
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия KB № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 27.10.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 93 экз. Заказ 4731.

Типография ИД “Академперіодика” НАН України. 01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4.

Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 82
июль
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ІВАНЕНКО О.П., КОМПАНІЧЕНКО Н.М., РУДКОВСЬКА Л.М., ПАВЛЕНКО Т.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Синтез та структура допованих кобальтом твердих розчинів на основі оксидів церію та цирконію 3
- АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., МИРНА Т.А. Одержання і оптичні властивості мезоморфних нанокompозитів на основі каприлату кадмію з гетеронаночастинками Ag/CdSe і Au/CdSe 10
- СТИСЛО Р.О., ГАГОР А., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Взаємодія компонентів у системі Sm—V—Si при 600 °C 18
- ЗАХАРЧЕНКО Б.В., ХОМЕНКО Д.М., ДОРОЩУК Р.О., СЕВЕРИНОВСЬКА О.В., СТАРОВА В.С., РАСПЕРТОВА І.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез, будова та спектральні властивості комплексу паладію(II) з 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазолом 28
- ГОЛІЧЕНКО О.А., ОВЧАРЕНКО А.О., ШТЕМЕНКО Н.І., ШТЕМЕНКО О.В. Синтез кластерної сполуки диренію(III) з цистеїном 34

Фізична хімія

- МАЛЬОВАНІЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Е.В. Синтез в ацетатних розплавах нанокристалів композиту LiFePO₄/C і властивості катодного матеріалу на їх основі 40
- ЗУЛЬФІГАРОВ А.О., ПОТАСКАЛОВ В.А., АНДРІЙКО О.О. Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук 2Co(+3):Ni(+2) з етаноламінами 46
- МІЩЕНЧУК В.В., ТКАЧУК М.М., ЮЗЬКОВА В.Д., НЕЧИПОРУК В.В. Вивчення впливу будови подвійного шару на стаціонарну кінетику N-NDR-систем у рамках теорії Гуї-Чепмена-Штерна-Грема 54
- МОРОЗ М.В. Термодинамічні властивості насичених твердих розчинів фаз Ag₇GeS₅I та Ag₈GeS₆(I) системи Ag—Ge—S—I, визначені методом ЕРС 64

Содержание

Неорганическая химия

- ИВАНЕНКО А.П., КОПАНИЧЕНКО Н.М., РУДКОВСКАЯ Л.М., ПАВЛЕНКО Т.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Синтез и структура допированных кобальтом твердых растворов на основе оксидов церия и циркония 3
- АСАУЛА В.Н., ЯРЕМЧУК Г.Г., МИРНАЯ Т.А. Получение и оптические свойства мезоморфных нанокompозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe и Au/CdSe 10
- СТЫСЛО Р.О., ГАГОР А., БЕЛАН Б.Д., МАНЯКО М.Б., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Взаимодействие компонентов в системе Sm—V—Si при 600 °C 18

ЗАХАРЧЕНКО Б.В., ХОМЕНКО Д.М., ДОРОЩУК Р.А., СЕВЕРИНОВСКАЯ О.В., СТАРОВА В.С., РАСПЕРТОВА И.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез, строение и спектральные свойства комплекса палладия(II) с 3-(2-пиридил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,2,4-триазолом	28
ГОЛИЧЕНКО А.А., ОВЧАРЕНКО А.А., ШТЕМЕНКО Н.И., ШТЕМЕНКО А.В. Синтез кластерного соединения дирения(III) с цистеином	34

Физическая химия

МАЛЕВАНЬИЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Э.В. Синтез в ацетатных расплавах нанокристаллов композита LiFePO_4/C и свойства катодного материала на их основе	40
ЗУЛЬФИГАРОВ А.О., ПОТАСКАЛОВ В.А., АНДРИЙКО А.А. Строение и термическое разложение триядерных комплексных соединений $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ с этаноламинами	46
МИЩЕНЧУК В.В., ТКАЧУК М.М., ЮЗЬКОВА В.Д., НЕЧИПОРУК В.В. Изучение влияния строения двойного электрического слоя на стационарную кинетику N—NDR-систем в рамках теории Гуи—Чепмена—Штерна—Грэма	54
МОРОЗ Н.В. Термодинамические свойства насыщенных твердых растворов фаз $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ и $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{I}$ системы Ag-Ge-S-I , определенные методом ЭДС	64

Contents

Inorganic Chemistry

IVANENKO O.P., KOMPANICHENKO N.M., RUDKOVSKA L.M., PAVLENKO T.V., OMELCHUK A.O. Synthesis and structure of cobalt-doped solid solution based on cerium and zirconium oxides	3
ASAULA V.N., YAREMCHUK G.G., MIRNAYA T.A. Preparing and optical properties of mesomorphic nanocomposites based on cadmium caprylate with Ag/CdSe and Au/CdSe heteronanoparticles	10
STYSLO R.O., GAGOR A., BELAN B.D., MANYAKO M.B., GLADYSHEVSKII R.E. Interaction of the components in the Sm-V-Si system at 600 °C	18
ZAKHARCHENKO B.V., KHOMENKO D.M., DOROSHCHUK R.O., SEVERYNOVSKA O.V., STAROVA V.S., RASPERTOVA I.V., LAMPEKA R.D. Synthesis, structure and spectral properties of a complex of palladium (II) with 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole	28
GOLICHENKO A.A., OVCHARENKO A.A., SHTEMENKO N.I., SHTEMENKO A.V. Synthesis of the dirhenium(III) cluster compound with cysteine	34

Physical Chemistry

MALOVANYI S.M., GALAGUZ V.A., PANOV E.V. LiFePO_4/C composite nanocrystals synthesis in acetic melts and properties of cathode materials on their base	40
ZULFIGAROV A.O., POTASKALOV V.A., ANDRIIKO A.A. Structure and thermal destruction trinuclear complexes $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ with aminoalcohols	46
MISHCHENCHUK V.V., TKACHUK M.M., YUZKOVA V.D., NECHIPORUK V.V. A study of the effect of double layer structure on the stationary kinetics of N—NDR-systems in the framework of the Gouy—Chapman—Stern—Grahame theory	54
MOROZ M.V. Thermodynamic properties of saturated solid solutions $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{I}$ phases of the Ag-Ge-S-I system determined by the EMF method	64

УДК 54-165.2

О.П.Іваненко*, Н.М.Компаніченко, Л.М.Рудковська, Т.В.Павленко, А.О.Омельчук

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА ДОПОВАНИХ КОБАЛЬТОМ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЦЕРІЮ ТА ЦИРКОНІЮ*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна*** e-mail: Ivanenko@ionc.kiev.ua*

Сумісним співосадженням за допомогою гексаметилентетраміну та аміаку гідроксидів цирконію, церію та кобальту з наступною термообробкою отриманих осадів синтезовано дві серії твердих розчинів кубічної сингонії зі структурою флюориту. Тверді розчини першої серії, одержані при частковому гетеровалентному заміщенні оксиду цирконію, містили 1.6–5.6 % мол. оксиду кобальту, друга серія твердих розчинів, отримана при заміщенні оксиду церію оксидом кобальту, — 0.8–10.8 % мол. CoO . Розмір часток синтезованих зразків складав 5–10 нм. Показано, що використання гексаметилентетраміну забезпечує вищий ступінь співосадження гідроксиду кобальту незалежно від співвідношення концентрацій сполук церію та цирконію у вихідних розчинах.

Ключові слова: тверді розчини, оксид церію, оксид цирконію, співосадження, наночастки.

ВСТУП. Глобальною екологічною проблемою ХХІ століття стала забрудненість навколишнього середовища шкідливими відходами хімічної промисловості та викидними газами автомобілів. Жорсткі норми, що регламентують вміст шкідливих викидів у повітря, вимагають пошуку нових (модифікованих) каталізаторів, активність яких наближається до активності металів платинової групи. Такими каталізаторами в процесах окиснення вуглеводних сполук, оксиду вуглецю, відновлення оксидів азоту та утилізації шкідливих газів промисловості серед інших є складні оксиди на основі церію. Як найбільш перспективні себе зарекомендували тверді розчини зі структурою флюориту, модифіковані іонами перехідних металів [1–4]. Найкращі каталітичні властивості виявлені для зразків у системах на основі оксиду церію, допованого оксидами CuO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 [5–10]. Слід зазначити, що високу каталітичну активність показали зразки з флюоритовою структурою ($\text{Ce}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.75}$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.75}$). Тому дослідження квазіпотрійної оксидної системи Ce-Zr-Co-O , в якій

утворюються тверді розчини на основі CeO_2 або сполук церію з цирконієм, мають науковий і практичний інтерес.

Аналіз публікацій свідчить про перспективність застосування твердих розчинів на основі діоксиду церію завдяки особливостям будови його кристалічної ґратки. Внаслідок входження у флюоритову ґратку діоксиду церію іонів інших металів утворюються нестехіометричні фази та виникають структурні дефекти. В залежності від кількості введеної добавки вони сприяють покращенню властивостей твердих розчинів накопичувати кисень і таким чином підвищують їх каталітичну активність. Важлива роль добавок полягає і в тому, що вони стабілізують флюоритову структуру твердих розчинів та збільшують їх термічну стійкість [5, 6].

У роботі [11] досконально вивчені умови синтезу твердих розчинів Ce-Zr-O , допованих перехідними металами, в тому числі і кобальтом. Для синтезу складних оксидів використовували метод Печіні [12], сутність якого полягає у введенні солей металів у розчин лимонної кислоти та етиленгліколю. Завдяки цьому утво-

рені цитратні комплекси металів забезпечують рівномірний розподіл катіонів у розчині та краще змішування компонентів. При подальшій термічній обробці полімерного гелю утворюється однофазний високодисперсний складнооксидний продукт. Недоліком цього методу є його багатостадійність і токсичність етиленгліколю.

Відомо, що складнооксидні сполуки церію та цирконію можна отримувати шляхом гомогенного сумісного осадження гідроксосполук із застосуванням гексаметилентетраміну (ГМТА) або гідроксиду амонію [3]. Цей метод дозволяє одержувати нанокристалічні тверді розчини.

Мета даної роботи — отримання складнооксидних сполук церію та цирконію при частковому заміщенні їх кобальтом у твердому розчині (моль): $\text{CeO}_2(0.8)\text{—ZrO}_2(0.2)$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для приготування розчинів використовували нітрат церію (III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), оксохлорид цирконію $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), нітрат кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), гексаметилентетрамін (ч.д.а.), водний розчин аміаку (х.ч.). Вихідні концентрації компонентів розчинів були наступними: $[\text{Ce}^{3+}] = 0.01\text{—}0.0207$, $[\text{Zr}^{4+}] = 0.0036\text{—}0.0062$, $[\text{Co}^{2+}] = 0.00062\text{—}0.0036$, $[\text{ГМТА}] = 0.1\text{—}0.12$ моль. Для синтезу готували дві серії вихідних розчинів. У першій серії при постійній вихідній концентрації нітрату церію співвідношення між концентраціями компонентів змінювали наступним чином: $[\text{Ce}]:[\text{Zr}]:[\text{Co}] = 0.8:(0.2-x):x$, де $0 < x \leq 0.2$ моль. У другій серії постійною залишали концентрацію хлориду цирконію (оксохлориду цирконію), а співвідношення між компонентами задавали так: $[\text{Ce}]:[\text{Zr}]:[\text{Co}] = (0.8-x):0.2:x$, де $0 < x \leq 0.25$ моль.

Гідроксосполуки церію-цирконію-кобальту синтезували при сумісному осадженні їх гідроксидів великим надлишком ГМТА (5–6:1) при постійному перемішуванні та температурі 70–90 °С протягом 6–10 год. Отримані осади промивали дистильованою водою, сушили при 50–100 °С. Термообробку здійснювали при 400 °С протягом 2 год, за виключенням зразків системи $\text{Zr}\text{—Co}\text{—O}$, які прожарювали при температурі 700–750 °С. Аналогічні гідроксосполуки в тих же умовах отримували, застосовуючи для

осадження розчин аміаку (1:1) та підтримуючи рН розчину на рівні 8.2.

Склад одержаних зразків визначали хімічним аналізом та досліджували методами рентгенофазового (РФА) і диференційно-термічного (ДТА) аналізів. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням методом порошку; ідентифікацію фаз — за допомогою картотеки ASTM або Match [13]. На основі рентгенографічних досліджень за формулою Шерера [14] встановлювали середній розмір часток у синтезованих зразках. Як еталон використовували NaCl (ос.ч.), який змішували в масовому співвідношенні 1:1 з порошками твердих розчинів. Диференційно-термічний аналіз здійснювали на дериватографі марки Derivatograph Q1500, system F.Paulik—J.Paulik—L.Erdey в кварцевих тиглях, температурний інтервал нагрівання зразків становив від 20 до 800 °С, швидкість нагрівання — 10 град/хв. Вміст кобальту, що не перейшов в осад (у фільтраті), визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі SP9 фірми Pye Unicam (Велика Британія).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтезовані зразки змішаних оксидів церію та цирконію, доповані оксидом кобальту, при нагріванні починають втрачати воду при 60 °С. Зміна маси реєструється до 250 °С. Зразки повністю втрачають воду при 400 °С протягом 2–3 год, при цьому їхня маса зменшується в середньому на 15–18 %. Екзотермічні ефекти на кривих ДТА синтезованих зразків до 780 °С не реєструються. Зневоднення суміші співосаджених гідроксиду кобальту та оксогідрату цирконію здійснювали при 700 °С через те, що повний розклад гідроксосполук цирконію відбувається при температурах, вищих за 600 °С [15].

Аналіз зразків, осаджених за допомогою уротропіну з розчинів серії I та II, показав, що вони утворюють тверді розчини заміщення кубічної структури (табл. 1). Незалежно від співвідношення концентрації компонентів у вихідних розчинах гідроксиди церію та цирконію осаджуються повністю. Аналіз вмісту кобальту в отриманих продуктах та у розчинах після осадження гідроксидів показав, що ступінь його оса-

Таблиця 1

Склад твердих розчинів та параметри їх кристалічних ґраток

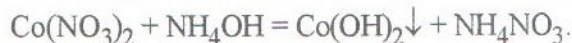
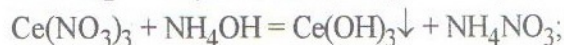
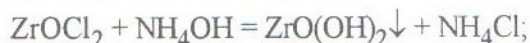
Розчини	Co*, моль	Склад отриманого продукту	a, Å
Серія I	0.05	Ce _{0.829} Zr _{0.154} Co _{0.016} O _{1.98}	5.4110
	0.10	Ce _{0.850} Zr _{0.106} Co _{0.043} O _{1.96}	5.4148
	0.15	Ce _{0.890} Zr _{0.056} Co _{0.053} O _{1.94}	5.4143
	0.20	Ce _{0.944} Co _{0.056} O _{1.94}	5.3950
Серія II	0.05	Ce _{0.783} Zr _{0.209} Co _{0.008} O _{1.99}	5.3957
	0.10	Ce _{0.757} Zr _{0.215} Co _{0.028} O _{1.97}	5.4024
	0.15	Ce _{0.722} Zr _{0.222} Co _{0.056} O _{1.94}	5.3881
	0.20	Ce _{0.702} Zr _{0.234} Co _{0.064} O _{1.94}	5.3831
	0.25	Ce _{0.655} Zr _{0.237} Co _{0.108} O _{1.89}	5.4066

* Вміст кобальту у вихідному розчині, те ж у табл. 2.

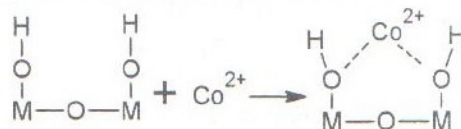
дження складає 25–40 % від заданого. У зразків, одержаних із розчинів серії II, спостерігається залежність вмісту кобальту в осаді від співвідношення Ce до Zr: чим воно менше, тим більша концентрація кобальту у твердому розчині. Для зразків, синтезованих із вихідних розчинів серії I, така залежність не виявлена. Параметри кристалічної ґратки зразків, синтезованих з розчинів серії I, близькі до параметрів кристалічної ґратки чистого діоксиду церію ($a = 5.4113$ Å). Слід відзначити, що параметри кристалічної ґратки твердого розчину складу Ce_{0.944}Co_{0.056}O_{1.94} ($a = 5.3950$ Å) майже такі, як і у зразка Ce_{0.783}Zr_{0.209}Co_{0.008}O_{1.99}. Це можна пояснити тим, що іонні радіуси цирконію та кобальту (II) однакові, тому іони кобальту вбудовуються в кристалічну ґратку шляхом гетеровалентного заміщення. Рентгенофазовий аналіз зразків після термообробки при 700 °C дає підставу стверджувати, що утворюється однофазний продукт, побудований на основі CeO₂.

Для з'ясування причин неповного осадження кобальту у системах оксидів церію-цирконію були проведені додаткові дослідження поведінки кобальту в квазіподвійних системах Ce–Co–O та Zr–Co–O. У цьому випадку гідроксополуки церію-кобальту та цирконію-коба-

льту отримували з розчинів відповідних солей осадження за допомогою розчину аміаку. При цьому відбувалися такі реакції:



Хімічний аналіз розчинів після осадження гідроксидів, а також складу синтезованих зразків, осаджених аміаком в квазіподвійних системах Ce–Co–O і Zr–Co–O, та дослідження їх методом РФА показали, що гідроксиди церію і цирконію осаджуються повністю, а гідроксид кобальту — на 80–90 % (табл. 2). Це пояснюється тим, що гідратовані оксиди церію та цирконію (M) здатні сорбувати іони кобальту:



Вивчення фазового складу системи Zr–Co–O показало, що із вихідних розчинів, які містять 0.05 моль нітрату кобальту, утворюється однофазна сполука зі структурою діоксиду цирконію моноклінної модифікації. При збільшенні концентрації доданого кобальту від 0.1 до 0.2 моль у продуктах синтезу ідентифікуються дві фази, що відповідають структурі ZrO₂ моноклінної та тетрагональної модифікації. Оскільки вільної фази оксиду кобальту не ідентифіковано, це дає підстави припустити, що кобальт входить у кристалічну ґратку діоксиду цирконію. Лише при значному додаванні кобальту у вихідну суміш (0.25 моль) поряд з фазами, утвореними на основі діоксиду цирконію, виявлено змішаний оксид кобальту Co₃O₄.

У системі Ce–Co–O за результатами рентгенофазового аналізу було встановлено утворення твердих розчинів на основі діоксиду церію з входженням кобальту в його кристалічну ґратку (табл. 2).

При сумісному осадженні аміаком у системі церій–цирконій–кобальт, на відміну від сумісного осадження в подвійних системах (церій–кобальт та цирконій–кобальт), відбувають-

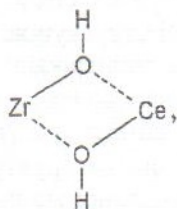
Таблиця 2

Залежність складу отриманих зразків від вмісту кобальту у системі (осадження аміаком)

Система	Co, моль	Склад отриманого продукту	Фазовий склад та структурний тип синтезованого зразка
Zr-Co-O	0.05	$Zr_{0.952}Co_{0.048}O_2$	<i>m</i> -ZrO ₂ (баделеїт)
	0.10	$Zr_{0.899}Co_{0.101}O_2$	<i>m</i> -ZrO ₂ (баделеїт), <i>t</i> -ZrO ₂
	0.15	$Zr_{0.849}Co_{0.151}O_2$	" "
	0.20	$Zr_{0.805}Co_{0.195}O_2$	" "
	0.25	$Zr_{0.818}Co_{0.182}O_2$	<i>m</i> -ZrO ₂ (баделеїт), <i>t</i> -ZrO ₂ , Co ₃ O ₄
Ce-Co-O	0.05	$Ce_{0.962}Co_{0.038}O_2$	CeO ₂ (флюорит)
	0.10	$Ce_{0.925}Co_{0.075}O_2$	" "
	0.15	$Ce_{0.876}Co_{0.124}O_2$	" "
	0.20	$Ce_{0.814}Co_{0.186}O_2$	" "
	0.25	$Ce_{0.770}Co_{0.230}O_2$	" "

Примітки. *m* – моноклінна, *t* – тетрагональна сингонії.

ся процеси, що супроводжуються утворенням груп [16]:

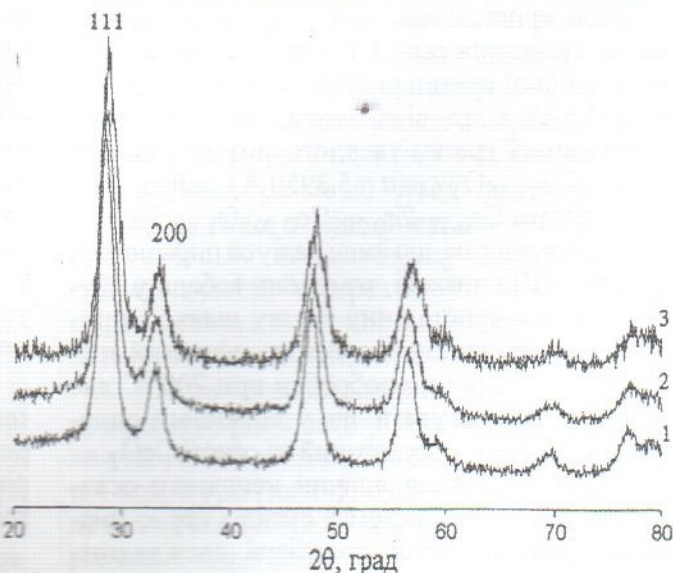


які вже не здатні сорбувати іони кобальту. Дана обставина і є однією з причин значно гіршого його осадження. Внаслідок цього незв'язані іони кобальту, які у водному розчині існують у рівновазі $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$, в присутності аміаку утворюють стійкі аміачні комплекси кобальту (III). Це підтверджується результатами спектрофотометричного аналізу фільтратів, отриманих після осадження гідроксосполук у системі Ce-Zr-Co-O.

Для порівняння впливу осаджувача на склад одержаних продуктів у системі Ce-Zr-Co-O було проведено осадження також розчином аміаку, з додержанням аналогічного співвідношення компонентів, як

і при осадженні уротропіном (табл. 1). З вихідного розчину складу (моль): Ce(0.80)-Zr(0.15)-Co(0.05) отримано зразок $Ce_{0.834}Zr_{0.155}Co_{0.011}O_{1.985}$ такого ж складу, як і при використанні уротропіну, а при синтезі з розчину з вихідним співвідношенням елементів (моль): Ce(0.80)-Zr(0.05)-Co(0.15) — складний оксид з формулою $Ce_{0.905}Zr_{0.060}Co_{0.035}O_{1.953}$. Концентрація кобальту у синтезованому зразку зі структурою флюориту, осадженого за допомогою ГМТА, вища, ніж у складному оксиді, синтезованому за допомогою аміаку. При осадженні розчином аміаку процес утворення осаду відбувається інакше — виникають локальні зміни pH розчину біля гідроксосполук цирконію, в результаті цього кобальт переходить у тривалентний стан, утворюючи аміакати.

На рисунку приведені рентгенограми синтезованих зразків твердих розчинів деяких складів, типовий вигляд яких характерний і для інших зразків. За уширенням дифракційних максимумів (111) та (200) по формулі Шерера [14] була виконана оцінка середнього розміру часток одержаних оксидних сполук. Він складає від 5 до 10 нм у залежності



Дифрактограми твердих розчинів:

1 — $Ce_{0.783}Zr_{0.209}Co_{0.008}O_{1.99}$; 2 — $Ce_{0.722}Zr_{0.222}Co_{0.056}O_{1.94}$; 3 — $Ce_{0.655}Zr_{0.237}Co_{0.108}O_{1.89}$.

ті від вмісту цирконію в твердому розчині. Чим більший вміст цирконію, тим менший розмір часток сполук.

