суміш етанол (азеотроп з водою, 96.6 % об.) : вода, з об'ємним співвідношенням 9:1.

ІЧ-спектри записували в таблетках KBr в області 4000–300 см⁻¹ на спектрометрі Specord M-80. Характеристичні смуги (см⁻¹): 1 — 1626 (ν_{C=O} і ν_{C=C}), 1527 (ν_{C=O} + δ_{C-H}), 785 (π_{C-H}), 420 (ν_{M-O}); 2 — 1624 (ν_{C=O} і ν_{C=C}), 1527 (ν_{C=O} + δ_{C-H}), 783 (π_{C-H}), 435 (ν_{M-O}); 3 — 620 (ν_{C=O} і ν_{C=C}), 1527 (ν_{C=O} + δ_{C-H}), 785 (π_{C-H}), 433 (ν_{M-O}).

© О.О.Штоквиш, Л.І.Коваль, В.В.Дьяконенко, В.І.Пехньо, 2018

Електронні спектри поглинання реєстрували в області 200–900 нм на спектрофотометрі Specord M-40. Довжина оптичного шляху складала 2 см. Концентрація розчинів у хлороформі становила 0.005 моль/л, що еквівалентно концентрації Ni^{2+} 0.01 моль/л.

Параметри елементарної комірки та інтенсивності відбиттів виміряні на дифрактометрі Xcalibur-3 (MoK α -випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування) при 293 К.

Структури розшифровано прямим методом у комплексі програм SHELXTL [13]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини і уточнено за моделлю “наїзника” з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$ неводневого атома, який пов’язаний з даним водневим ($n = 1.5$ для метильних груп і $n = 1.2$ для інших атомів водню). Структури уточнено по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Кристалографічні дані та параметри експерименту наведено в табл. 1. Координати атомів, а також повні таблиці з довжинами зв’язків та валентними кутами задепоновано в Кембріджському банку структурних даних, номери записів — CCDC див. у табл. 1. Дані з банку можна отримати через електронну форму за адресою:

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ІЧ-спектри комплексів 1–3 та одержаного раніше *трет*-бутилацетоацетату кобальту аналогічної будови [12] подібні (рис. 1). В них присутні характеристичні для β -дикарбонільних комплексів широкі смуги поглинання валентних коливань спряжених у хелатному кільці зв’язків C=O та C=C (1640–1480 cm^{-1}) та вузький сигнал при

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні дані та параметри експерименту для структур 1–3

Параметри	C ₄₄ H ₆₈ Ni ₂ O ₁₄ (1)	C ₃₆ H ₆₄ Ni ₂ O ₁₄ (2)	C ₄₀ H ₇₂ Ni ₂ O ₁₄ (3)
<i>Mr</i>	938.40	838.29	894.39
Сингонія	Триклинна	Моноклинна	
Просторова група	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	
<i>a</i> , Å	7.9044(8)	13.2191(12)	12.7881(7)
<i>b</i> , Å	12.309(2)	11.0926(8)	12.3945(6)
<i>c</i> , Å	12.898(2)	16.0859(16)	15.2406(8)
α , град	88.764(15)	90	
β , град	77.929(14)	104.653(10)	96.365(5)
γ , град	81.770(13)	90	
Об’єм, Å ³	1214.5(3)	2282.0(4)	2400.8(2)
<i>Z</i>	1	2	
<i>d</i> _{обч} , г/см ³	1.283	1.220	1.237
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	0.835	0.881	0.841
<i>F</i> (000)	500.0	896.0	960.0
Кількість відбиттів, виміряних / незалежних / з $F4\sigma(F)$:			
	11024/4759/2648	4427/4427/2915	17343/4707/2158
<i>R</i> _{int}	0.0884	0.0911	0.0903
<i>S</i> ($F > 4\sigma(F)$)	0.969	1.069	0.957
Кінцеві <i>R</i> (для відбиттів з $F > 4\sigma(F)$)	<i>R</i> ₁ = 0.0753, <i>wR</i> ₂ = 0.1657	<i>R</i> ₁ = 0.0704, <i>wR</i> ₂ = 0.1586	<i>R</i> ₁ = 0.0762, <i>wR</i> ₂ = 0.1730
Кінцеві <i>R</i> (по всім відбиттям)	<i>R</i> ₁ = 0.1392, <i>wR</i> ₂ = 0.1995	<i>R</i> ₁ = 0.1090, <i>wR</i> ₂ = 0.1834	<i>R</i> ₁ = 0.1658, <i>wR</i> ₂ = 0.2162
CCDC	1840146	1840147	1840148

Примітки. Для всіх структур параметр $2\theta_{\text{макс}} = 52$ град.

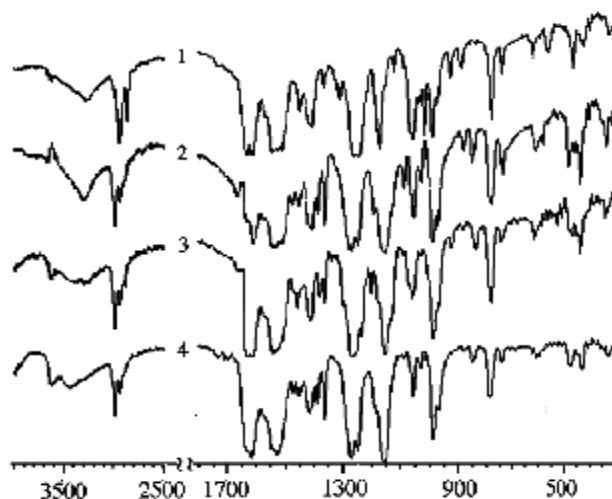


Рис. 1. ІЧ-спектри комплексів 1–3 і *трет*-бутилацетоацетату кобальту (4). В області розриву шкали (2500–1800 cm^{-1}) смуги відсутні.

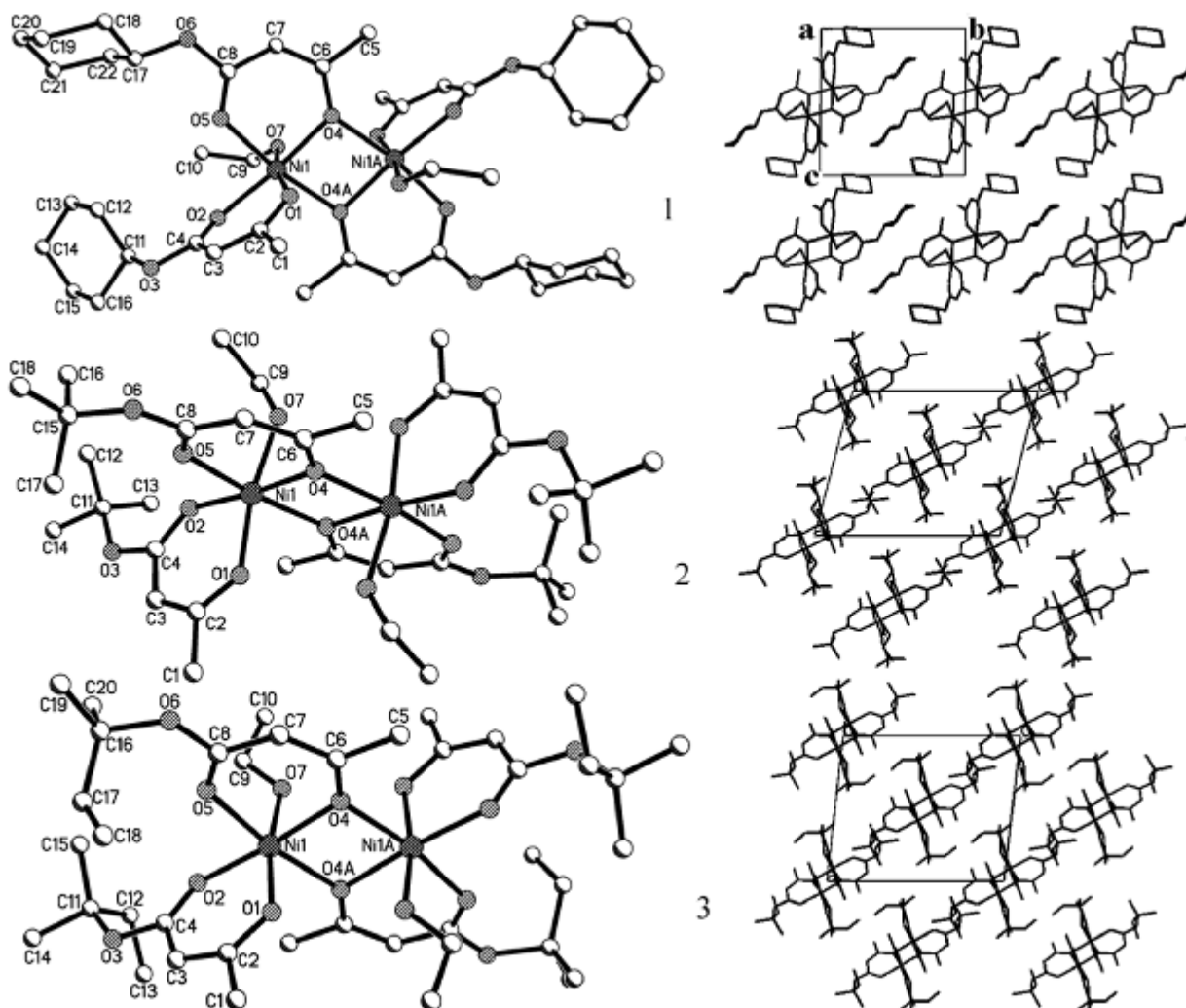


Рис. 2. Молекулярна та кристалічна будова комплексів 1–3. Для 1 упаковка зображена проєкцією вздовж кристалографічної осі *a*, для 2, 3 — вздовж осі *b*. Атоми гідрогену не наведені для спрощення моделей.

785 см^{-1} позаплощинного деформаційного коливання C–H останнього. В низькочастотному діапазоні спектрів ($500\text{--}400\text{ см}^{-1}$) проявляються смуги поглинання валентних коливань зв'язків M–O, в тому числі змішаних з деформаційними коливаннями хелатного циклу ($600\text{--}550\text{ см}^{-1}$) та деформаційними коливаннями C–CH₃ [14]. Основні смуги поглинання кожного з комплексів наведені в експериментальній частині.

У видимій області електронних спектрів спостерігаються по дві смуги поглинання, що відповідають переходам ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$ для октаедричного іона d^8 [15] (λ , нм (ϵ , $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 398 (25.5)

і 682 (11.7), 402 (26.5) і 680 (13.9), 398 (27.2) і 682 (12.4) для сполук 1–3 відповідно.

За даними рентгеноструктурного аналізу, одержані комплекси 1–3 у своїй будові мають ряд спільних ознак і відрізняються лише кінцевими замісниками при естерній групі ліганду (рис. 2). Всі три сполуки — біядерні комплекси, що знаходяться у спеціальному положенні відносно центру інверсії кристалічної ґратки, який розташований в центрі чотирикутника (Ni1–O4–Ni1A–O4A). Координаційний поліедр атома Ni — викривлений октаедр, утворений шістьма атомами оксигену. В екваторіальному положенні розташовано 4 атоми

Т а б л и ц я 2

Деякі довжини зв'язків (Å) та валентні кути (град) у комплексах 1–3

Зв'язок/кут	1	2	3	Зв'язок/кут	1	2	3
Ni1–O1	1.999(4)	1.997(4)	2.005(4)	O5–Ni1–O7	93.31(18)	95.26(17)	94.22(18)
Ni1–O2	2.017(3)	2.016(3)	2.015(4)	O1–Ni1–O4A	86.38(15)	87.89(15)	87.99(15)
Ni1–O4	2.031(3)	2.043(3)	2.038(4)	O1–Ni1–O7	169.24(17)	170.03(16)	169.84(17)
Ni1–O5	2.034(4)	2.023(4)	2.036(4)	O2–Ni1–O4A	104.30(14)	103.60(14)	103.82(15)
Ni1–O7	2.104(4)	2.097(4)	2.098(4)	O2–Ni1–O4	175.06(15)	174.91(14)	175.01(15)
Ni1–O4A	2.112(4)	2.088(4)	2.099(4)	O4–Ni1–O5	91.22(15)	90.82(14)	90.28(16)
O1–C2	1.281(6)	1.289(6)	1.285(7)	O4–Ni1–O4A	80.29(14)	80.91(15)	81.10(17)
O2–C4	1.245(6)	1.240(6)	1.264(7)	O5–Ni1–O4A	171.29(14)	171.60(13)	170.76(16)
C2–C3	1.369(7)	1.369(7)	1.363(8)	O5–Ni1–O7	93.31(18)	95.26(17)	94.22(18)
C3–C4	1.402(8)	1.418(7)	1.423(9)	O7–Ni1–O4A	83.80(17)	82.69(16)	82.12(15)
O4–C6	1.299(6)	1.279(6)	1.304(6)	C2–O1–Ni1	125.3(4)	124.3(3)	124.7(4)
O5–C8	1.219(6)	1.226(6)	1.241(7)	O1–C2–C3	125.6(6)	125.8(5)	126.2(6)
C6–C7	1.346(8)	1.365(7)	1.371(7)	C2–C3–C4	125.6(5)	125.6(5)	125.2(6)
C7–C8	1.423(8)	1.423(7)	1.400(8)	O2–C4–C3	127.1(5)	127.8(5)	127.4(6)
O1–Ni1–O2	91.29(14)	92.58(14)	92.08(17)	C4–O2–Ni1	123.6(4)	122.7(3)	122.7(4)
O1–Ni1–O5	95.77(17)	93.60(16)	95.21(17)	C6–O4–Ni1	123.9(4)	124.5(3)	125.5(3)
O1–Ni1–O4	90.82(15)	89.93(14)	88.92(15)	O4–C6–C7	125.0(5)	126.2(5)	124.0(5)
O2–Ni1–O5	84.12(15)	84.61(14)	84.76(17)	C6–C7–C8	127.5(5)	126.0(5)	127.1(6)
O2–Ni1–O7	95.37(15)	92.79(15)	92.55(18)	O5–C8–C7	126.6(6)	126.5(5)	127.4(6)
O4–Ni1–O7	83.22(15)	85.39(15)	87.25(17)	C8–O5–Ni1	124.5(4)	125.6(3)	124.3(4)

оксигену, які належать до трьох молекул лігандів, а в аксіальному положенні знаходяться атоми оксигену, один з яких (O1) належить до термінального ліганду, а інший (O7) до координованої молекули розчинника — етанолу. Довжини Ni–O та значення валентних кутів O–Ni–O для координаційних поліедрів у структурах 1–3 наведено в табл. 2. У термінальних лігандах зв'язки Ni–O (Ni1–O1 та Ni1–O2) коротші у порівнянні зі зв'язками місткових лігандів (Ni1–O4 та Ni1–O5) (табл. 2). Хелатні металоцикли Ni1–O1–C2–C3–C4–O2 та Ni1–O4–C6–C7–C8–O5 майже планарні (відхилення атомів циклів від середньоквадратичних площин, проведених через них, не перевищує 0.05 Å).

Циклогексанові кільця в структурі 1 знаходяться в конформації крісло (параметри складчастості [16] $S = 1.12$, $\Psi = 6.03^\circ$, $\theta = 1.22^\circ$ і $S = 1.13$, $\Psi = 12.7^\circ$, $\theta = 0.72^\circ$ для циклів C11–C12–C13–C14–C15–C16 (А) та C17–C18–C19–C20–C21–C22 (Б) відповідно). Відхилення атомів C11

та C14 у циклі А від середньоквадратичної площини, проведеної через інші атоми циклу з точністю 0.01 Å, складає 0.64 та –0.65 Å відповідно. Відхилення атомів C17 та C20 в циклі Б від середньоквадратичної площини, проведеної через інші атоми циклу з точністю 0.002 Å, становить –0.65 та 0.61 Å відповідно. В кристалі сполука 1 утворює стовпчики вздовж кристалографічного напрямку (100), а сполуки 2 та 3 — шари в площині (101) (рис. 2).

Результати даної роботи, попередні структурні дослідження комплексів Co(II) та Zn(II), а також інші одержані нами дані [17] свідчать, що будова координаційних сполук естерів ацетоксилової кислоти, зокрема ступінь олігомеризації, обумовлена умовами синтезу. При використанні не донорних розчинників утворюються тримерні комплекси, в яких координаційна сфера центрального атома доповнюється до 6 лише за рахунок молекул кетоестеру в енольній формі, при цьому всі енольні атоми ок-

сигену виконують місткову функцію [2, 18–21]. У слабкодонорних розчинниках, таких як етанол чи вода, утворюються виключно біядерні кетоестерати, в яких координаційна сфера центрального атома доповнюється до 6 як за рахунок молекул кетоестеру, так і за рахунок молекул розчинника, при цьому лише половина енольних атомів кисню буде містковою [11, 12]. Нарешті, якщо реакційна суміш міститиме сильнодонорні сполуки, такі як піридин, утворюватимуться одноядерні комплекси з координаційною сферою, доповненою піридином і без місткових енольних атомів кисню [22].

ВИСНОВКИ. Таким чином, вперше охарактеризовані в даній роботі комплекси Ni(II) з естерами ацетооцтової кислоти мають однотипну біядерну будову з двома координованими молекулами етанолу та подібні спектральні характеристики. Одержані нами дані про структуру сполук Co(II), Ni(II) та Zn(II) з естерами ацетооцтової кислоти вторинних і третинних спиртів свідчать, що на кількість ядер у зазначених комплексах визначальний вплив має донорна здатність компонентів реакційної суміші, які можуть відігравати роль конкуруючих лігандів, а не метал чи спиртовий залишок кетоестеру.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С ЦИКЛОГЕКСИЛ-, ТРЕТ-БУТИЛ- И ТРЕТ-АМИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

О.А.Штоквиш^{1*}, Л.И.Коваль¹, В.В.Дьяконенко², В.И.Пехньо¹

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

²Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины, просп. Науки, 60, Харьков, 61001, Украина

* e-mail: olej@meta.ua

Синтезированы и исследованы методом РСА, ИК-спектроскопии и ЭСП комплексы Ni(II) с циклогексил-, трет-бутил- и трет-амилацетоацетатом. Соединения имеют однотипное биядерное строение с двумя координированными молекулами этанола и подобные спектральные характеристики. Обсуждается зависимость строения комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с эфирами ацетоуксусной кислоты от условий синтеза.

К л ю ч е в ы е с л о в а: никель (II), циклогексил-ацетоацетат, трет-бутилацетоацетат, трет-амил-

ацетоацетат, биядерная структура, РСА, инфракрасные спектры, электронные спектры поглощения, сольват.

STRUCTURE OF Ni(II) COMPLEXES WITH CYCLOHEXYL-, TERT-BUTYL- AND TERT-AMYL ACETOACETATE

O.O.Shtokvysh^{1*}, L.I.Koval¹, V.V.Dyakonenko², V.I.Pekhnyo¹

¹V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

²State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Avenue, Kharkiv, 61001, Ukraine
* e-mail: olej@meta.ua

The complexes of Ni(II) with cyclohexyl- (1), tert-butyl- (2) and tert-amyl acetoacetate (3) have been synthesized and studied by X-ray diffraction, IR and UV-Vis spectroscopy. The compounds have the same binuclear structure including two coordinated molecules of ethanol. The following crystalline parameters were obtained: triclinic crystal system (CS) for complex 1, space group (SG) P-1, $a = 7.9044(8)$, $b = 12.309(2)$, $c = 12.898(2)$ (Å), $\alpha = 88.764(15)$, $\beta = 77.929(14)$, $\gamma = 81.770(13)$ (deg.); monoclinic CS for complex 2, SG $P2_1/n$, $a = 13.2191(12)$, $b = 11.0926(8)$, $c = 16.0859(16)$ (Å) $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 104.653(10)$ (deg.); CS monoclinic for complex 3, SG $P2_1/n$, $a = 12.7881(7)$, $b = 12.3945(6)$, $c = 15.2406(8)$ (Å), $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 96.365(5)$ (deg.). The cations of Ni(II) are in a distorted octahedral environment formed by six oxygen atoms of which 4O are in the equatorial position corresponding to three ligand-molecules, and other ones are in the axial position due to the terminal ligand and coordinated solvent-molecule of ethanol.

The compounds have the similar spectral characteristics. The position of characteristic absorption bands in IR spectra are following (cm^{-1}): 1 — 1626 ($\nu_{\text{C=O}}$ and $\nu_{\text{C=C}}$), 1527 ($\nu_{\text{C=O}} + \delta_{\text{C-H}}$), 785 ($\pi_{\text{C-H}}$), 420 ($\nu_{\text{M-O}}$); 2 — 1624 ($\nu_{\text{C=O}}$ and $\nu_{\text{C=C}}$), 1527 ($\nu_{\text{C=O}} + \delta_{\text{C-H}}$), 783 ($\pi_{\text{C-H}}$), 435 ($\nu_{\text{M-O}}$); 3 — 1620 ($\nu_{\text{C=O}}$ and $\nu_{\text{C=C}}$), 1527 ($\nu_{\text{C=O}} + \delta_{\text{C-H}}$), 785 ($\pi_{\text{C-H}}$), 433 ($\nu_{\text{M-O}}$).

Two absorption bands are observed in the visible spectral region. They caused by the transitions $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$, $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(P)$ of d^8 cation in octahedral environment (λ , nm (ϵ , $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)): 398 (25.5) and 682 (11.7), 402 (26.5) and 680 (13.9), 398 (27.2) and 682 (12.4) for complexes 1, 2, 3, respectively.

The results of this work and the preliminary structural studies of the Co(II) and Zn(II) complexes

indicate that the structure of the coordination compounds based on acetoacetic acid esters, in particular the oligomerization degree, is depends on the synthesis conditions. In non-donor solvents medium, trimer complexes are formed, in which the coordination sphere of the central atom (CA) is supplemented to 6 only by enol form of the ketoester molecules. In this case, all the enol oxygen atoms are in the bridge position. In weakly donor solvents such as ethanol or water, only binuclear ketoesterates are formed, in which the coordination sphere of the CA is supplemented to 6 both by the ketoester and solvent molecules. At the same time, only half of enol oxygen atoms involved in bridge formation. Finally, if the reaction media contains strong donor solvents, such as pyridine, mononuclear complexes with a pyridine-containing coordinate domain and without bridge enol oxygen atoms will be formed.

K e y w o r d s: nickel(II), cyclohexyl acetoacetate, *tert*-butyl acetoacetate, *tert*-amyl acetoacetate, binuclear structure, X-ray diffraction, infrared spectra, electronic absorption spectra, solvate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Malandrino G., Perdicaro L.M.S., Condorelli G. et al. Synthesis, characterization and application of Ni(tta)₂tmeda to MOCVD of nickel oxide thin films // Dalton Trans. -2006. -P. 1101–1106.
2. Wei Zh., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. Changing the bridging connectivity pattern within a heterometallic assembly: design of single-source precursors with discrete molecular structures // Chem. Sci. -2014 -5. -P. 813–818.
3. Doyon J. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. -Hoboken: John Wiley & Sons, 2001.
4. Patent USA 5409794. Toner compositions with metal chelate charge enhancing additives / Beng S. Ong. -Publ. 1995.
5. Волнянская Р.И., Михальчук В.М., Николаевский А.Н. Влияние ацетилацетонатов металлов на ингибированный фенолами процесс окисления олигомерного продукта полимеризации бутилглицидилового эфира // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 1. -С. 206–209.
6. Turra N., Neuenschwander U., Baiker A. et al. Mechanism of the Catalytic Deperoxidation of *tert*-Butylhydroperoxide with Cobalt(II) Acetylacetonate. // Chem. Eur. J. -2010. -16. -P. 13226–13235.
7. Mastorilli P., Nobile C.F. Aerobic epoxidation of olefins catalyzed by polymerizable β -ketoesterate complexes of iron (III), nickel (II) and cobalt (II) // J. Molec. Catal. -1994. -94. -P. 19–26.
8. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilitska O.L., Pekhnyo V.I. Efficient transesterification of ethyl acetoacetate with higher alcohols without catalysts // Tetrahedron Lett. -2008. -49. -P. 1645–1647.
9. Straganz G.D., Glieder A., Brecker L. et al. Acetylacetone-cleaving enzyme Dke1: a novel C–C-bond-cleaving enzyme from *Acinetobacter johnsonii* // Biochem. J. -2003. -369. -P. 573–581.
10. Kaplan D.L. Biopolymers from Renewable Resources. -Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
11. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І. Синтез та дослідження комплексів кобальту (II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 11–12. -С. 92–98.
12. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І. Структура комплексів кобальту (II) з трет-бутилацетоацетатом // Укр. хим. журн. -2017. -83, № 5. -С. 34–37.
13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. -2015. -C71. -P. 3–8.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Драго Р. Физические методы в химии. -М.: Мир, 1981.
16. Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. Stereochemical studies. XXXIV. Quantitative description of ring puckering via torsional angles. The case of six-membered rings // J. Phys. Org. Chem. -1990. -3. -P. 147–158.
17. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І. Будова ряду комплексів естерів ацетооцтової кислоти в залежності від природи компонентів реакційного середовища // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України: тези доп. -Київ, 2017.
18. Koval L.I., Dzyuba V.I., Bon V.V. et al. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium(II) with β -ketoesters of higher alcohols // Polyhedron. -2009. -28. -P. 2698–2702.
19. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure of hexakis(μ -2-4-*tert*-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)triazinc // Acta Cryst. -2014. -E70. -P. 483–485.
20. Dohring A., Goddard R., Jolly P.W. et al. Monomer-Trimer Isomerism in 3-Substituted Pentane-2,4-dione Derivatives of Nickel (II) // Inorg. Chem. -1997. -36. -P. 177–183.
21. Petrov G., Alexiev A., Angelova O., Macicek J. Behaviour of Bis(Ethylacetoacetato)-Magnesium and Calcium in Solutions of Polychloromethanes. The Crystal Structure of Trinuclear Bis(Ethylacetoacetato)Magnesium // J. Coord. Chem. -1992. -25. -P. 101–110.

22. Nayak S.K., Jena A., Neelgund G.M. et al. Bis(*tert*-butyl-3-oxobutanoato)dipyridinenickel (II) benzene solvate // *Acta Cryst.* -2007. -**E63**. -P. -m1604.

REFERENCES

1. Malandrino G., Perdicaro L.M.S., Condorelli G., Fragala I.L., Rossi P., Dapporto P. Synthesis, characterization and application of Ni(tta)₂-tmeda to MOCVD of nickel oxide thin films. *Dalton Trans.* 2006. 1101.
2. Wei Zh., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. Changing the bridging connectivity pattern within a heterometallic assembly: design of single-source precursors with discrete molecular structures. *Chem. Sci.* 2014. 5: 813.
3. Doyon J. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. (Hoboken: John Wiley & Sons, 2001).
4. Patent USA 5409794. Beng S. Ong. Toner compositions with metal chelate charge enhancing additives. 1995.
5. Volnyanskaya R.I., Mikhail'chuk V.M., Nikolaevsky A.N. Influence of metal acetylacetonates on the process of epoxy polymers oxidation inhibited by phenols. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2004. **1**: 206. [in Russian].
6. Turra N, Neuenschwander U., Baiker A., Peeters J., Hermans I. Mechanism of the Catalytic Deperoxidation of *tert*-Butylhydroperoxide with Cobalt(II) Acetylacetonate. *Chem. Eur. J.* 2010. **16**: 13226.
7. Mastrorilli P., Nobile C.F. Aerobic epoxidation of olefins catalyzed by polymerizable β -ketoesterate complexes of iron (III), nickel (II) and cobalt (II). *J. Molec. Catal.* 1994. **94**: 19.
8. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Efficient transesterification of ethyl acetoacetate with higher alcohols without catalysts. *Tetrahedron Lett.* 2008. **49**: 1645.
9. Straganz G.D., Glieder A., Brecker L., Ribbons D.W., Steiner W. Acetylacetone-cleaving enzyme Dke1: a novel C-C-bond-cleaving enzyme from *Acinetobacter johnsonii*. *Biochem. J.* 2003. **369**: 573.
10. Kaplan D.L. *Biopolymers from Renewable Resources*. (Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998).
11. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Synthesis and study of cobalt (II) complexes of acetoacetic acid esters of primary, secondary and tertiary alcohols. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (11–12): 92. [in Ukrainian].
12. Shtokvish O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pekhnyo V.I. Structure of the cobalt (II) complexes with *tert*-butyl acetoacetate. *Ukr. Chem. J.* 2017. **83** (5–6): 34. [in Ukrainian].
13. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. **C71**: 3.
14. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (Moscow: Mir, 1991). [in Russian].
15. Drago R.S. *Physical Methods in Chemistry*. (Moscow: Mir, 1981). [in Russian].
16. Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. Stereochemical studies. XXXIV. Quantitative description of ring puckering via torsional angles. The case of six-membered rings. *J. Phys. Org. Chem.* 1990. **3**: 147.
17. Shtokvish O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pekhnyo V.I. The structure of the series of acetoacetic acid esters complexes depending on reaction media components. In: Scientific Conference of Young Scientists of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine: Proc. Conf. (Kyiv, 2017). P. 16. [in Ukrainian].
18. Koval L.I., Dzyuba V.I., Bon V.V., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium (II) with β -ketoesters of higher alcohols. *Polyhedron*. 2009. **28**: 2698.
19. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure of hexakis(μ_2 -4-*tert*-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)trizinc. *Acta Cryst.* 2014. **E70**: 483.
20. Dohring A., Goddard R., Jolly P.W., Kruger C., Polyakov V.R. Monomer-Trimer Isomerism in 3-Substituted Pentane-2,4-dione Derivatives of Nickel (II). *Inorg. Chem.* 1997. **36**: 177.
21. Petrov G., Alexiev A., Angelova O., Macicek J. Behaviour of Bis(Ethylacetoacetato)-Magnesium and Calcium in Solutions of Polychloromethanes. The Crystal Structure of Trinuclear Bis(Ethylacetoacetato)Magnesium. *J. Coord. Chem.* 1992. **25**: 101.
22. Nayak S.K., Jena A., Neelgund G.M., Shivashankar S.A., Guru Row T.N. Bis(*tert*butyl-3-oxobutanoato)dipyridinenickel (II) benzene solvate. *Acta Cryst.* 2007. **E63**: m1604.