ВИСНОВКИ. Методом гомогенного гідролізу за допомогою уротропіну були синтезовані нанодисперсні тверді розчини з вмістом кобальту 1.6–5.6 (з розчинів серії I) та 0.8–10.8 % мол. (з розчинів серії II). При порівнянні вмісту кобальту у зразках, синтезованих при різних умовах, відмічено, що більший вміст кобальту є у зразках твердих розчинів, одержаних з вихідних розчинів серії II. Параметри кристалічної ґратки сполук серії I наближаються до параметрів кристалічної ґратки чистого діоксиду церію ($a = 5.4113 \text{ \AA}$). Це можна пояснити розміщенням іонів кобальту у вузлах кристалічної ґратки CeO_2 . У сполуках серії II спостерігається зменшення розмірів кристалічної ґратки, які наближаються до параметрів твердого розчину $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. Рентгенофазовий аналіз цих сполук, прожарених при 700°C , показав, що утворюється однофазний продукт, побудований на основі CeO_2 . Розраховано розмір часток отриманих оксидних сполук за формулою Шерера, який дорівнює 5–10 нм.

Тверді розчини аналогічного складу можна одержувати, використовуючи як осаджувач розчин аміаку. В цьому випадку входження іона кобальту в структуру твердого розчину значно менше через утворення стійких аміачних комплексів кобальту.

СИНТЕЗИ СТРУКТУРА ДОПИРОВАННИХ КОБАЛЬТОМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ

А.П.Иваненко*, Н.М.Компанichenko, Л.М.Рудковская, Т.В.Павленко, А.А.Омельчук

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина
*e-mail: Ivanenko@ionc.kiev.ua

Совместным соосаждением с помощью гексаметилентетрамина и аммиака гидроксидов циркония, церия и кобальта с последующей термообработкой полученных осадков синтезированы две серии твердых растворов кубической сингонии со структурой флюорита. Твердые растворы первой

серии, полученные при частичном гетеровалентном замещении оксида циркония, содержали 1.6–5.6 % мол. оксида кобальта. Вторая серия твердых растворов, полученная при замещении оксида церия оксидом кобальта, содержала 0.8–10.8 % мол. CoO . Размер частиц синтезированных образцов составлял 5–10 нм. Использование гексаметилентетрамина обеспечивает высокую степень соосаждения гидроксида кобальта независимо от соотношения концентраций соединений церия и циркония в исходных растворах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: твердые растворы, оксид церия, оксид циркония, соосаждение, наночастицы.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COBALT-DOPED SOLID SOLUTION BASED ON CERIUM AND ZIRCONIUM OXIDES

O.P.Ivanenko*, N.M.Kompanichenko, L.M.Rudkovska, T.V.Pavlenko, A.O.Omelchuk

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

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

Two sets of solid solution of cubic system with fluorite structure have been synthesized by the coprecipitation of zirconium, cerium and cobalt hydroxides with the aid of hexamethylene tetramine and ammonia, followed by the heat treatment of the resulting precipitates. The solid solution of the first set, which have been obtained by the partial aliovalent substitution of zirconium oxide, contained 1.6–5.6 % mol cobalt oxide. The second set of solid solution, which has been obtained by the substitution of cerium oxide by cobalt oxide, contained 0.8–10.8 % mol CoO . The particle size of the synthesized samples was 5–10 nm. The use of hexamethylene tetramine ensures the highest degree of coprecipitation of cobalt hydroxide independent of the concentration ratio of cerium and zirconium compounds in initial solutions.

K e y w o r d s: solid solutions, cerium oxide, zirconium oxide, coprecipitation, nanoparticles.

ЛІТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. -2009. -78, № 9. -С. 867–887.
2. Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Иванова О.С. и др. Структурно-чувствительные свойства и биомеди-

- цинские применения нанодисперсного диоксида церия // Там же. -2009. -78, № 9. -С. 924–941.
3. Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Полежаева О.С. и др. Кислородная нестехиометрия нанокристаллического диоксида церия // Журн. неорг. химии. -2010. -55, № 3. -С. 364–367.
 4. Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Назаров В.В. // Журн. прикл. химии. -2007. -80, № 9. -С. 1432–1435.
 5. Полежаева О.С., Долгополова Е.А., Баранчиков А.Е. и др. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ // Конденсированные среды и межфазные границы. -2010. -12, № 2. -С. 154–159.
 6. Ивановская М.И., Котиков Д.А., Паньков В.В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 3б. ст. Вып. 3 / Под ред. О.А.Ивашкевича. -Минск: БГУ, Изд-во Белорус. гос.ун-та, 2008. -С. 39–51.
 7. Грунский В.Н., Михайличенко А.И., Либман Е.Ю. и др. Каталитическая активность многокомпонентных церийсодержащих систем на основе ВПЯН в CO+NO // Успехи химии и хим. технол. -2012. -XXVI, № 8. -С. 31–33.
 8. Малютин А.В., Либман Е.Ю., Конькова Т.В. и др. Синтез и каталитические свойства твердого раствора $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, модифицированного оксидами РЗЭ, в реакции детоксикации монооксида углерода // Там же. -2012. -XXVI, № 8. -С. 33–38.
 9. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Ballesteros V. et al. Characterization of High Surface Area Zr–Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method // Langmuir. -1999. -15, № 14. -P. 4796–4802.
 10. Mashkovtsev M.A., Alikin E.A., Volkov A.S. и др. Синтез и физико-химические исследования материалов состава $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Ln_{0.1}O_x$ ($Ln = Y, La, Nd$) в качестве компонента автомобильных трехмаршрутных катализаторов // Фундаментальные исследования. -2013. -№ 6. -С. 895–900.
 11. Батыев Л.Ч. Сложные высокодисперсные оксиды со структурами перовскита и флюорита: особенности структуры и активность в реакциях глубокого окисления: автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Ин-тут катализа им. Г.К.Борескова СО РАН. -Томск, 2006.
 12. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. // Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие. -М.: Наука, 2006.
 13. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
 14. Вест А. // Химия тв. тела. Теория и приложения. -М.: Мир, 1988. -Т. 1.
 15. Реми Г. // Курс неорганической химии. -М.: Мир, 1966. -Т. 2.
 16. Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Назаров В.В. Совместный гидролиз солей Се // Успехи химии и хим. технол. -2007. -XXI, № 3. С. 103–106.

REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.* 2009. 78 (9): 801.
2. Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Usatenko A.V. Structure-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide. *Russ. Chem. Rev.* 2009. 78 (9): 855.
3. Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Tretyakov Yu.D., Kopitsa G.P. Oxygen nonstoichiometry of nanocrystalline ceria. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. 55 (3): 325.
4. Gavrilova N.N., Zhilina O.V., Nazarov V.V. Synthesis of Mixed Cerium–Zirconium Oxides by the Sol–Gel Method. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. 80 (9): 1468.
5. Polezhaeva O.S., Dolgoplova Ye.A., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Synthesis of nanocrystalline ceria doped with rare earths. *Condensed matter and interphases*. 2010. 12 (3): 154. [in Russian].
6. Ivanovskaya M.I., Kotikov D.A., Pankov V.V. *Chemical problems of creation of new materials and technologies*. / Ed. by O.A.Ivashkevich. -Minsk: Belorus. university, 2008. 3: 39. [in Russian].
7. Grunskii V.N., Mikhailichenko A.I., Liberman Ye.Yu., Koshkin A.G. The catalytic activity of cerium-containing multicomponent systems based on VPYAN (HPCC) in CO+NO. *Advances in Chemistry and Chemical Technol. Journal*. 2012. 26 (8): 31. [in Russian].
8. Malyutin A.V., Liberman Ye.Yu., Konkova T.V., Mikhailichenko A.I., Avetisov I.H. Synthesis and catalytic properties of solid solution $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, modified by REE oxides, in the reaction of carbon monoxide detoxification. *Advances in Chemistry and Chemical Technol. Journal*. 2012. 26 (8): 33. [in Russian].
9. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Ballesteros V., Salamanca L.N., Conesa J.C., Otero C., Soria J. Characterization of High Surface Area Zr–Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method. *Langmuir*. 1999. 15 (14): 4796.
10. Mashkovtsev M.A., Alikin Ye.A., Volkov A.S., Afanasev A.S., Rychkov V.N. Synthesis and physicochemical investigation of the material $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Ln_{0.1}O_x$ ($Ln = Y, La, Nd$) as a component of automobile three-way catalysts. *Fundamental Research*. 2013. 6: 895.

11. Batuev L.Ch. Ph. D. (Chem.) Thesis (Tomsk, 2006). [in Russian].
12. Tretyakov Yu.D., Putlyaev V.I. *Introduction to the chemistry of solid-state materials: a training manual*. (Moscow: Nauka, 2006). [in Russian].
13. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). Philadelphia. 1989.
14. West A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. (NY: Core Publ., John Wiley & Sons, Inc., 1987).
15. Remy H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Band 2. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1970).
16. Gavrilova N.N., Zhilina O.V., Nazarov V.V. Cooperative hydrolysis of Ce salts. *Advances in Chemistry and Chemical Technol. Journal*. 2007. 21 (3): 103. [in Russian].

Надійшла 11.03.2016

УДК 54.057+538.958: 544.25:54-38: 546.48: 5465 / 24(-022.532)

В.Н.Асаула, Г.Г.Яремчук, Т.А.Мирная*

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОМОРФНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАПРИЛАТА КАДМИЯ С ГЕТЕРОНАНОЧАСТИЦАМИ Ag/CdSe И Au/CdSe

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина

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

Представлены результаты по получению оптических мезоморфных композитов каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe и Au/CdSe типа ядро/оболочка. Изучено влияние состава гетеронаночастиц и плазмонно-экситонных взаимодействий на оптические и флуоресцентные свойства синтезированных стеклообразных мезоморфных нанокompозитов. Показано, что при формировании гетеронаночастиц Ag/CdSe и Au/CdSe происходит перенос заряда от полупроводниковой составляющей к металлической, что проявляется в голубом сдвиге основной полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра и золота. При этом влияние наночастиц золота на полупроводниковую оболочку слабее по сравнению с наночастицами серебра из-за меньшей собственной силы электромагнитного поля поверхностного плазмона и более крупных размеров.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, металлические наночастицы, наночастицы халькогенидных полупроводников, оптические свойства, плазмонный резонанс, нанокompозиты.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из перспективных и активно развивающихся направлений современной науки является разработка новых гибридных наноматериалов, обладающих широким спектром функциональных свойств. Существование в одном наноматериале одновременно и наночастиц металла и полупроводника в виде их сплава или формирований типа ядро/оболочка позволяет расширить набор свойств с сохранением функций, заданных основным компонентом, установить закономерности взаимодействия квантовых состояний полупроводниковой наночастицы и электромагнитного поля поверхности металлической наночастицы [1], обеспечить управление люминесценцией и оптической нелинейностью оптоэлектронных устройств [2].

Получение металл-полупроводниковых гетеронаночастиц типа ядро/оболочка сможет обеспечить полифункциональность наноматериалов, необходимую для решения вопроса контроля оптических и термических свойств наночастиц. С помощью химических методов син-

теза можно регулировать как частоту поверхностного плазмонного резонанса металлической наночастицы, так и частоту полупроводникового экситона, контролируя размер металлического ядра или толщину полупроводниковой оболочки. Наиболее широко используются в качестве ядра наночастицы серебра или золота [1, 3, 4], а оболочка формируется из наночастиц халькогенидов некоторых переходных металлов (Cd, Zn, Bi) [5–9].

Один из перспективных методов получения гетеронаночастиц на основе благородных металлов — использование структурированных сред, таких как полимеры, цеолиты, жидкие кристаллы. Применение жидкокристаллических расплавов на основе алканоатов металлов позволяет не только синтезировать гетеронаночастицы заданного состава, равномерно распределенные по объему матрицы, но и создавать новые оптические наноматериалы.

Данная работа посвящена созданию стекловидных нанокompозитов на основе мезоморфной каприлатной матрицы с металл-полу-

водниковыми гетеронаночастицами Ag/CdSe и Au/CdSe, исследованию их оптических и флуоресцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Нанокомпозиты с гетеронаночастицами Ag/CdSe и Au/CdSe получали сплавлением композитов с соответствующими наночастицами. На первом этапе согласно методик [10–12] в матрице на основе каприлата кадмия были синтезированы нанокомпозиты, содержащие 4 % мол. индивидуальных наночастиц селенида кадмия, серебра или золота, средний размер которых составлял 1.0 (CdSe I) и 1.8 нм (CdSe II), 15 (Ag) и 25 нм (Au). Затем смешивали отдельные нанокомпозиты в различных мольных соотношениях, при этом общая концентрация наночастиц составляла 4 % мол., а соотношение CdSe и Au или Ag изменялось (x CdSe + $(4-x)$ Au или Ag, где $x = 1-3$ % мол.). Смесь тщательно перетирала в агатовой ступке и выдерживали в атмосфере аргона при температуре 110 °C (в температурном интервале существования мезофазы каприлата кадмия) в течение 2–4 ч. После этого расплав охлаждали до комнатной температуры. При этом получали стеклообразные мезоморфные нанокомпозиты с общим содержанием наночастиц ~4 % мол. Цвет нанокомпозитов изменялся от светло-коричневого до желтого (Ag/CdSe) и от желтого до фиолетового (Au/CdSe).

Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250–800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы толщиной 40 мкм. Спектры флуоресценции записывали в области 300–700 нм на приборе Perkin Elmer LS 55. Источником света являлась ксеноновая (Xe) дуговая лампа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Преимущество гибридных наноматериалов состоит в возможности соединять разные наночастицы в уникальные композиционные структуры. Как характеристичные, так и синергетические свойства таких гибридных материалов обусловлены взаимодействием наноразмерных составляющих.

Наиболее часто рассматриваются два противоположных случая взаимодействия — слабого и сильного связывания. В режиме слабого связывания волновые функции и электромагнит-

ные частоты экситонов и плазмонов рассматриваются как невозмущенные, и экситон-плазмонные взаимодействия можно описать как связывание экситонного поля и электромагнитного поля поверхностного плазмона (ПП). Энергия возбуждения передается либо полупроводниковой, либо металлической составляющей. Таким образом объясняются повышенные скорости излучения, поперечное сечение усиленного поглощения.

Режим сильного связывания рассматривается в том случае, если резонансное экситон-плазмонное взаимодействие изменяет экситонные волновые функции и ПП частоты и приводит к изменению экситонной и ПП энергии больше, чем их естественная полуширина. В данном режиме энергия возбуждения разделяется и осциллирует между плазмонными и экситонными подсистемами. Переход в режим сильного связывания усиливает нелинейно-оптические свойства как отдельных компонентов, так и гибридной наноструктуры в целом [13].

Авторы работ [5, 13] считают, что взаимодействие экситонов и ПП происходит, когда металлические и полупроводниковые подсистемы находятся в непосредственной близости. Такие взаимодействия могут быть очень сильными как для структурного соединения, так и при разделении компонентов в наноразмерном интервале. При этом на расстоянии до 5 нм в большинстве случаев происходит тушение люминесценции металлической наночастицей [6, 14, 15].

На рис. 1 представлены спектры поглощения нанокомпозитов, содержащих гетеронаночастицы разного состава Ag/CdSe(I), в зависимости от продолжительности синтеза. Эксперименты проводились для образцов с мольным соотношением Ag : CdSe = 2:1 (кривые 1, 1') и 1:1 (2, 2'). Как видно из рисунка, при увеличении длительности синтеза от 2 до 4 ч наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения для образца 2:1 от ~424 (2 ч) до 419 нм (4 ч), тогда как для образца 1:1 — от 418 (2 ч) до 409 нм (4 ч), сдвиг, соответственно, равен 5 и 9 нм. При этом во всех случаях происходит голубой сдвиг полос поглощения относительно максимума полосы поглощения наночастиц индивидуального серебра (427 нм), что может свиде-

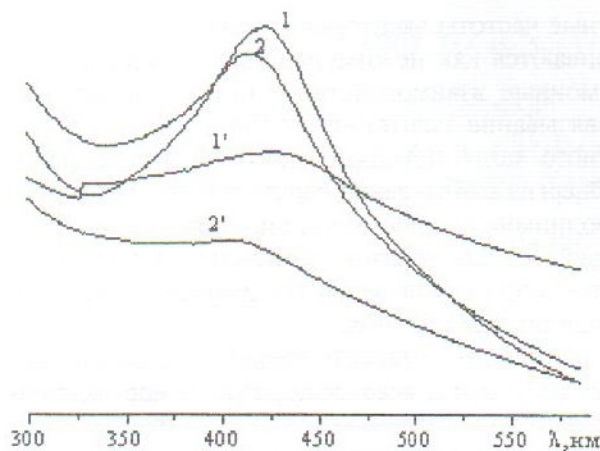


Рис. 1. Спектры поглощения нанокompозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe(I) в зависимости от продолжительности синтеза: 1 – 2 ч, 1' – 4 ч при Ag : CdSe = 2:1 (мол.); 2 – 2 ч, 2' – 4 ч при Ag : CdSe = 1:1 (мол.).

тествовать об образовании гетероструктуры, предположительно типа ядро/оболочка. Наблюдаемое незначительное увеличение голубого сдвига для данных образцов (с 5 до 9 нм) при увеличении мольного количества наночастиц CdSe может свидетельствовать об образовании CdSe-оболочек разной толщины. Как показало исследование, положение максимума полосы поглощения меняется в интервале времени от 2 до 4 ч, при дальнейшем нагреве положение максимума не изменяется. Все последующие эксперименты проводились в течение 4 ч.

На рис. 2 представлены спектры поглощения стеклообразных мезоморфных нанокompозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe(I) (а) и Ag/CdSe(II) (б) в зависимости от количественного состава гетеронаночастицы (мольного соотношения Ag : CdSe). Кривые 1 и 7 на рис. 2, а соответствуют полосам поглощения индивидуальных наночастиц Ag и CdSe (I) с характерными одинарным максимумом при 427 нм и двумя максимумами при 365 и 382 нм. Широкие полосы поглощения на кривых 2–5 с максимумами при 424, 419, 409 и 405 нм характеризуются голубым сдвигом относительно полосы поглощения наночастиц Ag. На кривой 6 наблюдается двойной максимум со значением λ , близ-

ким для индивидуальных наночастиц CdSe(II).

На рис. 2, б кривые 1 и 7 соответствуют полосам поглощения индивидуальных наночастиц Ag и CdSe(II) с характерными максимумом при 427 нм и двумя максимумами при 422 и 444 нм. Широкие полосы поглощения на кривых 2–4 с максимумами при 414, 411 и 407 нм характеризуются голубым сдвигом относительно полосы поглощения индивидуаль-

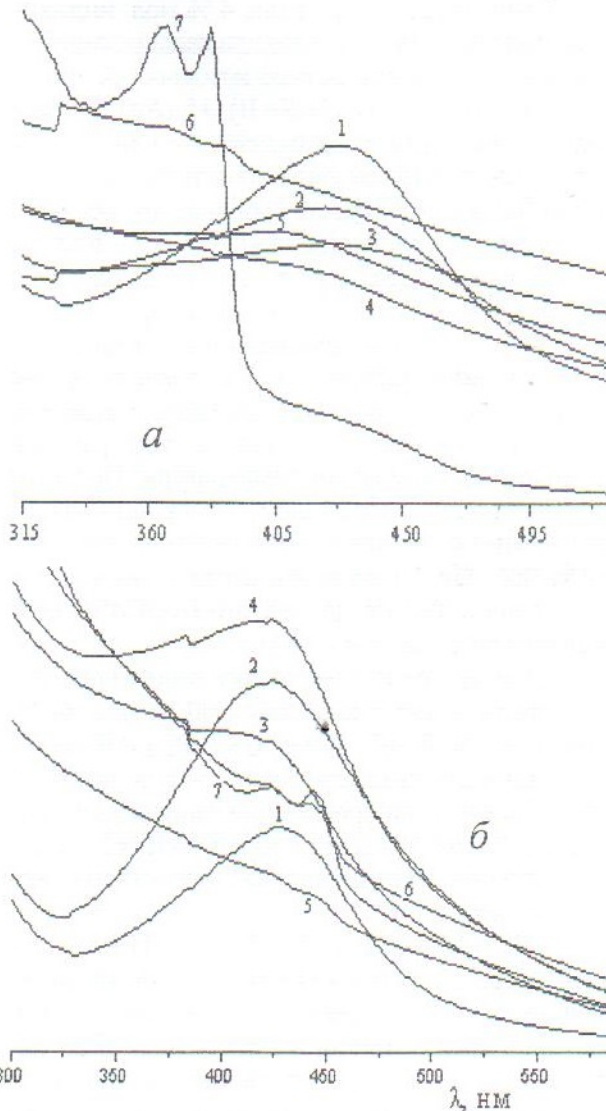


Рис. 2. Спектры поглощения нанокompозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe(I) (а) и Ag/CdSe(II) (б) в зависимости от мольного соотношения Ag : CdSe: 1 – Ag; 2 – 4:1; 3 – 2:1; 4 – 1:1; 5 – 1:2; 6 – 1:4; 7 – CdSe.

ных наночастиц Ag. На кривых 5, 6 наблюдается двойной максимум со значением λ , близким к значению λ для индивидуальных наночастиц CdSe(II).

Такой характер смещения полос поглощения на рис. 2 может быть обусловлен образованием и ростом оболочки CdSe на наночастицах металлического Ag и связан с двумя факторами влияния — структурным и энергетическим. С одной стороны, сначала при росте оболочки возможна деформация сжатия металлического ядра, что приводит к увеличению поверхности, и, соответственно, к увеличению силы осциллятора (усилению частоты поверхностного плазмонного резонанса). С другой стороны, непосредственная близость металлической и полупроводниковой наночастиц приводит к сильному экситон-плазмонному взаимодействию и переносу заряда от наночастицы CdSe к наночастице Ag. В результате происходит изменение энергии плазмонного поверхностного резонанса в сторону более высокочастотной области электромагнитного спектра (голубой сдвиг).

Отсутствие голубого сдвига при увеличении содержания наночастиц CdSe относительно наночастиц Ag обусловлено тем, что наночастицы полупроводника вносят больший энергетический вклад в энергию поглощения. При этом влияние металлического ядра остается достаточно сильным, то есть энергоперенос от наноболочек CdSe к ядру Ag осуществляется, но в меньшей мере, поскольку интенсивность полос на кривой 6 рис. 2, а и кривых 5, 6 (б) слабее, чем интенсивность полосы поглощения исходной индивидуальной наночастицы CdSe. Из спектров поглощения (рис. 2) следует, что увеличение размера наночастиц CdSe, образующих оболочку на металлическом ядре, приводит к увеличению стокового сдвига. Так, величина стокового сдвига для аналогичных составов (кривые 2–4) для Ag/CdSe(I) равна 3, 8, 18 нм, а для Ag/CdSe(II) — 13, 16, 20 нм соответственно. Таким образом, при равных мольных соотношениях Ag : CdSe более крупные наночастицы CdSe сильнее влияют на смещение плазмонной полосы поглощения, поэтому в дальнейшем для исследований использовали наночастицы CdSe(II).

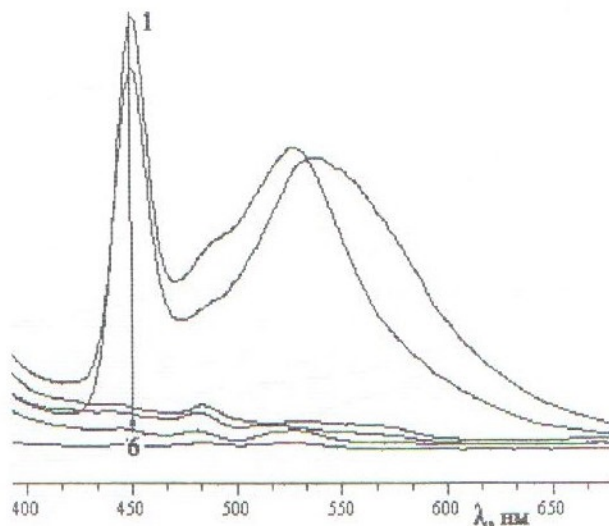


Рис. 3. Спектры флуоресценции нанокомпозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe(II) в зависимости от мольного соотношения Ag : CdSe: 1 — CdSe; 2 — 4:1; 3 — 2:1; 4 — 1:1; 5 — 1:2; 6 — Ag.