Надійшла 20.12.2017

УДК 621.794.42:546.56

В.И.Ларин¹, Л.М.Егорова²

ХИМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ СПЛАВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

¹ НИИ химии при Харьковском национальном университете имени В.Н.Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

² Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, ул. Ярослава Мудрого, 25, Харьков, 61002, Украина

* e-mail: lilyaegorova@ukr.net

Исследован процесс химического растворения бериллиевой бронзы (БрБ2) в разных электролитах. Определена скорость ионизации и селективность растворения компонентов сплава БрБ2 с учетом процессов комплексообразования при химическом травлении в растворах на основе FeCl_3 . Показано, что равномерное и высокоскоростное химическое растворение бериллиевой бронзы возможно в кислой среде в присутствии ионов окислителя Fe^{3+} и хлора. Предложен оптимальный состав травильного раствора. Изучена морфология поверхности электрода из бериллиевой бронзы после травления в исследуемых растворах. Установлено отсутствие пассивации поверхности сплава БрБ2, доказана солевая и оксидная природа соединений, образующихся на поверхности электрода после химического травления.

К л ю ч е в ы е с л о в а: бериллиевая бронза, травление, селективность растворения, комплексные частицы.

ВВЕДЕНИЕ. Электроника — наиболее быстро развивающаяся область науки и техники, одно поколение сменяет другое каждые три–пять лет. Печатные платы являются основными носителями межсоединений в электронике и от их качества зависят характеристики электронных устройств [1]. На большинстве сборочных производств электронной аппаратуры используют фольгу из меди и ее сплавов. Потребность в гибких платах высокой плотности подталкивает производителей медной фольги к разработке оригинальных решений, например применению медно-бериллиевых сплавов.

Бериллиевая бронза используется при производстве печатных плат и является незаменимой, когда одновременно необходимо сочетание хорошей электропроводности, механической прочности и пружинных свойств. Именно благодаря своему уникальному сочетанию свойств этот сплав является одним из стандартных в производстве электрических разъемов и пружинных деталей датчиков преобразования. Очень важно соблюдать в этих технологиях минималь-

ное повреждение поверхностного слоя бериллиевой бронзы, поэтому для подготовки поверхности выбирают химический процесс травления. Раньше при изготовлении пружин в приборах использовали технологию штамповки, которая не обеспечивала необходимой точности изготовления и нарушала качество нагартованного слоя, что ухудшало эффективность работы прибора. При этом допустимые отклонения от геометрических размеров деталей должны составлять ± 10 мкм, а потери слоя бронзы при химической обработке — не больше 0.2 мкм [2]. Кроме того, при механической обработке необходимо хорошо контролировать выделение токсичной пыли, но эта проблема успешно решается при размерной обработке медно-бериллиевого сплава операцией химического травления [3, 4].

Сложности, возникающие при анодной обработке поверхности медных сплавов, требуют детального изучения химического растворения медных сплавов, в том числе и бериллиевых бронз, в растворах электролитов различного состава. Данные исследования имеют бо-

льшее значение в технологии производства изделий точной механики, оптики, радиоэлектроники и других смежных областях, где необходимы создание тонких и сверхтонких поверхностных структур, технология прецизионного травления, нанесения рисунка, сочетание слоев и др.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. Твердые двухкомпонентные металлические растворы могут принимать участие в реакциях анодного окисления таким образом, что ионизация касается или двух компонентов, или избирательно одного из них. Как показано в работе [5], практическое осуществление механизмов растворения однородных сплавов — равномерного, псевдоселективного и селективного — определяется вероятностью возникновения зародышей новой фазы на поверхности сплава, который растворяется, а также кинетическими параметрами реакций ионизации и обратного осаждения ионов менее активного компонента. Решающую роль в фазообразовании играет сопряжение парциальных реакций ионизации компонентов, поэтому, подавляя его, можно влиять на склонность сплавов к селективному растворению. При изучении химического травления двухкомпонентных сплавов с практической точки зрения представляет интерес вопрос селективности растворения компонентов. Селективное растворение сплавов является эффективным способом получения нанопористых материалов [6]. Избирательное растворение может быть достигнуто не только легированием, но и введением в раствор комплексообразователей и поверхностно-активных добавок. Следовательно, не менее важным является исследование процессов химического растворения медных сплавов в растворах различного состава, с учетом процессов комплексообразования, что позволяет оптимизировать технологический процесс травления сплавов за счет подбора оптимального состава травильного раствора.

Цель работы — исследование химической ионизации, селективности растворения сплава БрБ2, с учетом процессов комплексообразования в растворах на основе FeCl_3 и морфологии его поверхности после травления.

Химическое травление БрБ2 изучали с помощью экспериментальных методов исследования: гравиметрического, электронно-зондового

микроанализа, атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение скорости травления с помощью гравиметрического метода основывалось на использовании вращающегося дискового электрода (ВДЭ), изготовленного из бронзы марки БрБ2. Элементный состав сплава БрБ2 установлен гравиметрическим методом по ДОСТ 15-027.13-77. Массовая доля бериллия в сплаве БрБ2 составляет 1.78 %. Морфологические особенности протравленной поверхности сплава БрБ2 изучали электронно-зондовым микроанализом (ЭРМА) на сканирующем микроскопе JSM-63-90 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Содержание ионов Be^{2+} и Cu^{2+} находили методом атомно-абсорбционной спектроскопии, используя спектрометр МГА-915 МД.

Для выяснения состояния материала — сплава БрБ2 (закаленный или состаренный) было проведено определение его твердости по Бригеллю (*НВ*) на твердомере UIT-НВW-1S с помощью программы “Определение твердости материалов вдавливанием сферического индентора”. Найдено, что *НВ* = 284.3, это соответствует состаренному состоянию бериллиевой бронзы [7, 8]. Важно было выяснить, каково состояние сплава БрБ2, поскольку именно при старении происходят процессы распада зафиксированного закалкой пересыщенного состояния сплава, что обуславливает феноменологически увеличение прочностных свойств бериллиевой бронзы [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Скорость растворения электрода из сплава БрБ2 в разных электролитах изучали при помощи метода ВДЭ при скорости вращения 74 об/с, что позволяет имитировать гидродинамические условия струйного травления и снять диффузионные ограничения по отведению продуктов растворения медной составляющей сплава в объем раствора. На основании результатов первоначальных исследований по определению скорости ионизации сплава БрБ2 в различных электролитах за основной состав травильного раствора выбран раствор FeCl_3 . Растворение сплава БрБ2 в растворах FeCl_3 значительно выше, чем в других исследуемых растворах травления, что обусловлено высокой окислительной способностью Fe^{3+} . Большой скорости растворения бериллиевой бронзы можно достигнуть не только увеличением кон-

Т а б л и ц а 1

Скорость и селективность растворения бериллиевой бронзы в растворах на основе FeCl_3
(время травления — 20 мин, $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$)

Раствор	Состав раствора, моль/л	$V \cdot 10^{-3}$, кг/м ² ·с	Be ²⁺	Cu ²⁺	Z _{Be}	Z _{Cu}
			г/л			
1	0.5 М FeCl ₃	1.61	0.0964	5.04	0.95	1.10
2	0.75 М FeCl ₃	2.10	0.0544	3.71	0.70	1.39
3	1.0 М FeCl ₃	2.60	0.0915	5.57	0.80	1.24
4	0.5 М FeCl ₃ + 1.5 М KNO ₃	1.67	0.0470	4.70	0.50	2.04
5	0.5 М FeCl ₃ + 1.5 М KNO ₃ + 0.5 М HCl	1.97	0.0413	3.53	0.60	1.70
6	0.5 М FeCl ₃ + 0.5 М Fe(NO ₃) ₃	2.17	0.0628	3.86	0.81	1.25
7	0.5 М FeCl ₃ + 0.5 М Fe(NO ₃) ₃ + 0.25 М H ₂ SO ₄	1.84	0.0459	2.27	1.00	1.00
8	0.5 М FeCl ₃ + 0.5 М Fe(NO ₃) ₃ + 0.5 М HCl	2.40	0.0625	3.45	0.90	1.10
9	0.5 М FeCl ₃ + 0.5 М Fe(NO ₃) ₃ + 0.5 М HNO ₃	2.26	0.06948	4.27	0.80	1.25

центрации иона-окислителя Fe^{3+} , а и введением различных добавок, которые образуют устойчивые комплексы с компонентами сплава. Добавками к основному электролиту были выбраны KNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Подбор состава травильных растворов осуществлялся в результате анализа литературных данных по комплексообразованию бериллия и меди [10–13]. В качестве третьего вещества были введены HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , которые снижают pH раствора для увеличения растворения бериллия. На основании анализа значения скорости растворения сплава БрБ2 (табл. 1) был выбран ряд составов травильных растворов с высокой скоростью ионизации сплава, в которых исследована селективность растворения компонентов бериллиевой бронзы.

Количественным показателем, с помощью которого можно судить о равномерности или избирательности растворения сплавов, является коэффициент селективности растворения Z . Коэффициенты Z_{Be} и Z_{Cu} для бериллиевой бронзы были рассчитаны на основании результатов атомно-абсорбционного анализа растворов по концентрациям ионов меди и цинка, перешедшим в раствор, и по данным о точном составе сплава БрБ2. Как видно из табл. 1, высокоскоростное и равномерное растворение сплава наблюдается в растворах состава 1 и 7, 8.

Скорость растворения БрБ2 в растворе состава 0.5 М FeCl_3 + 1.5 М KNO_3 + 0.5 М HCl несколько выше, чем скорость травления в рас-

творах 0.5 М FeCl_3 и 0.5 М FeCl_3 + 0.5 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.25 М H_2SO_4 . Это можно объяснить тем, что растворение медной компоненты обеспечивается взаимодействием с ионами окислителя Fe^{3+} и образованием хлоридных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$, но по мере истощения травильного раствора их концентрация уменьшается и растворение будет замедляться [10]. Таким образом, хлоридная добавка необходима для поддержки растворения медной компоненты (в ее качестве была применена HCl). Самая высокая скорость травления БрБ2 — в растворе с хлоридной кислотой. Для бериллия основным фактором, растворения является кислотность растворов, которую также поддерживает добавка HCl . Избирательное растворение по медной компоненте сплава БрБ2 происходит в растворах состава:

0.5 М FeCl_3 + 1.5 М KNO_3 + 0.5 М HCl ;

0.5 М FeCl_3 + 1.5 М KNO_3 .

Скорость травления зависит от концентрации ионов меди в растворе. При слишком малом и слишком большом содержании этих ионов в растворе происходит резкое изменение скорости травления. Как видно из гистограммы (рис. 1) зависимости скорости растворения сплава БрБ2 от содержания Cu^{2+} (г/л), в растворе после травления наибольшие и наименьшие значения скорости ионизации бериллиевой бронзы при достаточно большом содержании ионов меди(II) в растворах 2 и 8, 9.

Можно выделить два фактора, способствующих росту скорости растворения сплава БрБ2: увеличение концентрации лигандов (Cl^-) для образования комплексов ионов меди и возрастание концентрации ионов-окислителей (Fe^{3+}). Для растворения второго компонента сплава — Ве важным является снижение кислотности среды. На основании приведенного выше дальнейшие исследования проводили в растворах на основе 0.5M FeCl_3 (состав однокомпонентный, но обеспечивает равномерное травление и с достаточно высокой скоростью (табл. 1) с добавкой HCl различной концентрации (табл. 2).

Согласно результатам определения скорости процесса травления бериллиевой бронзы, ее значения несущественно отличаются во всех исследуемых растворах, а коэффициенты селективности растворения компонентов сплава наиболее близки в растворе состава 0.5M FeCl_3 , что свидетельствует о равномерном травлении. Таким образом, данный состав раствора обеспечивает не только высокую скорость, но и равномерность процесса травления бериллиевой бронзы.

Для установления влияния межйонных взаимодействий в растворе на процесс ионизации сплава БрБ2 было изучено комплексобразование в растворах при помощи распределения комплексных частиц проекционным методом. Концентрации комплексных частиц рассчитывали по программе [14] с точностью до 10^{-24} . Значения констант устойчивости комп-

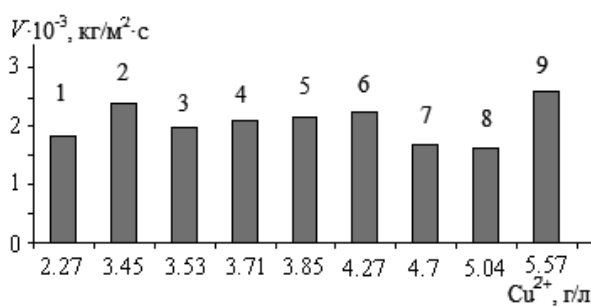


Рис. 1. Гистограмма зависимости скорости растворения ($\tau = 20$ мин) сплава БрБ2 от концентрации ионов меди в растворах состава: 1 — $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$; 2 — $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.5\text{M HCl}$; 3 — $0.5\text{M FeCl}_3 + 1.5\text{M KNO}_3 + 0.5\text{M HCl}$; 4 — 0.75M FeCl_3 ; 5 — $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3$; 6 — $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.5\text{M HNO}_3$; 7 — $0.5\text{M FeCl}_3 + 1.5\text{M KNO}_3$; 8 — 0.5M FeCl_3 ; 9 — 1.0M FeCl_3 .

Таблица 2

Скорость ионизации сплава БрБ2 и селективности растворения компонентов сплава в растворах на основе 0.5M FeCl_3

Состав раствора, моль/л	$V \cdot 10^{-3}$, кг/м ² ·с	Cu ²⁺	Be ²⁺	Z_{Cu}^{2+}	Z_{Be}^{2+}
		г/л			
0.5M FeCl ₃	1.61	5.04	0.0964	1.06	0.95
0.5M FeCl ₃ + 0.1M HCl	1.50	1.945	0.0316	1.26	0.800
0.5M FeCl ₃ + 0.25M HCl	1.60	2.16	0.0386	1.14	0.894
0.5M FeCl ₃ + 0.5M HCl	1.75	2.30	0.0402	1.17	0.870
0.5M FeCl ₃ + 0.75M HCl	1.70	2.20	0.0394	1.14	0.895

Таблица 3

Кислотность растворов травления сплава БрБ2

Раствор	Состав раствора, моль /л	pH
1	$0.5\text{M FeCl}_3 + 0.75\text{M HCl}$	0.13
2	$0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M HCl}$	0.30
3	$0.5\text{M FeCl}_3 + 0.25\text{M HCl}$	0.60
4	$0.5\text{M FeCl}_3 + 0.1\text{M HCl}$	1.57
5	0.5M FeCl_3	2.06

лексов при $I = 1.0\text{M}$ взяты из работы [15].

Химическое растворение бериллиевой бронзы проводили в кислых растворах электролитов. Известно, если лигандами в комплексе являются анионы сильных кислот (например, Cl^- , Br^- , I^- , NCS^-), то стойкость этих комплексов от кислотности среды практически не зависит. Исследовано образование комплексных частиц в растворах 0.5M FeCl_3 различной кислотности (табл. 3).

Незначительный рост скорости растворения сплава БрБ2 (табл. 2) можно объяснить образованием в растворе комплексов железа (III), активирующих растворение медной составляющей сплава. Как видно из рис. 2, комплексобразование в исследуемых растворах незначительно. Экстремумов на диаграммах распределения комплексных частиц не наблюдается, поэтому нельзя сделать вывод об активирующем действии какой-либо комплексной частицы на процесс ионизации сплава БрБ2 в исследуемых раство-

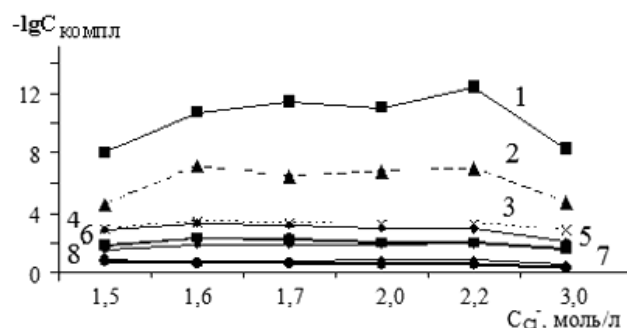


Рис. 2. Диаграмма распределения комплексных частиц в системе $0.5M \text{FeCl}_3 + n \cdot \text{HCl}$: 1 — $\text{Be}(\text{OH})_2$; 2 — BeOH_2^+ ; 3 — BeCl^+ ; 4 — BeCl_2 ; 5 — CuCl_3^- ; 6 — CuCl^+ ; 7 — FeCl^{2+} ; 8 — FeCl_2^+ .

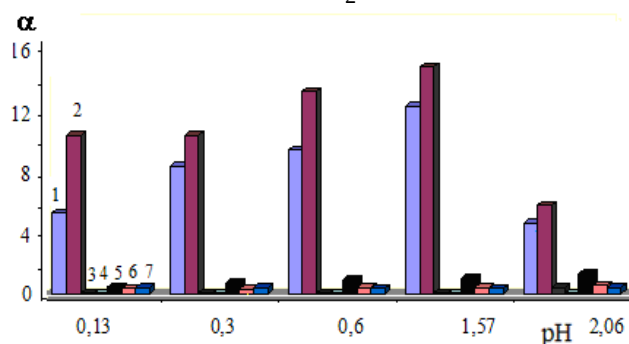


Рис. 3. Гистограмма долевого распределения комплексных частиц в зависимости от pH травильного раствора: 1 — FeCl^{2+} ; 2 — FeCl_2^+ ; 3 — BeCl^+ ; 4 — BeCl_2 ; 5 — CuCl^+ ; 6 — CuCl_2 ; 7 — CuCl_3^- .

рах. Преобладают комплексные частицы FeCl^{2+} и FeCl_2^+ . Это аквахлоридные комплексы, для удобства написания молекулы воды опущены, хотя координационное число Fe (III) равно 6. Наиболее устойчивыми комплексами в растворах хлорида железа(III) являются FeCl_2^+ , менее стабильны FeCl^{2+} и совсем малая устойчивость — у нейтральных и анионных комплексов, соответственно, FeCl_3 и FeCl_4^- .

Влиянием медно-хлоридных и бериллиево-хлоридных комплексов на скорость растворения бериллиевой бронзы можно пренебречь, так как изучался первоначальный момент травления длительностью 20 мин, в течение которого ионы меди и бериллия накапливаются в растворе в незначительных концентрациях. В работах [16, 17] было показано, что различные хлоридные комплексы железа(III) по-разному влияют на ионизацию меди. Предложен ряд активности комплексных частиц Fe(III), согласно ко-

торому ускорение растворения меди происходит в присутствии комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ и, в большей степени, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Одной из причин этого является увеличение константы скорости обмена электроном в системе Fe(II)/Fe(III) при образовании данных комплексов, то есть при комплексообразовании ионов железа (III) с Cl^- -ионами скорость процесса увеличивается на стадии передачи электрона от Cu(I) окислителю, которым в данном случае является комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Авторами работ [18, 19] было показано, что рост скорости растворения меди связан с устойчивым ростом концентрации $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ на фоне медленного уменьшения концентрации $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ при увеличении общей концентрации ионов хлора.

На диаграммах распределения (рис. 2) следует отметить общие тенденции изменения концентраций комплексных частиц в растворе при возрастании суммарной концентрации ионов хлора (C_{Cl^-}). Свободные ионы хлора могут образовывать комплексы с переходящими в раствор ионами меди и бериллия, что важно с позиций обеспечения равномерности растворения сплава и достаточной емкости жидкой фазы по обоим растворяемым компонентам. Концентрация комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ больше, чем других комплексных частиц железа(III). Как представлено на рис. 2, в интервале концентраций Cl^- -иона 2.2–3 моль/л наблюдается незначительное повышение концентрации всех комплексных частиц исследуемой системы, что соответствует составу травильных растворов 1 и 2 (табл. 3), которые имеют наиболее низкие значения pH. Это свидетельствует о том, что кислотность среды способствует образованию всех комплексных частиц бериллия, даже частиц $\text{Be}(\text{OH})_2$ и BeOH_2^+ , концентрации которых значительно меньше, чем хлоридных комплексов бериллия.

На основании полученных результатов построена гистограмма (рис. 3) зависимости долевого распределения комплексных частиц от кислотности травильных растворов, из которой следует, что образование комплексных частиц обоих компонентов сплава, а именно BeCl^+ и CuCl^+ , более всего наблюдается в растворе сос-

тава 0.5M FeCl_3 на фоне достаточно высокой доли образования FeCl_2^{2+} и FeCl_2^+ . Этим и объясняется равномерное и высокоскоростное травление сплава БрБ2 в растворе такого состава и наглядно представлено на рис. 3 и в табл. 3 (раствор состава 5). Таким образом, 0.5M FeCl_3 является травильным раствором, который обеспечивает высокоскоростное, равномерное травление, обусловленное тем, что происходит комплексообразование и меди, и бериллия.

Изучена морфология поверхности электрода (рис. 4, 5) из БрБ2 после травления в раство-

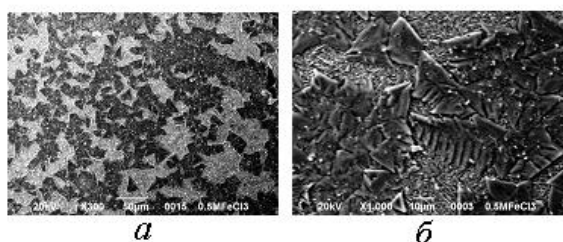


Рис. 4. Микрофотографии поверхности бронзы БрБ2 после травления в растворе 0.5M FeCl_3 при $\omega = 74$ об·с⁻¹. Увеличение: а — в 300, б — в 1000 раз.

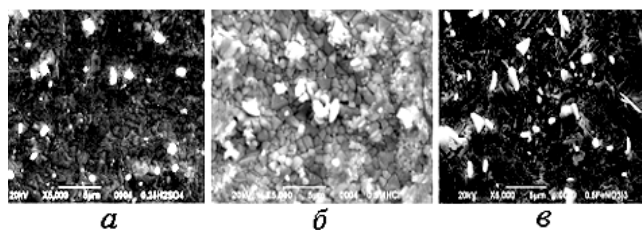


Рис. 5. Микрофотографии поверхности бронзы БрБ2 после травления (при $\omega = 74$ об·с⁻¹) в растворах состава: а — $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$; б — $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.5\text{M HCl}$; в — $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.5\text{M HNO}_3$.

рах с наибольшим значением скорости травления и равномерности растворения по компонентам сплава — составы растворов 1, 7, 8, 9 (табл. 1).

На микрофотографиях протравленной поверхности отсутствуют плотные слои пассивирующих соединений. Фокусировкой электронного пучка на белые включения, которые видны на микрофотографиях, была установлена солевая (хлориды) и оксидная природа этих соединений (рис. 4, 5).

ВЫВОДЫ. Изучен процесс химической ионизации сплава БрБ2 в растворах различного состава на основе FeCl_3 . Определена скорость

травления БрБ2 и селективность растворения компонентов сплава с учетом процессов комплексообразования и кислотности среды в растворах на основе FeCl_3 . Высокая скорость травления, равномерность процесса растворения и бериллиевой и медной компоненты сплава обусловлены наличием в составе травильного раствора ионов окислителя Fe^{3+} , ионов хлора и кислой средой. Выбраны составы растворов, которые обеспечивают высокоскоростное и равномерное травление сплава БрБ2: 0.5M FeCl_3 ; $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$; $0.5\text{M FeCl}_3 + 0.5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.5\text{M HCl}$. С учетом простоты и дешевизны состава при высоких показателях скорости травления и равномерности растворения обоих компонентов бериллиевой бронзы БрБ2 в качестве оптимального предложен состав — 0.5M FeCl_3 .

Исследована морфология поверхности электрода из БрБ2 после травления в растворах, состав которых обеспечивает наибольшие показатели скорости и близкие к 1 значения коэффициентов селективности растворения компонентов сплава. Показано отсутствие пассивации поверхности после химического травления в этих растворах. Установлена химическая природа соединений, образующихся в виде мелких включений на протравленной поверхности электрода. Полученные результаты имеют большое значение для практического использования, поскольку позволяют подобрать состав травильного раствора, способствующий оптимизации технологического процесса травления, и пополняют базу научных данных о химическом растворении медных сплавов.

ХІМІЧНА ІОНІЗАЦІЯ СПЛАВУ БЕРИЛІЄВОЇ БРОНЗИ В ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ

В.І.Ларін¹, Л.М.Єгорова^{2*}

¹ НДІ хімії при Харківському національному університеті імені В.Н.Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61002, Україна

² Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61002, Україна

* e-mail: lilyaegorova@ukr.net

Досліджено процес хімічного розчинення берилієвої бронзи (БрБ2) в різних електролітах. Ви-

значено швидкість іонізації та селективність розчинення компонентів сплаву БрБ2 з урахуванням процесів комплексоутворення при хімічному травленні у розчинах на основі FeCl_3 . Показано, що рівномірне і високошвидкісне хімічне розчинення берилієвої бронзи можливо в кислому середовищі в присутності іонів окислювача Fe^{3+} та хлору. Запропоновано оптимальний склад травильного розчину. Вивчено морфологію поверхні електрода з берилієвої бронзи після травлення в досліджуваних розчинах. Встановлено відсутність пасивації поверхні сплаву БрБ2 і доведено сольову і оксидну природу сполук, що утворюються на поверхні електрода після хімічного травлення.

К л ю ч о в і с л о в а: берилієва бронза, травлення, селективність розчинення, комплексні частинки.

THE CHEMICAL IONIZATION OF BERYLLIUM BRONZE ALLOY IN CHLORIDE SOLUTIONS

V.I.Larin¹, L.M.Egorova^{2*}

¹ *Scientific Research Institute of Chemistry, Kharkiv V.N.Karazin National University, 4 Svobody Square, Kharkiv, 61022, Ukraine*

² *Kharkov National Automobile and Highway University, 25 Yaroslava Mudrogo Str., Kharkov, 61002, Ukraine*

* e-mail: lilyaegorova@ukr.net

Process of chemical dissolution of beryllium bronze in various electrolytes was studied. Taking into account complex formation processes during chemical etching in solutions based on FeCl_3 the ionization rate and selectivity of dissolution of Cu98Be alloy components was determined. It was shown that uniform and high rated chemical dissolution of beryllium bronze is possible in acidic media in presence of Fe^{3+} ion-oxidizer and chlorine ions. The coefficients Z_{Be} and Z_{Cu} for beryllium bronze were calculated on the base of atomic-absorption analysis for solutions of copper and zinc ions concentrations that return into solution and by data of precise composition of Cu98Be alloy. Selective solubility of copper component of Cu98Be alloy takes place in solutions of compositions: 0.5 M FeCl_3 + 15 M KNO_3 + 0.5 M HCl ; 0.5 M FeCl_3 + 15 M KNO_3 .