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции стеклообразных жидкокристаллических нанокомпозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe(II) в зависимости от количественного состава гетеронаночастицы (мольного соотношения Ag : CdSe). Как видно из рисунка, для кривых 3–6 наблюдается практически полное тушение люминесценции. На кривой 2 находятся две полосы эмиссии. Коротковолновая экситонная эмиссия характеризуется интенсивной полосой, максимум которой соответствует максимуму индивидуальной наночастицы CdSe при 450 нм (кривая 1). Уширенная длинноволновая часть характеризуется небольшим красным сдвигом максимума от 530 до 545 нм относительно максимума длинноволновой полосы эмиссии индивидуальной наночастицы CdSe. Причиной такого сдвига является металлическое ядро, выполняющее роль ловушки полупроводниковых экситонов оболочки. Красный сдвиг обусловлен ростом количества поверхностных носителей заряда с более медленной скоростью их рекомбинации.

На рис. 4 представлены спектры поглощения стеклообразных жидкокристаллических нанокомпозитов на основе каприлата кадмия с

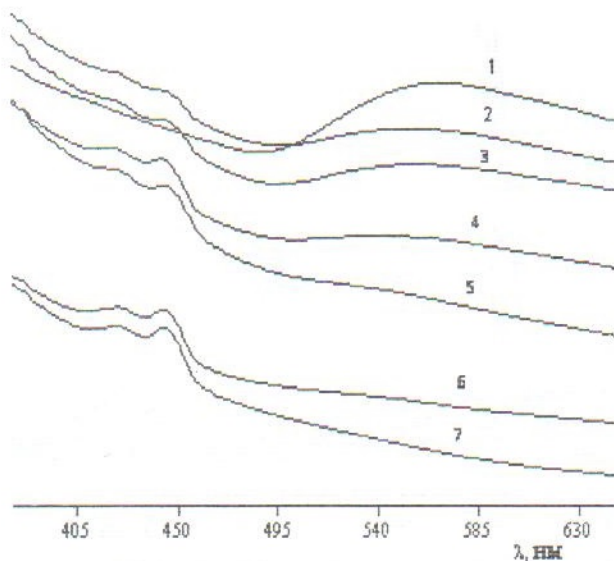


Рис. 4. Спектры поглощения нанокмпозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Au/CdSe(II) в зависимости от мольного соотношения Au : CdSe: 1 — Au; 2 — 4:1; 3 — 2:1; 4 — 1:1; 5 — 1:2; 6 — 1:4; 7 — CdSe.

гетеронаночастицами Au/CdSe(II) в зависимости от количественно состава гетеронаночастицы (мольного соотношения Au : CdSe). Кривые 1 и 7 соответствуют полосам поглощения индивидуальных наночастиц Au и CdSe с характерными одинарным максимумом при 565 нм и двойным максимумом при 422 и 444 нм. Широкие полосы поглощения на кривых 2–5 с максимумами при 560, 554, 549 и 538 нм характеризуются голубым сдвигом относительно полосы поглощения наночастиц Au. При этом на всех кривых присутствует двойной максимум со значением, близким к значению индивидуальных наночастиц CdSe (II).

Как и для наносистемы Ag/CdSe, для наносистемы Au/CdSe характерен перенос заряда от полупроводниковой составляющей к металлической, что проявляется в голубом сдвиге основной полосы плазмонного резонанса наночастиц золота. При этом влияние наночастиц золота на полупроводниковую оболочку слабее по сравнению с наночастицами серебра из-за меньшей собственной силы электромагнитного поля поверхностного плазмона и более крупных размеров. Поэтому на всех полосах рис. 4 проявляется разной интенсивности

двойной экситонный максимум.

На рис. 5 представлены спектры флуоресценции стеклообразных жидкокристаллических нанокмпозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Au/CdSe(II) в зависимости от количественно состава гетеронаночастицы (мольного соотношения Au : CdSe). Как видно из рисунка, наблюдается постепенное тушение люминесценции вплоть до отсутствия полос эмиссии. Кривые 2–6 характеризуются наличием двух полос эмиссии. Одна — экситонная с положением максимума, которое соответствует максимуму индивидуальной наночастицы CdSe при λ 450 нм. Уширенная длинноволновая часть эмиссии характеризуется небольшим красным сдвигом своего максимума относительно максимума длинноволновой полосы эмиссии индивидуальной наночастицы CdSe от 527 до 532 нм, что можно объяснить влиянием металлического ядра как ловушки полупроводниковых экситонов оболочки. Красный сдвиг обусловлен ростом количества более медленных поверхностных рекомбинаций.

На рис. 6 представлены зависимости интенсивности флуоресценции полученных нано-

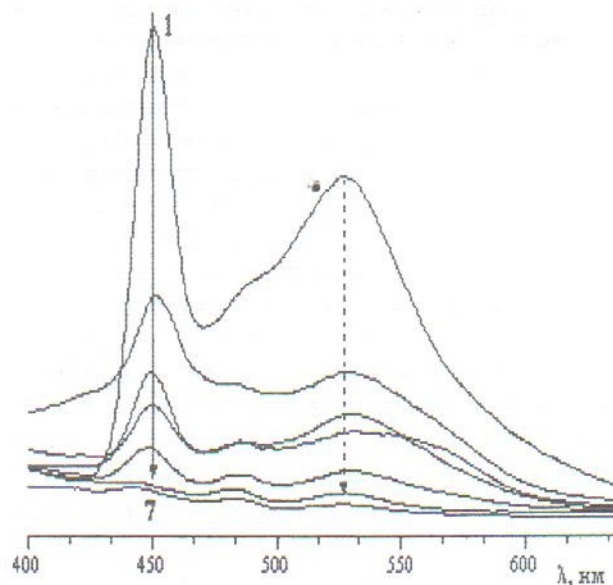


Рис. 5. Спектры флуоресценции нанокмпозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Au/CdSe(II) в зависимости от мольного соотношения Au : CdSe: 1 — CdSe; 2 — 4:1; 3 — 2:1; 4 — 1:1; 5 — 1:2; 6 — 1:4; 7 — Au.

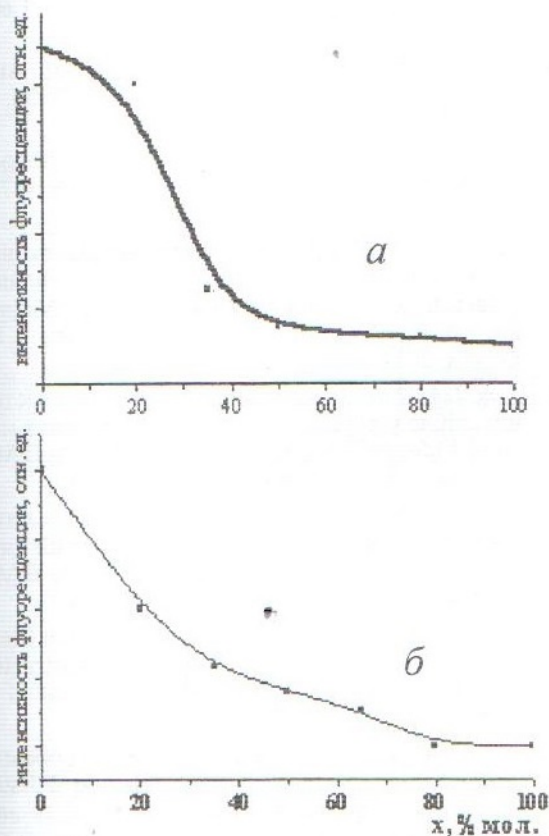


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции оптических нанокомпозитов на основе жидкокристаллического каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe(II) и Au/CdSe(II) от содержания благородного металла: а — для наночастиц Ag; б — Au.

композитов от содержания металла в гетеронаночастице. Как видно, тушение люминесценции, более резкое в случае наночастиц серебра (а) и более плавное в случае золота (б), свидетельствует о сильном взаимодействии металлических и полупроводниковых наночастиц. Различия в характере тушения люминесценции обусловлены тем, что наночастицы серебра являются более сильными акцепторами зарядопереноса, чем наночастицы золота, в том числе, и из-за разного среднего размера (для наночастиц Ag — 15, Au — 25 нм).

Из приведенных выше данных следует, что значения красных сдвигов длинноволновых областей полос эмиссии для Ag/CdSe(II) и Au/CdSe(II) равны 15 и 5 нм соответственно. Большее значение в случае наночастиц серебра обус-

ловлено тем, что они характеризуются более сильным электромагнитным полем поверхностного резонанса по сравнению с наночастицами золота, и, соответственно, являются более сильными ловушками полупроводниковых экситонов оболочки.

Положения максимумов поглощения и эмиссии, а также изменение поведения флуоресценции стеклообразных жидкокристаллических нанокомпозитов с полученными гетеронаночастицами свидетельствуют, по нашему мнению, об образовании наночастиц типа ядро/оболочка в режиме, близком к режиму сильного связывания. Такие нанокомпозиты перспективны для дальнейшего изучения нелинейно-оптических свойств.

Таким образом, в работе методом последовательного синтеза в жидкокристаллической матрице получены новые гетеронаночастицы состава Ag/CdSe и Au/CdSe типа ядро/оболочка. Установлено, что оптимальными параметрами синтеза металл-полупроводниковых гетеронаночастиц на основе благородных металлов серебра и золота и селенида кадмия являются температура 110 °C и продолжительность синтеза 4 ч. Оптические свойства (поглощение и эмиссия) изменяются в широком оптическом диапазоне в зависимости от природы металла, мольного соотношения металл/полупроводник и размера наночастиц полупроводника и металла.

ОДЕРЖАННЯ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОМОРФНИХ НАНОКОМПЗИТІВ НА ОСНОВІ КАПРИЛАТУ КАДМІЮ З ГЕТЕРОНАНОЧАСТИНКАМИ Ag/CdSe І Au/CdSe

В.М. Асаула, Г.Г. Яремчук, Т.А. Мирна*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна
* e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлено результати одержання оптичних мезоморфних композитів каприлату кадмію з гетеронаночастинами Ag/CdSe і Au/CdSe типу ядро/оболонка. Вивчено вплив складу гетеронаночастинок і плазмонно-екситонних взаємодій на оптичні і флуоресцентні властивості синтезованих склоподібних мезоморфних нанокомпозитів.

Ключові слова: рідкі кристали, металічні наночастинки, наночастинки халькогенідних напівпровідників, оптичні властивості, плазмонний резонанс, наноккомпозити.

PREPARING AND OPTICAL PROPERTIES OF MESOMORPHIC NANOCOMPOSITES BASED ON CADMIUM CAPRYLATE WITH Ag/CdSe AND Au/CdSe HETERONANOPARTICLES

V.N.Asaula, G.G.Yaremchuk, T.A.Mirnaya*

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

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

It has been represented the results on preparing of the optical mesomorphic composites of cadmium caprylate with Ag/CdSe and Au/CdSe core/shell heteronanoparticles. The optical and fluorescence properties synthesized glassy mesomorphic nanocomposites under influence by heteronanoparticles composition and plasmonic-excitonic coupling have been studied.

Key words: liquid crystals, metallic nanoparticles, semiconductor chalcogenides nanoparticles, optical properties, plasmonic resonance, nanocomposites.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pullabhotla R., Revaprasadu N. A novel route to cysteine capped Au-CdSe hybrid nanoparticles // *Materials Lett.* -2009. -**63**. -P. 2097-2099.
2. Zhang J., Tang Y., Lee K., Ouyang M. Non epitaxial growth of hybrid core-shell nanostructures with large lattice mismatches // *Science*. -2010. -**327**. -P. 1634-1638.
3. Thakura P., Joshi S. S., Patil K.R. Investigations of CdS and Ag-CdS nanoparticles by X-ray photoelectron Spectroscopy // *Appl. Surf. Science*. -2010. -**257**. -P. 1390-1394.
4. Duan H., Xuan Y. Synthesis and optical absorption of Ag/CdS core/shell plasmonic nanostructure // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. -2014. -**121**. -P. 8-13.
5. Achermann M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures // *J. Phys. Chem. Lett.* -2010. -**1**. -P. 2837-2843.
6. Lu L., Chen D., Sun F. et al. Photoluminescence quenching and enhancement of CdSe/PMMA composite on Au colloids // *Chem. Phys. Lett.* -2010. -**492**. -P. 71-76.
7. Dutta S. K., Mehetor Sh. K., Pradhan N. Metal Semiconductor Heterostructures for Photocatalytic

Conversion of Light Energy // *J. Phys. Chem. Lett.* -2015. -**6**. -P. 936-944.

8. Manna G., Bose R., Pradhan N. Photocatalytic Au-Bi₂S₃ Heteronanostructures // *Angew. Chem.* -2014. -**126**. -P. 6861-6864.
9. Alivisatos A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals and Quantum Dots // *Science*. -1996. -**271**. -P. 933-937.
10. Пат. UA 69609 U. Спосіб одержання рідкокристалічних наноккомпозитних матеріалів з напівпровідниковими наночастинками CdSe / Мирна Т.А., Асаула В.М., Яремчук Г.Г., Волков С.В. -Опубл. 2012.
11. Пат. UA 92263 U. Спосіб одержання наночастинок срібла у рідкокристалічній каприлатній матриці / Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Асаула В.М., Леонова Н.А., Волков С.В. -Опубл. 2014.
12. Пат. UA 86660 U. Спосіб одержання наночастинок золота у рідкокристалічній каприлатній матриці / Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Асаула В.М., Леонова Н.А., Волков С.В. -Опубл. 2014.
13. Fedutik Y., Temnov V.V., Schops O. Exciton-Plasmon-Photon Conversion in Plasmonic Nanostructures // *Phys. Rev. Lett.* -2007. -**99**. -P. 136802-1 -136802-4.
14. Lee Y.-B., Lee S.H., Park S.-Y. Luminescence enhancement by surface plasmon assisted Förster resonance energy transfer in quantum dots and light emitting polymer hybrids with Au nanoparticles // *Synthetic Metals*. -2010. -**187**. -P. 130-135.
15. Kawai M., Yamamoto A. Spacer Thickness Dependence of Photoluminescence and Raman Scattering Spectra in Au/spacer/CdSe-Nanoparticle Multilayers // *Phys. Proc.* -2012. -**29**. -P. 25-29.

REFERENCES

1. Pullabhotla R., Revaprasadu N. A novel route to cysteine capped Au-CdSe hybrid nanoparticles. *Materials Lett.* 2009. **63**: 2097.
2. Zhang J., Tang Y., Lee K., Ouyang M. Non epitaxial growth of hybrid core-shell nanostructures with large lattice mismatches. *Science*. 2010. **327**: 1634.
3. Thakura P., Joshi S. S., Patil K.R. Investigations of CdS and Ag-CdS nanoparticles by X-ray photoelectron Spectroscopy. *Appl. Surf. Science*. 2010. **257**: 1390.
4. Duan H., Xuan Y. Synthesis and optical absorption of Ag/CdS core/shell plasmonic nanostructure. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2014. **121**: 8.
5. Achermann M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. **1**: 2837.
6. Lu L., Chen D., Sun F., Ren X., Han Zh., Guo G.

- Photoluminescence quenching and enhancement of CdSe/PMMA composite on Au colloids. *Chem. Phys. Lett.* 2010. **492**: 71.
7. Dutta S. K., Mehetor Sh. K., Pradhan N. Metal Semiconductor Heterostructures for Photocatalytic Conversion of Light Energy. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. **6**: 936.
8. Manna G., Bose R., Pradhan N. Photocatalytic Au-Bi₂S₃ Heteronanostructures. *Angew. Chem.* 2014. **126**: 6861.
9. Alivisatos A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*. 1996. **271**: 933.
10. Patent UA 69609. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Yaremchuk G.G., Volkov S.V. Process for preparation of liquid-crystal nanocomposite materials with semiconductor nanoparticles CdSe. 2012.
11. Patent UA 92263. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N. A., Volkov S.V. Process for the preparation of silver nanoparticles in liquid-crystalline caprylate matrix. 2014.
12. Patent UA 86660. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N. A., Volkov S.V. Process for preparation of gold nanoparticles in liquid-crystalline caprylate matrix. 2014.
13. Fedutik Y., Temnov V.V., Schops O. Exciton-Plasmon-Photon Conversion in Plasmonic Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* 2007. **99**: 136802-1.
14. Lee Y.-B., Lee S. H., Park S.-Y. Luminescence enhancement by surface plasmon assisted Förster resonance energy transfer in quantum dots and light emitting polymer hybrids with Au nanoparticles. *Synthetic Metals*. 2010. **187**: 130.
15. Kawai M., Yamamoto A. Spacer Thickness Dependence of Photoluminescence and Raman Scattering Spectra in Au/spacer/CdSe-Nanoparticle Multilayers. *Phys. Proc.* 2012. **29**: 25.

Поступила 16.06.2016

УДК 546.281.659.881:548.55

Р.О.Стисло¹, А.Гагор², Б.Д.Белан^{1*}, М.Б.Маняко¹, Р.Є.Гладишевський¹

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Sm—V—Si ПРИ 600 °C

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна²Інститут низьких температур і структурних досліджень, Польська академія наук,
Р.О.Вох 1410, 50-950 Вроцлав 2, Польща

* e-mail: bohdana@franko.lviv.ua

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Sm—V—Si при 600 °C у повному концентраційному інтервалі. Тернарні сполуки не утворюються; в рівновазі перебувають бінарні сполуки систем Sm—Si та V—Si, а також реалізується рівновага Sm₅Si₃—V. На основі сполук SmSi₂ (низькотемпературна модифікація), SmSi, Sm₅Si₄ та Sm₅Si₃ утворюються тверді розчини заміщення до вмісту ванадію 5, 2.5, 5 та 7 % ат. відповідно. Інші сполуки подвійних систем не розчиняють третій компонент. Методом монокристалу уточнено кристалічні структури сполук: SmSi₂ (високотемпературна модифікація, структура типу α-ThSi₂, *I*12, *I*4₁/amd, *a* = 4.0785(15), *c* = 13.487(9) Å), VSi₂ (CrSi₂, *h*P9, *P*6₂22, *a* = 4.5656(12), *c* = 6.371(3) Å) та V₅Si₃ (W₅Si₃, *I*32, *I*4/*mcm*, *a* = 9.4132(11), *c* = 4.7250(11) Å).

Ключові слова: діаграма стану, потрійна система, бінарні сполуки, кристалічна структура.

ВСТУП. Потрійні системи за участю рідкісноземельних металів, ванадію та силіцію (або германію) досліджені недостатньо повно. Побудовані ізотермічні перерізи для систем Sc—V—{Si, Ge} при 800 °C [1], Nd—V—{Si, Ge} (600 °C) [2, 3] та Dy—V—Si (930 °C) [4]. В досліджених системах тернарні сполуки утворюються лише зі скандієм — три в системі з силіцієм, дві в системі з германієм; в системах з неодимом та диспрозієм існування тернарних сполук не виявлено. Окрім того, системи La—V—Si та Ce—V—Si досліджувалися на предмет розчинності третього компоненту в сполуці V₃Si [5].

Мета нашої праці — дослідити взаємодію компонентів у системі Sm—V—Si при 600 °C та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану.

Подвійні системи Sm—V, Sm—Si та V—Si, які обмежують досліджувану потрійну, вивчено достатньо повно [6–14]. Для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Відомості про їх кристалографічні характеристики наведені у табл. 1. Система Sm—V є системою монотектичного типу,

бінарні сполуки в ній не утворюються.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вивчення взаємодії компонентів у системі Sm—V—Si проводили на 9 подвійних та 46 потрійних сплавах. Сплави для дослідження готували сплавлянням шихти з чистих компонентів (самарій з чистотою 99.98, ванадій — 99.9, силіцій — 99.99 % мас.) в електродуговій печі в атмосфері аргону. Контроль складу зразків проводили, порівнюючи масу вихідної шихти та масу одержаних сплавів. Втрати маси зразків, більш ніж на 2 %, не спостерігалось. Термічна обробка сплавів полягала в гомогенізуючому відпалі протягом одного місяця при 600 °C у вакуумованих кварцевих ампулах. Відпалені сплави загартовували в холодній воді без розбивання ампул.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на основі дифрактограм, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння FeK_α). Розрахунки одержаних дифрактограм проводили з використанням програми DBWS [15]. Рентгеноструктурне дослідження кристалічних структур сполук

Таблиця 1

Кристаліграфічні характеристики бінарних сполук системи Sm—V—Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літера- тура
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
SmSi ₂ BTM	α-ThSi ₂	<i>tI</i> 12	<i>I4</i> ₁ / <i>amd</i>	4.080	—	13.510	[7]
SmSi ₂ HTM	α-GdSi ₂	<i>oI</i> 12	<i>Imma</i>	4.048	4.094	13.520	[8]
SmSi _{1.67}	AlB ₂	<i>hP</i> 3	<i>P6</i> / <i>mmm</i>	3.903	—	4.207	[9]
SmSi	FeB	<i>oP</i> 8	<i>Pnma</i>	8.065	3.888	5.804	[10]
Sm ₅ Si ₄	Gd ₅ Si ₄	<i>oP</i> 36	<i>Pnma</i>	7.5738	14.890	7.8156	[11]
Sm ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP</i> 16	<i>P6</i> ₃ / <i>mcm</i>	8.580	—	6.480	[12]
VSi ₂	CrSi ₂	<i>hP</i> 9	<i>P6</i> ₂ 22	4.562	—	6.360	[13]
V ₆ Si ₅ BT	V ₆ Si ₅	<i>oI</i> 44	<i>Ibam</i>	7.501	15.966	4.858	[14]
V ₅ Si ₃	W ₅ Si ₃	<i>tI</i> 32	<i>I4</i> / <i>mcm</i>	9.461	—	4.722	[13]
V ₃ Si	Cr ₃ Si	<i>cP</i> 8	<i>Pm</i> -3 <i>n</i>	4.704	—	—	[13]

методом монокристалів здійснювали з використанням масивів даних, отриманих на автоматичному монокристалічному дифрактометрі KM-4CCD (MoK_α-випромінювання) за допомогою програми SHELXL-97 [16]. Результати дослідження взаємодії компонентів у системі Sm—V—Si у повному концентраційному інтервалі при 600 °C зображені на рис. 1.

При температурі дослідження нами було підтверджено існування п'яти бінарних сполук

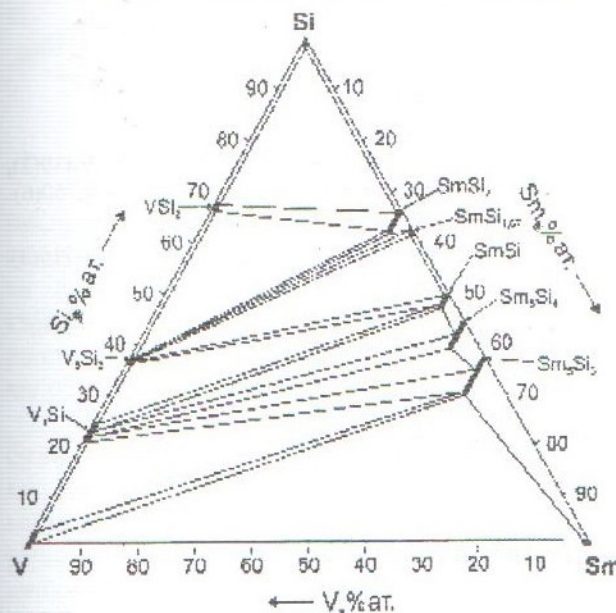


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm—V—Si при 600 °C.

у системі Sm—Si (SmSi₂, SmSi_{1.67}, SmSi, Sm₅Si₄, Sm₅Si₃) та трьох із чотирьох описаних в літературі [13, 14] сполук у системі V—Si — V₃Si, V₅Si₃, VSi₂. Сполука V₆Si₅ існує при вищих температурах (>600 °C). Чотири з п'яти бінарних сполук системи Sm—Si розчиняють ванадій з утворенням твердих розчинів заміщення. Найбільший протяжний твердий розчин — 7 % ат. V — утворюється на основі сполуки Sm₅Si₃ з гексагональною структурою типу Mn₅Si₃. Сполуки SmSi₂ HTM (ромбічна структура типу α-GdSi₂) та Sm₅Si₄ (ромбічна структура типу Sm₅-Ge₄) розчиняють до 5 % ат. V. Твердий розчин V на основі сполуки SmSi з ромбічною структурою типу FeB простягається до 2.5 % ат., а силіцид SmSi_{1.67} з гексагональною структурою типу AlB₂ практично не розчиняє ванадій. Сполуки системи V—Si не розчиняють самарій.