To study an influence of inter ionic interactions in solution on ionization process of Cu98Be alloy, complex formation in the investigated solutions by distribution of complex particles by projection method was investigated. The most stable complexes in solutions of iron chloride(III) are FeCl_2^+ , the less stable ones are FeCl^+ and the least stability possess FeCl_3 and FeCl_4^- , respectively. An optimal etching solution composition was proposed. Compositions of the solutions,

which supply high rated and equable etching of Cu98Be alloy: 0.5 M FeCl_3 ; 0.5 M FeCl_3 + 0.5 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.25 M H_2SO_4 ; 0.5 M FeCl_3 + 0.5 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.5 M HCl . Taking into account factors of simplicity and cheapness of the composition at high indexes of etching rate and uniform of dissolution of the both components of beryllium bronze Cu98Be as an optimal we proposed the composition 0.5 M FeCl_3 . The surface morphology of the beryllium bronze electrode after etching in the investigated solutions was studied. Chemical nature of the compounds, formed like small inclusions on the etched electrodes surface was established. An absence of passivation on the alloy Cu98Be surface was shown and salt and oxide nature of the grains of compounds formed on the electrode surface after chemical etching was proved.

К e y w o r d s: beryllium bronze, etching, selectivity of dissolution, complex particles.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Медведев А.* Конструкции и принципы изготовления печатных плат // Технологии в электронной промышленности. -2011. -№ 4. -С. 12–18.
2. *Будневич М.* История одного проекта // Новая электроника России, отраслевой деловой ежегодник. -2009. -С. 37–39.
3. *Качагин А., Кривохижина Н., Савицкий А., Короткова Н.* Создание комплекса изготовления пружинных деталей // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. -2008. -№ 5. -С. 41–46.
4. *Медведев А.* Материалы для гибких печатных плат // Технологии в электронной промышленности. -2011. -№ 3. -С. 12–19.
5. *Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К.* Термодинамическая и кинетическая обусловленность механизмов анодного растворения интерметаллических фаз // Вестн. ВГУ. Сер. Химия, биология. -2000. -С. 55–61.
6. *Старченко В.Ю., Зозуля В.В., Прокопенко В.А., Лебевка Н.И.* Перколяционная модель процесса формирования нанопористых структур методом селективного растворения // Наноструктурное материаловедение. -2010. -№ 1. -С. 39–41.
7. *Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір 48174, Україна.* Визначення твердості матеріалів втискуванням сферичного індентора / Мощенок В.І. -ХНАДУ, 04.03.2013.
8. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. -М: Машиностроение, 2004.
9. *Осинская Ю., Петров С., Покоев А.* Комплексное экспериментальное исследование магнито-пластического эффекта в медно-бериллиевом сплаве // Вестн. СамГУ. Естественнонаучная серия.

- 2010. -№ 4(78). -С. 145–154.
10. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Егорова Л.М. и др. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов: монография. -Харьков: Харьков. национ. гос. ун-тет, 2008.
 11. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Штефан В.В. та ін. Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів: підручник / За ред. М.Д.Сахненка. -Харків: НТУ "ХПІ", 2011.
 12. Ардашнікова Е.И. Неорганические фториды // Соросов. образоват. журн. -2000. -6, № 8. -С. 54–60.
 13. Матясова В.Е., Коцарь М.Л. Получение, свойства и применение соединений бериллия высокой чистоты // Вопросы атомной науки и техники. -2014. -№ 2 (90). -С. 111–119.
 14. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций // Математика в химической термодинамике. -Новосибирск: Наука, 1980. -С. 20–36.
 15. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal –ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. -London, 1974.
 16. Ayerst G.G. Ferric chloride as an etching material // Trans. Inst. Metal Finish. -1966. -44, № 1. -Р. 176–178.
 17. Burrows W.H., Lewis T.C., Saire D.E., Brooks R.E. Kinetics of copper-ferric chloride reaction and the effects of certain inhibitors // Industr. Engng. Chem. Process. Design and Development. -1964. -3, № 2. -Р. 149–159.
 18. Ларин В.И., Горобец С.Д., Хоботова Э.Б., Егоркин Н.И. Влияние хлорид-иона на растворение меди // Вестн. Харьков. ун-та. -1989. -№ 340. -С. 55–58.
 19. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Грицан Д.Н. Влияние межмолекулярных взаимодействий на скорость каталитического процесса растворения меди // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 3. -С. 625–630.
 5. Kondrashin V.Yu., Marshakov I.K. Thermodynamic and kinetic dependence of the mechanisms of anodic dissolution of intermetallic phases. *Vestnik VSU. Chemistry, biology ISSUE*. 2000 : 55.
 6. Starchenko V.Yu., Zozulya V.V., Prokopenko V.A., Leboyka N.I. Percolation model of the process of formation of nanoporous structures by selective dissolution. *Nanostruktural material science*. 2010. (1): 39.
 7. Moschenok V.I. The certificate of registration of copyright in for paper 48174 Ukraine. Identification of of materials hardness spherical indenter inpressure. Copyright Moschenok V.I. by HNADU, registration date 04.03.2013.
 8. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands*. (Moscow: Mashinary building, 2004).
 9. Osinskaya Yu., Petrov S., Pokoyev A. Integrated experimental study of the magnetoplastic effect in copper-beryllium alloy. *Vestnik of SSU. Natural Science series*. 2010. 78(4): 145.
 10. Khobotova E.B., Larin V.I., Yegorova L.M. *Chemical dissolution of copper and its alloys in solutions of different composition and optimization of technological processes of metal etching: monograph*. (Kharkov: HNADU, 2008).
 11. Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Shtefan V.V., Volosov M.M. Theoretical principles of chemistry of rare and dispersed elements. (Kharkiv: NTU "KhPI", 2011).
 12. Ardashnikova Ye.I. Inorganic fluorides. *Soros educational journal*. 2000. 6(8): 54.
 13. Matiasova V.Ye., Kotsar' M.L. Production, properties and application of compounds of beryllium of high purity. *Questions of atomic science and technology*. 2014. 90(2): 111.
 14. Bugaevskiy A.A., Mukhina T.P. Methods of calculation of equilibrium composition in the systems with any number of reactions. *Mathematics in chemical thermodynamics*. (Novosibirsk: Nauka, 1980).
 15. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. (London, 1974).
 16. Ayerst G.G. Ferric chloride as an etching material. *Trans. Inst. Metal Finish*. 1966. 44(1): 176.
 17. Burrows W.H., Lewis T.C., Saire D.E., Brooks R.E. Kinetics of copper-ferric chloride reaction and the effects of certain inhibitors. *Industr. Engng. Chem. Process. Design and Development*. 1964. 3(2): 149.
 18. Larin V.I., Gorobets S.D., Khobotova E.B., Yegorkin N.I. The effect of chloride ion on dissolution of copper. *Vestn. Kharkiv university bulletin*. 1989. 340: 55.
 19. Larin V.I., Khobotova E.B., Gorobets S.D., Gritsan D.N. Influence interionic interactions on the rate of the catalytic copper dissolution process of copper. *Applied chemistry journal*. 1990. 63(3): 625.

REFERENCES

Поступила 18.12.2017

УДК 541.123.3

О.А.Корнієнко*

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ ТА САМАРІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1250 °С**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,
бул. Крижановського, 3, Київ, 03680, Україна

* e-mail: kornienkooksana@ukr.net

За допомогою методів рентгенівського фазового аналізу і петрографії досліджено фазові рівноваги та структурні перетворення в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температурі 1250 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі гексагональної (А) модифікації La_2O_3 та моноклінної (В) модифікації Sm_2O_3 . Визначено границі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз.

К л ю ч о в і с л о в а: оксиди лантану та самарію, фазові рівноваги, тверді розчини, функціональна і конструкційна кераміка.

ВСТУП. Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є перспективними для створення нових функціональних матеріалів широкого спектру дії, що визначає необхідність дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних оксидних системах. Науковий інтерес становить дослідження особливостей поліморфізму, утворення або розпаду твердих розчинів і впорядкованих фаз, вплив електронної будови та розміру іонних радіусів лантанодів на характер фазових перетворень, структур і стійкість фаз.

Перші відомості про будову діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ відносяться до 1960 року [1]. Систему досліджували експериментальним шляхом і за допомогою термодинамічних розрахунків [1–7]. Графічну інтерпретацію отриманих даних подано на рис. 1, 2. Автори роботи [3] систему $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ вивчали при високих температурах з використанням методів рентгенівського і термічного аналізів. Зразки отримували двома способами — плавленням вихідних оксидів у сонячній печі з наступною гомогенізацією в інтервалі температур 1000–1400 °С та співосадженням гідрооксидів лантану і самарію з наступною термообробкою при вказаних температурах. Встановлено,

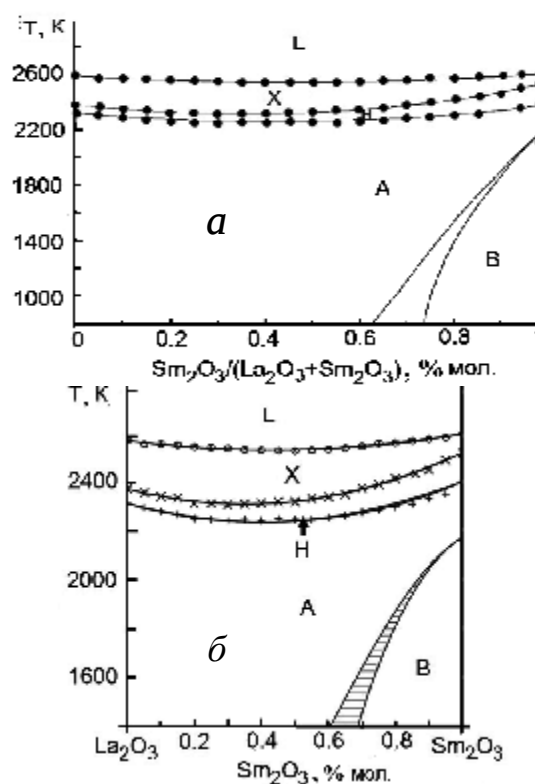
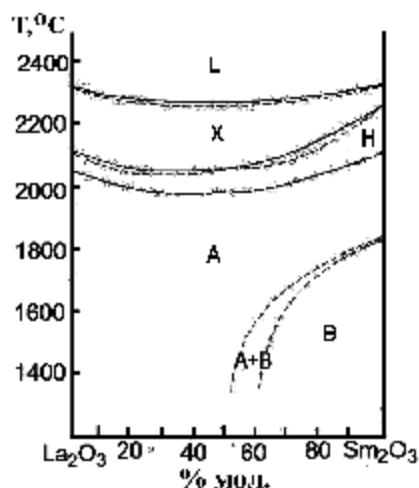
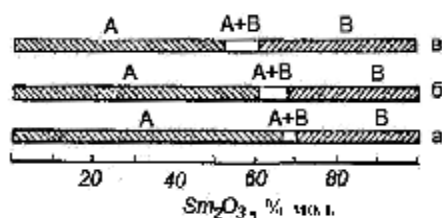


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ за даними розрахунків [6] (а), [2] (б).

** Роботу виконано за підтримки ДФФД України (проект №Ф73/52-2017, спільний проект Україна – Білорусія).

© О.А.Корнієнко, 2018

Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ [3].Рис. 3. Фазовий склад системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ у залежності від швидкості охолодження розплаву: а — загартування зі швидкістю $10^4\text{ °C}\cdot\text{с}^{-1}$; б — $500\text{ °C}\cdot\text{с}^{-1}$; в — відпал при 1400 °C [5].

що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі гексагональних (*A* і *H*) та кубічної (*X*) кристалічних модифікацій оксидів РЗЕ та обмежена область гомогенності моноклінної (*B*) модифікації оксиду самарію. Максимальна температура існування твердого розчину на основі $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ — 1800 °C . Розчинність La_2O_3 у $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ становить: 10 % мол. при 1780 , 20 при 1700 [3] та 20 при 1500 °C [7]. Розчинність Sm_2O_3 у гексагональній модифікації $A\text{-La}_2\text{O}_3$ — 45 % мол. при 1500 °C . Параметри елементарної комірки зменшуються від $a = 0.6529\text{ нм}$, $c = 0.3857\text{ нм}$ для чистого La_2O_3 до $a = 0.6485\text{ нм}$, $c = 0.3766\text{ нм}$ для двофазного зразка (*A+B*), що містить 45 % мол. La_2O_3 —55 % мол. Sm_2O_3 [7]. Фазовий перехід $A \leftrightarrow H$ виявлено за допомогою термічного аналізу (наявність екзотермічного ефекту на кривих охолодження). В роботі [5] визначено протяжність твердих розчинів залежно від

швидкості охолодження зразків системи згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 3). Гартування зразків призводить до зменшення областей існування твердих розчинів на основі моноклінної модифікації $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ та збільшення протяжності областей твердих розчинів на основі гексагональної модифікації $A\text{-La}_2\text{O}_3$ (Sm_2O_3) [5]. Термодинамічні розрахунки системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ проведено в роботах [2, 6]. Однак в області твердофазної взаємодії отримані результати про будову діаграми стану системи не узгоджуються між собою. Експериментальні дані щодо існування області гомогенності твердих розчинів на основі $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ [7] узгоджуються з результатами розрахунків [2], тоді як область гомогенності $A\text{-La}_2\text{O}_3$ займає значно меншу площу [7] порівняно з розрахунковими даними [2].

Таким чином, фазові рівноваги у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ досліджено не в повному обсязі. Відомості про фазові співвідношення у вказаній системі суперечливі та представлені в обмеженому інтервалі температур — від 2320 до 1500 °C . Твердофазну взаємодію при температурах нижче за 1500 °C не вивчено, що обумовлює необхідність додаткових досліджень.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. В якості вихідних речовин використовували La_2O_3 марки ЛаО-1, Sm_2O_3 марки СМ-Е з вмістом основного компоненту 99.99 % та азотну кислоту марки ч.д.а. Оксиди перед зважуванням просували в муфелі при 200 °C (2 год). Шихти готували з концентраційним кроком 1—5 % мол. із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 1200 °C протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10—30 МПа. Термообробку зразків виконували в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) протягом 6477 год, на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури зі швидкістю $3.5\text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$, випал був неперервний. Через певні проміжки часу перевіряли повноту синтезу, після чого зразки перетирали, пресували та здійснювали подальшу термічну обробку. Після випалу протягом 6477 год (1250 °C) зміни фазового складу зразків не спостерігали. Охолоджен-

ня проводили разом з піччю. Фазовий склад зразків досліджено методами рентгенівського аналізу та петрографії.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконували за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Шаг сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90° . Параметри елементарних комірок розраховували за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для встановлення фазового складу застосовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Фазовий склад зразків уточнювали методом поляризаційної мікроскопії у випадку незначного вмісту другої фази, що не виявляється методом РФА. Петрографічні дослідження проводили у прохідному поляризаційному світлі на випалених зразках. Кристалооптичні характеристики фаз визначено на поляризаційному мікроскопі МІН-8. Показники заломлення вимірювали у високозаломлюючих імерсійних середовищах (розчин трьохбромистого миш'яку у йодистому метилені та сплави сірки з селеном) з похибкою ± 0.02 .

Об'єм елементарної комірки ($V_{\text{ек}}, \text{нм}^3$) визначали за даними розрахунку параметрів комірки, отриманих рентгенівським методом:

моноклінна симетрія: $V_{\text{ек}} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$; (1)

гексагональна симетрія: $V_{\text{ек}} = \sqrt{3}/2 \cdot a \cdot c$. (2)

Дослідження твердофазної взаємодії La_2O_3 (гексагональна модифікація, *A*) та Sm_2O_3 (моноклінна модифікація, *B*) при 1250°C показали, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ утворюються два типи твердих розчинів: на основі гексагональної *A-La* $_2\text{O}_3$ та моноклінної модифікації *B-Sm* $_2\text{O}_3$, які розділені двофазним полем (*A+B*) (рис. 4). Вихідний хімічний та фазовий склад зразків, випалених при температурі 1250°C , параметри та об'єми елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при вказаній температурі, приведені в табл. 1, 2. Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі *A-La* $_2\text{O}_3$ і *B-Sm* $_2\text{O}_3$ визначені складами, що міс-

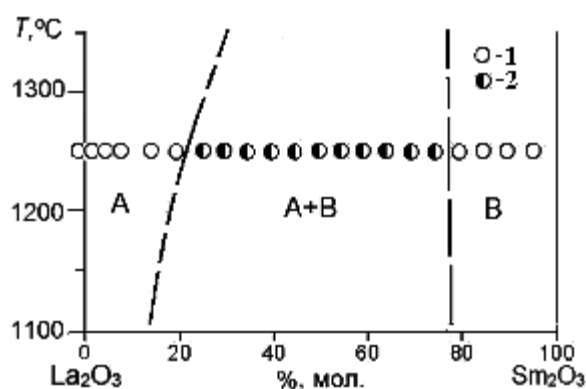


Рис. 4. Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при 1250°C : 1 — однофазні; 2 — двофазні зразки.

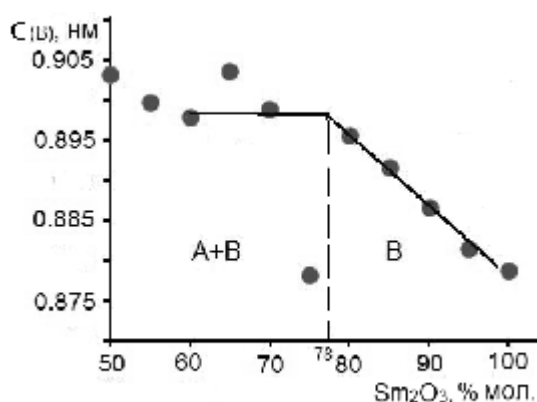


Рис. 5. Концентраційні залежності параметра c елементарної комірки твердих розчинів на основі *B-Sm* $_2\text{O}_3$ у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1250°C .

тять 20–25 та 75–80 % мол. Sm_2O_3 при 1250°C .

Розчинність La_2O_3 у моноклінній модифікації *B-Sm* $_2\text{O}_3$ становить 22 % мол. при 1250°C (рис. 5). Параметри елементарної комірки збільшуються за законом Вегарда від $a = 1.4177$, $b = 0.3629$ $c = 0.8847$ нм, $\beta = 99.96^\circ$ для чистого Sm_2O_3 до $a = 1.4704$, $b = 0.363$, $c = 0.8989$ нм, $\beta = 93.18^\circ$ для двофазного зразка, що містить 25 % мол. $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}75$ % мол. Sm_2O_3 (табл. 1).

Розчинність Sm_2O_3 у гексагональній модифікації *A-La* $_2\text{O}_3$ складає 22 % мол. при 1250°C . За даними РФА, у зразках, що містять від 25 до 100 % мол. La_2O_3 , замість гексагональної фази *A-La* $_2\text{O}_3$ спостерігається утворення гексагональної модифікації гідроксиду лантану *A-La(OH)* $_3$, тому що оксид лантану на повітрі швидко гідратує. Параметри елементарної комі-

Таблиця 1

Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1250 °С протягом 6477 год (за даними РФА та петрографії)

Хімічний склад, % мол.		Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм						
La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃		<A>*						
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град
100	0	<A>*	0.6529	0.3857	0.5907	—	—	—	—
95	5	<A>*	0.6519	0.3845	0.5898	—	—	—	—
90	10	<A>*	0.6498	0.3822	0.5882	—	—	—	—
85	15	<A>*	0.6486	0.3813	0.5879	—	—	—	—
80	20	<A>*	0.6473	0.3801	0.5872	—	—	—	—
75	25	<A>*+	0.6481	0.3801	0.5865	—	—	—	—
70	30	<A>*+	0.6467	0.3786	0.5854	—	—	—	—
65	35	<A>*+	0.6469	0.3786	0.5854	—	—	—	—
60	40	<A>*+	0.6464	0.3780	0.5848	—	—	—	—
55	45	<A>*+	0.6437	0.3760	0.5841	1.4726	0.3737	0.9044	94.45
50	50	<A>*+	0.6443	0.3725	0.5887	1.4442	0.4048	0.9032	97.05
45	55	<A>*+	—	—	—	1.4724	0.3731	0.8998	94.46
40	60	<A>*+	—	—	—	1.4695	0.3725	0.8979	94.51
35	65	<A>*+	—	—	—	1.4645	0.3575	0.9037	96.30
30	70	<A>*+	—	—	—	1.4704	0.3638	0.8989	93.18
25	75	<A>*+	—	—	—	1.4727	0.3891	0.8782	99.58
20	80		—	—	—	1.4514	0.3613	0.8956	92.57
15	85		—	—	—	1.4445	0.3578	0.8917	94.21
10	90		—	—	—	1.4385	0.3653	0.8867	94.69
5	95		—	—	—	1.4247	0.3719	0.8815	95.74
0	100		—	—	—	1.4177	0.3629	0.8847	99.96

* За даними умовами ($T=1250^\circ\text{C}$, 6477 год, на повітрі) гексагональна модифікація $A\text{-La}_2\text{O}_3$ у вказаних складах гідратує, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації на основі $A\text{-La}(\text{OH})_3$; <A> — тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 ; — на основі моноклінної модифікації Sm_2O_3 ; ↑, ↓ — вміст фази відповідно збільшується та зменшується.

Таблиця 2

Об'єми елементарних комірок (*V*) твердих розчинів на основі гексагональної $A\text{-La}(\text{OH})_3$ і моноклінної модифікації $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1250 °С протягом 647 год на повітрі (за даними РФА)

Хімічний склад, % мол.		<i>V</i> елементарних комірок, нм ³		Хімічний склад, % мол.		<i>V</i> елементарних комірок, нм ³	
La_2O_3	Sm_2O_3	$A\text{-La}(\text{OH})_3$	$B\text{-Sm}_2\text{O}_3$	La_2O_3	Sm_2O_3	$A\text{-La}(\text{OH})_3$	$B\text{-Sm}_2\text{O}_3$
100	0	0.2181	—	50	50	0.2078	0.5240
95	5	0.2171	—	45	55	—	0.4928
90	10	0.2151	—	40	60	—	0.4900
85	15	0.2142	—	35	65	—	0.4653
80	20	0.2131	—	30	70	—	0.4801
75	25	0.2133	—	25	75	—	0.4962
70	30	0.2120	—	20	80	—	0.4692
65	35	0.2121	—	15	85	—	0.4596
60	40	0.2116	—	10	90	—	0.4644
55	45	0.2096	0.4962	5	95	—	0.4647
				0	100	—	0.4483

рки збільшуються від $a = 0.6529$, $c = 0.3857$ нм для чистого $\text{La}(\text{OH})_3$ до $a = 0.6481$, $c = 0.3801$ нм для двофазного зразка, що містить 75 % мол. La_2O_3 —25 % мол. Sm_2O_3 . Концентраційну залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів на основі гексагональної модифікації A - $\text{La}(\text{OH})_3$ представлено на рис. 6.

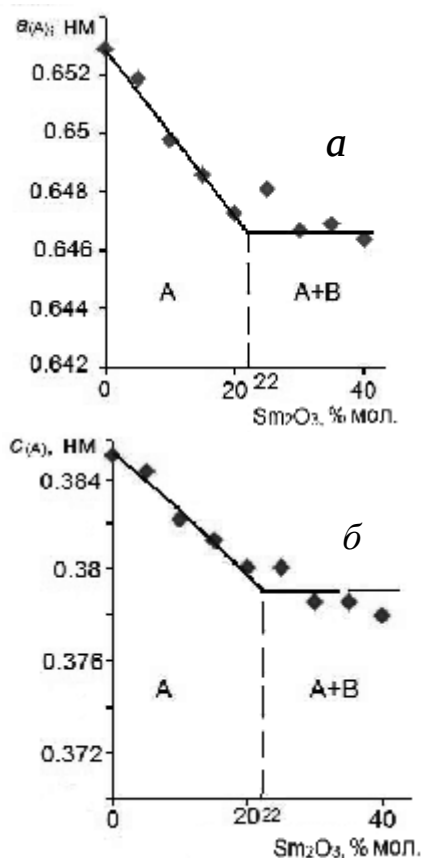


Рис. 6. Концентраційні залежності параметрів a (а) і c (б) елементарної комірки твердого розчину на основі A - La_2O_3 у системі La_2O_3 — Sm_2O_3 після випалу зразків при 1250 °С.

ВИСНОВКИ. Таким чином, досліджено взаємодію фаз у подвійній системі La_2O_3 — Sm_2O_3 при температурі 1250 °С у всьому інтервалі концентрацій (0—100 % мол. Sm_2O_3). Встановлено, що для вказаної системи характерно утворення твердих розчинів двох типів: на основі моноклінної модифікації B - Sm_2O_3 та гексагональної модифікації A - La_2O_3 , які розділяє широка гетерогенна область ($A+B$). На основі отриманих даних та результатів попередніх дослід-

жень [7] встановлено, що з пониженням температури від 1500 до 1250 °С область гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної модифікації La_2O_3 звужується від 60 до 80 % мол., тоді як на основі моноклінної модифікації оксиду самарію вона залишається без змін.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА И САМАРИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1250 °С

О.А.Корниенко*

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина
* e-mail: kornienkooksana@ukr.net

С помощью методов рентгеновского фазового анализа и петрографии исследованы фазовые равновесия и структурные превращения в системе La_2O_3 — Sm_2O_3 при температуре 1250 °С во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе гексагональной (A) модификации La_2O_3 и моноклинной (B) модификации Sm_2O_3 . Определены границы фазовых полей и значения параметров элементарных ячеек образующихся фаз.

К л ю ч е в ы е с л о в а: оксиды лантана и самария, фазовые равновесия, твердые растворы, функциональная и конструкционная керамика.

INTERACTION OF LANTANUM AND SAMARIUM OXIDES AT TEMPERATURE 1250 °C

О.А.Kornienko*

Frantsevich Institute for Problems of Materials
Science of National Academy of Sciences
of Ukraine, Kiev, Ukraine, 3 Krzhizhanovsky Str.,
Kiev, 03680, Ukraine
* e-mail: kornienkooksana@ukr.net

Phase equilibria and structural transformations in the binary La_2O_3 — Sm_2O_3 system at 1250 °C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. Powders of La_2O_3 , Sm_2O_3 (99.99 %) were used as raw materials. The samples were prepared from nitrate solutions with their subsequent evaporation and decomposition at 1000 °C for 2 h. Thermal treatments at 1250 °C for 6477 h in air were carried out. The X-ray analysis of the samples was performed by powder method using DRON-3 at room temperature ($\text{CuK}\alpha$ -radiation) with step size of 0.05—0.1 degrees in the range $2\theta = 15$ — 90° . Lattice parameters were refined by the least squares fit-

ting using the LATTIC code. The algorithm of the Lattic code is grounded on regression analysis of diffraction data. The accuracy in the lattice parameter of cubic phases was within 0.0002 nm. Phase composition has been determined in accordance with the International powder standards (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on hexagonal (A) modification of La_2O_3 and monoclinic (B) modification of Sm_2O_3 . These solid solutions were separated with the two-phase field (A + B).

The boundaries of the homogeneity field of the solid solutions based on A- La_2O_3 , B- Sm_2O_3 have been determined by the boundary compositions that contain: 0–20 mol % Sm_2O_3 for the phase field (A); 25–75 mol % Sm_2O_3 for the two-phase field (A+B); 75–100 mol % Sm_2O_3 for the phase field (B).

The refined solubility of Sm_2O_3 in A-modification of La_2O_3 is 22 mol % at 1250 °C (647 h). The lattice parameter of the unit cell varies from $a = 0.6529$ nm, $c = 0.3857$ nm in pure $\text{La}(\text{OH})_3$ to $a = 0.6481$ nm, $c = 0.3801$ nm in the two-phase sample containing 75 mol % La_2O_3 —25 mol % Sm_2O_3 . The refined solubility of La_2O_3 in B-modification of Sm_2O_3 is 22 mol % at 1250 °C (6477 h). The lattice parameter of the unit cell varies from $a = 1.4177$ nm, $b = 0.3629$ nm, $c = 0.8847$ nm, $\beta = 99.96^\circ$ in pure Sm_2O_3 to $a = 1.4704$ nm, $b = 0.3638$ nm, $c = 0.8989$ nm, $\beta = 93.18^\circ$ in the two-phase sample containing 25 mol % La_2O_3 —75 mol % Sm_2O_3 .

Key words: lanthanum and samarium oxides, phase equilibria, solid solutions, functional and structural ceramics.

ЛІТЕРАТУРА

1. Schneider S.I., Roth R.S. Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Pt II. Solid State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems // J. Res. National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry. -1960. -64A, №. 4, July-August. -P. 317–322.
2. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides // Progress Mater. Sci. -2007. -52. -P. 597–647.
3. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T <

T Liquide) // J. Solid State Chem. -1976. -17, № 1 –2. -P. 171–182.

4. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante // Ibid. -1976. -17, № 4. -P. 377–384.
5. Торопов С.А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. -Л.: Наука, 1987.
6. Yumin Zhang. Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides // Supervisor: Prof. In-ho Jung. -McGill University, Montreal, QC, Canada, 2016.
7. Андриевская Е.Р., Корниенко О.А., Богатырева Ж.Д. и др. Фазовые соотношения в системе La_2O_3 — Sm_2O_3 при температуре 1500 °C // Современные проблемы физического материаловедения -2016. -№ 25. -С. 15–28.

REFERENCES

1. Schneider S.I., Roth R.S. Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part II. Solid State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems. J. of Res. National Bureau of Standards-A. Physics and Chem. 1960. 64 (4): 322.
2. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. Progress Mater. Sci. 2007. 52: 647.
3. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide). J. Solid State Chem. 1976. 17 (1–2): 182.
4. Coutures J., Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante. J. Solid State Chem. 1976. 17 (4): 384.
5. Toropov S.A. Diagrams of refractory oxide systems. (Leningrad: Nauka, 1987). [in Russian].
6. Yumin Zhang. Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides. (Supervisor Prof In-ho Jung McGill University, Montreal, QC, Canada, 2016).
7. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bogatyryova J.D., Sameljuk A.V., Subota I.S., Yurchenko Yu.V. Phase relashions in La_2O_3 — Sm_2O_3 system at 1500 °C. Modern problems of physical materials science. 2016. 25: 28. [in Russian].

Надійшла 20.11.2017

УДК 544.2; 544.7

В.М.Огенко, Т.В.Мальцева*

ГРАФЕНЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ В РЕШЕНИИ РЯДА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина*

** e-mail: maltseva50tv@gmail.com.ua*

Обзор посвящен свойствам, основным способам получения и исследованиям перспектив применения графена, оксидов графена и композитов на их основе для аналитического мониторинга, адсорбционного извлечения и каталитической детоксикации ионных компонентов водных и газовых сред, а также для концентрирования рассеянных элементов и соединений. Показано, что двумерная структура графена обуславливает быстрое действие аналитических датчиков и высокую емкость адсорбционных материалов. Вариативность химии поверхности углеродных материалов создает возможность регулирования селективности сорбции и окислительного фото-, электрокатализа с применением композитов на основе графена (оксида графена) и оксидов металлов за счет заряда и структуры поверхности модифицирующего компонента.

К л ю ч е в ы е с л о в а: графен, оксиды графена, наноккомпозиты, оксиды металлов, адсорбция, прекоцентрирование, сенсоры, селективный катализ.

ВВЕДЕНИЕ. Современные темпы развития производства при потребительском отношении к природе, стихийное извлечение и расходование природных ресурсов планеты, техногенное загрязнение воздуха, воды, почвы и среды обитания перерастают в глобальные проблемы человечества, требующие адекватных методов реагирования. Возникает необходимость постоянного мониторинга загрязнения атмосферы токсичными газами (CO_x , NO_x и др.), Cl, F-соединений и ядохимикатов, попадающих в воду и почву, а также поиск методов концентрирования и обезвреживания токсичных компонентов окружающей среды. Поэтому интерес к новым сорбционным материалам непрерывно возрастает. В последние два десятилетия обнаружены или синтезированы многочисленные новые формы углеродных наноматериалов, в том числе фуллерены, углеродные нанотрубки и графен. В 2010 году Нобелевскую премию по физике за “Инновационные эксперименты с двумерной формой углерода — графеном” получили

А.Гейм и К.Новоселов, работающие в Манчестерском университете. Графен имеет одноатомную толщину и, соответственно, двумерную структуру, благодаря чему достигается максимально возможная величина удельной поверхности, которая остается уникально высокой при объединении двух, трех и более слоев. Химическое модифицирование поверхности создает возможность успешного применения графена в полупроводниковой электронике, ионообменной сорбции и катализе. Концентрация групп на поверхности оксида графена может быть очень высокой, что в сочетании с уникальной величиной удельной поверхности приводит к тому, что по сорбционной емкости оксиды графена значительно превосходят обычные ионообменные смолы на полимерной основе. Анализ результатов современных исследований, приведенных в научной литературе, в контексте возможного экологического применения графена, оксидов графена и композитов на их основе, является целью данного обзора.

© В.М.Огенко, Т.В.Мальцева, 2018

Графен и оксиды графена: свойства, методы получения

Графен. А.Гейм и К.Новоселов в 2004 году показали высокое качество 2D-электронной структуры графена [1], стимулировав интерес научного сообщества и все возрастающее количество исследований, посвященных этому уникальному углеродному материалу [2–6], а в 2010 году эти же авторы получили Нобелевскую премию по физике за новаторские эксперименты с графеном. Было установлено, что графен является полупроводником с управляемой шириной запрещенной зоны [3]. Обнаружено, что деформации в графене создают псевдомагнитные поля, изменяющие его электронные свойства [4]. Кроме этого, впервые был сделан шаг в области химии графена путем экспериментального получения графана — стехиометрического соединения с атомарным водородом и стехиометрического фторграфена [5, 6].

Суффикс “ен” (англ. “ene”) традиционно используется для конденсированных полициклических ароматических углеводородов (антрацен, коронен и т.д.). Один слой углерода графитовой структуры можно рассматривать как конечный член этой серии, поэтому термин “графен”, в соответствии с рекомендациями IUPAC за 1994 год, следует использовать для обозначения отдельных слоев углерода (первоначально для ион-интеркаляционных соединений графита) [7].

Таким образом, графен — это атомы углерода, связанные sp^2 -связями и собранные в одноатомный слой из сочлененных шестиугольников (гексагональную решетку). Атомы углерода в графене связаны друг с другом прочными σ -связями с участием p_x и p_y орбиталей, при этом p_z -орбитали образуют единую π -систему.

Немодифицированный графен плохо смачивается жидкостями, не растворим в воде и органических растворителях и способен образовывать лишь очень разбавленные растворы за счет слабых взаимодействий с растворителями. Поэтому он может представлять интерес в качестве мембраны или газового сенсора, а так-

же сорбционного электрода и участвовать в процессе электросорбции (емкостной деионизации). Химическое модифицирование поверхности графена создает условия для его успешного применения в полупроводниковой электронике. При этом графен является наиболее перспективным материалом для пост-кремниевой электроники, так как, несмотря на существенный прогресс в разработке кремниевых микрочипов в последнее десятилетие, кремниевые технологии подходят к возможному пределу размера транзистора и быстродействия.*

Принципиально, что графен имеет истинно одноатомную толщину, за счет чего достигается максимальная величина удельной поверхности, которая остается уникально высокой при объединении двух, трех и более слоев. Благодаря своей структуре этот материал обладает исключительными физическими (прочностными, электронными, оптическими) и химическими (реакционная способность) свойствами, открывающими огромные возможности для его применения [8–14]. В частности, среди прочих физических свойств графен демонстрирует рекордную жесткость и механическую прочность [12]. На его основе уже разработаны прототипы различных электронных и оптико-электронных устройств: графеновые выпрямители и умножители частоты, высокочувствительные фотодетекторы, газовые сенсоры с экстремальной чувствительностью, жидкокристаллические дисплеи, полевые транзисторы, солнечные батареи (в качестве прозрачного проводящего электрода), суперконденсаторы [15–24].

Область плазмонного резонанса графена позволяет прогнозировать его практическое применение в области информации и коммуникации, медицинских наук, для военного, химического и биологического зондирования, спектроскопии и т.д. [25]. Отмечено, что графен можно рассматривать как необычный “металл”, уровень Ферми которого может быть значительно изменен путем увеличения или уменьшения “концентрации” электронов. Это свойство отличает его от традиционных металлов, например,

* В физике полупроводников качество электронных свойств определяется подвижностью (скоростью переноса) носителей заряда, которая составляет для графена рекордную величину порядка $10000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [9].

меди. Плотность состояний на уровне Ферми возрастает при поляризации графена или добавлении веществ, приводящих к возрастанию электронной проводимости [26].

Оксиды графена. Оксиды графена (ОГ) — это частицы графена с присоединенными по краям или внутри углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами и/или молекулами. Различие оксида графита и ОГ состоит главным образом в том, что первый содержит большое число слоев, в то время как второй является однослойным или состоит из ограниченного числа слоев. Присоединенные группы (молекулы) взаимодействуют с водой и другими полярными растворителями и, тем самым, стабилизируют частицы оксида графена в виде водных/неводных дисперсий. Номенклатура этих групп обширна: гидроксильные, фенольные, карбонильные, карбоксильные, арильные, эфирные, фосфорсодержащие и т.п. Эпоксидные и гидроксильные группы располагаются на базальной плоскости, а карбонильные, карбоксильные и лактонные — на кромках [27]. Кислородсодержащие функциональные группы на краях и в плоскости оксидов графена способны как к ковалентным, так и к нековалентным взаимодействиям с различными молекулами. В водных растворах они могут участвовать в процессах ионного обмена. Поскольку концентрация способных к ионному обмену групп на поверхности оксида графена может быть очень высокой, по сорбционной емкости оксид графена значительно превосходит обычные ионообменные смолы на полимерной основе [8].

Оксиды графена являются прекурсором и субстратом для различных химических модификаций. Очевидно, что ковалентное модифицирование графена создает возможность управления электронными свойствами поверхности, знаком и концентрацией носителей заряда — в частности, в случае кислородсодержащих электроноакцепторных функциональных групп возникают полупроводниковые свойства *p*-типа. Допированные оксиды графена могут содержать в своей структуре один или несколько атомов бора, азота, алюминия, фосфора, кремния, серы или же группы на их основе, например меламина, фосфин, силан, полисилоксан, сульфиды [27]. Пер-

спективной разновидностью являются оксиды графена, модифицированные полимерами, такими как полиэтиленгликоль, полиэфиры, поливинилы, полиакрилы и т.д.

Методы получения графена и оксидов графена. Первые наноразмерные образцы электропроводного графена в один и несколько слоев были получены механическим отшелушиванием объемного графита (методом “Scotch-tape”) [1] и эпитаксиальным химическим осаждением из паровой фазы [28]. Графен может быть изготовлен из термически расширенного графита (не очень продуктивный метод из-за значительной доли атомарных фрагментов) [29], химическим восстановлением слоев оксида графена гидразингидратом, гидрохиноном [30] и другими методами химического восстановления [27, 31, 32].

Все главные методы получения оксида графена основаны на окислении графита в водной среде сильных кислот в присутствии высокоактивных окислителей. Английский химик Броди, пытаясь определить молекулярную массу графита, производил его окисление кислотами HNO_3 , H_2SO_4 и KClO_3 [33–35]. Метод сопряжен с выделением газообразного ClO_2 и опасностью взрыва. Он первый обнаружил образование графена из углей, содержащих фрагменты структуры графита. Метод Штауденмайера является развитием метода Броди и состоит в добавлении KClO_3 к дисперсии графита в смеси концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 с объемным отношением 1:2 [36]. Окисление проводят при порционном добавлении KClO_3 . Синтез может занимать до 10 сут и требует тщательного контроля температуры, поскольку ее повышение сверх 50°C может вызвать взрыв. Для более полного окисления на заключительной стадии применяют раствор KMnO_4 в H_2SO_4 . По методу Штауденмайера достигается максимальная концентрация кислорода в ОГ (отношение $\text{C}:\text{O} = 2.9:1.0$), методу Броди — минимальная [37]. В методе Хаммерса применяют KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4 [38].

Существует множество вариантов дальнейшего развития этих основных методов. Исследователи стремятся получить стабильное качество, минимизацию отбраковки и удешевление про-

изводства. В статье [39] приведены положительные результаты разработки плазмохимического способа получения фуллереноподобных материалов без использования графита, который может быть применен для синтеза графена; исследования [40, 41] посвящены механохимическому и электрохимическому методам.

В настоящее время синтезированы пять основных разновидностей оксидов графена (ОГ), различающихся по форме частиц: пленки на инертных подложках; наноразмерные порошки; хлопья с размером частиц 1–5 мкм; сферические частицы диаметром 3–6 мкм; ленты (с отношением длины к ширине более 10). По степени окисления оксиды графена сильно различаются и могут содержать от 3 до 40 % кислорода по массе.

Применение для контроля и защиты окружающей среды

Аналитический мониторинг. Графен, оксиды графена, а также композиты на их основе — перспективные материалы для контроля окружающей среды (в первую очередь это касается промышленных отходов). Графен может быть использован как сенсор на атомы или молекулы, которые при осаждении на поверхность графена уменьшают длину свободного пробега электронов и этим затрудняют использование этой модификации углерода в качестве полупроводника (металлы, углекислый газ и др.). Миниаюрные размеры, обусловленные тем, что даже кластер из 30–50 атомов углерода, собранный в графеновую структуру (так называемую наноточку), может работать как сенсор, создают конкурентные преимущества такого сенсора по сравнению с другими типами датчиков. Возможность быстрого аналитического детектирования металлов в воде — весьма актуальная задача, поскольку это одна из наиболее ядовитых примесей, встречающихся в воде. В газовых сенсорах можно применять исходный графен и модифицированные графеновые материалы. Разрабатываются различные способы модификации графена, в том числе с использованием легирующих примесей и дефектов, функционализацией наночастицами металлов или оксидов металлов или полимерами. Следует отметить, что

газовые сенсоры на основе углеродных нанокompозитов (С-нанотрубки, графен, их гибриды) интенсивно исследуются с целью создания приборов с низким энергопотреблением для детектирования токсичных газов с концентрацией на уровне 1 ppb [42, 43].

Детектирование молекул с применением нанопористых сенсорных электродов следующего поколения детально рассмотрено в обзоре [44]. Отмечено, что введение компонентов электроники в нанопористые системы, которое стало возможным благодаря открытию графена, расширяет возможности управления перемещением молекул, прямого мониторинга переноса, быстрой регистрации сигнала и т.д.

Защитные двухслойные покрытия на основе графена и эластичных материалов можно использовать в качестве многофункциональных молекулярных барьеров (мембран) для низкомолекулярных органических жидкостей [45].

Графен, оксиды графена актуальны как преконцентранты следовых количеств вредных веществ в целях мониторинга всех компонентов окружающей среды [46]. В качестве преконцентрантов примесей водных сред они успешно конкурируют с оксидами многовалентных элементов, в частности, диоксидом титана [47]. При этом не требуется больших количеств сорбента, поскольку в последнее время хорошее развитие получил метод так называемой дисперсивной микроэкстракции твердой фазой — *dispersive micro-solid phase extraction (DMSPE)* [48], который позволяет надежно определять ионы тяжелых металлов в концентрации порядка 1 мкг/л (1 ppb). Очевидно, что нанокompозиты на основе графена и оксидов многовалентных металлов наиболее перспективны в данном применении, поскольку объединяют преимущества обоих компонентов. Поверхностные группы графена создают возможность влияния на условия осаждения оксидов (pH), кроме того, при синтезе таких композитов увеличивается степень дисперсности частиц оксидов и уменьшается их размер [49, 50]. Благодаря этому достигаются пределы определения и количественной оценки анализируемого компонента, недоступные для отдельных составляющих композита.

По результатам, приведенным в работе [48], наноккомпозит на основе магнетита и графена обеспечил ~200-разовое концентрирование ионов хрома для последующего определения методом пламенного атомно-адсорбционного анализа.

Актуальными остаются разработки оперативных способов контроля воды при добыче нефти и газа, в том числе при добыче углеводородов по технологиям гидроразрыва пласта (сланцевая нефть и газ) для предотвращения попадания этих вредных веществ в системы гражданского водоснабжения. Здесь также важную роль могут сыграть композиты для сорбции нефтепродуктов на основе наночастиц оксидов металлов и углерода [51].

Адсорбционное концентрирование ценных и/или токсичных компонентов водных растворов. Высокая удельная поверхность (теоретическая величина составляет ~2600 м²/г) и возможность получения наноккомпозитов позволяют рассматривать оксиды графена как наиболее эффективные сорбенты для извлечения токсичных (тяжелых, цветных) многовалентных металлов, радионуклидов и органических веществ из загрязненных жидких и газовых сред [52].

Перспективным направлением является создание на основе соответствующих исследований сорбционных, мембранных и комбинированных технологий извлечения и концентрирования редких, рассеянных и/или токсичных, а также радиоактивных металлов, золота из источников с низкой концентрацией, в том числе техногенных. Соответствующие технологии должны быть относительно дешевы, эффективны и позволять перерабатывать значительные объемы растворов. Можно предположить, что отказ от дорогих углеродных материалов и создание более доступных позволит значительно расширить области применения электросорбции — безреагентного варианта сорбции ионов на поляризованных графеновых электродах в условиях отсутствия электролиза. При снижении и снятии напряжения, а также при изменении знака заряда с одновременной сменой направления потоков жидкости электросорбция позволяет концентрировать соли без затрат реагентов [53, 54]. Гипотетически это может быть, например, пиролиз дешевых углеводородов — городского газа

— на оксидах металлов с последующим растворением этих оксидов и созданием электродов из электропроводных графенов с развитой поверхностью.

Поглотительные свойства оксидов графена могут определяться несколькими механизмами: адсорбцией; ионным обменом; физической адсорбцией; хемосорбцией с установлением ковалентных или же нековалентных, а также водородных связей; ван-дер-ваальсовым взаимодействием. В результате сорбции могут образовываться коллоиды, происходить коагуляция вещества и последующее образование осадков. В процессе ионообменной сорбции ОГ может выступать как катионообменник и как анионообменник, причем в том и другом случае ионообменная емкость по катионам и анионам может существенно превышать емкость известных синтетических ионообменных смол [55].

Отметим, что в текущем десятилетии значительный объем исследований посвящен селективной (избирательной) сорбции токсичных (тяжелых, цветных) многовалентных металлов, радионуклидов и органических веществ из загрязненных жидких и газовых сред наночастицами и наноккомпозитами на основе гидратированных оксидов многовалентных металлов — гематита, ферригидрита, оксидов титана, марганца и т.д. В качестве примера можно привести исследования по сорбционному концентрированию урана, кадмия, пятивалентного мышьяка [56—58]. Высокая удельная поверхность и возможность химического модифицирования поверхности позволяют рассматривать оксиды графена как наиболее перспективные компоненты при получении наноккомпозитов с оксидами многовалентных металлов для сорбции и концентрирования нежелательных примесей. Возможность варьирования поверхностных групп создает дополнительные варианты избирательного удерживания и концентрирования ионов и органических молекул. Синтез наноккомпозитов, содержащих наноразмерные частицы углеродных материалов и оксидов многовалентных металлов, в этом случае также позволяет использовать преимущества обоих компонентов. В частности, создается возможность применения такого композита в качестве сорбционного электрода

[59–61]. Для удаления арсенат- и арсенит-ионов были успешно испытаны композиты ОГ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [59], графена и Fe_3O_4 [60]. В последнем случае при использовании композита как электрода максимальная емкость по арсенату и арсениту составила соответственно 172 и 180 мг/г, что значительно превышает характеристики других известных сорбентов.

Следует отметить, что концентрация кислорода в графене также должна влиять на величину обменной (сорбционной) емкости, и систематизация результатов была бы успешной в привязке к этому показателю. Композит на основе оксида графена и SiO_2 предложен в качестве селективного сорбента для ионов свинца [61]. Обнаружена высокая эффективность и избирательность к ионам $\text{Pb}(\text{II})$. Максимальная адсорбционная емкость составляет 114 мг/г, что значительно выше величины, определенной для наночастиц SiO_2 . Кроме того, были показаны высокие кинетические характеристики процесса достижения адсорбционного равновесия. Быстрое и высокоселективное удаление ионов $\text{Pb}(\text{II})$ из воды показано также для нанокompозита на основе гидратированного диоксида марганца и ОГ [62].

Как известно, для Украины остро стоит проблема очистки загрязненных почв, подземных и поверхностных вод и других объектов от радионуклидов (радионуклиды на заброшенных урановых месторождениях, хвостохранилищах, в зоне ЧАЭС). При этом выделение долгоживущих радионуклидов из водных растворов различного состава необходимо как для реабилитации территорий, загрязненных нуклидами, так и для развития технологий замкнутого ядерного топливного цикла. При сравнительном исследовании извлечения из водных растворов ионов урана оксидом графена, бентонитом и активированным углем поглощательная способность графена превысила таковую для других адсорбентов в 7 и 10 раз соответственно [8]. Высокоселективное выделение урана и тория композитом на основе оксида графена, модифицированного кристаллическим $(\alpha, \gamma)\text{-MnO}_2$ было продемонстрировано авторами исследования [63]. Емкость по $\text{U}(\text{VI})$ составила 185, по Th — 498 мг/г.

Некоторые новые результаты по применению

нанокompозитов с оксидом графена для сорбции радионуклидов и фотокаталитического разложения органических комплексов с радионуклидами были представлены на 19 Международной конференции по ядерной и радиохимии (Хельсинки, 29 августа — 2 сентября 2016 года).

В работах [64–66] композиты на основе оксидов графена и многовалентных металлов изучали как сорбенты для поглощения радионуклидов урана [64], цезия [65, 66], кобальта [66], а также трансурановых элементов плутония и америция [65]. Емкость композита на основе оксида графена и магнетита при сорбции радионуклидов цезия из морской воды составила 362 мг/г [64], что также намного превосходит известные аналоги. В этом исследовании была также показана 100 %-я эффективность преконцентрирования экологически опасных радионуклидов цезия Cs-137 (период полураспада 31 год) из морской воды Балтийского моря. Работа [66] посвящена сорбционным свойствам нанокompозита оксида графена с оксидом титана также по отношению к радионуклидам Cs-137 . Приводятся сведения о высокой сорбционной способности аналогичного композита по отношению к радионуклидам кобальта-60 (период полураспада 5.3 года). Радионуклиды кобальта и цезия содержатся в жидких радиоактивных отходах АЭС и в использованном ядерном топливе. Это ключевые изотопы в контексте радиационной безопасности АЭС, производящие гамма-радиоактивность высокой интенсивности. Нуклиды Cs(I) особенно опасны своим сходством с ионами K(I) и возможностью проникновения в живые организмы. Следует отметить, что для синтеза графена был использован сравнительно недорогой метод получения из природного графита с применением кавитационных полей высокой интенсивности в реакторе под давлением, а синтез нанокompозита проводили модифицированным методом Хаммерса. Композитный материал OG-TiO_2 готовили гомогенным осаждением оксисульфата титана с мочевиной в присутствии оксида графена. Для сорбционного эксперимента по цезию Cs(I) использовали 10^{-3} M CsCl . Результаты динамической очистки раствора от радионуклидов цезия в виде зависимо-

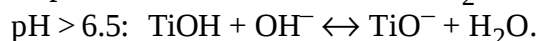
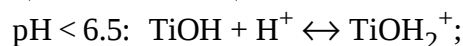
сти отношения концентраций на выходе и на входе колонки от отношения объема пропущенного раствора к объему сорбционной загрузки (n) показали, что проскок ионов цезия наблюдался при $n \sim 100$ [66]. Динамические эксперименты подтвердили высокую сорбционную емкость материала по отношению к радионуклидам цезия.

Фотокатализ. Селективный окислительный катализ. Наноккомпозиты на основе оксидов металлов и графена также перспективны в концентрировании с последующим фотокаталитическим обезвреживанием радионуклидов. Исследованию окислительной деструкции компонентов жидких радиоактивных отходов с применением оксида титана и УФ-облучения посвящены работы [67–69], результаты изучения фотоактивности оксида титана с графеноподобными структурами приведены в работах [70, 71]. Фотокатализ с исследованием оксидов металлов (полупроводников), как известно, является эффективным методом обработки воды с целью очистки от опасных загрязнителей, таких как пестициды, гербициды, синтетические моющие средства, а также патогенная флора и вирусы. Добавление графеноподобных материалов с хорошей оптической “прозрачностью” (“transparent”) и, главное, с высокой электронной проводимостью приводит к подавлению рекомбинации фотогенерированных пар “электрон–дырка” и усилению фотокаталитической активности [72].

Эти наноккомпозиты также перспективны для целей селективного окислительного катализа. В частности, в научной литературе показано, что композиты TiO_2 с графеном, фуллереном (C-60) и углеродными нанотрубками являются эффективными катализаторами в селективном окислении бензильных и аллильных спиртов в соответствующие альдегиды при освещении видимым светом [73, 74]. Контроль условий синтеза и выбор модифицирующего агента при синтезе наноккомпозитов позволяют достичь высокой селективности окислительных реакций.

Фотокаталитическая активность титановых нанотрубок с осажденным оксидом графена в реакции разложения малахитового зеленого возрастает в 3 раза по сравнению с активностью исходных трубок [75].

Поверхностные кислотно-основные равновесия. Согласно данным работы [76], точка нулевого заряда (PZC) TiO_2 (Aeroxide P25) находится приблизительно при pH 6,5. Поверхность положительно заряжена в кислой среде и отрицательно — в щелочной:



При этом характеристики заряда поверхности при образовании композитных сорбентов на основе гидратированных оксидов и углерода, как было показано ранее, могут быть изменены варьированием заряда поверхности углеродного материала [77]. Изменение концентрации кислорода над раствором приводит к изменению стационарного потенциала и адсорбционной емкости композиционного материала из неокисленного волокнистого углерода и гидратированного диоксида циркония. Позитивный заряд поверхности неокисленных углеродных материалов формируется в результате хемосорбции и восстановления растворенного кислорода до супероксид- и гидроксил-анионов, формирующих внешнюю обкладку двойного электрического слоя (ДЭС) [78]. Взаимное влияние ДЭС оксидного и углеродного материалов приводит к усреднению ионообменной функции и изменению положения точки нулевого заряда (ТНЗ) композита относительно ТНЗ оксида. В работе [77] показано, что для всех изученных композиционных материалов из волокнистого углерода и гидратированных оксидов TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 увеличение анионообменной емкости оксидов по отношению к различным ионам составило от 15 до 40 %. При этом свойства поверхности углеродных материалов, такие как заряд, кислотность поверхности находятся в непосредственной связи с их каталитическими свойствами. Каталитическая активность углеродных материалов в реакциях окисления определяется концентрацией супероксид-анионов.

По результатам измерения оптической плотности жидкой суспензии бактерий *Escherichia coli*, в которую добавляли перекись водорода в концентрации 1 Ммоль и 1 мг/л наночастиц графена и перекись водорода в той же concentra-

ции, количество выживших бактерий различалось приблизительно в 3 раза [79]. Вероятно, положительное дезинфицирующее влияние “квантовых точек” графена обусловлено генерированием на поверхности графена супероксиданионов, которые являются более активными окислителями, чем перекись.

Таким образом, вариабельность химии поверхности углеродных материалов создает дополнительный фактор влияния на сорбционные и каталитические свойства композитов на основе графена и оксида графена.

ВЫВОДЫ. В обзоре рассмотрены свойства, основные способы получения и исследования в плане применения графена, оксидов графена и композитов на их основе для аналитического мониторинга и извлечения из водных и газовых сред токсичных компонентов, а также для концентрирования рассеянных элементов и соединений. Показана перспективность исследований сорбционной и каталитической активности композитов на основе графена (оксидов графена) и наночастиц оксидов элементов III–IV групп Периодической системы. Исследования в области экологического мониторинга подтверждают, что свойства графена обуславливают очевидные конкурентные преимущества аналитических датчиков на его основе по сравнению с другими известными типами датчиков по быстродействию и возможности задания селективности на стадии синтеза. Наиболее важным и интересным направлением, по результатам анализа, является селективность (избирательность) аналитических датчиков на основе графена, а также адсорбционных процессов и окислительных каталитических реакций, протекающих на композитах. Вариабельность химии поверхности углеродных материалов создает дополнительный фактор влияния на сорбционные и каталитические свойства композитов на основе графена и оксида графена за счет возможности регулирования зарядовой и структурной селективности.