Тернарні сполуки у системі Sm—V—Si при 600 °C не утворюються. У табл. 2 подані результати рентгенофазового аналізу частини досліджених у системі Sm—V—Si сплавів, які підтверджують фазові рівноваги. Ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи складається з 11 одно-, 19 дво- та 9 трифазних областей. Найбільшою кількістю подвійних рівноваг характеризуються силіциди ванадію V₅Si₃ та V₃Si (по 5) і силіциди самарію SmSi₂, SmSi та Sm₅Si₃ (по 4), а також реалізується рівновага Sm₅Si₃—V.

Наші дослідження системи Sm—V—Si підтвердили попередні припущення щодо подіб-

Т а б л и ц я 2

Результати рентгенофазового аналізу окремих сплавів системи Sm-V-Si при 600 °С

Склад сплаву, % ат., R-фактори		Індивідуальні фази — структурний тип, вміст, % мас., параметри елементарної комірки, Å					
V _{33.3} Si _{66.7}	$R_p = 0.0485$, $R_{wp} = 0.0626$	VSi ₂ (CrSi ₂ , 100 %) $a = 4.5686(5)$, $c = 6.3680(11)$	—	—	—	—	—
V _{54.5} Si _{45.5}	$R_p = 0.0436$, $R_{wp} = 0.0572$	V ₅ Si ₃ (W ₅ Si ₃ , 85(2) %) $a = 9.424(2)$, $c = 4.7496(12)$	VSi ₂ (CrSi ₂ , 15(7) %) $a = 4.5681(18)$, $c = 6.346(6)$	—	—	—	—
V _{62.5} Si _{37.5}	$R_p = 0.0452$, $R_{wp} = 0.0601$	V ₅ Si ₃ (W ₅ Si ₃ , 100 %) $a = 9.453(3)$, $c = 4.7390(19)$	—	—	—	—	—
V ₇₅ Si ₂₅	$R_p = 0.0456$, $R_{wp} = 0.0562$	V ₃ Si (Cr ₃ Si, 100 %) $a = 4.7250(6)$	—	—	—	—	—
Sm _{4.5} V ₂₆ Si _{69.5}	$R_p = 0.0385$, $R_{wp} = 0.0480$	VSi ₂ (CrSi ₂ , 55(2) %) $a = 4.5724(3)$, $c = 6.3722(10)$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 35(3) %) $a = 4.0791(6)$, $b = 4.1339(6)$, $c = 13.4937(17)$	Si (С алмаз, 10(5) %) $a = 5.4299(9)$	—	—	—
Sm ₁₀ V _{23.5} Si _{66.5}	$R_p = 0.0392$, $R_{wp} = 0.0513$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 50(2) %) $a = 4.0712(6)$, $b = 4.1259(6)$, $c = 13.5026(17)$	VSi ₂ (CrSi ₂ , 50(2) %) $a = 4.5718(4)$, $c = 6.3624(19)$	—	—	—	—
Sm ₁₅ V _{18.5} Si _{66.5}	$R_p = 0.0404$, $R_{wp} = 0.0518$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 61(1) %) $a = 4.0707(5)$, $b = 4.1267(5)$, $c = 13.4979(14)$	VSi ₂ (CrSi ₂ , 39(3) %) $a = 4.5713(5)$, $c = 6.372(2)$	—	—	—	—
Sm ₁₅ V ₃₀ Si ₅₅	$R_p = 0.0405$, $R_{wp} = 0.0518$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 58(2) %) $a = 4.0580(7)$, $b = 4.1015(7)$, $c = 13.569(2)$	V ₅ Si ₃ (W ₅ Si ₃ , 21(8) %) $a = 9.429(3)$, $c = 4.757(3)$	VSi ₂ (CrSi ₂ , 21(5) %) $a = 4.578(15)$, $c = 6.326(14)$	—	—	—
Sm ₂₀ V ₆₀ Si ₂₀	$R_p = 0.0440$, $R_{wp} = 0.0816$	V ₃ Si (Cr ₃ Si, 72(5) %) $a = 4.735(3)$	Sm ₅ Si ₄ (Mn ₅ Si ₄ , 16(6) %) $a = 8.598(7)$, $c = 6.431(6)$	V (W, 12(6) %) $a = 3.048(2)$	—	—	—
Sm _{33.3} Si _{66.7}	$R_p = 0.0472$, $R_{wp} = 0.0604$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 100 %) $a = 4.0500(5)$, $b = 4.0670(5)$, $c = 13.6438(16)$	—	—	—	—	—
Sm _{33.3} V ₄ Si _{62.7}	$R_p = 0.0323$, $R_{wp} = 0.0420$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 86(1) %) $a = 4.0565(3)$, $b = 4.1041(3)$, $c = 13.5558(9)$	SmSi _{1.67} (AlB ₂ , 14(4) %) $a = 3.9044(4)$, $c = 4.2236(9)$	—	—	—	—
Sm _{33.3} V ₁₁ Si _{55.7}	$R_p = 0.0449$, $R_{wp} = 0.0587$	SmSi _{1.67} (AlB ₂ , 56(1) %) $a = 3.9064(3)$, $c = 4.2155(5)$	SmSi (FeB, 25(2) %) $a = 8.069(16)$, $b = 3.8888(7)$, $c = 5.8047(10)$	V ₅ Si ₃ (W ₅ Si ₃ , 19(8) %) $a = 9.419(3)$, $c = 4.750(6)$	—	—	—
Sm _{33.3} V _{33.3} Si _{33.4}	$R_p = 0.0675$, $R_{wp} = 0.0889$	SmSi (FeB, 61(2) %) $a = 8.074(2)$, $b = 3.8911(9)$, $c = 5.806(14)$	Sm ₅ Si ₄ (Sm ₅ Ge ₄ , 31(4) %) $a = 7.366(4)$, $b = 15.141(8)$, $c = 7.885(4)$	V ₃ Si (Cr ₃ Si, 7(6) %) $a = 4.715(3)$	—	—	—
Sm _{35.3} V _{5.8} Si _{58.9}	$R_p = 0.0479$, $R_{wp} = 0.0607$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 51(1) %) $a = 4.065(11)$, $b = 4.072(11)$, $c = 13.599(16)$	SmSi _{1.67} (AlB ₂ , 49(2) %) $a = 3.9039(3)$, $c = 4.2186(5)$	—	—	—	—
Sm _{37.5} Si _{62.5}	$R_p = 0.0332$, $R_{wp} = 0.0457$	SmSi ₂ (α-GdSi ₂ , 95(1) %) $a = 4.0622(3)$, $b = 4.1155(3)$, $c = 13.5368(7)$	AlB ₂ (AlB ₂ , 5(3) %) $a = 3.9053(10)$, $c = 4.2198(13)$	—	—	—	—
Sm ₄₀ V ₁₀ Si ₅₀	$R_p = 0.0422$, $R_{wp} = 0.0531$	SmSi (FeB, 72(5) %) $a = 8.0677(8)$, $b = 3.8863(4)$, $c = 5.8034(5)$	SmSi _{1.67} (AlB ₂ , 28(5) %) $a = 3.9048(3)$, $c = 4.2113(6)$	V ₅ Si ₃ (W ₅ Si ₃ , сліди)	—	—	—
Sm ₅₀ V ₅ Si ₄₅	$R_p = 0.0578$, $R_{wp} = 0.0769$	SmSi (FeB, 75(7) %) $a = 8.0658(15)$, $b = 3.8875(6)$, $c = 5.8038(9)$	Sm ₅ Si ₄ (Sm ₅ Ge ₄ , 22(4) %) $a = 7.436(4)$, $b = 14.965(6)$, $c = 7.852(3)$	V ₃ Si (Cr ₃ Si, 3(2) %) $a = 4.703(4)$	—	—	—

Склад сплаву, % ат., R-фактори	Індивідуальні фази — структурний тип, вміст, % мас., параметри елементарної комірки, Å					
Sm _{55.5} V ₅ Si _{39.5} $R_p = 0.0903$, $R_{wp} = 0.1200$	Sm ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃ , 54(9) %)	$a = 8.593(3)$, $c = 6.475(3)$	Sm ₅ Si ₄ (Sm ₅ Ge ₄ , 46(6) %)	$a = 7.446(5)$, $b = 14.989(7)$, $c = 7.868(5)$	—	—
Sm _{55.6} V _{11.1} Si _{33.3} $R_p = 0.0432$, $R_{wp} = 0.0548$	Sm ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃ , 96(2) %)	$a = 8.5909(6)$, $c = 6.4860(5)$	V ₃ Si (Cr ₃ Si, 4(2) %)	$a = 4.7312(18)$	—	—
Sm _{62.5} Si _{37.5} $R_p = 0.0376$, $R_{wp} = 0.0468$	Sm ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃ , 70(1) %)	$a = 8.5817(7)$, $c = 6.4789(5)$	Sm ₅ Si ₄ (Sm ₅ Ge ₄ , 30(2) %)	$a = 7.564(17)$, $b = 14.888(3)$, $c = 7.816(18)$	—	—

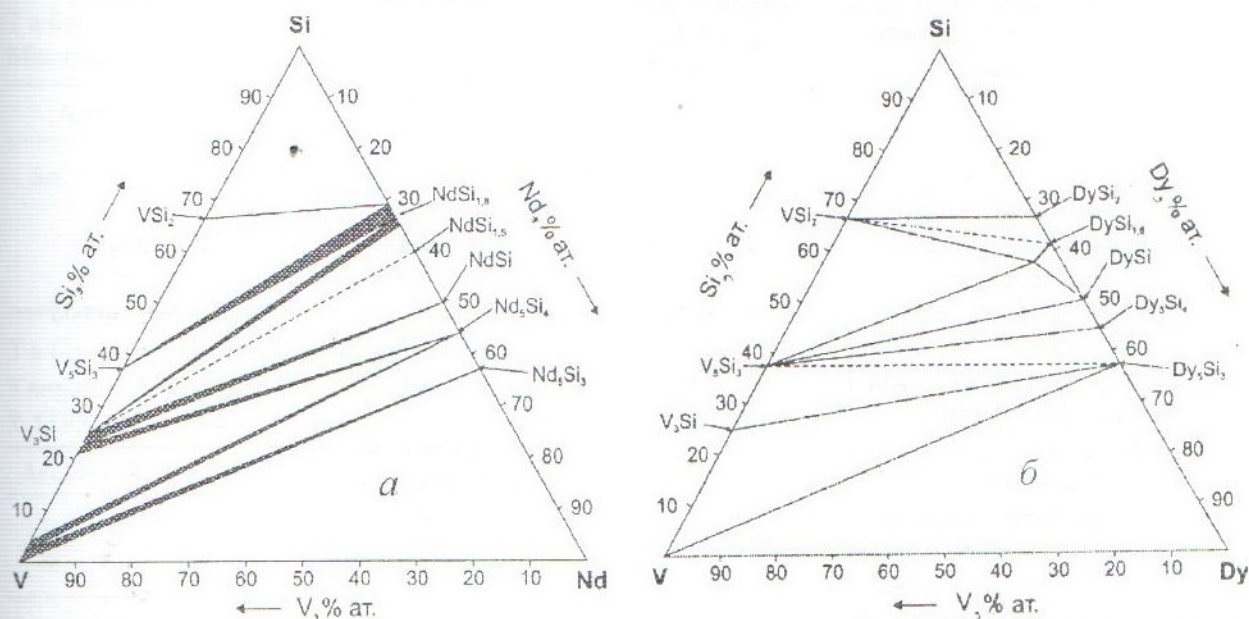


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Nd—V—Si при 600 °C [2] (а) та Dy—V—Si при 930 °C [4]

ності цієї системи до систем з іншими рідкісноземельними металами, зокрема з неодимом та диспрозієм [2, 4]) (рис. 2), щодо відсутності тернарних сполук та незначної розчинності третього компонента в бінарних сполуках систем, які обмежують досліджувані потрійні.

У литому зразку складу Sm₁₅V_{18.5}Si_{66.5} були знайдені монокристали призматичної форми, придатні для дослідження на автоматичному монокристальному дифрактометрі KM4-CCD (проміння MoK α), які виявилися бінарними сполуками SmSi₂ (високотемпературна модифікація) та VSi₂. Крім того, у литому зразку складу Sm₁₅V₃₀Si₅₅ був знайдений монокристал, до-

слідження показали, що це бінарна сполука V₅Si₃.

Згідно з діаграмою стану в системі Sm—Si утворюється сполука складу SmSi₂, яка існує в двох поліморфних модифікаціях [17]. В роботі [18] на основі аналізу дебаєграм визначено, що сполука SmSi₂ (BTM) кристалізується в структурному типі α -ThSi₂. У цих роботах та у довіднику [19] не були приведені координатні параметри атомів у структурі сполуки SmSi₂ (структурний тип α -ThSi₂).

У системі V—Si утворюються сполуки складу V₅Si₃ та VSi₂ [17], про існування яких вперше повідомлено в роботах [20, 21], де на основі аналізу дебаєграм визначено, що їх стру-

Таблиця 3

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполук SmSi_2 (BTM), VSi_2 та V_5Si_3

Параметри	SmSi_2	VSi_2	V_5Si_3
Відносна маса формульної одиниці	$M_r = 206.53$	$M_r = 129.97$	$M_r = 338.97$
Структурний тип	$\alpha\text{-ThSi}_2$	CrSi_2	W_5Si_3
Символ Пірсона	$tI12$	$hP9$	$tI32$
Просторова група	$I4_1/amd$	$P6_222$	$I4/mcm$
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 4.0785(15)$, $c = 13.487(9)$	$a = 4.5656(12)$, $c = 6.371(3)$	$a = 9.4132(11)$, $c = 4.7250(11)$
Об'єм, Å ³	$V = 224.3(2)$	$V = 115.01(6)$	$V = 418.67(12)$
Кількість формульних одиниць	$Z = 4$	$Z = 3$	$Z = 4$
Густина, г/см ³	$D_X = 6.115$	$D_X = 5.630$	$D_X = 5.378$
$F(000)$	360	180	628
Дифрактометр		КМ4-CCD	
Проміння, довжина хвилі, Å		$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$	
Температура, К		$T = 293(2)$	
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	$\mu = 26.780$	$\mu = 12.286$	$\mu = 11.398$
Форма кристалу		Призматична	
Розміри кристалу, мм	0.010×0.008×0.007	0.010×0.008×0.008	0.011×0.007×0.006
Колір		Сірий з металічним блиском	
Кількість відбиттів для визначення параметрів комірки	1122	1364	2341
Метод сканування		ω -Сканування	
Абсорбція		Аналітичний метод	
Кількість відбиттів: заміряних	1122	1364	2341
незалежних	99	110	181
із $F > 2\sigma(F)$	74	80	145
Фактор достовірності усереднення	$R_{\text{int}} = 0.1894$	$R_{\text{int}} = 0.0380$	$R_{\text{int}} = 0.0544$
Інтервал	$-5 \leq h \leq 4$, $-5 \leq k \leq 5$, $-13 \leq l \leq 18$ $5.22 \leq \theta \leq 29.46^\circ$	$-6 \leq h \leq 6$, $-6 \leq k \leq 5$, $-8 \leq l \leq 6$, $5.16 \leq \theta \leq 29.42^\circ$	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 11$, $-5 \leq l \leq 6$ $3.06 \leq \theta \leq 29.75^\circ$
Програма		SHELXL-97	
Уточнення на основі F^2			
Фактори достовірності	$R = 0.0754(0.0465)$, $wR = 0.1021(0.0955)$, $S = 0.991$	$R = 0.0320(0.0162)$, $wR = 0.0300(0.0290)$, $S = 0.905$	$R = 0.0394(0.0280)$, $wR = 0.0506(0.0490)$, $S = 1.049$
Кількість відбиттів для уточнення	99(74)	110(80)	181(145)
Кількість уточнених параметрів	8	10	16
Вагова схема	$w = 1/[(\sigma F_o)^2 + (0.0568P)^2]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[(\sigma F_o)^2 + (0.0136P)^2]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[(\sigma F_o)^2 + (0.0215P)^2 + 0.3250P]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Різницева електронна густина, е/Å ³	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.961$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.073$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.372$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.270$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.759$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.285$
Коефіцієнт екстинкції	0.004(2)	0.014(3)	0.0011(6)

Таблиця 4

Координати та параметри зміщення атомів ($\text{\AA}^2$) у структурі SmSi_2 (BTM)

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}}$
Sm	4a	0	3/4	1/8	0.0178(10)
Si	8e	0	1/4	0.2909(6)	0.035(2)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm	0.0224(11)	0.0224(11)	0.0085(11)	0	0	0
Si	0.045(7)	0.032(6)	0.027(4)	0	0	0

Таблиця 5

Міжатомні віддалі в структурі сполуки SmSi_2 (BTM)

Атом	δ , $\text{\AA}$	Атом	δ , $\text{\AA}$
Sm —4 Si	3.027(6)	Si —1 Si	2.269(17)
—8 Si	3.099(3)	—2 Si	2.318(8)
—4 Sm	3.940(2)	—2 Sm	3.027(6)
—4 Sm	4.0785(15)	—4 Sm	3.099(3)

Таблиця 6

Координати та параметри зміщення атомів ($\text{\AA}^2$) у структурі VSi_2

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}}$
V	3c	1/2	0	0	0.0029(2)
Si	6i	0.1628(2)	0.3256(4)	0	0.0042(2)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V	0.0033(4)	0.0037(8)	0.0020(4)	0.0019(4)	0	0
Si	0.0042(4)	0.0056(7)	0.0034(4)	0.0028(4)	0.0003(5)	0

Таблиця 7

Міжатомні віддалі в структурі сполуки SmSi_2

Атом	δ , $\text{\AA}$	Атом	δ , $\text{\AA}$
V —4 Si	2.5077(9)	Si —2 Si	2.4832(13)
—4 Si	2.6206(12)	—2 V	2.5077(9)
—2 Si	2.667(2)	—1 Si	2.574(4)
—4 V	3.1179(7)	—2 V	2.6206(12)
		—1 V	2.667(2)
		—2 Si	2.667(2)

Таблиця 8

Координати та параметри зміщення атомів ($\text{\AA}^2$) у структурі V_5Si_3

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}}$
V1	16k	0.07554(10)	0.22382(9)	0	0.0031(3)
V2	4b	0	1/2	1/4	0.0087(5)
Si1	8h	0.16546(17)	0.66546(17)	0	0.0044(5)
Si2	4a	0	0	1/4	0.0026(6)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V1	0.0028(5)	0.0033(5)	0.0031(4)	0.0002(3)	0	0
V2	0.0096(7)	0.0096(7)	0.0069(10)	0	0	0
Si1	0.0035(7)	0.0035(7)	0.0063(10)	0.0012(8)		
Si2	0.0038(9)	0.0038(9)	0.0003(13)	0	0	0

Таблиця 9

Міжатомні віддалі в структурі сполуки V_5Si_3

Атом	δ , $\text{\AA}$	Атом	δ , $\text{\AA}$
V1 —1 Si1	2.4965(13)	V2 —2 V2	2.3625(5)
—1 Si1	2.499(2)	—4 Si1	2.499(2)
—2 Si2	2.5179(8)	—8 V1	2.9427(9)
—1 V1	2.6710(19)	Si1 —2 V1	2.4965(13)
—2 Si1	2.7174(7)	—2 V1	2.499(2)
—2 V	2.7575(11)	—2 V2	2.499(2)
—2 V2	2.9427(9)	—4 V1	2.7174(7)
—2 V	3.0786(12)	Si2 —2 Si2	2.3625(5)
—2 V1	3.145(2)	—8 V1	2.5179(8)

тури належать до структурних типів W_5Si_3 та CrSi_2 відповідно. В роботі [19] не приводяться координатні параметри атомів в структурі сполуки V_5Si_3 , а згідно з результатами праці [22] на основі дослідження монокристалу, вирощеного в оптичній зонній печі під плинном аргону, підтверджено структурний тип CrSi_2 для сполуки VSi_2 .

Тому нами було проведено повне монокристалне дослідження сполук SmSi_2 , V_5Si_3 та VSi_2 , попередні результати якого викладені в роботах [23, 24]. У табл. 3 подано деталі експерименту та уточнення структури бінарних сполук SmSi_2 (BTM), VSi_2 та V_5Si_3 . В табл. 4—9 наведені координати, параметри зміщення атомів та міжатомні відстані.

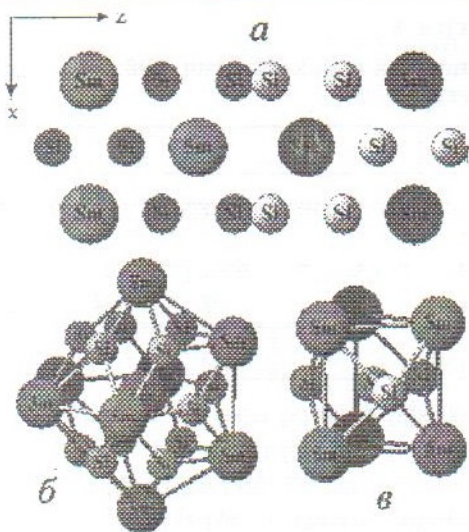


Рис. 3. Елементарна комірка структури сполуки SmSi_2 (BTM) (проекція на площину XZ) (а) та координаційні многогранники атомів (б, в).

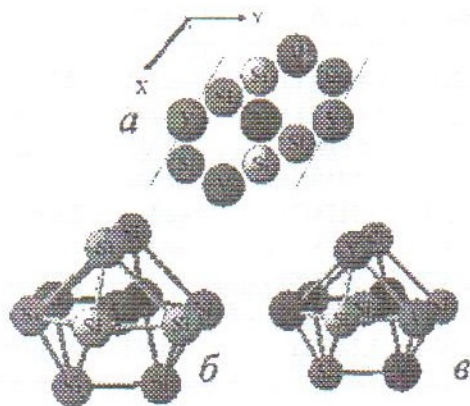


Рис. 4. Елементарна комірка структури сполуки VSi_2 (проекція на площину XY) (а) та координаційні многогранники атомів (б, в).

Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки SmSi_2 (BTM) зображені на рис. 3. Координаційними многогранниками є: гексагональна призма з усіма центрованими гранями для атомів Sm та тригональна призма з трьома додатковими вершинами для атомів Si. Аналогічна інформація щодо сполук VSi_2 та V_5Si_3 подана на рис. 4 та 5. У випадку VSi_2 координаційними многогранниками для обох сортів атомів є 10-вершинники; для V_5Si_3 — 15-вершинник і гексагональна антипризма з двома додатковими вершинами

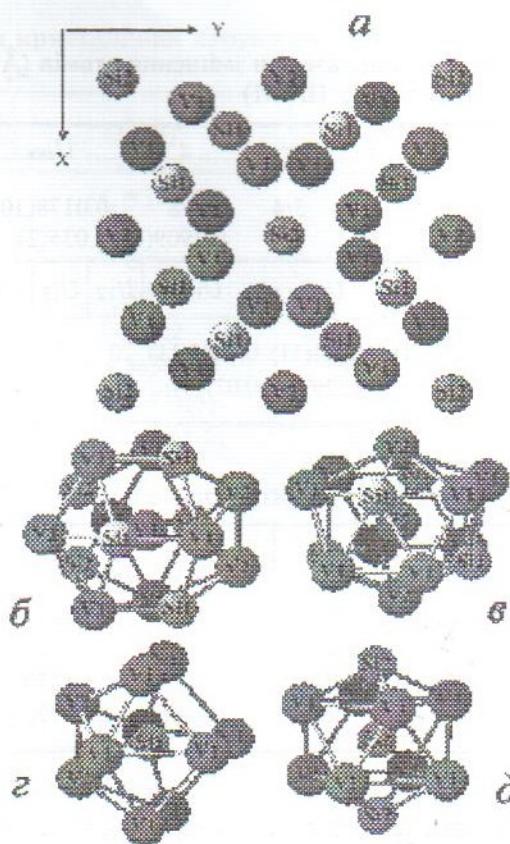


Рис. 5. Елементарна комірка структури сполуки V_5Si_3 (проекція на площину XY) (а) та координаційні многогранники атомів (б–д).