ГРАФЕНИ І КОМПОЗИТИ НА ЇХ ОСНОВІ В РІШЕННІ НИЗКИ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ

В.М.Огенко, Т.В.Мальцева*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Акаде-

*міка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: maltseva50tv@gmail.com.ua*

Огляд присвячено властивостям, способам отримання і дослідженням перспектив застосування графена, оксидів графена і композитів на їх основі для аналітичного моніторингу, адсорбційного вилучення і каталітичної детоксикації іонних компонентів водних і газових середовищ, а також для концентрування розсіяних елементів і сполук. Показано, що двовірна структура графена зумовлює швидкодію аналітичних датчиків і високу ємність адсорбційних матеріалів. Варіабельність хімії поверхні карбонових матеріалів створює можливість регулювання селективності сорбції і окислювального фото-, електрокаталізу із застосуванням композитів на основі графену (оксиду графену) і оксидів металів за рахунок заряду і структури поверхні модифікуючого компоненту.

К л ю ч о в і с л о в а: графен, оксиди графену, нанокompозити, оксиди металів, адсорбція, преко-
нцентрування, сенсори, селективний каталіз.

GRAPHENE AND COMPOSITES ON THEIR BASIS
FOR SOME ECOLOGICAL PROBLEM SOLUTION

V.M.Ogenko, T.V.Maltseva*

*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry of the National Academy of Sciences
of Ukraine, 32/34 Palladin Avenue,
Kiev, 03142, Ukraine*

** e-mail: maltseva50tv@gmail.com.ua*

The review is devoted to the properties, the main way of synthesis and the researches concerning the prospects of using graphene, graphene oxides and composites on their basis with oxide nanoparticles for analytical monitoring, adsorption concentration and catalytic detoxification of impurities of water and gas media, and also for the concentration of dispersed elements and compounds. Analysis of the properties of unmodified graphene leads to the prediction that it may be of interest as a membrane or a gas sensor, and also as a sorption electrode to usage in the process of electrosorption (capacitive deionization). The region of plasmon resonance of graphene allows predicting its practical application in the field of information and communication, medical sciences, military, chemical and biological sounding, spectroscopy, etc. Concerning oxides of graphene it can be concluded that due to high concentration of oxygen-containing surface groups with chemical reactivity ones can be good adsorbents. Besides, the two-dimensional structure of graphene supplies the high capacity of such adsorption materials due to high value of specific area. Numerous results confirm excel-

lent adsorptive properties of modified graphene, especially for nanocomposites with oxides of metals (Ti, Zr, Fe, etc.). Such composites can serve as preconcentrators of impurities of water and gas media for further analysis or (-photo, -electro) catalytic destroy. The prospects of studies of adsorption and catalytic activity of composites based on graphene (graphene oxides) and nanoparticles of oxides of elements of III–IV groups of the Periodic System are shown. Studies in the field of environmental monitoring confirm that the properties of graphene give rise to obvious competitive advantages of analytical sensors based on it compared with other known types of sensors. It is shown that the two-dimensional structure of graphene supplies the high speed of the response of analytical sensors. The most promising direction of researches in this field is creating of selectivity of such sensors by addition of corresponding component. It has been concluded that the variability of the surface chemistry of graphene materials makes it possible to control selectivity of adsorption and oxidative photo- and electrocatalysis using graphene oxide/metal oxides composites due to the charge and surface structure of the modifying component.

Key words: graphene, graphene oxides, nanocomposites, metal oxides, adsorption, pre-concentration, sensors, selective catalysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. -2004. -**306**. -P. 666–669.
2. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene // *Nat. Mater.* -2007. -**6**. -P. 183–191.
3. Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V. *et al.* Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect // <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.216802>
4. Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M.I. *et al.* Strong suppression of weak (anti)localization in graphene // *Phys. Rev. Lett.* -2006. -**97**. -P. 016801-1-016801-4.
5. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M. *et al.* Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphene // *Science*. -2009. -**323**. -P. 610–613.
6. Nair R.R., Ren W., Jalil R. *et al.* Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon // *Small*. -2010. -**6**. -P. 2877–2884.
7. Boehm H.-P., Ralph S., Eberhard S. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994) // *Pure & Appl. Chem.* -1994. -**66**, № 9. -P. 1893–1901.
8. Тесленко В. <https://www.kommersant.ru/doc/2718284>
9. Sarma S.D., Adam S., Hwang E.H., Rossi E. Electronic Transport in Two Dimensional Graphene // *Rev. Mod. Phys.* -2011. -**83**. -P. 407–470.
10. Guinea F., Katsnelson M.I., Geim A.K. Energy Gaps and a Zero-Field Quantum Hall Effect in Graphene by Strain Engineering // *Nat. Phys.* -2010. -**6**. -P. 30–33.
11. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. *et al.* Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene // *Nature*. -2005. -**438**. -P. 197–200.
12. Lee C., Wei X.D., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // *Science*. -2008. -**321**. -P. 385–388.
13. Zhu Y.W., Murali S., Cai W.W. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications // *Adv. Mater.* -2010. -**22**. -P. 5226–5226.
14. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene // *Chem. Rev.* -2010. -**110**. -P. 132–145.
15. Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices // *NanoLett.* -2010. -**10**. -P. 4285–4294.
16. Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A.C. Graphene Photonics and Optoelectronics // *Nat. Photonics*. -2010. -**4**. -P. 611–622.
17. Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R. The Electronic Properties of Graphene // *Rev. Mod. Phys.* -2009. -**81**. -P. 109–162.
18. Heller I., Chatoor S., Mannik J. *et al.* Influence of Electrolyte Composition on Liquid-Gated Carbon Nanotube and Graphene Transistors // *J. Amer. Chem. Soc.* -2010. -**132**. -P. 17149–17156.
19. Schwierz F. Graphene Transistors // *Nat. Nanotechnol.* -2010. -**5**. -P. 487–496.
20. Liu Z.F., Liu Q., Huang Y. *et al.* Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene // *Adv. Mater.* -2008. -**20**. -P. 3924–3930.
21. Wang Y., Chen X.H., Zhong Y.L. *et al.* Large Area, Continuous, Few-Layered Graphene as Anodes in Organic Photovoltaic Devices // *Appl. Phys. Lett.* -2009. -**95**. -P. 063302.
22. Tang Y.B., Lee C.S., Xu J. *et al.* Incorporation of Graphenes in Nanostructured TiO₂ Films via Molecular Grafting for Dye-Sensitized Solar Cell Application // *ACS Nano*. -2010. -**4**. -P. 3482–3488.
23. Wang G., Zhang L., Zhang J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* -2012. -**41**. -P. 797–828.
24. Giri S., Ghosh D., Das C.K. Growth of Vertically Aligned Tunable Polyaniline on Graphene/ZrO₂ Nanocomposites for Supercapacitor Energy-Storage Application // *Advanced Funct. Mater.* -2014. -**24**, № 9. -P. 1312–1324.
25. Low T., Avouris Ph. Graphen plasmonics for tera-

- hertz to mid-infrared applications // *ACS Nano*. -2014. -**8**, № 2. -P. 1086–1097.
26. *Berger C., Song Z., Li X. et al.* A electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene // *Science*. -2006. -**312**. -P. 1191–1196.
27. *Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S.* The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* -2010. -**39**. -P. 228–240.
28. *Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J. et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide // *J. Phys. Chem. B*. -2006. -**110**, № 17. -P. 8535–8539.
29. *Wang G.X., Yang J., Park J. et al.* Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets // *J. Phys. Chem. C*. -2008. -**112**. -P. 8192–8195.
30. *Pei S., Cheng H.-M.* The reduction of graphene oxide // *Carbon*. -2011. -**50**, № 9. -P. 3210–3228.
31. *Fan Z., Wang K., Wei T. et al.* An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder // *Carbon*. -2011. -**48**, № 5. -P. 1686–1689.
32. *Mei X., Ouyang J.* Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature // *Carbon*. -2011. -**49**. -P. 5389–5397.
33. *Brodie B.C.* On the atomic weight of graphite // *Phil. Trans. R. Soc. London*. -1859. -**149**. -P. 249–259.
34. *Brodie B.C.* Sur le poids atomique du graphite // *Ann. Chim. Phys.* -1860. -**59**. -P. 466–472.
35. *Brodie B.C.* Researches on the atomic weight of graphite // *Quart. J. Chem. Soc.* -1860. -**12**. -P. 261–268.
36. *Staudenmaier L.* Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. -1898. -**31**. -P. 1481–1487.
37. *Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J.* Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering // *J. Phys. Chem. B*. -2006. -**110**, № 45. -P. 22328.
38. *Hummers W.S., Offeman R.E.* Preparation of Graphite Oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* -1958. -**80**. -P. 1339–1346.
39. *Rud A.D., Perekos A.E., Ogenko V.M. et al.* Different states of carbon produced by high-energy plasmachemistry synthesis // *J. Non-Crystalline Solids*. -2007. -**353**, № 32. -P. 3650–3654.
40. *Посудиевский О.Ю., Хазеева А.А., Козаренко О.А. и др.* Влияние механохимического способа получения на фракционный состав и спектральные характеристики ОГ // *Теорет. и эксперимент. химия* -2017. -**53**, № 2. -С. 88–93.
41. *Данилов М.О., Русецкий И.А., Слободянюк И.А. и др.* Электрохимическое получение графеновых структур из углеродных нанотрубок для кислородных электродов // *Укр. хим журн.* -2017. -**83**, № 5. -С. 50–62.
42. *Llobet E.* Gas sensors using carbon nanomaterials: a review // *Sensors and Actuators, B*. -2013. -**179**. -P. 32–45.
43. *Toda K., Furue R., Hayami S.* Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review // *Anal. Chim. Acta*. -2015. -**878**. -June 9. -P. 43–53.
44. *Fu K., Bohn P.W.* Nanopore Electrochemistry: A Nexus for Molecular Control of Electron Transfer Reactions // *ACS Cent. Sci.* -2018. -**4**. -P. 20–29.
45. *Chen P.Y., Zhang M., Liu M., Wong I.Y.* Ultrasensitive Graphene-Based Molecular Barriers for Chemical Protection, Detection, and Actuation // *ACS Nano*. -2018. -**12**. -P. 234–244.
46. *Hurt Zhao G., Wen T., Yang X. et al.* Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // *Dalton Trans.* -2012. -**41**. -P. 6182–6188.
47. *Spendlikova I., Nemec M., Steier P.* Precipitation of titanium dioxide with simultaneous uranium sorption and its application in Accelerator Mass Spectrometry. -9th Int. conf. on nuclear and radiochemistry (NRC9). -Helsinki, Finland, August 29. -September 2, 2016. -Abstracts. -P. 90.
48. *Kazemi E., Mohammad A., Shabani H. et al.* Speciation and determination of chromium ions by dispersive micro solid phase extraction using magnetic graphene oxide followed by flame atomic absorption spectrometry // *Int. J. Environmental Analyt. Chem.* -2017. -**97**, № 11. -P. 1080–1093.
49. *Chen X., Farber M., Gao Y. et al.* Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces // *Carbon*. -2003. -**41**, № 8. -P. 1489–1500.
50. *Prado-Burguete C., Linares-Solano, F., Rodriguez-Reinoso, Salinas-Martinez de Leca C.* The Effect of Oxygen Surface Groups of the Support Dispersion in Pt/Carbon Catalysts on Platinum // *J. Catal.* -1989. -**115**. -P. 98–106.
51. *Огенко В.М., Дубровина Л.В., Лысюк Л.С., Обловатная С.Я.* Композиты для сорбции нефтепродуктов // *Экология и ресурсосбережение*. -2008. -№ 3. -С. 58–62.
52. *Kemp K.C., Seema H., Saleh M. et al.* Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption // *Nanoscale*. -2013. -**5**. -P. 3149–3171.
53. *Noked M., Soffer A., Aurbach D.* The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future // *J. Solid State Electrochem.* -2011. -**15**, № 7–8. -P. 1563–1578.
54. *Wilamasiri Y., Zou L.* Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance // *Carbon*. -2013. -**59**. -P. 464–471.
55. *Zhao G., Li J., Ren X. et al.* Few-layered graphene

- oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management // *Environ Sci Technol.* -2011. -**45**. -P. 10454–10462.
56. Winstanley E., Morris K., Abrahamsen L., Shaw S. Uranium uptake during iron (oxyhydr)oxide formation: application to radioactive waste effluent treatment // 9th Int. conf. on nuclear and radiochemistry (NRC9). -Helsinki, Finland, August 29. -September 2, 2016. -Abstracts. -P. 180.
57. Kumar R., Jyoti Ch. Removal of Cadmium Ion from Water/Wastewater by Nano-metal Oxides: A Review // *Water Quality, Exposure and Health.* -2014. -5, № 4. -P. 215–226.
58. Kolomiychuk Ye., Maltseva T., Vasilyuk S. Hybrid Adsorbents Based on Hydrated Oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Fe(III) for Arsenic Removal // *J. Water Chem. Technol.* -2017. -**39**, № 4. -P. 214–219.
59. Zhang K., Dwivedi V., Chi C.Y.J., Wu J.S. Graphene oxide /ferric hydroxide composites for efficient removal of As from drinking water // *J. Hazard. Mater.* -2010. -**182**. -P. 162–168.
60. Mishra A.K., Ramaprabhu S. Ultrahigh arsenic sorption using iron oxide-graphene nanocomposite supercapacitor assembly // *J. Appl. Phys.* -2012. -**112**, № 10. -P. 104315–26.
61. Hao L., Song H., Zhang L. et al. SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion // *J. Colloid Interface Sci.* -2012. -**369**, № 1. -P. 381–387.
62. S. Wan F., He J., Wu W. et al. Rapid and highly selective removal of lead from water using graphene oxide-hydrated manganese oxide nanocomposites // *J. Hazard. Mater.* -2016. -**314**. -P. 32–40.
63. Ning P., Long L., Jie D. et al. Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI). // *J. Hazard. Mater.* -2016. -**309**. -P. 107–115.
64. Tomasova Z., Brynych V., Pospechova J. et al. Sorption of uranium from aqueous solutions by TiO₂-graphene oxide composite materials // 9th Int. conf. on nuclear and radiochemistry (NRC9). -Helsinki, Finland, August 29. -September 2, 2016. -Abstracts. -P. 180.
65. Semcuk S., Lujaniene G., Lescinskyte A. et al. Sorption of Cs, Pu and Am sorption to graphene oxide based nanosorbents // 9th Int. conf. on nuclear and radiochemistry (NRC9). -Helsinki, Finland, August 29. -September 2, 2016. -Abstracts. -P. 174.
66. Brynych V., Pospechova J., Koloma K. et al. Sorption properties of 60-Co and 137-Cs on nanocomposite material GO–TiO₂ // 9th Int. conf. on nuclear and radiochemistry (NRC9). -Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016. -Abstracts. -P. 176.
67. Malinen L., Maki J.-M. The effect of initial solution pH on the removal of trace amounts of Co-60 from NPP waste water using UV-C irradiation, TiO₂ P25 and ion exchange material CoTreat // 9th Int. conf. on nuclear and radiochemistry (NRC9). -Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016. -Abstracts. -P. 169.
68. Malinen L.K., Koivula R., Harjula R. Removal of Radiocobalt from EDTA-Complexes Using Oxidation and Selective Ion Exchange // *Water Science & Technology.* -2009. -**60**, № 4. -P. 1097–1101.
69. Malinen L., Maki J.-M. Removal of Trace Amounts of Co-60 from NPP Waste Water Using UV-C Irradiation, TiO₂ and CoTreat Inorganic Ion Exchange Media // *Proc. of the WM'16 Conf.*, Phoenix, AZ, March 6–10, 2016. -P. 169–170.
70. Лысюк Л.С., Воробец В.С., Колбасов Г.Я., Огенко В.М. Фотоактивность систем оксида титана с графеноподобными структурами // *Материалы 9-й Международ. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом” (ВИТТ-2011, 20–22 сентября 2011 г., Минск, Изд. Центр БРУ, Беларусь.* -С. 315–317.
71. Волков С.В., Лысюк Л.С., Воробец В.С. и др. Фотоактивность и электроноакцепторные свойства наноструктурированного оксидированного титана с углеродным покрытием // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: сб. науч. праць.* -2010. -№ 8, вип. 4. -С. 963–970.
72. Nguyen P.T.N., Salim Ch., Kurniawan W., Hinode H. A non-hydrolytic sol-gel synthesis of reduced graphene oxide/TiO₂ microsphere photocatalysts. // *Catalysis Today* -2014. -№ 230. -P. 166–173.
73. Zhang Y., Tang Z.-R., Fu X., Xu Y.-J. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: what advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? // *ACS Nano.* -2011. -5. -P. 7426–7435.
74. Yang M.-Q., Zhang N., Xu Y.-J. Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: a comparative study // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* -2013. -5. -P. 1156–1164.
75. Perera S.D., Mariano R.G., Vu K. et al. Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity // *ACS Catal.* -2012. -2. -P. 949–956.
76. Kosmulski M. Compilation of PZCs/IEPs // *Surface Charging and Points of Zero Charge, Surfactant Science.* -2009. -Ser 145. CRC Press, Taylor and Francis Group -P. 454–459.
77. Мальцева Т.В. Синтез та адсорбційна поведінка дисперсних композиційних матеріалів на основі оксидів багатовалентних металів та карбону: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Київ, 1999.
78. Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N. et al. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry // *Surface*

Science. -2004. -548. -P. 281–290.

79. Sun H., Gao N., Dong K. et al. Graphene Quantum Dots-Band-Aids Used for Wound Disinfection // ACS Nano. -2014. -8, № 6. -P. 6202–6210.

REFERENCES

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004. **306**: 666.
- Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* 2007. **6**: 183.
- Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V., Peres N.M.R., Lopes dos Santos J.M.B., Nilsson J., Guinea F., Geim A.K., Castro Neto A.H. Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.216802>
- Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M.I., Schedin F., Ponomarenko L.A., Jiang D., Geim A.K. Strong suppression of weak (anti)localization in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 1997: 016801-1-016801-4.
- Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphene. *Science*. 2009. **323**: 610.
- Nair R.R., Ren W., Jalil R., Riaz I., Kravets V.G., Britnell L., Blake P., Schedin F., Mayorov A.S., Yuan S., Katsnelson M.I., Cheng H.M., Strupinski W., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Grigorieva I.V., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Geim A.K. Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon. *Small*. 2010. **6**: 2877–2884.
- Boehm H.-P., Ralph S., Eberhard S. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure & Appl. Chem.* 1994. **66**(9): 1893.
- Тесленко В. <https://www.kommersant.ru/doc/2718284>
- Sarma S.D., Adam S., Hwang E.H., Rossi E. Electronic Transport in Two Dimensional Graphene. *Rev. Mod. Phys.* 2011. **83**: 407.
- Guinea F., Katsnelson M. I., Geim A. K. Energy Gaps and a Zero-Field Quantum Hall Effect in Graphene by Strain Engineering. *Nat. Phys.* 2010. **6**: 30.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*. **438**: 197.
- Lee C., Wei X. D., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008. **321**: 385.
- Zhu Y.W., Murali S., Cai W.W., Li X.S., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* 2010. **22**: 5226.
- Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* 2010. **110**: 132.
- Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Lett.* 2010. **10**: 4285–4294.
- Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A.C. Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nat. Photonics*. 2010. **4**: 611.
- Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* 2009. **81**: 109.
- Heller I., Chatoor S., Mannik J., Zevenbergen M.-A.G., Dekker C., Lemay S.G. Influence of Electrolyte Composition on Liquid-Gated Carbon Nanotube and Graphene Transistors. *J. Amer. Chem. Soc.* -2010. **132**: 17149.
- Schwierz F. Graphene Transistors. *Nat. Nanotechnol.* 2010. **5**: 487.
- Liu Z.F., Liu Q., Huang Y., Ma Y. F., Yin S.G., Zhang X.Y., Sun W., Chen Y.S. Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene. *Adv. Mater.* 2008. **20**: 3924.
- Wang Y., Chen X.H., Zhong Y.L., Zhu F.R., Loh K.P. Large Area, Continuous, Few-Layered Graphene as Anodes in Organic Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **95**: 063302.
- Tang Y.B., Lee C.S., Xu J., Liu Z.T., Chen Z.H., He Z.B., Cao Y.L., Yuan G.D., Song H.S., Chen L.M. Incorporation of Graphenes in Nanostructured TiO₂ Films via Molecular Grafting for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *ACS Nano*. 2010. **4**: 3482.
- Wang G., Zhang L., Zhang J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**: 797.
- Giri S., Ghosh D., Das C.K. Growth of Vertically Aligned Tunable Polyaniline on Graphene/ZrO₂ Nanocomposites for Supercapacitor Energy-Storage Application. *Advanced Funct. Mater.* 2014. **24**(9): 1312.
- Low T., Avouris Ph. Graphen plasmonics for terahertz to mid-infrared applications. *ACS Nano*. -2014. **8**(2): 1086.
- Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A.N., Conrad E.H., First P.N., de Heer W. A electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*. 2006. **312**: 1191.
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39**: 228.
- Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite

- oxide. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**(17): 8535.
29. Wang G.X., Yang J., Park J., Gou X.L., Wang B., Liu H., Yao J. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**: 8192.
30. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2011. **50**(9): 3210
31. Fan Z., Wang K., Wei T., Yan J., Song L., Shao B. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*. 2011. **48**(5): 1686.
32. Mei X., Ouyang J. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. *Carbon*. 2011. **49**: 5389.
33. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. London*. -1859. **149**: 249.
34. Brodie B.C. Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Phys.* 1860. **59**: 466.
35. Brodie B.C. Researches on the atomic weight of graphite. *Quart. J. Chem. Soc.* 1860. **12**: 261.
36. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1898. **31**: 1481.
37. Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**(45): 22328.
38. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphite Oxide. *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. **80**: 1339.
39. Rud A.D., Perekos A.E., Ogenko V.M., Shpak A.P., Uvarov V.N., Chuistov K.V., Lakhnik A.M., Voinash V.Z., Ivaschuk L.I. Different states of carbon produced by high-energy plasmochemistry synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. **353**(32): 3650.
40. Posudievsky O.Yu., Khazeeva A.A., Kozarenko O.A., Dovbyshko G.I., Koshechko V.G., Pohodenko V.D. The influence of the mechanochemical method of production on the fractional composition and spectral characteristics of the exhaust gas. *Journal of Theoretical and experimental chemistry*. 2017. **53**(2): 88. [in Russian].
41. Danilov M.O., Rusetsky I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Khizhun O.Yu., Strelchuk V.V., Kolbasov G.Ya. Electrochemical preparation of graphene structures from carbon nanotubes for oxygen electrodes // *Ukr. Chem. J.* 2017. **83**(5): 50. [in Russian].
42. Llobet E. Gas sensors using carbon nanomaterials: a review. *Sensors and Actuators, B*. 2013. **179**: 32.
43. Toda K., Furue R., Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Anal Chim Acta*. 2015. **878**. (June 9): 43.
44. Fu K., Bohn P.W. Nanopore Electrochemistry: A Nexus for Molecular Control of Electron Transfer Reactions. *ACS Cent. Sci.* 2018. **4**: 20.
45. Chen P.Y., Zhang M., Liu M., Wong I. Y. Ultras-tretchable Graphene-Based Molecular Barriers for Chemical Protection, Detection, and Actuation. *ACS Nano*. 2018. **12**: 234.
46. Hurt Zhao G., Wen T., Yang X., Yang S., Liao J., Hu J., Shao D., Wang X. Preconcentration of U(VI) ions on few - layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Dalton Trans.* 2012. **41**: 6182.
47. Spendlikova I., Nemec M., Steier P. Precipitation of titanium dioxide with simultaneous uranium sorp-tion and its application in Accelerator Mass Spec-trometry. *9th International conference on nuclear and radiochemistry (NRC9)*. (Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016). P. 90.
48. Kazemi E., Mohammad A., Shabani H., Dadfarnia Sh., Izadi F. Speciation and determination of chromium ions by dispersive micro solid phase extraction using magnetic graphene oxide followed by flame atomic absorption spectrometry. *International Jour-nal of Environmental Analytical Chemistry*. 2017. **97**(11): 1080.
49. Chen X., Farber M., Gao Y., Kulaots I., Suuberg E. M., Hurt R. H. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. *Carbon*. 2003. **-41**: 1489.
50. Prado-Burguete C. , Linares-Solano, F., Rodriguez-Reinoso, Salinas-Martinez de Leca C. The Effect of Oxygen Surface Groups of the Support Dispersion in Pt/Carbon Catalysts on Platinum. *J. Catal.* 1989. **115**: 98.
51. Ogenko V.M., Dubrovina L.V., Lysyuk L.S., Obla-vatnaya S.Ya. Composites for the sorption of petro-leum products. *Ecology and resource saving*. 2008. **3**: 58.[in Russian].
52. Kemp K.C., Seema H., Saleh M., Le N.H., Mahesh K., Chandra V., Kim K.S. Environmental applica-tions using graphene composites: water remediation and gas adsorption. *Nanoscale*. 2013. **5**: 3149.
53. Noked M., Soffer A., Aurbach D. The electroche-mistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future. *J. Solid State Electrochem.* - 2011. **15**(7–8): 1563.
54. Wilamasiri Y., Zou L. Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance. *Carbon*. 2013. **-59**: 464.
55. Zhao G., Li J., Ren X., Chen C., Wang X. Few-laye-red graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ Sci Technol*. 2011. **45**: 10454.
56. Winstanley E., Morris K., Abrahamsen L., Shaw S. Uranium uptake during iron (oxyhydr)oxide forma-tion: application to radioactive waste effluent treat-ment. *9th International conference on nuclear and radiochemistry (NRC9)*. Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016: 180.
57. Kumar R., Jyoti Ch. Removal of Cadmium Ion from

- Water/Wastewater by Nano-metal Oxides: A Review. *Water Quality, Exposure and Health*. 2014. 5(4): 215.
58. Kolomiyets Ye., Maltseva T., Vasilyuk S. Hybrid Adsorbents Based on Hydrated Oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Fe(III) for Arsenic Removal. *J. of Water Chemistry and Technology*. 2017 39(4): 214.
59. Zhang K., Dwivedi V., Chi C.Y.J., Wu J.S. Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient removal of As from drinking water. *J. Hazard. Mater.* 2010. 182: 162.
60. Mishra A.K., Ramaprabhu S. Ultrahigh arsenic sorption using iron oxide-graphene nanocomposite supercapacitor assembly. *J. Appl. Phys.* 2012. 112 (10): 104315.
61. Hao L., Song H., Zhang L., Wan X., Tang Y., Lv Y. SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. 369(1): 381.
62. S. Wan F., He J., Wu. W., Wan Y., Gu B. Rapid and highly selective removal of lead from water using graphene oxide-hydrated manganese oxide nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* 2016. 314: 32.
63. Ning P., Long L., Jie D., Shengke L., Ruibing W., Yongdong J., Xiangke W., Chuanqin X. Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI). *J. Hazard. Mater.* 2016. 309: 107.
64. Tomasova Z., Brynych V., Pospechova J., Ecorchard P., Tolasz J. Sorption of uranium from aqueous solutions by TiO₂-graphene oxide composite materials. 9th International conference on nuclear and radiochemistry (NRC9). (Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016). P. 180.
65. Semcuk S., Lujaniene G., Lescinskyte A., Tautkus S., Kulakauskaite Ie., Juskenas R. Sorption of Cs, Pu and Am sorption to graphene oxide based nanosorbents. 9th International conference on nuclear and radiochemistry (NRC9). (Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016). P. 174.
66. Brynych V., Pospechova J., Koloma K., Kolarova M., Stengl V., Tolasz J. Sorption properties of 60-Co and 137-Cs on nanocomposite material GO-TiO₂. 9th International conference on nuclear and radiochemistry (NRC9). (Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016). 176.
67. Malinen L. Maki J.-M. The effect of initial solution pH on the removal of trace amounts of Co-60 from NPP waste water using UV-C irradiation, TiO₂ P25 and ion exchange material CoTreat. 9th International conference on nuclear and radiochemistry (NRC9). (Helsinki, Finland, August 29–September 2, 2016). P. 169.
68. Malinen L.K., Koivula R., Harjula R. Removal of Radiocobalt from EDTA-Complexes Using Oxidation and Selective Ion Exchange. *Water Science & Technology*. 2009. 60(4): 1097.
69. Malinen L., Maki J.-M. Removal of Trace Amounts of Co-60 from NPP Waste Water Using UV-C Irradiation, TiO₂ and CoTreat Inorganic Ion Exchange Media. *Proc. of the WM'16 Conf., Phoenix, AZ*, March 6–10, 2016. P. 169.
70. Lysyuk L.S., Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Ogenko V.M. Photoactivity of titanium oxide systems with graphene-like structures. Materials of the 9th International Conference "Interaction of Radiations with a Solid" (VITT-2011, 20–22 September, 2011, Minsk). Ed. BRU Center, Belarus: P. 315. [in Russian].
71. Volkov S.V., Lysyuk L.S., Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Ogenko V.M. Photoactivity and electron-withdrawing properties of nanostructured oxidized titanium with a carbon coating. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnology*, collection of scientific works. 2010. 8(4): 963. [in Russian].
72. Zhang Y., Tang Z.-R., Fu X., Xu Y.-J. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: what advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? *ACS Nano*. 2011. 5: 7426.
73. Nguyen P.T.N., Salim Ch., Kurniawan W., Hinode H. A non-hydrolytic sol–gel synthesis of reduced graphene oxide/TiO₂ microsphere photocatalysts. *Catalysis Today*. 2014. 230: 166.
74. Yang M.-Q., Zhang N., Xu Y.-J. Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: a comparative study. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. 5: 1156.
75. Perera S.D., Mariano R.G., Vu K., Nour N., Seitz O., Chabal Y., Balkus K.J. Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *ACS Catal.* 2012. 2: 949.
76. Kosmulski M. Compilation of PZCs/IEPs Surface Charging and Points of Zero Charge. *Surfactant Science*. 2009. Series 145. CRC Press, Taylor and Francis Group. -P. 454.
77. Maltseva T.V. Ph. D(Chem.). Thesis. (Kyiv, 1999).
78. Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N., Kuts V.S., Clarkson R.B., Odintsov B.M. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry *Surface Science*. 2004. 548: 281.
79. Sun H., Gao N., Dong K., Ren J., Qu X. Graphene Quantum Dots-Band-Aids Used for Wound Disinfection *ACS Nano*. 2014. 8(6): 6202.