для атомів V та 10-вершинник і тетрагональна антипризма з двома додатковими вершинами для атомів Si.

Вперше проведені нами монокристалні дослідження підтвердили результати робіт [18] та [20], згідно з якими, на основі порошкових даних, сполуки SmSi_2 (BTM) та V_5Si_3 кристалізуються у структурних типах $\alpha\text{-ThSi}_2$ та W_5Si_3 відповідно та добре узгоджуються з результатами роботи [22], за якою структура сполуки VSi_2 належить до структурного типу CrSi_2 .

ВИСНОВКИ. Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm–V–Si при 600 °C у повному концентраційному інтервалі. При температурі дослідження тернарні сполуки не знайдені; в рівновазі перебувають бінарні сполуки систем Sm–Si та V–Si, а також реалізується рівновага $\text{Sm}_5\text{Si}_3\text{–V}$. За характером фазових рівноваг система Sm–V–Si

подібна до раніше досліджених систем {Nd, Dy}–V–Si та Nd–V–Ge. Розчинності Sm у бінарних сполуках системи V–Si не спостерігається, тоді як чотири з п'яти бінарних сполук системи Sm–Si розчиняють ванадій з утворенням твердих розчинів заміщення: Sm₅Si₃ — 7 % ат. V, SmSi₂ (HTM) і Sm₅Si₄ — по 5 % ат. V, SmSi — 2.5 % ат. V. Рентгенівським методом монокристалу уточнено кристалічні структури сполук: SmSi₂ (BTM, структура типу α-ThSi₂), VSi₂ (CrSi₂) та V₅Si₃ (W₅Si₃).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Sm–V–Si ПРИ 600 °C

Р.О.Стысло¹, А.Гагор², Б.Д.Белан^{1*}, М.Б.Маняко¹, Р.Е.Гладышевский¹

¹Львовский национальный университет им. Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина

²Институт низких температур и структурных исследований, Польская академия наук, Р. О. Вох 1410, 50-950 Вроцлав 2, Польша

* e-mail: bohdana@franko.lviv.ua

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов построено изтермическое сечение диаграммы состояния тройной системы Sm–V–Si при 600 °C в полном концентрационном интервале. Тернарные соединения не обнаружены; в равновесии состоят бинарные соединения систем Sm–Si и V–Si, а также реализуется равновесие Sm₅Si₃–V. На основе соединений SmSi₂ (низкотемпературная модификация), SmSi, Sm₅Si₄ и Sm₅Si₃ образуются твердые растворы замещения до содержания ванадия 5, 2.5, 5 и 7 % ат. соответственно. Другие соединения двойных систем не растворяют третий компонент. Методом монокристалла уточнены кристаллические структуры соединений SmSi₂ (высокотемпературная модификация, структура типа α-ThSi₂, *t*12, *I*4₁/*amd*, *a* = 4.0785(15), *c* = 13.487(9) Å), VSi₂ (CrSi₂, *h*P9, *P*6₂22, *a* = 4.5656(12), *c* = 6.371(3) Å) и V₅Si₃ (W₅Si₃, *t*132, *I*4/*mcm*, *a* = 9.4132(11), *c* = 4.7250(11) Å).

Ключевые слова: диаграмма состояния, тройная система, бинарные соединения, кристаллическая структура.

INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE Sm–V–Si SYSTEM AT 600 °C

R.O.Styslo¹, A.Gagor², B.D.Belan^{1*}, M.B.Manya

nyako¹, R.E.Gladyshevskii¹

¹Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,

6 Kyryla i Meofidiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,

P.O. Box 1410, 50-950 Wroclaw 2, Poland

* e-mail: bohdana@gmail.com

The isothermal section of the phase diagram of the ternary system Sm–V–Si at 600 °C in whole concentration range was constructed based on X-ray phase and structural analyses. Ternary compounds do not form; binary compounds of the systems Sm–Si and V–Si are in equilibria, the Sm₅Si₃–V equilibrium being also observed. Based on the binary compounds SmSi₂ LT, SmSi, Sm₅Si₄, and Sm₅Si₃ the substitutional solid solutions up to 5, 2.5, 5, and 7 % at. V, respectively, are formed. Other compounds of the binary systems do not dissolve the third component. The crystal structures of the following compounds were refined from X-ray single-crystal diffraction data: SmSi₂ HT (structure type α-ThSi₂, *t*12, *I*4₁/*amd*, *a* = 4.0785(15), *c* = 13.487(9) Å), VSi₂ (CrSi₂, *h*P9, *P*6₂22, *a* = 4.5656(12), *c* = 6.371(3) Å) and V₅Si₃ (W₅Si₃, *t*132, *I*4/*mcm*, *a* = 9.4132(11), *c* = 4.7250(11) Å).

Key words: phase diagram, ternary system, binary compounds, crystal structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котур Б.Я. Взаимодействие скандия с ванадием и кремнием (или германием) // Неорган. материалы. -1987. -23, № 4. -С. 558–561.
2. Prots Y.M., Salamakha P.S., Sologub O.L., Bodak O.I. The neodymium-(vanadium, chromium, manganese)-silicon systems // J. Alloys Compd. -1994. -215. -P. 235–238.
3. Salamakha P.S., Prots Y.M., Sologub O.L., Bodak O.I. The neodymium-(vanadium, chromium, manganese)-germanium systems // Ibid. -1994. -215. -P. 51–54.
4. Morozkin A.V. Phase equilibria in the Dy–V–Si system at 1200 K // Ibid. -2002. -346. -P. L4–L6.
5. Савицкий Е.М., Барон В.В., Ефимов Ю.В., Гладышевский Е.И. Растворимость некоторых переходных металлов в соединении V₃Si и их влияние на температуру перехода соединения в сверхпроводящее состояние // Неорган. материалы. -1965. -1. -С. 354–361.
6. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition / Ed. by P.Villars, K.Cenzual, J.L.C.Daams et al. -Materials Park (OH): ASM International, 2002.
7. Perri J.A., Banks E., Post B. Polymorphism of rare

- earth disilicides // *J. Phys. Chem.* -1959. -**63**. -P. 2073-2074.
8. Morozkin A.V., Seropegin Y.D., Sviridov I.A. et al. Phase equilibria in the (Sm,Tb,Tm)-Mn-Si systems at 870 K/1070 K. Structural data and melting temperatures of some ternary compounds in the R-Mn-Si systems (R = Y, La-Lu) // *J. Alloys Compd.* -1998. -**280**. -P. 178-187.
9. Raman A. On the rare-earth silicides // *Trans. Indian Inst. Met.* -1968. -**21**. -P. 5-8.
10. Parthé E., Hohnke D., Jeitschko W., Schob O. Structure data of new intermetallic compounds // *Naturwissenschaften*. -1965. -**52**. -P. 155a.
11. Smith G.S., Tharp A.G., Johnson Q. Rare earth-germanium and-silicon compounds at 5:4 and 5:3 compositions // *Acta Crystallogr.* -1967. -**22**. -P. 940-943.
12. Mayer I., Shidlovsky I. M₅X₃-Type rare earth silicides and germanides and their ternary phases with carbon // *Inorg. Chem.* -1969. -**8**. -P. 1240-1243.
13. Lomnytska Y.F. V-Si-Sb Phase diagram. Isothermal section at 1070 K / *Powder Metall. Met. Ceram.* -2007. -**46**. -P. 461-466.
14. Spinat P., Fruchart R., Herpin P. Structure des phases binaires V₆Si₅ et Ti₆Ge₅ // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* -1970. -**93**. -P. 23-36.
15. Wiles D.B., Sakthiver A., Young R.-A. Program DBW3.2s for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Version 9411.PC. -Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995.
16. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement. -University of Göttingen, 1997.
17. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. -Materials Park (OH): Amer. Soc. Metals, 2000.
18. Brauer G., Haag H. Über Darstellung und Kristallstruktur der Disilicide von einigen Metallen der Seltenen Erden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -1952. -**267**. -S. 198-212.
19. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. -Materials Park (OH): ASM International, 2012.
20. Parthé E., Nowotny H., Schmid H. Strukturuntersuchungen an Siliziden // *Monatsh. Chem.* -1955. -**86**. -S. 385-396.
21. Wallbaum H.J. Disilicide des Niobs, Tantal, Vanadiums und Rheniums // *Z. Metallkd.* -1941. -**33**. -S. 378-381.
22. Tanaka K., Nawata K., Inui H. et al. Refinement of crystallographic parameters in transition metal disilicides with the C11b, C40 and C54 structures // *Intermetallics*. -2001. -**9**. -P. 603-607.
23. Стисло Р.О., Гагор А., Белан Б.Д. та ін. Кристалічна структура високотемпературної модифікації сполуки SmSi₂ // 19 Укр. конф. неорган. хім.: Тези доп., 7-11 вересня 2014. -Одеса, 2014. -С. 203.
24. Стисло Р.О., Гагор А., Белан Б.Д. та ін. Кристалічна структура сполук V₅Si₃ та VSi₂ // 19 Укр. конф. неорган. хім.: Тези доп., 7-11 вересня 2014. -Одеса, 2014. -С. 202.

REFERENCES

1. Kotur B.Ya. Interaction of scandium with vanadium and silicon (or germanium). *Neorgan. Mater.* 1987. **23**(4): 558. [in Russian].
2. Prots Y.M., Salamakha P.S., Sologub O.L., Bodak O.I. The neodymium-(vanadium, chromium, manganese)-silicon systems. *J. Alloys Compd.* 1994. **215**: 235.
3. Salamakha P.S., Prots Y.M., Sologub O.L., Bodak O.I. The neodymium-(vanadium, chromium, manganese)-germanium systems. *J. Alloys Compd.* 1994. **215**: 51.
4. Morozkin A.V. Phase equilibria in the Dy-V-Si system at 1200 K. *J. Alloys Compd.* 2002. **346**: L4.
5. Savitskiy E.M., Baron V.V., Efimov Yu.V., Gladyshevskii E.I. The solubility of some transition metals in V₃Si compound and their influence on the transition junction temperature to the superconducting state. *Neorgan. Mater.* 1965. **1**: 354. [in Russian].
6. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition / Ed. by Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C., Hulliger F., Massalski T.B., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Berndt M., Branderburg K., Putz H., Iwata S. - Materials Park (OH): ASM International, 2002.
7. Perri J. A., Banks E., Pöst B. Polymorphism of rare earth disilicides. *J. Phys. Chem.* 1959. **63**: 2073.
8. Morozkin A.V., Seropegin Y.D., Sviridov I.A., Moskalev V.A., Tskhadadze I.A., Ryabinkin I.G. Phase equilibria in the (Sm,Tb,Tm)-Mn-Si systems at 870 K/1070 K. Structural data and melting temperatures of some ternary compounds in the R-Mn-Si systems (R = Y, La-Lu). *J. Alloys Compd.* 1998. **280**: 178.
9. Raman A. On the rare-earth silicides. *Trans. Indian Inst. Met.* 1968. **21**: 5.
10. Parthé E., Hohnke D., Jeitschko W., Schob O. Structure data of new intermetallic compounds. *Naturwissenschaften*. 1965. **52**: 155a.
11. Smith G.S., Tharp A.G., Johnson Q. Rare earth-germanium and-silicon compounds at 5:4 and 5:3 compositions. *Acta Crystallogr.* 1967. **22**: 940.
12. Mayer I., Shidlovsky I. M₅X₃-Type rare earth silicides and germanides and their ternary phases with carbon. *Inorg. Chem.* 1969. **8**: 1240.
13. Lomnytska Y.F. V-Si-Sb Phase diagram. Isothermal

- section at 1070 K. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2007. 46: 461.
14. Spinat P., Fruchart R., Herpin P. Structure des phases binaires V_6Si_5 et Ti_6Ge_5 . *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 1970. 93: 23.
15. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBW3.2s for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Version 9411.PC. -Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995.
16. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement. -University of Göttingen, 1997.
17. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. -Materials Park (OH): American Society for Metals, 2000.
18. Brauer G., Haag H. Über Darstellung und Kristallstruktur der Disilicide von einigen Metallen der Seltenen Erden. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1952. 267: 198.
19. Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Materials Park (OH): ASM International, 2012.
20. Parthé E., Nowotny H., Schmid H. Strukturuntersuchungen an Siliziden. *Monatsh. Chem.* 1955. 86: 385.
21. Wallbaum H.J. Disilizide des Niobs, Tantals, Vanadiums und Rheniums. *Z. Metallkd.* 1941. 33: 378.
22. Tanaka K., Nawata K., Inui H., Yamaguchi M., Koiwa M. Refinement of crystallographic parameters in transition metal disilicides with the $C11_b$, $C40$ and $C54$ structures. *Intermetallics*. 2001. 9: 603.
23. Styslo R.O., Gagor A., Belan B.D., Manyako M.B., Gladyshevskii R.E. Crystal structure of high-temperature modification of $SmSm_2$ compound. In: *XIX Ukr. Conf. Neorg. Chem. Proc. Int. Conf.* (Odessa, 2014). P. 203 [in Ukrainian].
24. Styslo R.O., Gagor A., Belan B.D., Manyako M.B., Gladyshevskii R.E. Crystal structure of V_5Si_3 and VSi_2 compounds. In: *XIX Ukr. Conf. Neorg. Chem. Proc. Int. Conf.* (Odessa, 2014). P. 202 [in Ukrainian].

Надійшла 18.08.2016

УДК 547+546.712'742'562

Б.В.Захарченко^{1*}, Д.М.Хоменко¹, Р.О.Дорошук¹, О.В.Северинівська²,
В.С.Старова¹, І.В.Распертова¹, Р.Д.Лампека¹

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСУ ПАЛАДІЮ (II) З 3-(2-ПІРИДИЛ)-5-(3,4,5-ТРИМЕТОКСИФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
Київ, 01601, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, вул. генерала Наумова, 17,
Київ, 03164, Україна

* e-mail: stereoblum@ukr.net

На основі даних елементного аналізу, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії, а також MALDI мас-спектрометрії запропоновано будову нового комплексу паладію (II) із 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазолом (HL). Дослідження флуоресценції отриманих сполук показало, що внаслідок комплексоутворення HL із Pd(II) відбувається значне зниження інтенсивності флуоресценції ліганду.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, паладій (II), ліганди, флуоресценція, ІЧ-, ЯМР-спектроскопія, MALDI мас-спектрометрія.

ВСТУП. Дослідженню триазолвмісних сполук Pd(II) присвячено велику кількість статей і оглядів [1–5]. Актуальність використання похідних 1,2,4-триазолів в якості лігандів зумовлена своєрідністю їх будови та властивостей, а також можливістю модифікації азольного циклу замісниками різної природи. Наявність та положення донорних атомів у цих замісниках дає змогу впливати на координаційну поведінку ліганду. Таким чином можна отримувати і хелатні комплекси, і комплекси, в яких ліганд координується різними металоцентрами [6]. 3-(2-Піридил)-1,2,4-триазол є типовим представником хелатуючих лігандів. У порівнянні з 2,2'-дипіридилом він є сильнішим σ -донором, але слабкішим π -акцептором [7]. Крім того, депротонування триазольного кільця дає змогу ліганду виступати в якості зарядженого бідентатного або навіть тридентатного ліганду, що підвищує стабільність отримуваних координаційних сполук.

Відомо, що плоскоквadratні координаційні сполуки паладію (II) здатні виявляти антимікробну, антивірусну та протипухлинну активність [8, 9]. Існують також непоодинокі повідо-

млення про використання паладієвих комплексів в якості люмінесцентних матеріалів [10–12]. Показано, що люмінесцентні властивості комплексів паладію (II) значною мірою залежать від лігандів, які утворюють його координаційне оточення. Тому синтез координаційних сполук Pd(II) з похідними 1,2,4-триазолу є перспективним напрямком розвитку координаційної хімії азолів.

У даній роботі синтезовано та досліджено спектральні властивості 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазолу (HL) та комплексу паладію Pd(L)₂ на його основі. Вивчено їх будову та спектральні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазол (HL). У 25 мл метанолу розчиняли 2.88 г (0.0115 моль) гідрохлориду іміноестеру 3,4,5-триметоксифеніл карбонової кислоти і при перемішуванні додавали 1.8 мл (0.0115 моль) триетиламіну. До отриманого розчину прибавляли 1.36 г (0.01 моль) гідразиду піколінової кислоти і отриману суміш кип'ятили протягом 5 год. Практично одразу після розчинення всієї кількості гідразиду спостерігалось утворення оса-

© Б.В.Захарченко, Д.М.Хоменко, Р.О.Дорошук, О.В.Северинівська, В.С.Старова,
І.В.Распертова, Р.Д.Лампека, 2016

ду білого кольору, що являє собою відповідний амідразон. Осад відфільтровували, промивали метиловим спиртом, висушували на повітрі та розплавляли. Плав представляє собою чисту цілову сполуку HL. Вихід 68 % ($m=3.04$ г). $T_{пл} = 228-229$ °C. Спектр ^1H ЯМР, в CDCl_3 , δ , м.ч.: 13.31 (1H, уш.с, NH); 8.79 (1H, д, *o*-Py-CH); 8.39 (1H, д, *m*-Py-CH); 7.87 (1H, д.д, *n*-Py-CH); 7.44 (2H, с, *o*-Ph-CH); 7.39 (1H, д.д, *m*-Py-CH); 3.95 (6H, с, O-CH₃); 3.83 (3H, с, O-CH₃). Основні смуги ІЧ-спектра (таблетки KBr, см^{-1}): 3197–3105 (уш. смуга $\nu_{\text{N-H}}$, Trz); 2961, 2937, 2836 ($\nu_{\text{C-H}}$, Py); 1603 ($\nu_{\text{C=N}}$, Py); 1531 ($\nu_{\text{C=N}}$, Trz); 1474, 1418 ($\nu_{\text{C=C}}$, Py); 1228 ($\nu_{\text{C-N}}$, Trz).

Знайдено, %: C 61.43; H 5.16; N 17.69 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$. Розраховано, %: C 61.12; H 5.24; N 17.54.

Pd(L)_2 . До суспензії 0.13 г (0.5 ммоль) $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в 5 мл ДМФА додавали при легкому нагріванні розчин HL 0.31 г (1 ммоль) та еквімолярну кількість NEt_3 (0.05 мл) в 5 мл ДМФА. Отриманий кристалічний осад відфільтровували та висушували на повітрі. Вихід Pd(L)_2 65 % ($m=0.24$ г). $T_{пл} > 280$ °C. Спектр ^1H ЯМР, в CDCl_3 , δ , м.ч.: 10.01 (2H, д, *o*-Py-CH); 8.11 (2H, д, *m*-Py-CH); 7.93 (2H, т, *n*-Py-CH); 7.36 (2H, т, *m*-Py-CH); 7.45 (4H, с, *o*-Ph-CH); 4.03 (12H, с, O-CH₃); 3.94 (6H, с, O-CH₃). Основні смуги ІЧ-спектра (таблетки KBr, см^{-1}): 2983, 2942, 2828 ($\nu_{\text{C-H}}$, Py); 1591 ($\nu_{\text{C=N}}$, Py); 1518 ($\nu_{\text{C=N}}$, Trz); 1467, 1422 ($\nu_{\text{C=C}}$, Py); 1214 ($\nu_{\text{C-N}}$, Trz).

Знайдено, %: C 52.84; H 4.19; N 15.65. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_6\text{Pd}$. Розраховано, %: C, 52.72; H, 4.15; N, 15.37.

Елементний аналіз синтезованих сполук виконаний на CHN-аналізаторі фірми Carlo Erba. ІЧ-спектри синтезованих сполук записані на приладі Spektrum BX (Perkin-Elmer, UK) у діапазоні 400–4000 см^{-1} у таблетках KBr, ЯМР-спектри — на приладі Mercury 400 (Varian) при кімнатній температурі. Як розчинник використаний CDCl_3 . Температури плавлення визначені за допомогою SMP3 (Stuart Scientific).

MALDI мас-спектрометричні вимірювання проводили, використовуючи прилад Autoflex II (Bruker Daltonics, Германія) в рефлекторному режимі реєстрації позитивних та негативних іонів. Розчини зразків отриманих

сполук (розчинник — хлороформ, концентрація 1 мг в 1 мл) наносили на стандартну сталеву підкладку та залишали до повного висихання, після чого зразки розміщали в робочій зоні приладу. Результуючі мас-спектри одержували шляхом підсумовування 100 одиничних спектрів.

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів сполук в CHCl_3 з концентрацією $C = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л записано в діапазоні від 200 до 500 нм при кімнатній температурі на спектрофотометрі 2800 UV/VIS (UNICO, USA). Спектри флуоресценції та збудження 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазолу та його комплексу з Pd(II) у кристалічному агрегатному стані реєстрували спектрофлуориметром LS 55 (Perkin-Elmer, UK) у діапазоні довжин хвиль 200–700 нм за оптимальних довжин хвиль збудження та емісії для кожної сполуки.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ІЧ-спектр комплексу Pd(L)_2 у порівнянні зі спектром ліганду не містить смуги поглинання валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ триазольного кільця, що є наслідком депротонування триазольного фрагменту з утворенням внутрішньокмлексної сполуки паладію (II). Також у спектрі комплексу Pd(L)_2 спостерігається зсув смуг триазолу ($\Delta\nu(\text{C=N}) = 12 \text{ см}^{-1}$) та піридину ($\Delta\nu(\text{C=N}) = 13 \text{ см}^{-1}$) у короткохвильову область, що є наслідком комплексоутворення відповідних гетероциклів атомом паладію.

У порівнянні з ^1H ЯМР спектром “вільного” ліганду, в спектрі координаційної сполуки Pd(L)_2 відсутні сигнали N-H протонів триазольного фрагменту, а також має місце зсув у сильне поле ($\Delta\delta = -0.27$) *мета*-протону піридинового кільця, який знаходиться в безпосередній близькості до триазолу, що свідчить про знаходження ліганду в депротонаній формі. Найбільшого зсуву в піридиновому фрагменті зазнає *орто*-протон ($\Delta\delta = +1.29$). Такий значний дезекрануючий ефект не можна пояснити лише перерозподілом електронної густини в ліганді за рахунок його депротонування та координації (величини $\Delta\delta$ для інших протонів піридинового кільця складають не більше ± 0.25). Очевидно, такий слабкопольний зсув може бути зумовлений його близькістю до неподіленої па-

ри електронів нітрогену триазольного циклу другого ліганду (рис. 1) [13].

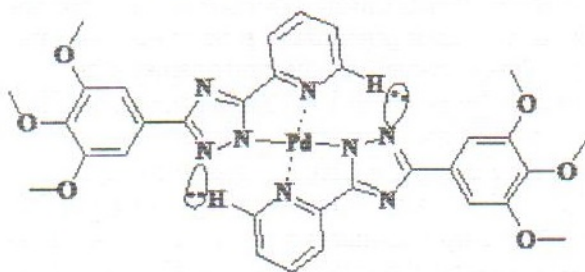


Рис. 1. Запропонована будова комплексу $\text{Pd}(\text{L})_2$.