Поступила 26.03.2018

УДК 543.422.3 + 543.557.6

Э.А.Стезерянский*, А.А.Омельчук

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИОННЫХ ПАР ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(І) С КАТИОНАМИ НАТРИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: stez@ionc.kiev.ua

Методом УФ-спектроскопии определены константы устойчивости $K_{\text{ИП}}$ ионных пар (ИП) тиосульфатных комплексов меди $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ с катионами натрия и щелочноземельных металлов. Оптическая плотность исследуемых растворов измерена в диапазоне 240–290 нм относительно растворов сравнения, содержащих все компоненты, кроме комплексов меди (І). Среднее значение $K_{\text{ИП}} \{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ составляет $26.5 \pm 7.1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ для ионной силы $I = 0.10\text{--}0.16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (NaClO_4) и 25°C . Для ИП $\{\text{Mg}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ $K_{\text{ИП}} = 29.9$, для $\{\text{Ca}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ — 38.7, $\{\text{Sr}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ — $102.6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: УФ-спектроскопия, тиосульфатный комплекс меди (І), ионная пара, константы устойчивости.

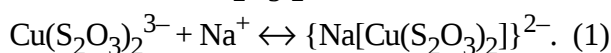
ВВЕДЕНИЕ. Образование внешнесферных комплексных соединений представляет собой распространенное явление. Внутрисферные отрицательно заряженные комплексы формируют с присутствующими в растворе катионами внешнесферные ассоциаты в виде ионных пар (ИП), при этом степень образования ИП в растворе возрастает с увеличением заряда частиц. Присоединение катионов фонового электролита к многозарядному комплексному аниону изменяет реакционную способность образующихся частиц [1, 2]. Так, образование ИП катионами щелочных металлов и гексацианидными комплексами Fe(III) и Fe(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ увеличивает токи обмена процесса перезарядки этих комплексов и сдвигает равновесный потенциал в сторону более положительных значений [3, 4]. Влияние процессов ионной ассоциации на кинетику электрохимических превращений изучено на примере образования реагентом ИП с ионами электролита фона [5].

При исследовании электрохимического восстановления этилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта(III) $[\text{CoEdta}]^-$ обнаружено, что скорость восстановления увеличивается с рос-

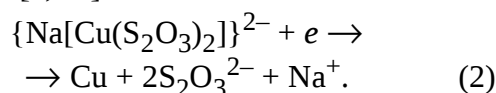
том концентрации катионов натрия фонового электролита [6]. Эффекты ускорения процессов переноса электрона вызваны как смещением равновесного потенциала, так и ослаблением электростатического отталкивания реагентов от поверхности электрода. Решающим фактором, определяющим электрохимическое восстановление и закономерности внешнесферной ассоциации комплекса, по мнению авторов работы [6], является неравномерное распределение заряда в этой комплексной частице — комплексный анион $[\text{CoEdta}]^-$ представляет собой дипольную частицу. Отрицательные полюса диполей локализованы вблизи карбоксильных групп и являются наиболее вероятными местами для локализации катионов натрия в ИП [7]. ИП рассматривают как аналоги активированного комплекса в гомогенных реакциях и реакционного места в приэлектродном слое в гетерогенных процессах. Образованием таких внешнесферных ассоциатов объяснено явление катионного катализа — зависимость скорости гомогенных и гетерогенных реакций анионов (анионных комплексных частиц) от природы противокатионов, непосредственно не расходующих-

© Э.А.Стезерянский, А.А.Омельчук, 2018

ся в реакции [8]. Процесс переноса электрона при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов меди(I) также зависит от концентрации катионов Na^+ [9]. Токи обмена этой реакции, определенные в растворах, где состав внутренней координационной сферы комплекса $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ не изменяется, возрастают с увеличением содержания катионов натрия. При малых концентрациях катионов Na^+ реакция переноса электрона осложнена предшествующей химической реакцией образования ИП $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$:



Эта ИП является электрохимически активной частицей и участвует в реакции переноса электрона [9, 10]:



Тиосульфатные комплексы меди(I) $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ могут образовывать внешнесферные ассоциаты (ИП) не только с катионами натрия, но и с катионами щелочноземельных металлов. Внешнесферное комплексообразование изучают разными методами, в частности, методом молекулярной спектроскопии.

Исследование химических равновесий в системе $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}-\text{Na}^+$ (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+})— H_2O методом УФ-спектроскопии затруднено из-за сильного поглощения ионами тиосульфата в диапазоне 200–240 нм. В этом случае измерение оптической плотности исследуемого раствора следует проводить относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме определяемого вещества (в данном случае, комплексов меди(I)). По положительным величинам оптической плотности устанавливают значения констант устойчивости.

Цель работы — определение констант устойчивости ионных пар тиосульфатного комплекса меди(I) с катионами натрия Na^+ $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ и щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) $\{\text{Me}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ методом УФ-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для приготовления растворов использовали бис(тиосульфато)купрат(I) $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тиосуль-

фат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидроксид натрия NaOH и хлорную кислоту HClO_4 квалификации ч.д.а.. Растворы перхлоратов щелочноземельных металлов получали растворением в HClO_4 оксидов MgO , CaO , SrO квалификации х.ч.. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Рабочие растворы для спектроскопии содержали $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $18 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и переменное количество перхлоратов натрия и щелочноземельных металлов. Аналитическая концентрация растворов составляла $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ Cu^+ , $20 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $11\text{--}461 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ClO_4^- и $50\text{--}500 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ Na^+ или $50 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ Na^+ и $10\text{--}60 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}). Растворы сравнения содержали такое же количество анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ClO_4^- и катионов Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , как и рабочие. Особенности синтеза $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, приготовления растворов, подготовки натрий-селективного электрода приведены в работах [9, 10].

Электронные спектры поглощения записывали с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord UV-VIS (Carl Zeiss Jena, Германия) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне 240–290 нм ($41500\text{--}34500 \text{ см}^{-1}$) при $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Равновесную концентрацию ионов натрия Na^+ и ионов водорода H^+ измеряли иономером И-160 МИ с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭСр 10109, натрий-селективным электродом ЭЛИС-112Na и стеклянным ЭС 10603 электродами (ИТ, РФ) соответственно. Значение pH растворов 9.20 ± 0.02 регулировали добавлением NaOH или HClO_4 . Для каждой пары растворов (рабочего и сравнения) различие величин pH не превышало 0.006.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. УФ-спектры поглощения растворов, содержащих ионные пары $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ и $\{\text{Me}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$, приведены на рис. 1 (ΔD — оптическая плотность с поправкой на поглощение свободных компонентов). Максимумы полос поглощения $\nu = 38360 \text{ см}^{-1}$ (260.7 нм) не зависят от катиона ИП. Состав ионной пары $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ 1:1 подтвердили методом сдвига равновесия [11], применяя уравнение:

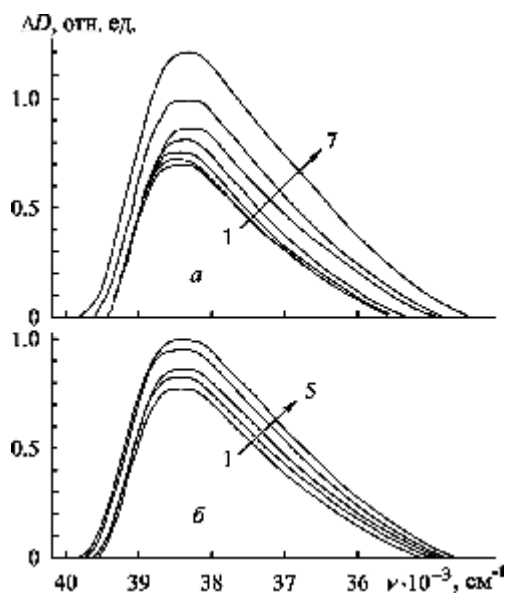


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ Na₃[Cu(S₂O₃)₂], 18 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и разное количество NaClO₄ и Ca(ClO₄)₂. C_{Na}: 1—0.05; 2—0.07; 3—0.08; 4—0.1; 5—0.14; 6—0.23; 7—0.5 моль·л⁻¹ (а); C_{Na} = 0.05, C_{Ca}: 1—0.01; 2—0.015; 3—0.02; 4—0.04; 5—0.06 моль·л⁻¹ (б).

$$\lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{\text{пр}} - \Delta D} = n \lg [\text{Na}^+], \quad (3)$$

где $\Delta D_{\text{пр}}$ — предельное значение оптической плотности. Зависимость величин поглощения в координатах $\lg(\Delta D/(\Delta D_{\text{пр}} - \Delta D))$ от логарифма равновесной концентрации ионов натрия $[\text{Na}^+]$ линейная ($R^2 = 0.973$) (рис. 2), а значение $n = 0.997 \sim 1$.

Константы устойчивости ИП $K_{\text{ИП}}$ определяли методом Бенеша–Гильдебранда (рис. 3, а) по уравнению [12]:

$$\frac{C_{\text{Cu}} l}{\Delta D_{\text{Na}}} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{K_{\text{ИП}} \epsilon} \frac{1}{C_{\text{Na}}}, \quad (4)$$

где C_{Cu} — концентрация комплекса меди(I); ϵ — коэффициент экстинкции при длине волны $\nu = 38360 \text{ см}^{-1}$; l — длина оптического пути; C_{Na} (C_{Me}) — концентрация катионов натрия или щелочноземельных металлов. Зависимость $(C_{\text{Cu}} l)/(\Delta D_{\text{Na}})$ от обратной концентрации катионов натрия $1/C_{\text{Na}}$ для ИП $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ нелинейная (рис. 3, а). Для определения константы устойчивости $K_{\text{ИП}}$ экспериментальные значения $(C_{\text{Cu}} l)/(\Delta D_{\text{Na}})$ от $1/C_{\text{Na}}$ ап-

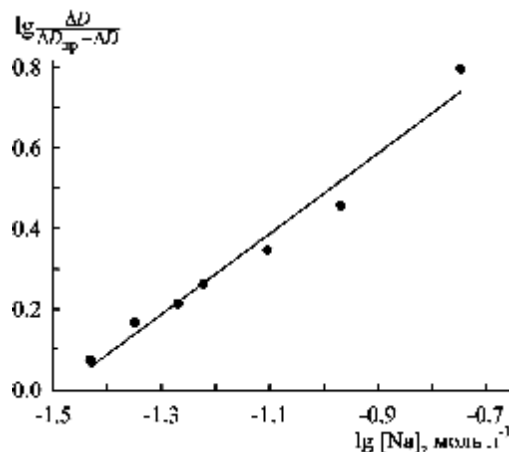


Рис. 2. Зависимость $\lg(\Delta D/(\Delta D_{\text{пр}} - \Delta D))$ от логарифма равновесной концентрации ионов натрия.

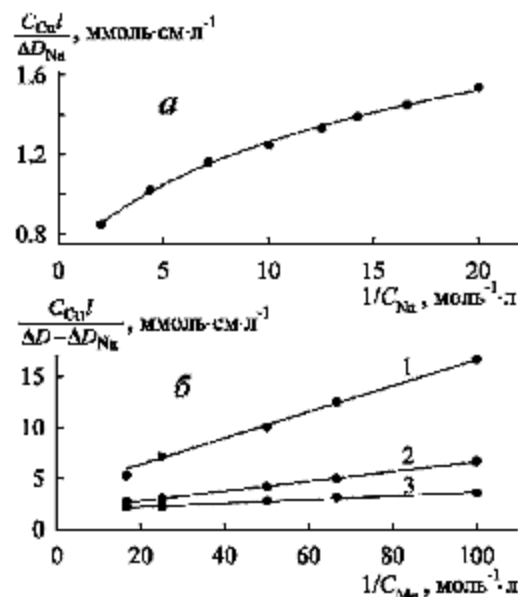


Рис. 3. Зависимость спектральных характеристик ионных пар $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ и $\{\text{Me}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ в координатах уравнения Бенеша–Гильдебранда от концентрации катионов натрия Na^+ (а) и щелочноземельных металлов (б): 1— Mg^{2+} ; 2— Ca^{2+} ; 3— Sr^{2+} .

проксимировали эмпирической функцией $f = 4.81 \cdot 10^{-4} \ln(3.875 + 1/C_{\text{Na}})$ (коэффициент корреляции $R = 0.996$). На основании значений математических дифференциалов этой функции в экспериментальных точках рассчитаны по уравнению (4) величины констант устойчивости $K_{\text{ИП}}$ ИП $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ (таблица). Величины $K_{\text{ИП}}$ зависят от концентрации ионов натрия Na^+ ,

Константы устойчивости $K_{\text{ИП}}$ ионной пары $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ в растворах с разным содержанием катионов натрия

C_{Na^+}	$[\text{Na}^+]$	I	K , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$			
0.05	0.037	0.071	50.8
0.06	0.045	0.081	45.2
0.07	0.054	0.091	38.3
0.08	0.060	0.101	33.5
0.10	0.079	0.121	26.6
0.14	0.108	0.161	19.3
0.23	0.179	0.251	13.0
0.50	0.369	0.521	8.70

* Для $I = 0.10\text{--}0.16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ среднее значение $K_{\text{ИП}}$ равно 26.5 ± 7.1 .

которые, в данном случае, определяют ионную силу растворов. Концентрационная константа устойчивости β_c зависит от ионной силы раствора I . Взаимосвязь концентрационной и термодинамической констант устойчивости β_o описывается полуэмпирическим уравнением Дэвиса [13, 14]:

$$\lg \beta_c = \lg \beta_o + \Delta z^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.2I \right), \quad (5)$$

где $A = 1.825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \text{ моль}^{-0.5} \text{ л}^{0.5} \text{ К}^{-1.5}$ — константа уравнения предельного закона Дебая–Хюккеля; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Для водных растворов при 25°C $A = 0.509 \text{ моль}^{-0.5} \cdot \text{л}^{0.5}$ [15], Δz^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов. Для реакции (1) $\Delta z^2 = 6 - (-3^2 + 1^2 - (-2)^2)$.

Уравнение (5) можно записать в виде уравнения Васильева [14]:

$$\lg \beta_c - \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} = \lg \beta_o - 0.2 \Delta z^2 A I. \quad (6)$$

Экспериментальные зависимости константы устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, представленные в координатах $\lg K_c - \Delta z^2 A (I^{1/2}/(1 + I^{1/2}))$ — ионная сила I , приведены на рис. 4. Зависимость линейна ($R^2 = 0.969$) до величины ионной силы $I \sim 0.16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, значение константы устойчивости при нулевой ионной силе

$\lg K_o = 2.46$ определили при экстраполяции прямой на ось ординат ($I = 0$). Среднее значение $K_{\text{ИП}} \{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ для ионной силы $I = 0.10\text{--}0.16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ составило $26.5 \pm 7.1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (таблица). Это значение близко к величине $K_{\text{ИП}} = 27.0 \pm 2.4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, определенной электрохимическими методами [9].

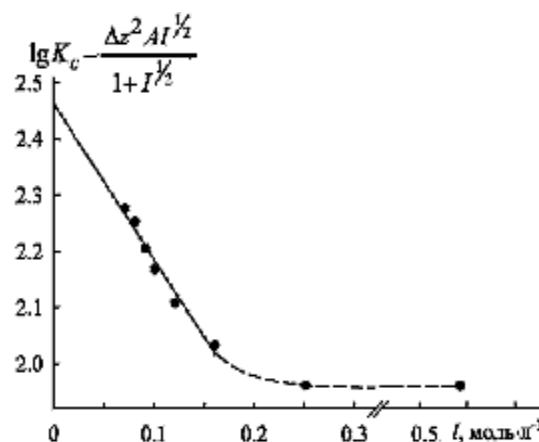


Рис. 4. Зависимость логарифмов концентрационных констант устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ $\lg K_c$ от ионной силы раствора I .

Константы устойчивости $K_{\text{ИП}}$ ионных пар с катионами щелочноземельных металлов, определенные методом Бенеша–Гильдебранда (рис. 3, б), больше: для ионной пары $\{\text{Mg}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ — 29.9, для $\{\text{Ca}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ — 38.7, для $\{\text{Sr}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ — 102.6 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Появление полос поглощения в УФ-спектрах тиосульфатного комплекса меди(I) и их зависимость от концентрации катионов натрия Na^+ вызваны переносом электрона с молекулярной орбитали комплекса меди на атомную орбиталь иона натрия. Присоединение катионов щелочных и щелочноземельных металлов к симметричному линейному тиосульфатному комплексу меди(I) приводит к образованию ИП в виде диполей, что, по-видимому, энергетически более выгодно в полярной среде.

Радиус гидратированных катионов щелочноземельных металлов снижается в ряду $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ вследствие уменьшения гидратации. Это позволяет большее сближение катиона щелочноземельного металла и комплексного аниона $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ при образовании ИП. Умень-

шение расстояния между центрами гидратированных катионов щелочноземельных металлов и аниона $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ в ИП приводит к увеличению устойчивости внешнесферного ассоциата $\{\text{Me}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ в ряду $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$.

СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ ІОННИХ ПАР ТІОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ(І) З КАТІОНАМИ НАТРІЮ І ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

Е.А.Стезярянський*, А.О.Омельчук

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Паладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: stez@ionc.kiev.ua

Методом УФ-спектроскопії визначено константи стійкості $K_{\text{ІП}}$ іонних пар (ІП) тіосульфатних комплексів міді $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ з катіонами натрію і лужноземельних металів. Вимір оптичної щільності досліджуваних розчинів проведено в діапазоні 240–290 нм щодо розчинів порівняння, які містять усі компоненти, крім комплексів міді(І). Середнє значення $K_{\text{ІП}}$ $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ дорівнює $26.5 \pm 7.1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ для іонної сили $I = 0.10\text{--}0.16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (NaClO_4) і 25 °С. Для ІП $\{\text{Mg}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ $K_{\text{ІП}}$ складає 29.9, для $\{\text{Ca}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ — 38.7, для $\{\text{Sr}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ — 102.6 л·моль⁻¹.

К л ю ч о в і с л о в а: УФ-спектроскопія, тіосульфатний комплекс міді(І), іонна пара, константи стійкості.

SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANTS OF ION PAIRS OF A COPPER(I) THIOSULFATE COMPLEX WITH SODIUM AND ALKALINE EARTH METAL CATIONS

Е.А.Стезярянский*, А.А.Омельчук

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: stez@ionc.kiev.ua

The attachment of background electrolyte cations to the multiply charged complex anion changes the reactivity of the formed outer-sphere associates. The formation of an ion pair by the complex anion of the linear geometric configuration $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ with sodium cations accelerates the heterogeneous electron transfer and also causes the appearance of absorption bands in UV spectra. In this study, the stability con-

stants $K_{\text{ІП}}$ of ion pairs (IPs) of copper thiosulfate complexes $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ with sodium and alkaline earth metal cations have been determined by UV spectroscopy. The optical density of the solutions under study was measured in the range of 240–290 nm with respect to reference solutions containing all components except copper(I) complexes. The average value of the $K_{\text{ІП}}$ of $\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ is $26.5 \pm 7.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ for the ionic strength $I = 0.10\text{--}0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaClO_4) and 25 °C. The $K_{\text{ІП}}$ values with cations of alkaline earth metals were: for the IP $\{\text{Mg}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ 29.9 L·mol⁻¹, for $\{\text{Ca}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ 38.7 L·mol⁻¹, for $\{\text{Sr}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ 102.6 L·mol⁻¹. The increase in the stability of the IP $\{\text{Me}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$ in the order $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ is probably due to a decrease in the distance between the centers of hydrated alkaline earth metals cations and the complex anion $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

К е у о р д с: UV spectroscopy, copper(I) thiosulfate complex, ion pair, stability constants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
2. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
3. Peter L.M., Durr W., Bindra P., Gerischer H. The influence of alkali metal cations on the rate of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ electrode process // J. Electroanal. Chem. -1976. -71, № 1. -P. 31–50.
4. Bindra P., Gerischer H., Peter L.M. The dependence of the rate of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ couple on ionic strength in concentrated solutions // J. Electroanal. Chem. -1974. -57, № 3. -P. 435–438.
5. Fawcett R.W., Opallo M. The kinetics of heterogeneous electron transfer reaction in polar solvents // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1994. -33, № 21. -P. 2131–2143.
6. Котов В.Ю., Цирлина Г.А., Петрий О.А. Распределение заряда в частицах хелатных комплексов как фактор, определяющий кинетику их восстановления и закономерности внешнесферной ассоциации // Электрохимия. -1998. -34, № 4. -С. 365–372.
7. Котов В.Ю., Цирлина Г.А., Хрущева М.Л., Петрий О.А. Ионная ассоциация этилендиаминтетраацетатных комплексов и ее влияние на кинетику переноса электрона // Координац. химия. -1998. -24, № 10. -С. 756–760.
8. Котов В.Ю., Цирлина Г.А. Внешнесферный перенос электрона в водных растворах гексаацианоферратов лития // Изв. АН. Сер. хим. -2003. -№ 11. -С. 2264–2267.

9. Стезерянский Э.А., Омельчук А.А. Влияние концентрации катионов натрия на электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) // Электрохимия. -2014. -50, № 2. -С. 128–133.
10. Стезерянский Э.А., Удод И.В., Омельчук А.А. Катодное восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) при избытке лиганда // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 5. -С. 42–46.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
12. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.
13. Davies C.W. The extent of dissociation of salts in water // J. Chem. Soc. -1938. -P. 2093–2098.
14. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. -М.: Высш. шк., 1982.
15. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М.Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
5. Fawcett R.W., Opallo M. The kinetics of heterogeneous electron transfer reaction in polar solvents. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994. **33** (21): 2131.
6. Kotov V.Yu., Tsirlina G.A., Petrii O.A. Charge distribution in particles of transition-metal chelate complexes as the factor determining their reduction kinetics and the outer-sphere association mechanism. *Russ. J. Electrochem.* 1998. **34** (4): 334.
7. Kotov V.Yu., Tsirlina G.A., Khrushcheva M.L., Petrii O.A. Ion association of ethylenediaminetetraacetate complexes and its effect on the kinetics of electron transfer. *Russ. J. Coord. Chem.* 1998. **24** (10): 756. [in Russian].
8. Kotov V.Yu., Tsirlina G.A. Outer-sphere electron transfer in aqueous solutions of lithium hexacyanoferrates. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2003. **52** (11): 2393.
9. Stezeryanskii E.A., Omel'chuk A.A. The effect of sodium cation concentration on the electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complexes. *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50** (2): 114.
10. Stezeryanskii E.A., Udod I.V., Omel'chuk A.A. Cathodic reduction of copper(I) thiosulfate complexes with an excess of ligand. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal.* 2012. **78** (5): 42. [in Russian].
11. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. (Leningrad: Khimiya, 1986). [in Russian].
12. Sverdlova O.V. *Electronic spectra in organic chemistry.* (Leningrad: Khimiya, 1985). [in Russian].
13. Davies C.W. The extent of dissociation of salts in water. *J. Chem. Soc.* 1938: 2093.
14. Vasiliev V.P. *Thermodynamic properties of solutions of electrolytes.* (Moscow: Vyssh. shkola, 1982). [in Russian].
15. Sukhotin A.M. (ed.). *Handbook of Electrochemistry.* (Leningrad: Khimiya, 1981). [in Russian].

REFERENCES

Поступила 20.12.2017

УДК 539.216 : 546.814-31 / 546.289

В.Ф.Зинченко*, И.Р.Магунов, А.В.Нечипоренко, И.В.Стойнова, Л.В.Садковская
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ
Ge—Ln₂Sn₂O₇ (Ln – Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er)

*Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина*

** e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Методами ИК-спектроскопии пропускания в диапазоне волновых чисел 1600—200 см⁻¹ и спектроскопии диффузного отражения в области 200—2500 см⁻¹ установлен характер взаимодействия между компонентами систем Ge—Ln₂Sn₂O₇ (Ln – Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er). Существенные изменения спектральных характеристик систем с появлением новых полос и исчезновением предыдущих, резким усилением уже имеющихся полос колебаний после прокаливании при 750—820 °С указывают на протекание окислительно-восстановительных реакций с образованием летучих продуктов, преимущественно GeO и SnO. Системы рассматриваются как перспективные для разработки пленкообразующих материалов интерференционной оптики ИК-диапазона.

К л ю ч е в ы е с л о в а: германий, дистаннаты лантанидов, спектроскопические методы, прокалывание, взаимодействия в системе.

ВВЕДЕНИЕ. Системы состава германий—халькогенид (оксид) металла в последнее время начали исследовать с перспективой применения их в качестве материалов для интерференционной оптики ИК-диапазона спектра [1—3], поскольку многие из них проявляют свойства CVD ("Chemical Vapor Deposition") — композитов, то есть при взаимодействии между их компонентами образуются относительно легко летучие продукты при нагреве в вакууме с последующей конденсацией на подложке и образованием наноструктурированного покрытия. Среди оксидных компонентов CVD-композитов предложены бинарные оксиды ZnO, GeO₂, SnO₂ [3, 5]. Нельзя исключать, что подобные свойства могут проявлять (в паре с германием) и некоторые сложные оксиды, например, индаты, германаты, станнаты металлов.

Дистаннаты лантанидов состава Ln₂Sn₂O₇ (Ln – La—Lu) с точки зрения их применения как пленкообразующих материалов детально изучены ранее [6]. Следует отметить, что в реакциях с участием германия зачастую образуются рентгеноаморфные продукты, в частности,

GeO. Поэтому их идентификация стандартным методом РФА является довольно сложной проблемой, а порой невозможна. В связи с этим для подобного рода систем необходимы спектроскопические методы: ИК-спектроскопия пропускания/отражения, КР-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения и другие.

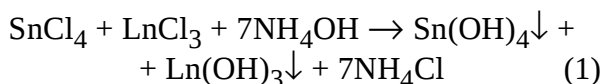
В рентгеноаморфных системах обычно наблюдаются уширение и определенный сдвиг (как правило, батохромный) полос поглощения в ИК-диапазоне спектра. Кроме того, в отдельных случаях при благоприятных условиях — определенном соотношении размеров частиц и оптических параметров вещества композита и матрицы при ИК-спектроскопии пропускания (KBr или CsI) могут проявляться осцилляции (пока еще непонятной природы) на спектральных кривых.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Первым компонентом системы служил монокристаллический германий, очищенный зонной плавкой, марки ГЭ 35.5/В/1 (производство Запорожского завода полупроводников, 1985 г., ГОСТ 16152-80).