MALDI мас-спектрометричні дані в рефлектронному режимі реєстрації негативних іонів $\text{Pd}(\text{L})_2$ показало утворення двох фрагментів — спостерігаються два інтенсивних піки. Пік біля 311 m/z відповідає іону депротонованого ліганду $[\text{L}]^-$, а більш інтенсивний пік біля 728 m/z — молекулярному іону комплексу $[\text{Pd}(\text{L})_2]^-$ та повністю збігається із теоретично розрахованою масою сполуки — 728 Da . Слід зазначити, що, на відміну від ліганду, у випадку комплексу іонізація відбувається за рахунок приєднання електрона. Мас-спектр комплексу $\text{Pd}(\text{L})_2$, знятий в рефлектронному режимі реєстрації позитивних іонів, містить серію малоінтенсивних піків, що відповідають фрагментам ліганду різного складу. Також спостерігається інтенсивний пік молекулярного іона комплексу біля 729 m/z — $[\text{Pd}(\text{L})_2]^+$. Серія піків біля $753, 768$ та 787 m/z відповідає адуктам різного складу молекулярного іона з іонами Na , K і молекулами води — $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Na}]^+$, $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{K}]^+$ і $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})\text{K}]^+$ відповідно. Інтенсивний пік біля 835 m/z відноситься до комплексу, що містить два атоми паладію — $[\text{Pd}_2(\text{L})_2]^+$. Пік біля 1146 m/z відповідає іону сполуки складу $[\text{Pd}_2(\text{L})_3]^+$. На основі проведених спектроскопічних і спектрометричних досліджень комплексу $\text{Pd}(\text{L})_2$ та даних літератури [14–16] нами запропоновано його будову (рис. 1).

Аналіз електронних спектрів поглинання показав, що комплексоутворення приводить до зміни максимуму оптичної густини в порівнянні із некоординованим лігандом та появи другого максимуму в довгохвильовій області

спектрів поглинання (рис. 2). У спектрі ліганду спостерігаються інтенсивні смуги при $\lambda = 260\text{ nm}$ ($\epsilon^{260} \approx 1.3 \cdot 10^4\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) та $\lambda = 292\text{ nm}$ ($\epsilon^{292} \approx 1.36 \cdot 10^4$), які можна віднести до інтра-лігандних $\pi-\pi^*$ -переходів. Показано, що комплексоутворення приводить до незначного батохромного зсуву смуги $\pi-\pi^*$ переходів органічного фрагменту ($\Delta\lambda \approx 7\text{ nm}$) та до появи смуги в області $\lambda = 375\text{ nm}$ ($\epsilon^{375} \approx 3.6 \cdot 10^3\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), яка обумовлена електронними переходами з перенесенням заряду з ліганду на метал.

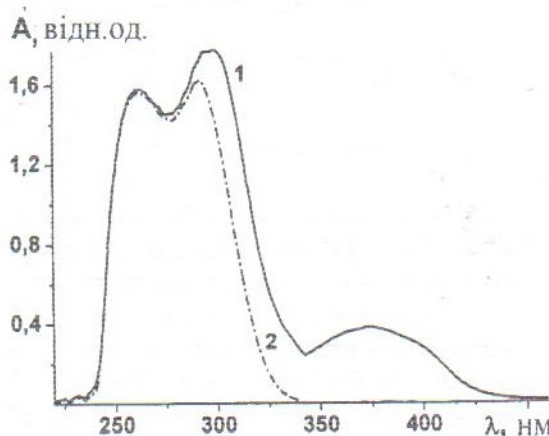


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів комплексу $\text{Pd}(\text{L})_2$ (1) та HL (2) у CHCl_3 , $C = 1.2 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$. Розчин порівняння — CHCl_3 .

Встановлено, що HL характеризується інтенсивною флуоресценцією у довгохвильовій області спектру ($\lambda_{\text{ем}} \approx 517\text{ nm}$), яка зумовлена високоенергетичними $\pi^*-\pi$ -переходами електронів у складній спряженій системі ліганду (рис. 3).

Внаслідок комплексоутворення HL із Pd (II) відбувається значне зниження інтенсивності флуоресценції ліганду за рахунок дезактивації енергії збудження на низьких за енергією частково незаповнених d -орбіталях іону металу (рис. 3). При цьому в спектрі $\text{Pd}(\text{L})_2$ спостерігаються дві смуги емісії з максимумами при $\lambda_{\text{ем}} \approx 482$ та 526 nm , які відповідають переносу електрона із π^* -орбіталі ліганду на d -орбіталі центрального атома металу та $\pi-\pi$ -переходам ліганду. Невеликий батохромний зсув другої смуги емісії ($\Delta\lambda \approx 10\text{ nm}$) відносно спектру флуоресценції HL може бути спричинений

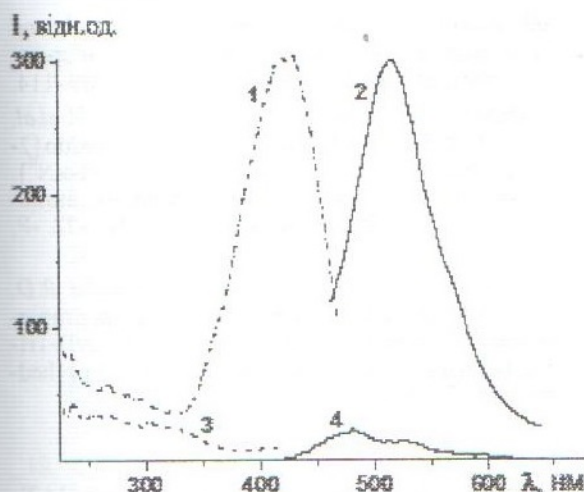


Рис. 3. Спектри збудження (пунктирні лінії) та флуоресценції (суцільні лінії) кристалічних зразків HL (1, 2) та $\text{Pd}(\text{L})_2$ (3, 4), $\lambda_{\text{ex}} = 432$ (1), 335 (3), 517 (1) і 481 нм (4). Фільтр 1%. Товщина кювети, щільни збудження та емісії — 10, 10 і 20 нм відповідно.

зниженням енергії рівня $\pi^* - \pi$ при утворенні жорсткої хелатної структури.

ВИСНОВКИ. Таким чином, нами синтезовано новий ліганд 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазол (HL) та координаційну сполуку паладію (II) на його основі. В результаті проведених досліджень встановлено, що HL утворює із паладієм стійкий, моноядерний комплекс складу $\text{Pd}(\text{L})_2$, будова якого доведена на основі спектроскопічних і спектрометричних досліджень. Інтенсивна флуоресценція ліганду і паладієвого комплексу на його основі свідчать про перспективність використання триазольного ліганду як нового аналітичного реагенту для визначення сполук Pd^{2+} методом флуоресцентної спектроскопії.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С 3-(2-ПИРИДИЛ)-5-(3,4,5-ТРИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Б.В.Захарченко^{1*}, Д.М.Хоменко¹, Р.А.Дорошук¹, О.В.Северинівська², В.С.Старова¹, І.В.Распертова¹, Р.Д.Лампека¹

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13, Київ, 01601, Україна

²Інститут хімії поверхності ім. А.А.Чуйко

НАН України, ул. генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

* e-mail: stereoblum@ukr.net

На основе элементного анализа, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, а также MALDI масс-спектрометрии предложено строение нового комплекса палладия (II) с 3-(2-пиридил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,2,4-триазолом. Исследование флуоресценции полученных соединений показало, что в результате комплексообразования HL с $\text{Pd}(\text{II})$ происходит значительное снижение интенсивности флуоресценции лиганда.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, палладий (II), лиганды, флуоресценция, ЯМР-спектроскопия, MALDI масс-спектрометрия.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF A COMPLEX OF PALLADIUM (II) WITH 3-(2-PYRIDYL)-5-(3,4,5-TRIMETHOXYPHENYL)-1,2,4-TRIAZOLE

B.V.Zakharchenko^{1*}, D.M.Khomenko¹, R.O.Doros-chuk¹, O.V.Severynovska², V.S.Starova¹, I.V.Raspertova¹, R.D.Lampeka¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Chemistry, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: stereoblum@ukr.net

The structure of new palladium (II) complex with 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole was proposed basing on the elemental analysis, IR, ^1H NMR spectroscopy and MALDI mass-spectrometry. The examination of fluorescence of obtained compounds showed that HL complexation with $\text{Pd}(\text{II})$ results in a significant decrease in the intensity of fluorescence of the ligand.

Key words: 1,2,4-triazole, palladium (II), ligands, fluorescence, NMR spectroscopy, MALDI mass-spectrometry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Urgoitia G., Maiztegi A., Martin R. S. et al. Aerobic oxidation at benzylic positions catalyzed by a simple $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{bis-triazole}$ system // RSC Adv. -2015. -5. -P. 103210–103217.
2. Хоменко Д.М., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. Синтез і будова координаційних сполук паладію з

- етилловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-тріазол- α -ілоцтової кислоти // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 30-34.
3. Turek J., Panov I., Semler M. et al. Palladium complexes of a new type of N-heterocyclic carbene ligand derived from a tricyclic triazolooxazine framework // J. Chem. Csi. -2014. -126, № 5. -P. 1557-1563.
 4. Deepthi S., Trivedi R., Sujitha P. et al. Synthesis, characterization and cytotoxic activity of palladium (II) carbohydrate complexes // Ibid. -2012. -124, № 6. -P. 1405-1413.
 5. Lin K., Chile L., Zhen S., Boyd P. Pyrrole pincers containing imidazole, pyrazole and 1,2,4-triazole groups // Inorg. Chim. Acta. -2014. -422. -P. 95-101.
 6. Aromi G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials // Coord. Chem. Rev. -2011. -255. -P. 400-491.
 7. Burke H.M., Gallagher J.F., Indelli M.T., Vos J.G. The synthesis and characterisation of Rh(III) complexes with pyridyl triazole ligands // Inorg. Chim. Acta. -2004. -57. -P. 2989-3000.
 8. Mital R., Jain N., Srivastava T.S. Synthesis, characterization, DNA binding, and cytotoxic studies of dinuclear complexes of palladium (II) and platinum (II) with 2,2-bipyridine and α,ω -diaminoalkane- N,N' -diacetic acid // J. Inorg. Biochem. -1994. -53. -P. 79-94.
 9. Motswainyana W.M., Onani M.O., Madiehe A.M., Saibu M. Antitumor activity of phenylene bridged binuclear bis(imino-quinolyl)palladium (II) and platinum (II) complexes // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2014. -24, № 7. -P. 1692-1694.
 10. Druet S., Paul-Roth C.O., Fattori V. et al. Platinum and palladium complexes of fluorenyl porphyrins as red phosphors for light-emitting devices // New J. Chem. -2011. -35. -P. 438-444.
 11. Beydoun K., Zaarour M., Williams J.A.G. et al. Palladium-catalysed direct arylation of a tris-cyclometallated Ir(III) complex bearing 2,2'-thienylpyridine ligands: a powerful tool for the tuning of luminescence properties. // Chem. Commun. -2012. -48. -P. 1260-1262.
 12. Wing-Wah Yam V., Zhang L., Tao C.-H. et al. Synthesis and structural characterisation of luminescent di- and tri-nuclear palladium (II) acetylide complexes as building blocks for metallodendrimers // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2001. -P. 1111-1116.
 13. Zakharchenko B.V., Khomenko D.M., Doroschuk R.O., Lampeka R.D. New 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives and their palladium (II) complexes // Fr.-Ukr. J. Chem. -2015. -3, № 2. -P. 116-118.
 14. Vashchenko O.V., Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. New coordination compounds of uranyl ion with 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole and its derivatives: synthesis and investigation of spectral properties // Ibid. -2015. -3, N2. -P. 109-114.
 15. Vashchenko O.V., Raspertova I., Dyakonenko V. et al. Crystal structure of aqua-(nitrate- κ O)dioxido[2-[3-(pyridin-2-yl- κ N)-1H-1,2,4-triazol-5-yl- κ N]]phenolato- κ O}uranium (VI) aceto-nitrile monosolvate monohydrate // Acta Cryst. -2016. -72. -P. 111-113.
 16. Khomenko D.M., Doroschuk R.O., Lampeka R.D. Synthesis, characterization and luminescent properties of palladium complexes with 3-(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-5-acetic acid ethyl ester // Polyhedron. -2015. -100. -P. 82-88.

REFERENCES

1. Urgoitia G., Maiztegi A., Martin R.S., Herrero M.T., Dominguez E. Aerobic oxidation at benzylic positions catalyzed by a simple Pd(OAc)₂/bis-triazole system. *RSC Adv.* 2015. 5:103210.
2. Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. Synthesis and structure of coordination compounds of palladium with ethyl 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazol- α -yl acetic acid. *Ukr. Khim. Zurn.* 2009. 75: 30.
3. Turek J., Panov I., Semler M., Gangwar M.K., Kalita A.C., Ghosh P.J. Palladium complexes of a new type of N-heterocyclic carbene ligand derived from a tricyclic triazolooxazine framework. *J. Chem. Csi.* 2014. 126 (5): 1557.
4. Deepthi S., Trivedi R., Sujitha P., Ganesh K., Sridhar B., Bhargava S.K. Synthesis, characterization and cytotoxic activity of palladium (II) carbohydrate complexes. *J. Chem. Csi.* 2012. 124 (6): 1405.
5. Lin K., Chile L., Zhen S., Boyd P. Pyrrole pincers containing imidazole, pyrazole and 1,2,4-triazole groups. *Inorg. Chim. Acta.* 2014. 422: 95.
6. Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coord. Chem. Rev.* 2011. 255: 400.
7. Burke H.M., Gallagher J.F., Indelli M.T., Vos J.G. The synthesis and characterisation of Rh(III) complexes with pyridyl triazole ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 2004. 357: 2989.
8. Mital R., Jain N., Srivastava T.S. Synthesis, characterization, DNA binding, and cytotoxic studies of dinuclear complexes of palladium (II) and platinum (II) with 2,2-bipyridine and α,ω -diaminoalkane- N,N' -diacetic acid. *J. Inorg. Biochem.* 1994. 53: 79.
9. Motswainyana W.M., Onani M.O., Madiehe A.M., Saibu M. Antitumor activity of phenylene bridged binuclear bis(imino-quinolyl)palladium (II) and platinum (II) complexes. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2014. 24 (7): 1692.
10. Druet S., Paul-Roth C.O., Fattori V., Cocchi M., Wil-

- liams J.A.G. Platinum and palladium complexes of fluorenyl porphyrins as red phosphors for light-emitting devices. *New J. Chem.* 2011. 35: 438.
11. Beydoun K., Zaarour M., Williams J.A.G., Doucet H. and Guerchais V. Palladium-catalysed direct arylation of a tris-cyclometallated Ir(III) complex bearing 2,2'-thienylpyridine ligands: a powerful tool for the tuning of luminescence properties. *Chem. Commun.* 2012. 48: 1260.
12. Wing-Wah Yam V., Zhang L., Tao C.-H., Man-Chung Wong K., Cheung K.-K. Synthesis and structural characterisation of luminescent di- and tri-nuclear palladium(II) acetylide complexes as building blocks for metallodendrimers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001: 1111.
13. Zakharchenko B.V., Khomenko D.M., Doroschuk R.O., Lampeka R.D. New 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives and their palladium(II) complexes. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2015. 3 (2):116.
14. Vashchenko O.V., Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. New coordination compounds of uranyl ion with 3-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole and its derivatives: synthesis and investigation of spectral properties. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2015. 3 (2): 109.
15. Vashchenko O.V., Raspertova I.V., Dyakonenko V., Shishkina S., Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. Crystal structure of aqua-(nitrate-κO)di-oxido{2-[3-(pyridin-2-yl-κN)-1H-1,2,4-triazol-5-yl-κN]phenolato-κO} uranium (VI) aceto-nitrile monosolvate monohydrate. *Acta Cryst.* 2016. 72: 111.
16. Khomenko D.M., Doroschuk R.O., Lampeka R.D. Synthesis, characterization and luminescent properties of palladium complexes with 3-(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-5-acetic acid ethyl ester. *Polyhedron.* 2015.100: 82.

Надійшла 27.04.2016

A.A.Golichenko¹, A.A.Ovcharenko¹, N.I.Shtemenko², A.V.Shtemenko^{1*}

SYNTHESIS OF THE DIRHENIUM(III) CLUSTER COMPOUND WITH CYSTEINE

¹ Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Avenue, Dnipro, 49005, Ukraine² Palladin Institute of Biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,

9 Leontovich Str., Kiev, 01601, Ukraine

* e-mail: shtemenko@ukr.net

Synthesis of the dirhenium(III) cluster compound with cysteine was elaborated. Composition and structure of the obtained dichlorotetra- μ -cysteinatodirhenium(III) chloride with formula $[\text{Re}_2(\text{Cys})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ (**1**) was confirmed by molar electric conductivity, elemental analysis, infrared-, mass- and electronic spectroscopy. Thermal behavior of **1** was investigated that confirmed the structure of **1**. Conversion of the coordinated cysteine to cystine in the inner sphere of **1** was detected during its mass spectral decomposition.

Keywords: dirhenium (III), quadruple bond, cysteine, infrared-, mass-, electronic spectroscopy.

INTRODUCTION. Synthesis of new complex compounds with multiple metal-metal bonds that exhibit biological activity generate great interest in coordination chemistry [1]. Especial interest attracts clusters of rhenium(III) with an unique quadruple rhenium-rhenium bond due to their low toxicity and anticancer, antiradical, hepato- and nephro-protective properties [2–4]. In these and other studies was underlined, that involvement of amino acids in the coordination sphere of the rhenium cluster fragment led to significant increasing of the antitumor properties of the complexes in comparison with their alkyl analogues due to the possible electrostatic interactions between positively charged amino groups and phosphate groups of DNA [5]. It is well known that α -amino acids are good polydentate ligands. They can also act as bridging ligands, forming an additional bond via the oxygen atom of the coordinated carboxylate group [6–8].

The particular role belongs to L-cysteine (2-amino-3-sulfanylpropanoic acid) (Cys) as an amino acid responsible for formation of cysteine bridges, thus supporting the native conformation of proteins. In our previous works complex compounds of various structural types with the cluster fragment of Re_2^{6+} were synthesized [4, 5, 9]. To obtain target reaction product in the various systems it

was possible to use the following starting materials: Lithium perhenate (LiReO_4), tetrabutylammonium octachlorodirhenate(III) ($(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$), bis-aqua-cis-tetrachlorodi- μ -acetatodirhenium(III) ($\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Taking into account these considerations, the main goal of the presented work was elaboration of the synthesis of rhenium(III) cluster with cysteine ligands using several initial substances.

EXPERIMENT AND DISCUSSION. LiReO_4 , $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ were synthesized according to the published procedures [9, 10] and used as the starting material. L-Cysteine, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acetone, ethyl acetate, methanol, acetonitrile, heptane, HCl of "analytical grade" purity were used without further purification. Elemental analysis on rhenium and chlorine were performed by gravimetric method using standard procedure [11, 12]; in %. UV/VIS Spectra: *Specord M-40* UV/VIS spectrophotometer; in MeOH; at r.t.; $\bar{\nu}$ in cm^{-1} . IR Spectra: *Thermo Nicolet Nexus 870 FTIR* spectrophotometer; KBr pellets; $\bar{\nu}$ in cm^{-1} . ESI-MS (pos.): *micrOTOF 10364* mass spectrometer; in m/z . Investigation of electrical conductivity was performed by the compensation method, with the use of high-frequency alternating current and the cell, consisted of two parallel located platinum electrodes. Constant cells were de-

terminated using a standard 0.02 N KCl [13, 14]. Thermogravimetric measurements were performed on a Paulik–Paulik–Erdey system Q-1500D derivatograph in the temperature range 20–750 °C with heating rate of 5 °C min⁻¹ under an air atmosphere. The magnitude of sample was 180 mg. Calcined Al₂O₃ was used as a standard for comparison.

Synthesis of [Re₂(Cys)₄Cl₂]Cl₄ from LiReO₄. L-cysteine (Cys, HO₂C–CH(NH₂)–CH₂SH) 0.7 g (5.78 mmol), LiReO₄ 0.25 g (0.97 mmol) and SnCl₂·2H₂O 0.83 g (3.68 mmol) were dissolved in solutions of 0.5 mL of HCl and 5 mL of H₂O. The mixture was stirred at 40 °C under inert atmosphere for 1.5 h. Then 16.5 mL of HCl was added to the resulting solution and was refluxed for 20 h under inert atmosphere. The color of the reaction solution changed to red-brown and the precipitate of the same color was formed. The precipitate was filtered, dried on the suction filter and washed with heptane. The yield of the product 1 was 34 %. The resulting substance was soluble in methanol and water.

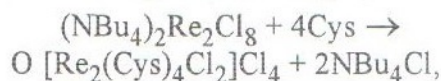
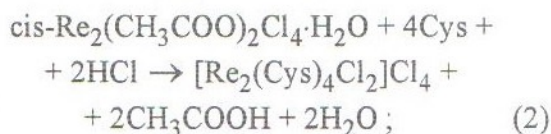
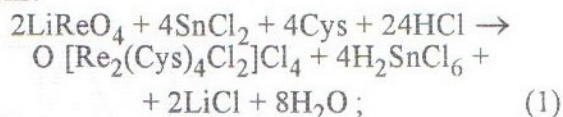
Synthesis of [Re₂(Cys)₄Cl₂]Cl₄ from cis-Re₂-(CH₃COO)₂Cl₄·2H₂O. A mixture of solutions of L-cysteine 0.01 g (0.0825 mmol) and cis-Re₂-(CH₃COO)₂Cl₄·2H₂O 0.0055 g (0.0083 mmol) in 10 mL of acetone with 20 % HCl was refluxed at 80 °C under inert atmosphere for 10 h. As a result, the color of reaction solution changed from blue-green to reddish-brown and a precipitate formed of the same color. The precipitate was filtered, dried on the suction filter and washed with heptane. The yield of the product 1 was 54 %. The resulting substance was also soluble in methanol and water.

Synthesis of [Re₂(Cys)₄Cl₂]Cl₄ from (NBu₄)₂-Re₂Cl₈. A mixture of solutions of L-cysteine 0.106 g (0.876 mmol) and (NBu₄)₂Re₂Cl₈ 0.10 g (0.0876 mmol) in 50 mL of acetonitrile was refluxed at 90 °C under inert atmosphere for 5 h. The color of reaction solution changed from blue to reddish-brown and a precipitate formed of the same color. The precipitate was filtered, dried on the suction filter and washed with heptane. The yield of the product 1 was 61 %. As in the previous procedures, the resulting substance was also soluble in water and methanol.

Dichlorotetra-μ-cysteinatodirhenium(III)

chloride (1). IR: 1490, 2550, 2900, 3400. UV-VIS: 20000 (δ–δ*), 25000 (L^π_{Cl}→Re). ESI-MS: 1488.8 ([Re₂(C₆H₁₂N₂O₄S₂)₄(CH₃O)₂](CH₃O)₃⁺), 1510.9 ([Re₂(C₆H₁₂N₂O₄S₂)₄Cl₂](Cl₃)⁺). Anal. calc. for Re₂C₁₂H₂₈N₄O₈S₄Cl₆ (1069.77): Re 34.8, Cl 19.9; found: Re 34.1, Cl 19.0.

The complex was synthesized by three methods, which may be described by following equations:



where Bu = C₄H₉. (3)

The common nature of all methods is the shift of the reaction equilibrium from the system “Re₂⁶⁺ with monodentate ligands” to the system “Re₂⁶⁺ with bridged ligands” with the following formation of the less soluble 1. In the first reaction LiReO₄ was used as the most soluble salt of the HReO₄ acid that was a convenient step. In this process at first the reduction of Re^{VII}(ReO₄⁻) to Re^{III}(Re₂⁶⁺) took place. The Re₂⁶⁺ core simultaneously reacted with cysteine and formed the inner coordination sphere with bidentate aminocarboxylate ligands. Four carboxylate ligands are firmly bound to the cluster Re₂⁶⁺ due to conjugation of the delocalized bond in the COO fragment with the quadruple Re–Re bond.

In the second and third reactions the substitution of halogenic and carboxylic ligands on cysteine ligands took place around fully existent binuclear fragment Re₂⁶⁺ in the structure of the origin molecules. Absence of the reduction stage may explain the higher yields of the second and third reactions in comparison to the first one. Moreover, halogenic ligands of Re₂⁶⁺ are more labile, then carboxylate ligands [4, 5], that led to the higher yields in the third reaction than in the second one. Thus, three procedures are possible to use for the

synthesis of **1**, which differ with the starting materials and yields.

Composition of the obtained compound was confirmed by elemental analysis:

Found, %: Re – 34.1; Cl – 19.0. Calc'd for $[\text{Re}_2(\text{Cys})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$, %: Re – 34.8; Cl – 19.9.

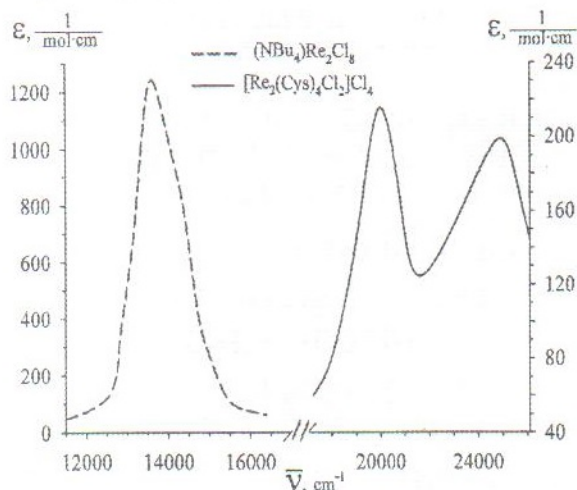
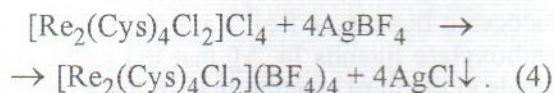


Fig. 1. EAS **1** in methanol.

The electronic absorption spectrum (EAS) of **1** in methanol (Fig. 1) shows two intensive bands with maxima at 20000 cm^{-1} corresponding to $\delta\text{-}\delta^*$ electronic transition and at 25000 cm^{-1} being attributed to charge transfer band ($L^\pi_{\text{Cl}} \rightarrow \text{Re}$). Such a spectral picture of **1** is a reliable confirmation of the central core Re_2^{6+} with quadruple bond existence and also proves the chlorine atoms position in the inner sphere [4, 15]. The complex **1** contained four Cl atoms, that are situated in the inner coordination sphere of the complex compound, and two in the outer sphere. This conclusion is confirmed by evaluation of the molar conductivity of an aqueous solution of **1** that reached $430\text{--}560\text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ and belonged to the range of 1:4 electrolytes [13, 14].

Further evidence of that fact, that four chlorine atoms were situated in the outer sphere of the complex was obtained by the reaction with silver tetrafluoroborate according to the scheme 4:

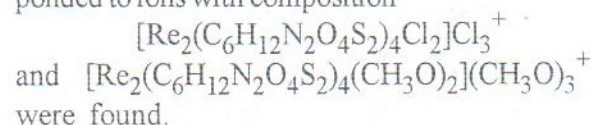


Elemental analysis of the obtained precipita-

te was attributed to dichlorotetra- μ -cysteinatodirhenium(III) tetrafluoroborate: Calc'd, %: Cl – 13.3. Found, %: Cl – 12.9.

In the IR-spectra of **1** ($1490\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{as}}(\text{CO})), 2550\text{ cm}^{-1}(\nu(\text{SH})), 2900\text{ cm}^{-1}(\delta(\text{NH}_3^+)), 3400\text{ cm}^{-1}(\nu(\text{OH}))$) the band of uncoordinated carbonyl group of cysteine at 1588 cm^{-1} is absent, this band is shifted to the region of 1490 cm^{-1} , that proves the bridging coordination of the carboxylic group to the cluster Re_2^{6+} [4]. Presence in the spectrum of stretching vibrations in the area 2900 cm^{-1} allowed us to assign them to the protonated $^+\text{NH}_3$ -group in protonated Cys ligands. The presence of free SH -group at 2550 cm^{-1} and OH -group at 3400 cm^{-1} indicated, that the configuration of the cysteine was saved [8, 16, 17].

In mass spectrum data of **1** (Fig. 2), according to the isotopic composition of fragments, the ions with molecular weights and charges corresponded to ions with composition



These data strongly confirmed: first — the obtaining of the substance **1** with the aimed structure; second — indicated that the transition of Cys to cystine during the conditions of the mass-fragmentation (temperature — 180°C , voltage — $40\text{--}144$ volts) took place; third — in these conditions five chlorines were replaced by methanol molecules. The data about oxidation of Cys was not surprising, as this process is widely known as a nonenzymatic formation of disulfide bonds in proteins. The example of such conversion in the inner sphere of metal-containing complexes may be the spontaneous dimerization of Ni(II) complexes of the cysteine-containing tripeptides in the presence of air at pH 7 to form disulfide-bonded cystine complexes [18]. This reaction with **1** took place also in comparatively mild conditions and shows possibility of oxidation of **1** and its perspective use in protein chemistry.

Thermogravimetric analysis showed that **1** decomposed during a four-steps weight loss processes (Fig. 3). The first step (endothermic effect) occurred at 230°C with a weight loss of 13.26 %, which corresponded to the loss of four HCl (calcd.: 13.63%). The following three steps (exothermic

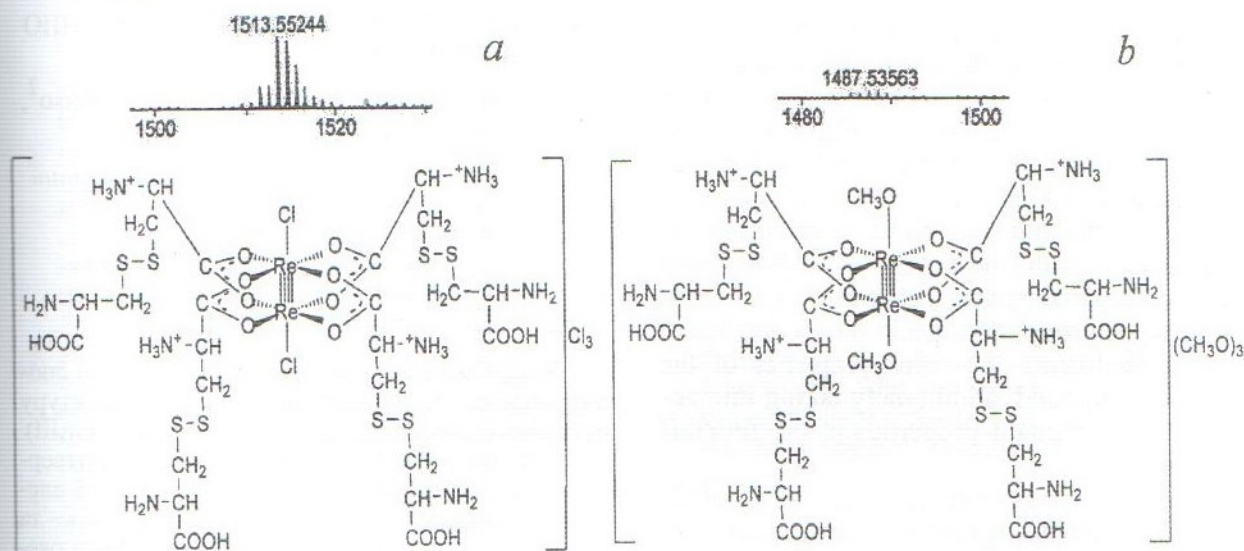
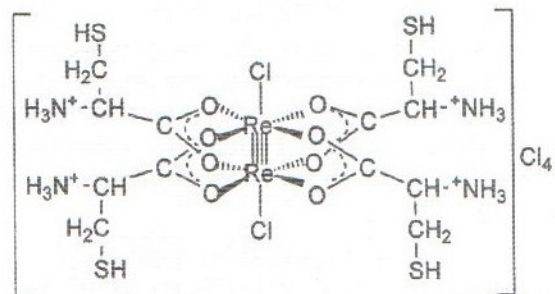


Fig. 2. ESI(+) MS isotopic composition of the fragment ions and structure formulas of the corresponded ions $[\text{Re}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_3^+$ (a) and $[\text{Re}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2)_4(\text{CH}_3\text{O})_2](\text{CH}_3\text{O})_3^+$ (b).

effects) at 280, 315 and 410°C corresponded to destruction of amino acids and removal of CO_2 , NH_3 with further decomposition of the entire complex compound. As it is known, that free Cys decomposed at 210°C, these data confirmed the fact that Cys moieties were bounded and thus more thermally stable than the free amino acid.

Thus, all previously discussed analytical data allowed us to confirm the structure of 1 as a dichlorotetra- μ -cysteinatodirhenium(III) chloride with for-

mula $[\text{Re}_2(\text{Cys})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ and structure, shown below:



As for the complexes $\text{Re}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2$ and $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{GABA})_2\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with common structural features antitumor, antihemolytic and antioxydant activities previously were shown [3, 5], the resulting compound is expected to be also biologically active. Moreover, involvement of amino acids in coordination process with dirhenium cluster opens perspective for creation of new dirhenium compounds containing peptides and proteins. As the obtained complex contains four cysteine groups and the metal core, its structure is close to iron-sulfur clusters, that are the red-ox centers of the iron-sulfur proteins (also called non-heme iron proteins) from mitochondrial electron-transport chain of living cells [19]. The two most common types, designated $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ and $[4\text{Fe}-4\text{S}]$ clusters consist of equal numbers of iron and sul-

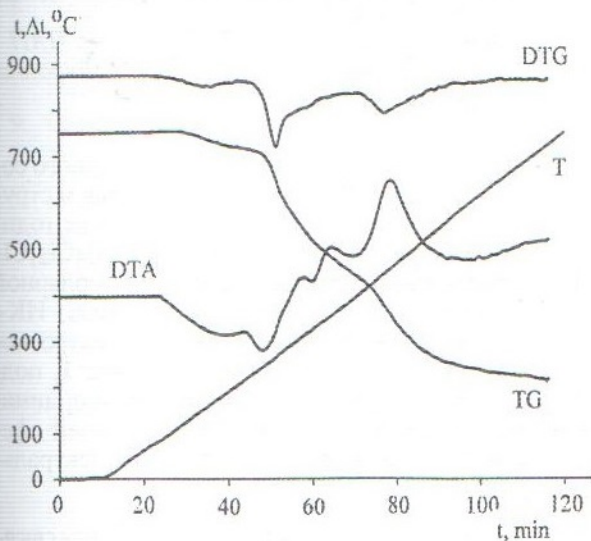
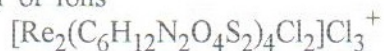


Fig. 3. Thermogram of 1 (heating rate 5 °C/min).

fur atoms and are both coordinated to four Cys sulfhydryl groups. In these natural cluster compounds atoms of Fe are each coordinated by four S atoms, which are tetrahedrally disposed around the Fe. The atoms of in each cluster form a conjugated system and thus can easily convert from +2 to +3 charge and *vice versa*. Carboxylate ligands of Cys around the bimetal center Re_2^{+6} also form a conjugated system between double bonds in carboxylic groups and quadruple Re-Re bond, possibly facilitating the redox properties of the obtained compound, additionally taking into account the antioxidant properties of the four thiol groups.

CONCLUSION. Synthesis of rhenium(III) cluster with cysteine ligands using three initial substances with different yields was elaborated. Composition of the obtained compound was confirmed by elemental analysis. Electronic absorption spectrum and infrared spectrum was typical for tetracarboxylates of dirhenium(III). Positions of four chlorine atoms in the outer sphere and of two ones in the inner sphere of the complex were confirmed by molar conductivity investigations and by precipitation reaction with silver tetrafluoroborate. The transition of cysteine to cystine during the conditions of the mass-fragmentation with formation of ions



and $[\text{Re}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2)_4(\text{CH}_3\text{O})_2](\text{CH}_3\text{O})_3^+$ complex was detected. During thermogravimetric investigation of the obtained complex the fact that Cys moieties were bounded and thus more thermally stable than the free amino acid was approved. The investigated reactions and the products obtained are important for elaboration of new biomimetics with red-ox centers, structurally close to natural ones.

Acknowledgements. This work was supported by the fund Grant for Science Research (No. 0111U000111) from the Ministry of Education and Science of Ukraine. We also are grateful COST Action CM 1105 for partly support of this study. We thank Prof. Dr. Andriy Mokhir (Friedrich-Alexander University of Erlangen-Nuremberg, Germany) for providing facilities for physic-chemical analysis and helpful discussions.

СИНТЕЗ КЛАСТЕРНОЇ СПОЛУКИ ДИРЕНІЮ (III) З ЦИСТЕЇНОМ

О.А.Голіченко¹, А.О.Овчаренко¹, Н.І.Штеменко², О.В.Штеменко^{1*}

¹ Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

² Інститут біохімії ім. О.В.Палладіна НАН України, вул. Леонтовича, 9, Київ, 01601, Україна

* e-mail: shtemenko@ukr.net

Розроблено методику синтезу кластерної сполуки диренію(III) з цистеїном. Склад і структуру отриманого дихлоротетра-μ-цистеїнатодиреній(III) хлориду з формулою $[\text{Re}_2(\text{Cys})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ (I) підтверджено за допомогою вимірювання молярної електропровідності, елементного аналізу, ІЧ-, мас- та електронної абсорбційної спектроскопії. Досліджено термічну поведінку I, що підтверджує структуру I. Конверсія координованого цистеїну в цистин у внутрішній сфері I була виявлена під час його мас-спектрального розкладання.

Ключові слова: диреній(III), почверний зв'язок, цистеїн, ІЧ-, мас- та електронна спектроскопія.

СИНТЕЗ КЛАСТЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДИРЕНИЯ(III) С ЦИСТЕИНОМ

А.А.Голіченко¹, А.А.Овчаренко¹, Н.І.Штеменко², О.В.Штеменко^{1*}

¹ Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепр, 49005, Украина

² Институт биохимии им. А.В.Палладина НАН Украины, ул. Леонтовича, 9, Киев, 01601, Украина

* e-mail: shtemenko@ukr.net

Разработана методика синтеза кластерного соединения дирения(III) с цистеином. Состав и структура полученного дихлоротетра-μ-цистеїнатодирений(III) хлорида с формулой $[\text{Re}_2(\text{Cys})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ (I) подтверждены с помощью измерения молярной электропроводности, элементного анализа, ИК-, масс- и электронной абсорбционной спектроскопии. Исследовано термическое поведение I, подтверждающее структуру I. Конверсия координированного цистеина в цистин во внутренней сфере I была обнаружена во время его масс-спектрального разложения.

Ключевые слова: дирений(III), четверная связь, цистеин, ИК-, масс- и электронная спектроскопия.

REFERENCES

1. Mjos K. D., Orvig Ch. Metallodrugs in Medicinal Inorganic Chemistry. *Chem. Rev.* 2014. **114**: 4540.
2. Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III). *J. Inorg. Biochem.* 2013. **129**: 127.
3. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases. *J. Inorg. Biochem.* 2015. **153**: 114.
4. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster rhenium (III) complexes with adamantanecarboxylic acids: synthesis and properties. *Rus. J. Coord. Chem.* 2006. **32**: 242.
5. Shtemenko A.V., Collyer P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabit'skaya E. D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin. *Dalton Trans.* 2009. **26**: 5132.
6. Kita E., Lisiak R. Kinetic studies on acid-catalysed aquation of some $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{amino acid})]^{2-}$ complexes. *Trans. Met. Chem.* 2011. **36**: 855.
7. Al-Maythaly B.A., Wazeer M.I.M., Isab A.A. ^1H , ^{13}C NMR and UV spectroscopy studies of gold (III)-tetracyanide complex with L-cysteine, glutathione, captopril, L-methionine and DL-seleno-methionine in aqueous solution. *Inorg. Chim. Acta.* 2010. **363**: 3244.
8. Pereira F.J., Vazquez M.D., Deban L., Aller A.J. Spectrometric characterisation of the solid complexes formed in the interaction of cysteine with As(III), Th(IV) and Zr(IV). *Polyhedron.* 2014. **76**: 71.
9. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Domasevitch K.V. New octachlorodirhenate (III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion. *Polyhedron.* 2003. **22**: 1547.
10. Shtemenko A.V., Golovaneva I.F., Kotelnikova A.S., Misailova T.V. Interaction of dirhenium tetrachlorodiacetate dihydrate with donor bases. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1980. **25**: 704.
11. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analytical chemistry of rhenium*. (Moscow: Nauka, 1974). [in Russian].
12. Hillebrand W.F., Lundell G.E.F., Bright H.A., Hoffman J.I. *Applied inorganic analysis*. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1953).
13. Kukushkin Ju.N. *Chemistry of coordination compounds*. (Moscow: Vysshaya shkola, 1985). [in Russian].
14. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* 1971. **7**: 81.
15. Shtemenko N.I., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity. *Chem. Biodiversity.* 2008. **5**: 1660.
16. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (New Jersey: Hoboken, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th edn., John Wiley & Sons, Inc., 2009).
17. Silverstein R.M., Webster F.X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (New York, 6th edn., John Wiley & Sons, Inc., 2002).
18. Ross S.A., Burrows C.J. Nickel Complexes of Cysteine- and Cystine-Containing Peptides: Spontaneous Formation of Disulfide-Bridged Dimers at Neutral pH. *Inorg. Chem.* 1998. **37**: 5358.
19. Bak D.W., Elliott S.J. Alternative FeS cluster ligands: tuning redox potentials and chemistry. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2014. **19**: 50.

Received 13.06.2016

УДК 544.6:544.72

С.М.Малеваный, В.А.Галагуз*, Э.В.Панов

**СИНТЕЗ В АЦЕТАТНЫХ РАСПЛАВАХ НАНОКРИСТАЛЛОВ
КОМПОЗИТА LiFePO_4/C И СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ИХ ОСНОВЕ***Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина*** e-mail: vgalaguz@ukr.net*

Предложена методика синтеза литийжелезофосфата в расплаве ацетатов калия и кадмия при $T \geq 200^\circ\text{C}$ в присутствии иодида тетрабутиламмония, холин хлорида и диэтиленгликоля. Полученные порошки охарактеризованы методами XRD, SEM, EDX и представляют собой агломерированные нанокристаллы композита LiFePO_4/C , близкие по размеру (средний размер зерна 60 нм) с углеродным покрытием. Электроды из них демонстрируют обратимость процесса внедрения/экстракции лития (коэффициент диффузии равен $1.14 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$) и стабильное плато на кривых заряда/разряда $Q = 132 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ для тока 26 мА/г.

Ключевые слова: синтез LiFePO_4/C , катод, диффузия лития, зарядная емкость.

ВВЕДЕНИЕ. Наиболее эффективный материал катода коммерческого литий-ионного аккумулятора — это нанокристаллический LiFePO_4 [1]. Один из основных его недостатков — низкая электронная проводимость G [1–5], увеличение которой возможно путем формирования микроструктуры зерна LiFePO_4 , благоприятной для переноса тока через объем зерна, и снижение контактного электросопротивления между зернами за счет образования на их поверхности углеродного покрытия. В широко используемых методах синтеза катодного материала на основе LiFePO_4 для формирования микроструктуры зерна LiFePO_4 применяют длительный высокотемпературный отжиг ($> 750^\circ\text{C}$, 12–24 ч) порошков LiFePO_4 . Несмотря на огромное количество исследований по оптимизации электропроводности порошков LiFePO_4 эта проблема в полной мере не решена [1–16], что побудило нас [17, 18] изучить возможности жидкофазного синтеза LiFePO_4 в солевом расплаве, совмещенного с кристаллизацией LiFePO_4 . Как реакционная среда были апробированы расплавы хлоридов, нитратов, ацетатов (рабочие температуры 200–700 $^\circ\text{C}$), а также расплавы, содержащие иодид тетрабутиламмония, холин хло-

рид, диэтиленгликоль. В данной работе приводятся результаты такого жидкофазного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. При синтезе фосфатов использовали следующие реактивы марки х.ч.: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4FePO_4 , CH_3COOLi , CH_3COOK , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$, иодид тетрабутиламмония, холин хлорид, диэтиленгликоль, яблочную кислоту. Синтез литированных фосфатов проводили в среде аргона в кварцевом реакторе, размещенном в электропечи с программируемым режимом нагрева/охлаждения. В реакторе наплавливали ацетаты и вносили прекурсор — NH_4FePO_4 , диэтиленгликоль и иодид тетрабутиламмония. Расплав смеси солей выдерживали 4 ч при 200 $^\circ\text{C}$. Плав растворяли в дистиллированной воде, осадок отмывали в этаноле от солей декантацией 4 раза, отделяли центрифугированием и сушили 4 ч при 60 $^\circ\text{C}$. Порошок смачивали раствором яблочной кислоты, высушивали и отжигали (650–700 $^\circ\text{C}$) 1 ч для создания углеродного покрытия на поверхности зерна LiFePO_4 . Полученный порошок нанокompозита LiFePO_4/C применяли для его идентификации и изготовления пленочного катода.

Для идентификации элементного и фазового состава образцов использовали EDX-анализ, локальный рентгено-спектральный анализ, рентгено-фазовый анализ (ДРОН-4); для изучения морфологии — электронную микроскопию (SEM, TEM) с использованием приборов JEOL JSM 6060-LA с модулем для рентгеновского элементного микроанализа JED-2300 и JSM 2010. Для измерения циклических вольтамперограмм со скоростью сканирования от 0.1 до 2.0 мВ/с и заряд-разрядных гальваностатических характеристик LiFePO_4/C -анода применяли потенциостат Autolab-30 PG-STAT 302N, а также двухэлектродную Т-образную тefлоновую ячейку с сепаратором и вторым электродом, он же электрод сравнения, из металлического лития. Циклирование катода LiFePO_4/C выполняли в области потенциалов 2.2—4.0 В. Катод представлял собой диск из алюминиевой фольги с нанесенной на него пастой состава: активное вещество (LiFePO_4/C) —раствор PVDF (соотношение 80:10:10). Электролитом служил 1 М раствор LiBOB в смеси EC—DMC в соотношении 1:1.

Для синтеза прекурсора $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимого при получении LiFePO_4 , нами разработана и оптимизирована методика взаимодействия фосфата аммония с сульфатом железа, в присутствии ацетатного или формиатного буферных растворов. С целью оптимизации условий образования стехиометрического NH_4FePO_4 нами исследовано влияние состава прекурсоров железа и фосфора, а также pH среды на взаимодействие сульфатов железа с гидрофосфатами аммония в водных растворах. В качестве исходных веществ брали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (источник железа), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (источник фосфора). Для регулирования pH реакционной среды применяли растворы H_2SO_4 , NH_4Ac , NH_4HCO_2 , NH_4OH . Высушенный осадок NH_4FePO_4 анализировали на содержание железа, фосфора и NH_4^+ . По нашим данным, это содержание существенно зависит от типа прекурсора и pH

Таблица 1

Содержание железа, фосфора и аммония в порошках NH_4FePO_4 в зависимости от прекурсоров и pH раствора

Прекурсор Fe	Прекурсор P	pH	Содержание, % мас.		
			Fe	P	NH_4^+
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	41.27	14.08	8.33
		4	33.52	18.04	10.51
		2	25.60	28.37	9.12
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6	43.05	13.71	8.17
		4	34.22	17.98	10.82
		2	27.78	26.07	9.31
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	42.86	13.89	8.45
		4	35.14	17.92	10.78
		2	27.78	26.07	9.31

раствора. Как оказалось (табл. 1), реакция образования NH_4FePO_4 протекает в узком интервале pH (4). Поскольку в ходе этой реакции pH понижается, взаимодействие прекурсоров фосфора и железа можно проводить только в буферном растворе. Такое взаимодействие нами изучено в ацетатном и формиатном буферных растворах. При $\text{pH} > 4$ осадки содержат больше железа и меньше фосфора (табл. 1), по-видимому, из-за образования примеси основного фосфата или гидроксида железа.

При $\text{pH} < 4$ в осадке наблюдается уменьшение содержания NH_4^+ , Fe^{2+} и рост содержания фосфора, по-видимому, из-за образования гидрофосфата HFePO_4 и дифосфата $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ железа. Как видно из табл. 1, при одинаковых условиях рост концентрации NH_4^+ (за счет введения $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) приводит к увеличению содержания железа в осадках. Это, очевидно, обусловлено положительным влиянием внешнесферного катиона NH_4^+ на стойкость комплексов железа с фосфатным лигандом. Хотя нами установлены основные параметры синтеза, для получения больших партий этого порошка необходимо более детально изучить применение буферных растворов. Чистота синтезированного продукта подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1), показывающими отсутствие рефлексов каких-либо примесей на дифрактограмме (в рамках чувствительности метода).