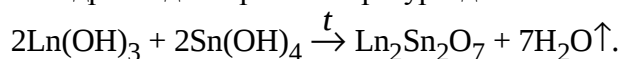
Дистаннаты лантанидов получали совме-

© В.Ф.Зинченко, И.Р.Магунов, А.В.Нечипоренко, И.В.Стойнова, Л.В.Садковская, 2018

стным осаждением гидроксидов аммиаком из растворов хлоридов SnCl_4 и LnCl_3 по схеме:



с последующей сушкой и прокаливанием осадка гидроксидов при температуре до 1000°C :



Дистаннаты лантанидов обладают кубической структурой типа пироклора с параметрами решетки (a), представленными в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Цвет и параметры решетки дистаннатов лантанидов

Соединение	Окраска	a , нм [7]
$\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Светло-коричневая	1.0573
$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Светло-бежевая	1.0507
$\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Белая с красноватым оттенком	1.0474
$\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Белая	1.0401
$\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Белая	1.0376
$\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Белая со слабо-розовым оттенком	1.0350

Согласно данным табл. 1, окраска соединений несколько отличается от окраски исходных оксидов лантанидов, что особенно заметно для $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Nd_2O_3 — светло-синий). Кроме того, наблюдается существенное уменьшение параметров решетки дистаннатов лантанидов от $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ до $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, что обусловлено так называемым лантанидным сжатием ионов Ln^{3+} .

Образцы систем $\text{Ge-Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er}$) с соотношением компонентов, равным 2:1, получали смешиванием предварительно измельченных в агатовой ступке компонентов и последующей термообработкой в реакторе из кварцевого стекла в высокотемпературной трубчатой (горизонтальной) печи RHTC 804-450 (фирмы Nabertherm, Германия) в среде инертного газа (Ar). Дополнительную очистку последнего от следов кислорода и воды проводили с помощью системы производства фирмы Valco Instruments Co Ins., США. Шихту прокаливали, постепенно нагревая до температу-

ры, при которой уже начиналось улетучивание одного из продуктов реакции с конденсацией на холодных стенках реактора в виде желто-бурого налета, с последующей выдержкой при несколько более низкой температуре в течение 1 ч.

Исходные вещества ($\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$), а также механическую смесь (шихту) и прокаленные образцы систем $\text{Ge-Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ исследовали методами ИК-спектроскопии пропускания, а также электронной спектроскопии диффузного отражения (в последнем случае — без шихты). Записывали ИК-спектры пропускания образцов исходных компонентов, шихты и продуктов после прокаливания, запрессованных в матрицу предварительно обезвоженного нагреванием при 180°C CsI квалификации ос.ч. (производство Института монокристаллов НАН Украины, Харьков), в массовом соотношении образец: матрица, равном 1:20, на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Frontier (Perkin-Elmer, США) в диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) $1600\text{--}200\text{ см}^{-1}$, который охватывает характеристические полосы валентных и деформационных колебаний связей Ln-O и Sn-O .

Запись спектров диффузного отражения (ДО) в координатах $F(R) = f(\lambda)$, где $F(R)$ — функция Кубелки-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s},$$

(R — относительное отражение образца; k — коэффициент поглощения; s — коэффициент рассеяния) проводили на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin Elmer, США) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения (MgO) в интервале длин волн $200\text{--}2500\text{ нм}$. Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На ИК-спектрах пропускания соединений $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ четко проявляются три полосы поглощения: в области $600\text{--}650$, $400\text{--}450$ и $200\text{--}250\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривые 1; табл. 2).

Первая из полос отвечает валентным колебаниям связей Sn-O и ее положение смещается гипсохромно при замене на более тяже-

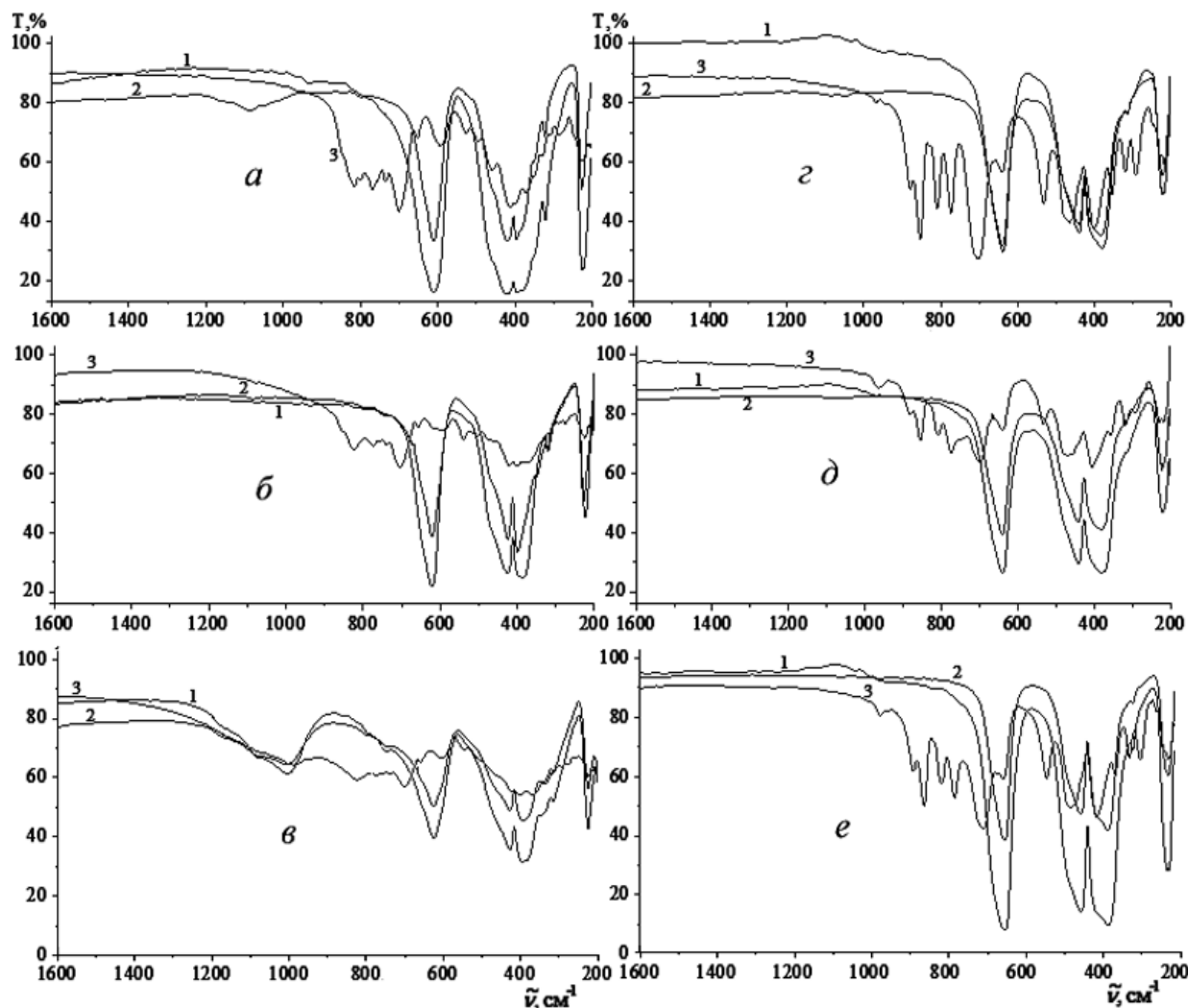


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов систем $\text{Ge—Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, где Ln: а – Nd, б – Sm, в – Eu, з – Dy, д – Ho, е – Er; 1 – исходный $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 2 – шихта; 3 – прокаленный образец.

лый лантанид; очевидно, это обусловлено сокращением длин связей (уменьшение параметров решетки из-за лантанидного сжатия) и возрастанием их жесткости. Полоса валентных колебаний связей Sn–O в диоксиде олова (тетрагональная сингония) находится в диапазоне между таковыми для $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Наиболее длинноволновая из полос вблизи 300 см^{-1} , очевидно, отвечает деформационным колебаниям связей Sn–O, проявляясь гораздо слабее в дистантатах лантанидов.

Вторая полоса в ИК-спектрах $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, вероятно, обусловлена валентными колебаниями связей Ln–O. При катионной замене Ln на бо-

лее тяжелый аналог наблюдается усиление ее расщепления на две полосы, причем они расходятся в противоположных направлениях (одновременные гипсо- и батохромный сдвиги). Это свидетельствует о неэквивалентных позициях Ln(III) в структуре, причем неэквивалентность имеет тенденцию к нарастанию в лантанидном ряду. Последняя, третья полоса, очевидно, соответствует деформационным колебаниям связей Ln–O и, в целом, ее положение слабо зависит от природы лантанида. В то же время в случае $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ появляется широкая полоса в диапазоне $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, очевидно, обусловленная валентными колебаниями связей Si–O и вызван-

Т а б л и ц а 2
Положение полос поглощения в дальнем ИК-диапазоне спектра систем Ge—Ln₂Sn₂O₇ (Ln — Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er)

Система	Волновое число, см ⁻¹											
Nd ₂ Sn ₂ O ₇												
Ge—Nd ₂ Sn ₂ O ₇	1084.8		799.0		611.0	420.3	396.5	322.3		226.6		
Ge—Nd ₂ Sn ₂ O ₇ (T)	815.5	802.0	769.4	734.8	700.8	611.2	419.3	395.8	322.9	227.1		
Sm ₂ Sn ₂ O ₇						652.5	593.5	527.1	495.0	459.1	411.2	372.6
Ge—Sm ₂ Sn ₂ O ₇						620.5	425.5	387.0	320.6			308.4
Ge—Sm ₂ Sn ₂ O ₇ (T)	821.6	773.3	756.9	739.0	704.6	620.9	424.1	398.8	350.5	319.7		227.0
Eu ₂ Sn ₂ O ₇						656.8	594.3	538.8	504.0	420.1	401.7	374.6
Ge—Eu ₂ Sn ₂ O ₇	1078.9*	1003.6	747.8		624.4	427.1	395.3	344.5*	315.8			225.9
Ge—Eu ₂ Sn ₂ O ₇ (T)	1081.9*	1008.0	796.0*	744.8*	625.0	427.4	395.8	338.5*	314.4	225.4		203.0
Ge—Eu ₂ Sn ₂ O ₇ (T)	1078.9*	987.5	946.5	822.8	771.9	759.9*	741.8	660.5	604.7	543.1	461.9*	419.7
										296.3*	278.3*	257.2*
												202.9
Dy ₂ Sn ₂ O ₇						638.4	440.0	379.5	311.4			
Ge—Dy ₂ Sn ₂ O ₇	1048.9					638.9	440.3	383.2		317.4	222.9	
Ge—Dy ₂ Sn ₂ O ₇ (T)	970.6		879.0	853.1	808.5	773.0	701.3	639.8	531.9	465.4	401.5	354.2
Ho ₂ Sn ₂ O ₇						640.2	442.3	379.7				219.1
Ge—Ho ₂ Sn ₂ O ₇	1081.9					641.3	442.9	383.2				202.9
Ge—Ho ₂ Sn ₂ O ₇ (T)	964.5	880.3	855.4	808.4	775.1	699.1	640.7	533.1	471.2	406.4	356.5	319.4
Er ₂ Sn ₂ O ₇						646.7	447.3	375.5		311.8		222.8
Ge—Er ₂ Sn ₂ O ₇	972.0	885.6				647.0	448.1	377.6		314.4		220.7
Ge—Er ₂ Sn ₂ O ₇ (T)		871.3		810.5	778.2	702.5	650.9	537.4	473.9	407.2	358.4	321.9
Ge—Er ₂ Sn ₂ O ₇ (T)		875.0				631.0	597.3*					248.2*
Ge—SnO ₂						632.0	594.3			301.8	263.7	219.1
Ge—SnO ₂ (T)						555.2*	503.8	455.9*	425.8	383.6	339.9	308.6
												284.3
												236.1

Примечание: * — плечо; полужирным шрифтом обозначены наиболее интенсивные полосы поглощения; (T) — образцы после высокотемпературной обработки.

ная длительным растиранием в агатовой ступке таблетки материала, обладающего высокой твердостью и прочностью.

ИК-спектры шихты состава 2Ge + Ln₂Sn₂O₇ (рис. 1, кривые 2), в общем, не очень отличаются от таковых для дистаннатов лантанидов.

Естественным следствием введения добавки полупроводникового материала является понижение общего уровня пропускания из-за рассеяния на свободных носителях и френелевского отражения. В то же время заметно (приблизительно в 1.5–2 раза) уменьшается интенсивность полос поглощения вследствие эффекта разбавления (германий не поглощает в исследуемом диапазоне). При этом наибольший эффект проявляется в случае системы Er₂Sn₂O₇—Ge, а наименьший — для Dy₂Sn₂O₇—Ge; причины этого пока не ясны.

Значения условных температур улетучивания при прокаливании систем германий—оксид металла установлены в пределах 750–820 °C (приведены ниже), что примерно соответствует температуре возгонки GeO [8, 9].

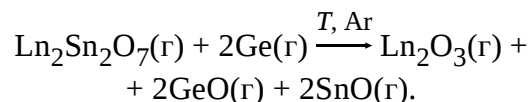
M _x O _y	T, °C	M _x O _y	T, °C
SnO ₂	800	Dy ₂ Sn ₂ O ₇	750
Nd ₂ Sn ₂ O ₇	750	Ho ₂ Sn ₂ O ₇	720
Sm ₂ Sn ₂ O ₇	820	Er ₂ Sn ₂ O ₇	750
Eu ₂ Sn ₂ O ₇	750		

В целом, если не считать системы Ge—Sm₂Sn₂O₇, они ниже, чем для системы Ge—SnO₂, что не вполне понятно, учитывая то, что химическая активность SnO₂ в ди-

станнатах понижена из-за кислотно-основного взаимодействия между Ln_2O_3 и SnO_2 . В этом плане более высокая температура начала возгонки в случае системы $\text{Ge-Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ является вполне закономерной. Можно было ожидать появления определенных отклонений в случае системы $\text{Ge-Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, учитывая способность Eu(III) к восстановлению до Eu(II) , однако они не наблюдались, вероятно, из-за нескольких компенсаторных процессов.

Результаты ИК-спектроскопии продуктов реакций (рис. 1, кривые 3, табл. 2) подтверждают факт взаимодействия между компонентами систем $\text{Ge-Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ при высоких температурах. Действительно, характер ИК-спектров пропускания прокаленных в инертной среде образцов кардинально изменился по сравнению с шихтой. Так, если в области второй из описанных полос (расщепляющихся на две полосы), соответствующих валентным колебаниям связей Ln-O , наблюдается некоторое их подобие, правда, весьма искаженное, то полоса валентных колебаний Sn-O практически полностью исчезает. Единственной, практически неизменной остается полоса колебаний связей Si-O в случае системы $\text{Ge-Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, что вполне понятно, если учесть их высокую прочность. При этом характер полос прокаленного образца указанной системы заметно отличается от таковых для соединений других лантанидов. В то же время в области волновых чисел $700-900\text{ см}^{-1}$ появляется ряд новых полос, отсутствовавших в случае шихты. Некоторые из них можно идентифицировать (и то приближенно) как валентные колебания связей Ge-O гексагональной модификации GeO_2 ($870-880$ и $960-970\text{ см}^{-1}$ в случае систем дистанатов тяжелых лантанидов).

Окраска прокаленных образцов изменилась по сравнению с таковой для исходных дистанатов лантанидов — от желтой ($\text{Ge-Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) до рыжевато-оранжевой ($\text{Ge-Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$). Исключение составляют продукты взаимодействия систем $\text{Ge-Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (серая с синеватым оттенком) и $\text{Ge-Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (темно-серая с легким красноватым оттенком). В простейшем варианте взаимодействие в исследуемых системах можно описать следующей схемой:



Обзорные спектры диффузного отражения (рис. 2, кривые 2) подтверждают глубокое взаимодействие между компонентами систем $\text{Ge-Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Действительно, характер спектральных кривых образцов систем существенно изменился после их прокаливания. Уже в исходном состоянии одного из компонентов, $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, наблюдается его существенное отличие в УФ-диапазоне от других дистанатов лантанидов, а именно: характерный перегиб, соответствующий фундаментальному поглощению с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, практически для всех соединений находится в области $\sim 250\text{ нм}$, в то же время в случае дистаната европия — $\sim 300\text{ нм}$, причем сохраняется некий минимум (перегиб) и при 250 нм , что, возможно, связано с частичным восстановлением Eu(III) до Eu(II) в процессе термообработки при синтезе соединения.

Спектры ДО прокаленных образцов систем $\text{Ge-Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ существенно отличаются от таковых для исходных соединений, особенно в УФ-диапазоне спектра. В первую очередь, следует отметить резкое возрастание уровня поглощения, причем спектры приобретают вид "двугорбых" кривых с минимумом при $\sim 250\text{ нм}$ и перегибом, смещенным в видимый диапазон ($450-500\text{ нм}$). Это свидетельствует об ином характере поглощения, а именно, по механизму переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ и, возможно, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ge}^{2+}$. Кроме того, для данного диапазона характерно усиление осцилляций, вероятно, свидетельствующее о сильном разупорядочении систем. Что касается видимого диапазона, то наивысший уровень поглощения проявляется у продукта взаимодействия в системе $\text{Ge-Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, что и проявляется в темной окраске образца. У прокаленных образцов систем $\text{Ge-Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Ge-Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в видимом диапазоне также проявляются хорошо разрешенные пики $4f-4f$ -электронных переходов в соответствующих ионах (Ho^{3+} и Er^{3+}). Однако наиболее явственно они прослеживаются для всех систем в ближнем ИК-диапазоне спектра. При этом наблюдается (за исключением системы $\text{Ge-Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) резкое возрастание интенсивности соответствующих

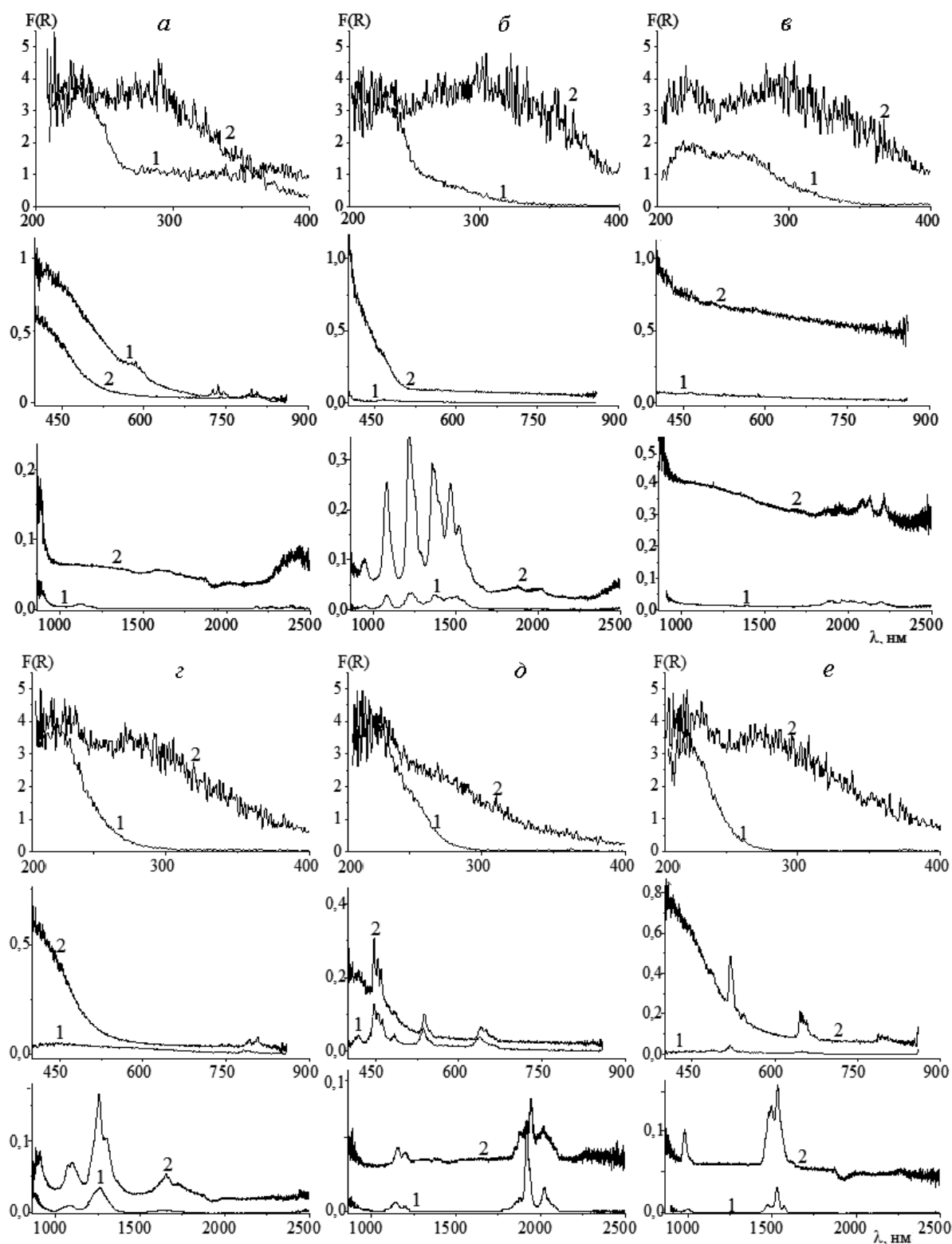


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов систем $\text{Ge-Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, где Ln: а – Nd, б – Sm, в – Eu, г – Dy, д – Ho, е – Er; 1 – исходный $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, 2 – прокаленный образец.

полос внутрицентровых $4f-4f$ -электронных переходов в ионах лантанидов, что особенно заметно для систем неодима, самария и диспрозия. Это может быть отражением лишь одного процесса — образования фаз индивидуальных оксидов лантанидов Ln_2O_3 .

Возможным исключением из этого ряда может служить система $\text{Ge}-\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, в которой, ввиду слабой выраженности $4f-4f$ -электронных переходов в области 1800–2200 нм, более вероятным может быть формирование сложного оксида Eu(II) и Eu(III) , например, Eu_3O_4 темно-красной окраски.

ВЫВОДЫ. Методами ИК-спектроскопии пропускания и электронной спектроскопии диффузного отражения установлен факт химического взаимодействия между компонентами систем $\text{Ge}-\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er}$). После прокаливании в среде аргона при 750–820 °С, то есть до появления желтовато-бурого налета характер спектров кардинально изменился, что свидетельствует о разрушении пироклорных структур дистанатов лантанидов и образовании легколетучих продуктов GeO и SnO . Предполагается возможность использования указанных систем как материалов для интерференционной оптики ИК-диапазона спектра.

СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМАХ $\text{Ge}-\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er}$)

В.Ф.Зінченко*, І.Р.Магунов, Г.В.Нечипоренко, І.В.Стойнова, Л.В.Садковська

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

Методами ІЧ-спектроскопії пропускання в діапазоні хвильових чисел 1600–200 cm^{-1} і спектроскопії дифузного відбиття в діапазоні 200–2500 cm^{-1} встановлено характер взаємодії між компонентами систем $\text{Ge}-\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er}$). Істотні зміни спектральних характеристик систем з появою нових смуг і зникненням попередніх, різким посиленням уже наявних смуг коливань після прожарювання при 750–820 °С вказують на перебіг окисно-відновних реакцій з утворенням летких продуктів, переважно, GeO і SnO . Системи розглядаються як перспективні для

розробки плівкоутворювальних матеріалів інтерференційної оптики ІЧ-діапазону.

К л ю ч о в і с л о в а: германій, дистанати лантанідів, спектроскопічні методи, взаємодія в системі, прокалювання.

SPECTROSCOPIC STUDY OF INTERACTION IN SYSTEMS $\text{Ge}-\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er}$)

V.F.Zinchenko, I.R.Magunov, A.V.Nechyporenko, I.V.Stoianova, L.V.Sadkovskaya

O.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorf'ska doroga, Odessa, 65080, Ukraine
* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

Methods of IR transparency spectroscopy in a range of wave numbers 1600–200 cm^{-1} , and spectroscopy of diffuse reflectance in a range of 200–2500 nm established character of interaction between components of systems $\text{Ge}-\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er}$). Volatizing and condensation of dark colored products on the cold parts of the reactor are observed. Essential changes of spectral characteristics of systems with the appearance of new bands and disappearance of previous ones, sharp strengthening of already available bands of oscillations after calcinations at 750–820 °C specifies in course of oxidation-reduction reactions. The bands in the domain of 700–900 cm^{-1} are presumably identified as to be caused by valence oscillations of $\text{Ge}-\text{O}$ bands. In the spectra of diffuse reflectance two broad bands in an UV interval of a spectrum, mainly, at 220 and 300 nm, occur, the last, probably, belonging to a charge transfer $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ (Ge^{2+}). A sharp increasing of the intensity the basic of $4f-4f$ intracenter electron transfer in lanthanide ions is observed indicating formation of individual Ln_2O_3 phases. In a case of $\text{Ge}-\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ system partial reduction of Eu(III) to Eu(II) with formation of Eu_3O_4 can occur. Formation of volatile products Germanium (II) oxide and Tin(II) oxide, as a result of high-temperature interaction in $\text{Ge}-\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ systems is supposed. Systems are considered as perspective for working out film-forming materials for interference optics of an IR range.

K e y w o r d s: germanium, lanthanides distannates, spectroscopic methods, interaction in system.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та ін. Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів $\text{ZnS}-\text{Ge}$ методом CVD // Фізика і хімія тв. тіла. -2011. -12, № 2. -С. 433–437.

2. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. Вплив взаємодії у системі ZnSe-Ge на властивості композитів та одержаних з них тонкоплівкових покриттів // Там же. -2012. -13, №3. -С. 785–789.
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V. et al. Effect of interaction in system $\text{ZnS(ZnO)-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ge}$ on parameters of the produced thin films // Physics and Chemistry of Solid State. -2014. -15, № 3. -Р. 579–583.
4. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Тімухін Є.В. CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра (огляд) // Фізика і хімія тв. тіла. -2015. -16, № 2. -С. 307–315.
5. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO-GeO_2 та $\text{Ge-GeO}_2(\text{SnO}_2)$ // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 91–95.
6. Воробьев Ю.В. Материалы и высокопрозрачные пленки на основе SnO_2 (ZrO_2): состав, структура, свойства: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: спец. 02.00.01 "неорганическая химия". -Одесса, 1993.
7. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справ. изд. -М.: Металлургия, 1986.
8. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.
9. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II. / Под ред. К.А.Большакова. Учебн. пособие. -М.: Высш. шк., 1976.
- the ZnS-Ge composites by CVD. *Fizyka i Khimiia Tverdoho Tila*. 2011. 12(2): 433. [in Ukrainian].
2. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Timukhin Ye.V., Sadkovska L.V. Effect of the interaction in system ZnSe-Ge on the properties of composites and obtained from them thin-film coatings. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2012. 13(3): 785.
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Kovalevska I.P. Effect of interaction in system $\text{ZnS(ZnO)-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ge}$ on parameters of the produced thin films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2014. 15(3): 579.
4. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Timukhin Ie.V. CVD-Composites as Perspective Materials for Interference Optics of an IR Spectrum Range (Review). *Fizyka i Khimiia Tverdoho Tila*. 2015. 16(2): 307. [in Ukrainian].
5. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Sadkovska L.V. Influence of interaction on optical properties of composites of GeO-GeO_2 and $\text{Ge-GeO}_2(\text{SnO}_2)$ systems. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*. 2013. 79(10): 91. [in Ukrainian].
6. Vorobiiov Iu.V. Ph. D(Chem) thesis. (Odessa, 1993). [in Russian].
7. Portnoy K.I., Timofeieva N.I. *Oxycompounds of Rare Earth elements*. Directory edition (Moscow: Metallurgii, 1986). [in Russian].
8. Tananaiev I.V., Shpirt M.Ia. *Chemistry of Germanium*. (Moscow: Khimiia, 1967). [in Russian].
9. Shakhno I.V., Shevtsova Z.N., Fedorov P.I., Korovin S.S. *Chemistry and technology of rare and scattered elements*. P. II. Ed. K.A.Bolshakov. Tutorial. (Moscow: Vysshiaia shkola, 1976). [in Russian].

REFERENCES

Поступила 30.11.2017

УДК 544.016.2:543.573+546.78'261(022.532):544.654.2

І.А.Новоселова^{1*}, С.В.Кулешов¹, А.О.Омельчук¹, Р.М.Савчук¹, В.М.Биков²

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ WC

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

² Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03028, Україна

* e-mail: iness@ionc.kar.net

Методами диференціального термічного термогравіметричного аналізу, РФА, ПЕМ та РЕМ вивчено окиснення електролітичних нанопорошків монокарбіду вольфраму з середнім розміром зерен 10–15 нм в інтервалі температур 20–900 °С на повітрі. Встановлено, що WC, синтезований електролізом сольових розплавів, починає окиснюватися при температурі 410 °С і повністю перетворюється до вищого оксиду WO₃ при 640 °С (швидкість окиснення — 0.0138 мг/с). Методами ПЕМ, РЕМ і РФА досліджено зміну морфології та складу порошків при частковому і повному окисненні. Встановлено, що в результаті відпалу на повітрі при 400 °С протягом 1 год голчасті структури WC набувають “бутон-подібної” морфології внаслідок часткового видалення вільного вуглецю з поверхні синтезованого карбіду вольфраму.

К л ю ч о в і с л о в а: нанорозмірні порошки, монокарбід вольфраму, параметри окисної стійкості, високотемпературний електрохімічний синтез, диференціальний термогравіметричний аналіз.

ВСТУП. Нанорозмірні порошки карбіду вольфраму останнім часом широко застосовуються при виробництві твердих сплавів та в електрохімічному каталізі [1–8]. Визначення стабільності до кисню повітря при нагріванні нанопорошків WC є необхідною умовою їх цілеспрямованого використання у виготовленні інструментів та електродів для електрокаталізу.

Дослідженню окиснення порошків монокарбіду вольфраму з розмірами зерен від 20 до 6000 нм, які отримані різними методами, присвячені роботи [9–12], у даних яких є певна розбіжність. Так, встановлено [9–11], що нанопорошки WC (розмір частинок (*D*) 20 нм), що одержані розмелом, починають окиснюватися при температурі 745 К; карбід вольфраму, отриманий плазмохімічним методом (*D* = 55 нм), — при 767 К; мікрокристалічний WC (*D* = 500 нм) — при 780 К; крупнозернистий порошок із середнім розміром часток 6000 нм — при 929 К. У роботі [12] зазначено, що карбід вольфраму з розмірами часток 35 нм, синтезований методом карбідизації триоксиду вольфраму ацетоном у

присутності порошку металевого магнію, термічно стійкий на повітрі до 973 К. При більш високій температурі відбувається багатоступеневий процес декарбонізації. Таким чином, різниця в температурі початку окиснення для порошків із близькою дисперсністю відрізняється більш ніж на 200 К.

Мета роботи — встановити вплив температури на морфологію та фазовий склад електролітичного монокарбіду вольфраму (WC), одержаного методом високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС), при відпалі на повітрі в інтервалі температур 20–900 °С і порівняти отримані дані з результатами попередніх робіт по окисненню порошків карбіду вольфраму.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Порошки для дослідження одержували методом ВЕС у розплавах із системи Na₂KCl + Na₂WO₄ (3 % М) + NaPO₃ (0.5 % М) при надлишковому тиску CO₂. Суть методу ВЕС полягає в спільному електровідновленні на катоді компонентів синтезу — сполук вольфраму і вуглецю — з подальшою взаємодією продуктів відновлення і утво-

ренням карбідів. Синтез проводили в сталевому реакторі автоклавного типу при температурі 750 °C і надлишковому тиску газу 14 атм. Реактор поміщався в вертикальну піч СШОЛ-1.1.6 з регулюванням температури за допомогою електронного потенціометра КВП1-503. Катодом і анодом служили напівзанурені скло-вуглецеві пластини площею 10 см². Однофазні порошки WC були отримані в гальваностатичному режимі електролізу при густині струму 0.1 А/см². Відмивали продукт від сольової фази методом декантації (від 3 до 5 разів) з попереднім кип'ятінням у дистильованій воді до негативної реакції в маточному розчині на іони СГ⁻. Детально методику експерименту та умови синтезу описано раніше [13, 14].

Окиснення порошоків WC на повітрі вивчали методом диференціального термічного та диференційного термогравіметричного аналізу (ДТА-ДТГ) на термоаналізаторі Derivatograph Q-1500 D system Paulik в області температур 25–875 °C зі швидкістю нагріву 10 °C/хв. Склад і структурні особливості порошоків, до і після термічних досліджень, встановлювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (дифрактометр DRON-UM1 на CuK_α-випромінюванні). Морфологічні особливості вивчали методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) (JSM-35) і просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (мікроскоп ПРЕМ-100).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Здатність до окиснення синтезованих порошоків WC (після відмивання від солей дистильованою водою і сушкою при 150 °C) була визначена методом ДТА-ДТГ за такими параметрами: температура початку ($T_{\text{п}}$) і кінця ($T_{\text{к}}$) окиснення; максимальна швидкість окиснення ($V_{\text{ок}}$); ступінь перетворення (ступінь окиснення) порошоків в інтервалі температур до 900 °C (α).

Експериментальні криві термічного аналізу приведені на рис. 1, з якого видно (крива ТГА), що окиснення карбиду вольфраму (приріст маси зразка Δm) починається при температурі 410 °C і закінчується при 640 °C. На кривій ДТА наявний дуже широкий екзотермічний пік при $T = 525$ °C та спостерігаються чотири невеликих вузьких екзотермічних піки при 280 (1), 370 (2), 450 (3), 620 (4) і широ-

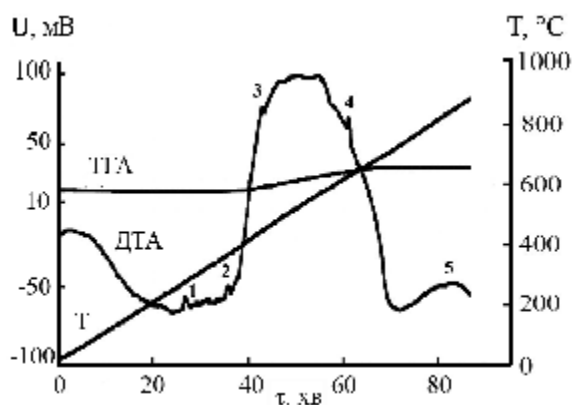


Рис. 1. Результати термічного аналізу електролітичного порошку WC.

кий пік-гало при 850 °C (5). Раніше нами встановлено [14, 15], що досліджуваний зразок містить нанорозмірний вільний вуглець різної структури. Можна припустити, що вказані піки відповідають окисненню вуглецевих фаз різної структури. З літературних даних відомо [16], що окиснення нанорозмірного вуглецю в залежності від структурних особливостей відбувається при різних температурах: в інтервалі 394–423 °C окиснюється аморфний вуглець; при температурі 431–467 °C — нанорозмірні вуглецеві нанотрубки (ВНТ); при 704–740 °C — мікронні частки вуглецю зі структурою графіту.

Наявність вільного вуглецю в досліджуваних зразках WC підтверджується методом ПЕМ. На рис. 2, а наведено загальний вигляд розподілу конгломератів частинок WC на вуглецевій плівковій підкладці. У верхній частині приведена картина електронної дифракції цієї ділянки зразка, яка свідчить про те, що він складається з малих частинок гексагональної фази. На рис. 2, б–г показані окремі фрагменти конгломератів частинок WC з високою роздільною здатністю. Виявлено утворення “ниткоподібних” пучків (в), наведено зображення окремого голчастого нанокристала (г). Чотири яскравих рефлексів на картині мікродифракції з цієї ділянки вказують на те, що нанокристал складається з одного блоку. Слід підкреслити, що всі конгломерати і окремі кристали покриті плівкою слабо впорядкованого вуглецю, на що вказують сірі ділянки на ПЕМ фотографіях і розмиті гало вуглецю на електроннограмах.

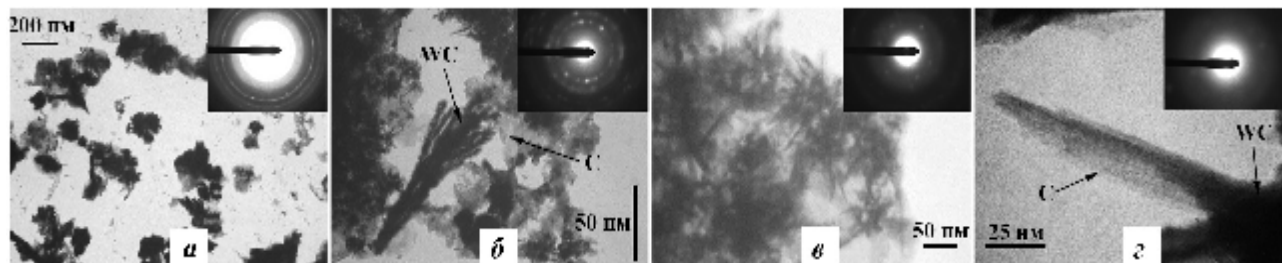


Рис. 2. ПЕМ-зображення і електронограми електролітичного карбіду вольфраму WC.

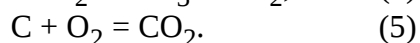
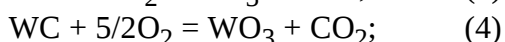
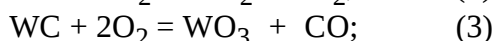
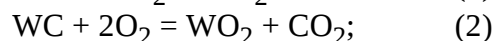
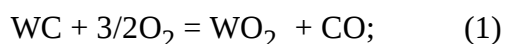
Залежність параметрів окиснення від середнього розміру (D) часток порошків WC

Продукт	D, нм	m, мг	Δm, мг			V _{ок} , мг/с	T _п	T _к	T _{пiк}	Літера- тура
			Експе- римент	Розрахунок для реакцій						
				(1) і (2)	(3) і (4)					
WC _(електрохім)	10–15	145.4	20.70	14.83	26.75	0.0138	410	640	525	Наші дані
WC _(розмел)	20	7.39	1.036	0.754	1.360	0.0022	437	577	472	[9–11]
WC _(плазмохім)	55	8.28	1.484	0.845	1.524	0.0046	450	570	494	„
WC _(Treibacher)	500	4.43	0.690	0.452	0.816	0.0018	477	552	507	„
WC _(КЗТС)	6000	8.62	1.709	0.878	1.586	0.0017	565	727	656	„

П р и м і т к и: $T_{\text{пик}}$ — температура піка ДТА; WC_(електрохім) — карбід вольфраму, синтезований методом ВЕС, WC_(плазмохім) — отриманий плазмохімічним методом, WC_(розмел) — нанопорошки, одержані розмелом, WC_(Treibacher) — продукт компанії Treibacher (Австрія), WC_(КЗТС) — продукт Кіровоградського заводу твердих сплавів.

Кількісні характеристики, включаючи приріст зразків після окиснення Δm , а також параметри окиснення карбіду вольфраму з літературних джерел приведені в таблиці. Отримані нами результати окиснення WC знаходяться в хорошому узгодженні з даними робіт [9–11].

Для кількісного аналізу окиснення розглянуто можливі реакції окиснення карбіду вольфраму та вуглецю до оксидів карбону та вольфраму різної валентності (WO₂ і WO₃):



Абсолютна величина доважку залежить від маси карбіду, що окиснюється, і співвідношення молекулярних мас кінцевих та початкових реагентів — карбідів вольфраму і оксиду WO₂

(для реакцій (1) і (2)) або WO₃ (для реакцій (3) і (4)). Для реакцій (1) і (2) теоретичний доважок $\Delta m = m(M_{\text{WO}_2}/M_{\text{WC}}) - m = 0.102m$, а для реакцій (3) та (4) — $\Delta m = m(M_{\text{WO}_3}/M_{\text{WC}}) - m = 0.184m$. Експериментальна величина Δm близька до розрахункових значень, одержаних згідно з реакцією (4).

Результати термічного аналізу підтверджуються даними рентенофазового аналізу. На рис. 3 зображено дифрактограми зразків перед початком (крива 1) і після ДТГ (крива 2). Перші три дифракційні піки зі значеннями 2θ 31.7, 35.65, 48.4 (рис. 3, крива 1) відповідають площинам WC (001), (100) і (101) згідно з базою даних JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), картка 25-1047. Менш інтенсивні піки 2θ зі значеннями 63.9, 66.3, 73.05, 75.5 і 77.3 відповідають площинам (110), (002), (111), (200), (102). Зразок ідентифікований як однофазний гексагональний монокарбід вольфраму α -WC. Розраховані параметри кристалічної ґратки: $a = 2.9081 \pm 0.005$, $c = 2.8211 \pm 0.01$ Å.

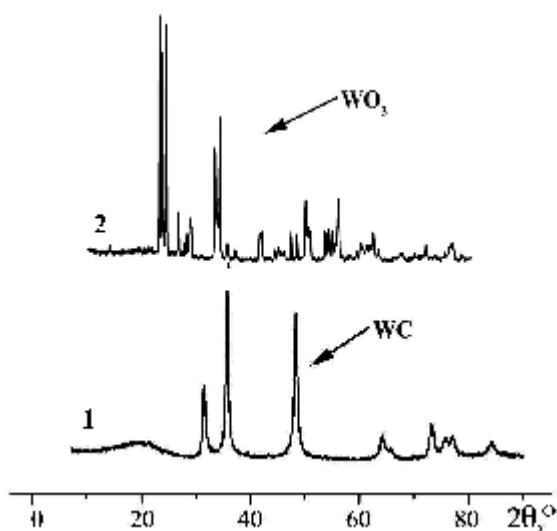


Рис. 3. Дифрактограми продукту WC до (1) і після (2) ДТА-досліджень.

Методом РЕМ встановлено, що порошки синтезованого WC дуже агломеровані, тому розмір частинок (або, точніше, розмір когерентних областей розсіювання) оцінювали за допомогою метода дифракції рентгенівських променів. Розмір ділянок когерентного розсіювання у порошках WC визначався за рахунок поширення дифракційних рефлексів за рівнянням Селякова–Шеррера. Наша оцінка показала, що для електролітичного порошку WC середній розмір часток становив 10–15 нм.

Рентгенофазовий аналіз (рис. 3, крива 2) показав, що продукти окиснення порошків WC містять тільки оксид вольфраму, але не мають слідів вольфраму (W) або напівкарбіду вольфраму (W_2C). Згідно з даними хімічного аналізу, продукти окиснення не містять вуглець. Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок, що синтезований карбід вольфраму повністю окиснюється до моноклінного вищого оксиду WO_3 при температурі 640 °C.

Розрахована швидкість окиснення продукту $V = \Delta m / \Delta t$, де Δt — проміжок часу між початком і кінцем окиснення. Для наших зразків вона становить 0.0138 мг/с. Така дуже висока швидкість окиснення електрохімічного напорошку WC обумовлена наявністю в ньому вільного вуглецю. Кількість його можна розрахувати, виходячи із рівнянь реакцій (4) та (5),

за формулою: $\%C_B = 100 \cdot (1 - m_{\text{кін}} / m_{\text{поч}}) \cdot M_{\text{WC}} / M_{\text{WO}_3}$, де $m_{\text{поч}}$, $m_{\text{кін}}$ — маси наважок до і після ДТГ. Для наших зразків вміст вільного вуглецю становить приблизно 3.5 %.

Для видалення аморфного вуглецю проведено відпал зі ступінчастим нагрівом електролітичного карбіду вольфраму до 400 °C. Час проведення нагріву — 100 хв, швидкість — 10 °C/хв. При нагріванні зразка до 300 °C і витримці протягом 30 хв ніяких масових змін у ньому немає. Починаючи з 400 °C відбувається повільний приріст його маси. При цьому спостерігається екзотермічний розтягнутий пік виділення теплоти.

Результати ТГ і ДТА наведені на рис. 4.

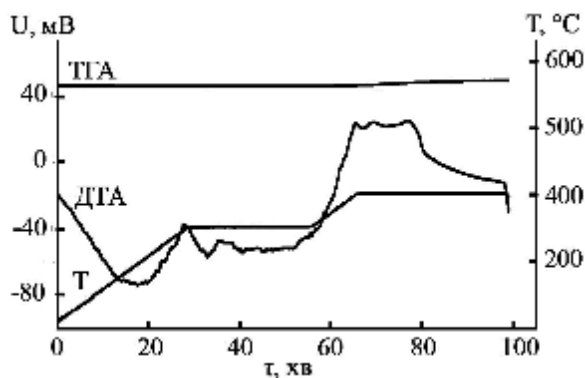


Рис. 4. Результати ступеневого термічного аналізу електролітичного порошку WC в інтервалі температур 25–400 °C.

Цікаві зміни в морфології порошків карбідів помічені після відпалу на повітрі при 400 °C. Результати СЕМ зображено на рис. 5, з якого видно, що до температурної обробки карбід вольфраму — конгломерований продукт, що складається із нанорозмірних частинок, вкритих вуглецевою “шубою”, та містить голчасті утворення (рис. 5, а–в). Після відпалу (рис. 5, з–е) такі утворення зникають, йде “розпушування” пластинок карбіду і формування “айстроподібних” структур, які мають більшу питому поверхню (до 30 м²/г). Зміна морфології пояснюється тим, що у поверхнево-му шарі нанокристалітів знаходиться хемосорбований кисень і міститься значна кількість вакансійних агломератів, що свідчить про його рихлу структуру. Можна припустити, що така поверхня порошку карбіду вольфраму може бути обумовлена розтріскуванням зерен по межах розділу неупорядкованої і впорядкованої фаз.

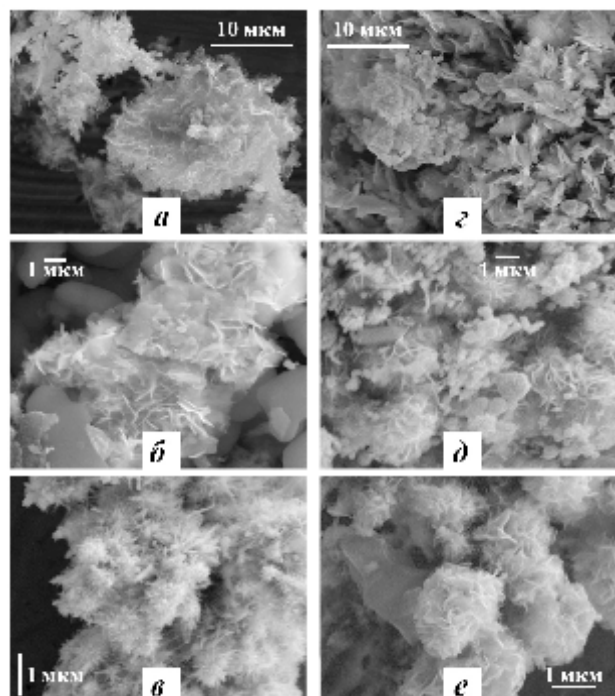


Рис. 5. Морфологія порошків карбіду вольфраму до (а–в) і після відпалу (г–е) при 400 °С на повітрі.

ВИСНОВКИ. Визначені кількісні характеристики окиснювальної здатності електролітичного WC: температура початку окиснення $T_{\text{п}}$ — 410 °С; температура кінця окиснення $T_{\text{к}}$ — 640 °С; максимальна швидкість окиснення $V_{\text{ок}}$ — 0.0138 мг/хв; ступінь перетворення (ступінь окиснення) порошків до WO_3 в інтервалі температур до 900 °С, α — 100 %.

Порівнюючи результати наших досліджень та робіт [1–4] можна стверджувати, що електролітичний WC, одержаний методом ВЕС, має найнижчу температуру початку окиснення і найвищу швидкість окиснення з усіх досліджених на сьогодні карбідних матеріалів. Це обумовлено тим, що електролітичний карбід має найменший розмір зерен — 10–15 нм. Зменшення розміру часток порошку WC супроводжується збільшенням швидкості окиснення. До підвищення швидкості окиснення також приводить наявність вільного вуглецю — до 3.5 % мас.

Малий розмір зерен і унікальна морфологія електролітичного порошку WC повинна позитивно позначитися на його каталітичній активності. Надалі планується дослідити вплив

відпалу на електрокаталітичні властивості синтезованого карбіду вольфраму в реакції виділення водню.

Таким чином, при виготовленні з електролітичного карбіду вольфраму твердосплавних інструментів чи електродів для каталізу необхідно враховувати той факт, що WC — нестійкий на повітрі і починає окиснюватися при температурі 410 °С. Для збереження вихідного складу карбіду потрібно створювати захисну атмосферу в робочій зоні.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC

І.А.Новоселова¹, С.В.Кулешов¹, А.А.Омельчук¹, Р.Н.Савчук¹, В.Н.Быков²

¹ Інститут общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

² Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Киев, 03028, Украина

* e-mail: iness@ionc.kar.net

Методами дифференціального термічного термогравіметричного аналізу, РФА і РЕМ изучено окисление электролитических нанопорошков монокристаллического вольфрама со средним размером зерен 10–15 нм в интервале температур 20–900 °С на воздухе. Выяснено, что электролитический наноразмерный WC, синтезированный электролизом солевых расплавов, начинает окисляться при температуре 410 °С и полностью превращается в высший оксид WO_3 при 640 °С. Скорость окисления — 0.0138 мг/с. Методами ПЭМ, РЭМ и РФА исследовано изменение морфологии и состава порошков при частичном и полном окислении. Установлено, что в результате отжига на воздухе при 400 °С в течение 1 ч игольчатые структуры WC приобретают “бутонообразную” морфологию вследствие частичного удаления свободного углерода с поверхности синтезированного карбида вольфрама.

К л ю ч е в ы е с л о в а: наноразмерные порошки, монокристаллический вольфрам, параметры окислительной стойкости, высокотемпературный электрохимический синтез, дифференциальный термогравиметрический анализ.

THERMAL STABILITY OF ELECTROLYTIC POWDERS OF NANOCRYSTALLINE TUNGSTEN CARBIDE WC

I.A.Novoselova^{1*}, S.V.Kuleshov¹, A.O.Omelchuk¹, R.M.Savchuk¹, V.M.Bykov²

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Institute of physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nayki Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

* e-mail: iness@ionc.kar.net

Nanosized powders of tungsten carbide are promising materials in the production of hard alloys and manufacturing of electrodes for the electrocatalysis due to its unique properties. The determination of WC stability to air oxygen during the heating is a necessary condition for their goal-directed application. The oxidation of electrolytic nanopowders of tungsten monocarbide WC (average grain size of 10–15 nm) obtained by the method of high-temperature electrochemical synthesis (HTES) was studied using differential thermal and thermogravimetric (DT–DTG), X-ray Diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscopy (SEM). The research was carried out in the temperature range of 20–900 °C in air. The DTG results has shown that temperature of the start of the oxidation process for the WC powders, produced in the electrolytic bath NaCl–KCl–Na₂WO₄–NaPO₃ at excess pressure of carbon dioxide CO₂ (14 atm), is 410 °C. The complete conversion of tungsten carbide to its highest oxide WO₃ occurs at temperature 640 °C. The oxidation rate of WC, $V = \Delta m / \Delta t$ (where Δt is the time interval between the start and end of oxidation), is 0.0138 mg/s. The DT study has found that the oxidation of tungsten carbide is accompanied by a strong exothermal effect. The changes in morphology and composition of powders as a result of partial and complete oxidation have been studied using SEM and XRD methods. The studies have shown the presence of 3.5 % mass. of free carbon that has an amorphous structure. Annealing of tungsten carbide with step heating was carried out to remove amorphous carbon. It was found out that tungsten carbide before annealing is a conglomerated product consisting of nanoscale particles coated with carbon "coat" and contains needle structures. It was established that the needle structures acquire a "bud-like" morphology as a result of annealing in air at 400 °C for 1 hour due to the partial removal of free carbon from the surface.

Keywords: nanosized powders, tungsten monocarbide, parameters of oxidative stability, high-temperature electrochemical synthesis, differential thermogravimetric analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shao M., Merzougui B., Shoemaker K. et al. Tungsten carbide modified high surface area carbon as fuel cell catalyst support // J. Power Sourc. -2011. -**196**, № 18. -P. 7426–7434.
2. Weimin Z., Ignaszak A., Song C. et al. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support // Electrochim. Acta. -2012. -**61**. -P. 198–206.
3. Zhao Z., Fang X., Li Y. et al. The origin of the high performance of tungsten carbides/carbon nanotubes supported Pt catalysts for methanol electrooxidation // Electrochem. Commun. -2009. -**11**. -P. 290–293.
4. Tomas-Garcia A.L., Li Q., Jensen J.O. et al. High surface area tungsten carbides: synthesis, characterization and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction in phosphoric acid at elevated temperatures // Int. J. Electrochem. Science. -2014. -**9**. -P. 1016–1032.
5. Weidman M.C., Esposito D.V., Hsu I.J., Chen J.G. Electrochemical stability of tungsten and tungsten monocarbide (WC) over wide pH and potential ranges // J. Electrochem. Soc. -2010. -**157**, № 12. -P. F179–F188.
6. Zhou X., Qiu Y., Yu J. et al. Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction // Int. J. Hydrogen Energy. -2011. -**36**. -P. 7398–7404.
7. Wang Y., He C. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation // J. Power Sourc. -2012. -**200**. -P. 8–13.
8. He C., Meng H. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis // Int. J. Hydrogen Energy. -2012. -**37**, № 10. -P. 8154–8160.
9. Курлов А.С., Гусев А.И. Окисление порошков WC с разной дисперсностью при нагревании // Неорг. материалы. -2011. -**47**, № 2. -С. 173–178.
10. Курлов А.С., Гусев А.И. Влияние размера частиц нанопорошков карбида вольфрама на их окисление // Журн. физ. химии. -2010. -**84**, № 12. -С. 2291–2297.
11. Kurlov A.S., Gusev A.I. Oxidation of tungsten carbide powders in air // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. -**41**. -P. 300–307.
12. Singla G., Singh K., Pandey O.P. Structural and thermal analysis of in situ synthesized C–WC nanocomposites // Ceram. Int. -2014. -**40**. -P. 5157–5164.
13. Новоселова И.А., Наконешина Е.П., Карпушин Н.А. и др. Электрохимический синтез композиционных материалов на основе наноразмерных порошков карбидов вольфрама из солевых рас-

- плавов // Металлофиз. новейшие технол. -2014. -**36**, № 4. –С. 491–508.
14. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Федоришина О.М. та ін. Електрохімічний синтез карбідів вольфраму в сольових розплавах для електрокаталізу // Укр. хим. журн. –2016. -**82**, № 11. -С. 67–76.
 15. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts // *Electrochim. Acta*. - 2016. -**211**. -P. 343–355.
 16. Kushch S.D., Fursikov P.V., Kuyunko N.S. et al. Fullerene Black: Relationship between Catalytic Activity in n-alkanes Dehydrocyclization and Reactivity in Oxidation, Bromination and Hydrogenolysis // *Euras. ChemTech J.* -2001. -**3**. -P. 131–139.
 6. Zhou X., Qiu Y., Yu J., Yin J., Gao S. Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36**: 7398.
 7. Wang Y., He C. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electro-oxidation. *J. Power Sourc.* 2012. 200: 8.
 8. He C., Meng H. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**: 8154.
 9. Kurlov A.S., Gusev A.I. Effect of particle size on the oxidation of WC powders during heating. *Neorg. Mater.* 2011. **47** (2): 173.
 10. Kurlov A.S., Gusev A.I. Particle size effects on the oxidation of tungsten carbide nanopowders. *Zh. Fiz. Khim.* 2010. **84** (12): 2291.
 11. Kurlov A.S., Gusev A.I. Oxidation of tungsten carbide powders in air. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. **41**: 300.
 12. Singla G., Singh K., Pandey O.P. Structural and thermal analysis of in situ synthesized C–WC nanocomposites. *Ceram. Int.* 2014. **40**: 5157.
 13. Novoselova I.A., Nakonechnaya E.P., Karpushin N.A., Dovbeshko G.I., Rynder A.D., Bykov V.N. Electrochemical synthesis of composite materials based on nano-sized powders of tungsten carbide in molten salts. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2014. **36** (14): 491.
 14. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshena O.M., Karpushin M.A., Bykov V.M. Electrochemical synthesis of tungsten carbides in molten salts for electrocatalysis. *Ukr. Khim. Zh.* 2016. **82** (11): 67.
 15. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochim. Acta*. 2016. **211**: 343.
 16. Kushch S.D., Fursikov P.V., Kuyunko N.S., Kulikov A.V., Savchenko V.I. Fullerene black: relationship between catalytic activity in n-alkanes dehydrocyclization and reactivity in oxidation, bromination and hydrogenolysis. *Euras. ChemTech J.* 2001. **3**: 131.

REFERENCES

Надійшла 08.12.2017