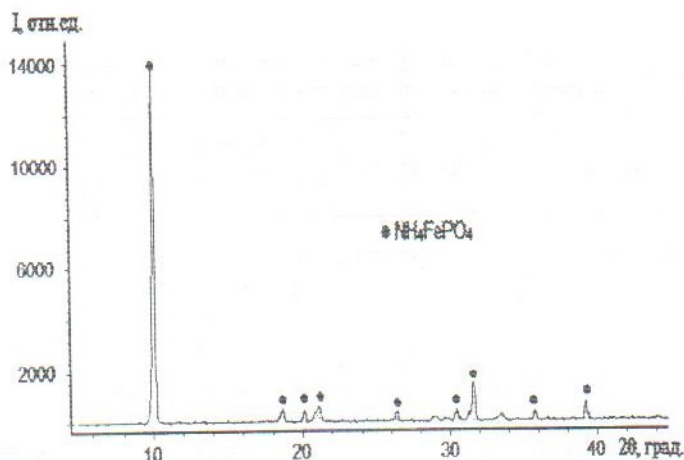


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного NH_4FePO_4 (CuK_α -излучение); все рефлексы согласуются со стандартом (JCPDS No: 00-45-0424).

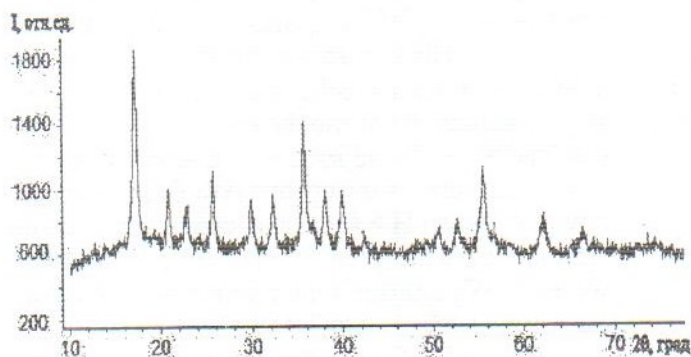


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного LiFePO_4 (CuK_α -излучение).

Взаимодействие NH_4FePO_4 с CH_3COOLi для получения LiFePO_4 проводили в солевом расплаве $\text{CH}_3\text{COOK}—\text{CH}_3\text{COOCd}$, как в реакционной среде. Реакция протекает по схеме ионного обмена Li^+ (Li^+ из расплава) с NH_4^+ (из прекурсора).

Синтез электродных материалов в солевых расплавах имеет ряд особенностей. Так, в жидкой фазе ионного расплава происходит быстрое взаимодействие прекурсоров лития, железа и фосфора. В расплаве формируется предельно высокая концентрация лигандов, которые представляют собой промежуточные реакционные формы и определяют направление реакции. Процесс синтеза идет в режиме высокого локального насыщения. В результате происходит интенсивное зародышеобразование, а рост кристал-

лов затруднен из-за высоких скоростей образования фосфатов и обусловленного этим быстрого падения концентрации реагентов в реакционном слое расплава. Это дает возможность получить в мягких (250°C) условиях синтеза нанодисперсный продукт с достаточно высокой кристаллическостью.

Использовали простой прием для нанесения углеродной фазы на поверхность нанокристалла LiFePO_4 : порошок пропитывали в спиртовом растворе яблочной кислоты, выдерживали в растворе 1 ч, высушивали и термообработывали при температуре $650—700^\circ\text{C}$ 1 ч. Количество углеродного прекурсора брали из расчета получить 10 % углерода от массы LiFePO_4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На дифрактограмме (рис. 2) синтезированного LiFePO_4 согласно стандарту (JCPDS No: 00-40-1499) присутствуют все рефлексы структуры LiFePO_4 . Другие фазы не обнаружены. Продукт синтеза является нанодисперсным литийжелезофосфатом со структурой оливина, который образуется по реакции NH_4FePO_4 с CH_3COOLi . Рефлексы уширены (рис. 2), что позволило по формуле Шеррера определить средний размер частиц LiFePO_4 ($d = 60$ нм).

Согласно данным EDX-анализа (рис. 3, б) элементный состав порошка синтезированного нанокompозита LiFePO_4/C следующий: C—20, O—27, P—15, Fe—36 % мас. SEM-изображение (а) указывает на некоторую агломерируемость порошка и близость его по размеру величине d , полученной из рентгеновских дифрактограмм (рис. 2) по формуле Шеррера.

На заряд-разрядных характеристиках (рис. 4) видно плато в области потенциалов $E = 3.4—3.5$ В, которое хорошо воспроизводится в течение 10 циклов и отвечает процессу интеркаляции/деинтеркаляции лития в структуру LiFePO_4 . Емкость катода LiFePO_4/C при плотности тока 26 мА/г составляет 132 мА·ч/г для шестого цикла.

Кривые разряда (рис. 4) достаточно пологие, а стабильность циклирования высока. Вольтамперограмма для катода из материала C/ LiFePO_4 , синтезированного в уксусах, имеет также

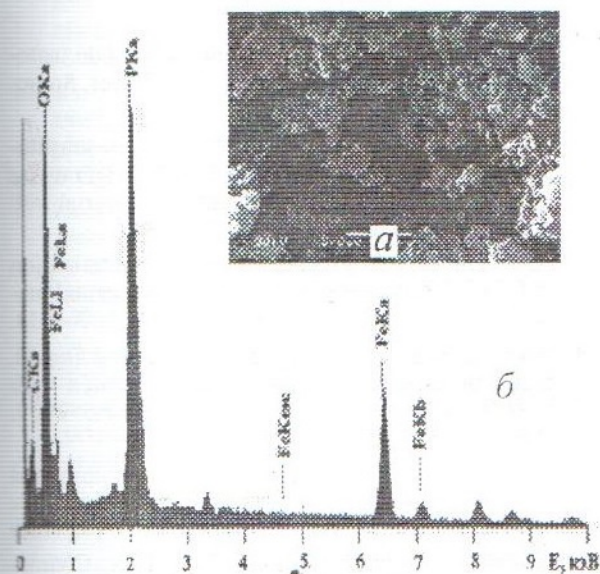


Рис. 3. SEM-изображение (а) и EDX-анализ (б) порошка синтезированного нанокompозита LiFePO_4/C .

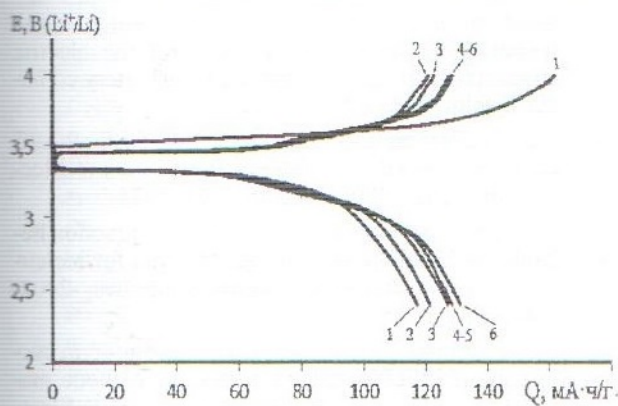


Рис. 4. Стационарные заряд-разрядные характеристики электрода LiFePO_4/C в 0.6 М растворе LiBOB в EC:ДМС (1:1).

хорошо сформированные максимумы, однако при длительном циклировании катодный максимум трансформируется в два максимума. На циклических вольтамперограммах CV LiFePO_4/C видны пики тока I_p при потенциалах E , близких по величине известным [2].

По CV-кривым (рис. 5) построена зависимость I_p от скорости ν сканирования потенциала E . График $I_p - \nu^{1/2}$ (рис. 6) — линейный, что позволило определить известным методом [2] коэффициент диффузии лития D_{Li} ; он равен $1.14 \cdot 10^{-14}$ см²/с для анодного процесса, что согласо-

уется с опубликованными данными [4].

ВЫВОДЫ. Синтез LiFePO_4 в расплаве смеси ацетатов калия и кадмия с прекурсорами лития (LiAc), железа и фосфора (NH_4FePO_4), углерода (яблочная кислота) позволяет получить кристаллические порошки LiFePO_4 со средним размером зерна 60 нм и углеродным покрытием с допустимой степенью агломерации. Введение в реакционную смесь диэтиленгликоля и иодида тетрабутиламмония изменяет морфологию порошков и препятствует окислению железа. Для электродов из синтезированных порошков характерна обратимость процесса внедрения/экстракции лития. При токе 26 мА/г наб-

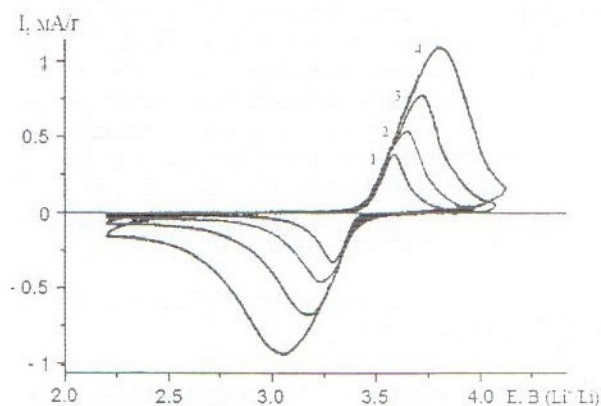


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы электрода LiFePO_4/C в 0.6 М растворе LiBOB в EC:ДМС (1:1) при скоростях развертки потенциала 0.1, 0.2, 0.5, 1 мВ/с.

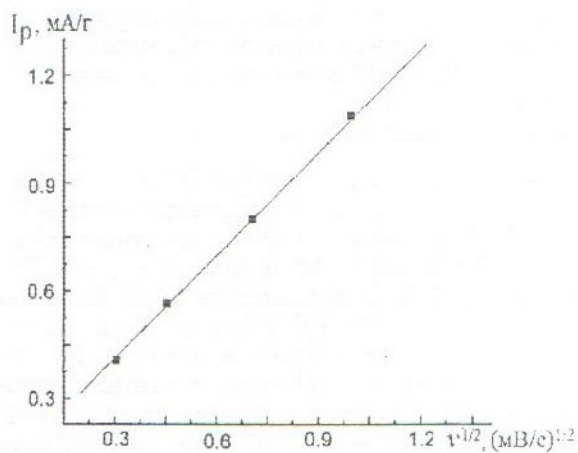


Рис. 6. Зависимость плотности тока в пике I_p вольтамперограммы электрода LiFePO_4/C в 0.6 М растворе LiBOB в EC:ДМС (1:1) от скорости развертки ν потенциала катодного процесса.

людається стабільність заряд/разрядної характеристики до значень 132 мА·ч/г.

СИНТЕЗ В АЦЕТАТНИХ РОЗПЛАВАХ НАНОКРИСТАЛІВ КОМПОЗИТУ LiFePO_4/C І ВЛАСТИВОСТІ КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ НА ЇХ ОСНОВІ

С.М.Малеваний, В.А.Галагуз*, Е.В.Панов

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна
*e-mail: vgalaguz@ukr.net

Запропоновано методику синтезу літійферумфосфату в розплаві ацетатів калію і кадмію при $T \geq 200^\circ\text{C}$ в присутності йодиду тетрабутиламонію, холін хлориду і диетиленгліколю. Отримані порошки, охарактеризовані методами XRD, SEM, EDX, являють собою агломеровані нанокристали композиту LiFePO_4/C , близькі за розміром (середній розмір зерна 60 нм) з вуглецевим покриттям. Електроди з них демонструють оборотність процесу впровадження/екстракції літію (коефіцієнт дифузії $1.14 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$) і стабільне плато на кривих заряду/розряду $Q = 132 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$ для струму 26 мА/г.

Ключові слова: синтез LiFePO_4/C , катод, дифузія літію, зарядна ємкість.

LiFePO_4/C COMPOSITE NANOCRYSTALS SYNTHESIS IN ACETIC MELTS AND PROPERTIES OF CATHODE MATERIALS ON THEIR BASE

S.M. Malovanyi, V.A. Galaguz*, E.V. Panov

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Akademik Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine
*e-mail: vgalaguz@ukr.net

A procedure for the synthesis of lithium-iron phosphate in a potassium acetate-cadmium acetate melt at $T \geq 200^\circ\text{C}$ in the presence of tetrabutylammonium iodide, choline chloride, and diethyleneglycol is proposed. The obtained powders, characterized by XRD, SEM and EDX, are agglomerated LiFePO_4/C composite nanocrystals, which are close in size (mean grain size 60 nm) to carbon coating. The electrodes made of them demonstrate reversibility of lithium incorporation/extraction (diffusion coefficient $1.14 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$) and a stable plateau on charge/discharge curves ($Q = 132 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ for a current of 26 mA/g).

Key words: synthesis of LiFePO_4/C , cathode, diffusion of lithium, charging capacity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // J. Power Sourc. -2010. -195. -P. 939-954.
2. Ling W., Zhixing W., Xinhai L. et al. Cation-substituted LiFePO_4 prepared from the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste slag as a potential Li battery cathode material // J. Alloys Comp. -2010. -497. -P. 278-284.
3. Bo J., Hal-Bon G. Preparation and characterization of LiFePO_4 cathode materials by hydrothermal method // Solid State Ionics. -2008. -178. -P. 1907-1914.
4. Cheng-Zhang L., George T.K.F., Hsien-Ming K. Study of LiFePO_4 cathode materials coated with high surface area carbon // J. Power Sourc. -2009. -189. -P. 155-162.
5. Bing Z., Yong J., Haijiao Z. et al. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials // Ibid. -2009. -189. -P. 462-466.
6. Masaya T., Shinichi T., Koji T., Yoji S. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries // Ibid. -2001. -97-98. -P. 508-511.
7. Ali A., Sven L., Stefan P., Michael W. Percolation-tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO_4 based Li-ion battery cathodes // Ibid. -2011. -196. -P. 405-411.
8. Fei G., Zhiyuan T. Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta. -2008. -53. -P. 5071-5075.
9. Masaya T., Shinichi T., Koji T., Yoji S. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries // Solid State Ionics. -2002. -148. -P. 283-289.
10. Jing L., Jiawei W., Xuedong Y. et al. Long-term cyclability of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite cathode material for lithium-ion battery applications // Electrochim. Acta. -2009. -54. -P. 5656-5659.
11. Mingxia G., Yan L., Yuhui Y. et al. Structure optimization and the structural factors for the discharge rate performance of LiFePO_4/C cathode materials // Ibid. -2010. -65. -P. 8043-8050.
12. Miran G., Robert D., Janez J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes // Electrochem. Commun. -2007. -9. -P. 2778-2783.
13. En Mei J., Bo J., Dae-Kyoo J. et al. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO_4 cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method // J. Power Sourc. -2008. -178. -P. 801-806.
14. Liu H., Cao Q., Fu L.J. et al. Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries. // Electrochem. Commun. -2006. -8. -P. 1553-1557.
15. Molenda J., Ojczyk W., Marzec J. Electrical conduc-

- tivity and reaction with lithium of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ olivine-type cathode materials // *J. Power Sourc.* -2007. -174. -P. 689–694.
16. Wu Z.J., Yue H.F., Li L.S. et al. Synthesis and electrochemical properties of multi-doped LiFePO_4/C prepared from the steel slag. // *Ibid.* -2010. -195. -P. 2888–2893.
 17. Панов Э.В., Малёванный С.М., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Электрохимические свойства проводящих структур фосфатов подгруппы железа // *Вопросы химии и хим. технол.* -2011. -2, № 4. -С. 111–115.
 18. Панов Э.В., Малёванный С.М., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Синтез и свойства катодного материала – литированного фосфата железа – для литий-ионных аккумуляторов // *Вісн. Харків. націон. ун-ту.* -2012. -Вип. 2.1 -№ 1026. -С. 9–16.
 1. Fergus J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sourc.* 2010. 195: 939.
 2. Ling Wu, Zhixing Wang, Xinhai Li, Huajun G., Lingjun L., Xiaojuan W., Junchao Z. Cation-substituted LiFePO_4 prepared from the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste slag as a potential Li battery cathode material. *J. Alloys Comp.* 2010. 497: 278.
 3. Bo Jin, Hal-Bon Gu. Preparation and characterization of LiFePO_4 cathode materials by hydrothermal method. *Solid State Ionics.* 2008. 178: 1907.
 4. Cheng-Zhang Lu, George Ting-Kuo Fey, Hsien-Ming Kao. Study of LiFePO_4 cathode materials coated with high surface area carbon. *J. Power Sourc.* 2009. 189: 155.
 5. Bing Zhao, Yong Jiang, Haijiao Zhang, Haihua Tao, Mivigyand Zhong, Zheng Jiao. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials. *J. Power Sourc.* 2009. 189: 462.
 6. Masaya Takahashi, Shinichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sourc.* 2001. 97–98: 508.
 7. Ali Awarke, Sven Lauer, Stefan Pischinger, Michael Wittler. Percolation-tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO_4 based Li-ion battery cathodes. *J. Power Sourc.* 2011. 196: 405.
 8. Fei Gao, Zhiyuan Tang. Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2008. 53: 5071.
 9. Masaya Takahashi, Shin-ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics.* 2002. 148: 283.
 10. Jing Liu, Jiawei Wang, Xuedong Yan, Xianfa Z., Guiling Y., Abraham F.J., Rongshun W. Long-term cyclability of LiFePO_4 /carbon composite cathode material for lithium-ion battery applications. *Electrochim. Acta.* 2009. 54: 5656.
 11. Mingxia Gao, Yan Lin, Yuhui Yin, Yongfeng Liu, Hongge Pan. Structure optimization and the structural factors for the discharge rate performance of LiFePO_4/C cathode materials. *Electrochim. Acta.* 2010. 65: 8043.
 12. Miran Gaberscek, Robert Dominko, Janez Jamnik. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes. *Electrochem. Commun.* 2007. 9: 2778.
 13. En Mei Jin, Bo Jin, Dae-Kyoo Jun, Kyung-Hee P., Hal-Bon G., Ki-Won K. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO_4 cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method. *J. Power Sourc.* 2008. 178: 801.
 14. Liu H., Cao Q., Fu L.J., Li C., Wu Y.P., Wu H.Q. Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries. // *Electrochemistry Communications.* 2006. 8: 1553.
 15. Molenda J., Ojczyk W., Marzec J. Electrical conductivity and reaction with lithium of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ olivine-type cathode materials. *J. Power Sourc.* 2007. 174: 689.
 16. Wu Z.J., Yue H.F., Li L.S., Jiang B.F., Wu X.R., Wang P. Synthesis and electrochemical properties of multi-doped LiFePO_4/C prepared from the steel slag. *J. Power Sourc.* 2010. 195: 2888.
 17. Panov E.V., Malovanyi S.M., Tarasenko Yu.A., Kartel N.T. Electrochemical properties of the conductive structures of iron phosphate subgroup. *Issues of Chemistry and Chemical Technology.* 2011. 2. (4): 111.
 18. Panov E.V., Malovanyi S., Tarasenko Yu, Kartel N. T. Synthesis and properties of cathode material, lithiated iron phosphate for lithium ion batteries. *Journal of V.N.Karazin Kharkiv National University.* 2012. 21 (44). № 1026: 9.

Поступила 27.07.2016

А.О.Зульфiгаров*, В.А.Потаскалов, О.О.Андрiйко

БУДОВА ТА ТЕРМІЧНИЙ РОЗКЛАД ТРИАДЕРНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ З ЕТАНОЛАМІНАМИ

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського", просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

* e-mail: sars2007@ukr.net

Проведено квантово-хімічні розрахунки будови триадерних комплексів $2\text{Co(III)}-\text{Ni(II)}$ з моно-(HEtm), ді- (H₂DEtm) та триетаноламіном (H₃TEtm). Встановлено, що найбільш енергетично вигідною є координація комплексних лігандів навколо іона Ni^{2+} через чотири місткових атоми оксигену внутрішньоконплексної сполуки Co^{3+} . Запропоновано схему піролізу комплексів, початковою стадією якого є розрив двох координаційних зв'язків O-Co, чотирьох координаційних зв'язків N-Co та чотирьох зв'язків C-O біля місткових атомів оксигену з утворенням вільних радикалів, які потім рекомбінують з утворенням низки летких продуктів. Твердий залишок NiCo_2O_4 виступає в ролі каталітичного центру в електрохімічних реакціях відновлення кисню та інтеркаляції літію, що вивчалися раніше. Дані експериментальних досліджень продуктів піролізу комплексів в інертній атмосфері аргону, отримані методом ДТА та газової хроматографії, узгоджуються із запропонованою схемою.

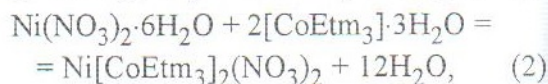
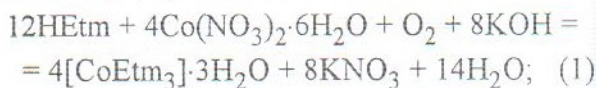
Ключові слова : моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, квантово-хімічні розрахунки, диференційно-термічний аналіз, газова хроматографія.

ВСТУП. Гетерометалічні поліадерні комплекси (ГМК) 3d-металів на основі аміноспиртових комплексів кобальту (III) розглядаються як перспективні модифікатори поверхні вуглецевих матеріалів [1] у зв'язку з можливістю використання продуктів їх піролізу, нанесених на вуглецевий субстрат, в якості ефективних електрокаталізаторів у реакціях відновлення кисню у водних розчинах [2] та інтеркаляції літію в графіт з органічних апротонних електролітів [3]. Вважається, що причиною каталітичної активності цих продуктів є утворення активних центрів на поверхні, що мають структуру M-Co шпінелі (M = Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) [4].

Попередніми дослідженнями встановлено, що найбільш ефективними прекурсорами для отримання електрокаталізаторів вказаних вище електрохімічних систем стали триадерні комплекси $2\text{Co}-\text{Ni}$ з моно-, ді- та триетаноламіном [4]. Дослідження просторової будови ГМК кобальту (III)-нікелю (II) з аміноспиртами та процесів, що відбуваються при піролізі поліадер-

них комплексних сполук з використанням сучасних методів інфрачервоної спектроскопії, газової хроматомас-спектроскопії, квантово-хімічних розрахунків і диференційно-термічного аналізу стали метою нашої роботи.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Гетерометалічний комплекс кобальту (III)-нікелю (II) з моноетаноламіном ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HEtm) синтезували у два етапи. На першому була отримана внутрішньоконплексна сполука Co(III) з аміноспиртом (реакція 1), а на другому вже синтезували триадерний комплекс з неорганічною сіллю Ni(II) (реакція 2):



де Etm — депротонувана форма моноетаноламіну.

Гетерометалічні комплекси з ді-(HN(CH₂-

$\text{CH}_2\text{OH})_2$, H_2Detm) та триетаноламіном ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, H_3Tetm) були синтезовані за аналогічними схемами, з використанням відповідних аміноспиртів на I етапі отримання внутрішньоконкомплексних сполук кобальту (III).

З метою підтвердження утворення ГМК, де внутрішньоконкомплексні сполуки кобальту (III) з етаноламінами виступають в якості екстралігандів по відношенню до атому нікелю (II), було проведено дослідження вказаних сполук методом інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри сполук, отримані за допомогою спектрофотометра Specord 751R в області $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ із застосуванням таблеток бромиду калію.

Для визначення найвірогіднішої рівноважної просторової будови триядерних комплексних сполук $2\text{Co}\text{--Ni}$ з етаноламінами було проведено квантово-хімічні розрахунки енергетичних характеристик молекулярних моделей синтезованих координаційних сполук обмеженим методом Хартрі-Фока з використанням валентного базисного набору SBKJJC (Stevens, Basch, Krauss, Jasien, Cundari) та одноіменного ефективного остовного потенціалу. Використано програмний комплекс PC GAMESS [5]. Точність розрахунку величин повної енергії моделей складала 0.00001 а.о. (26 Дж/моль), координати атомів розраховано з точністю до 0.0001 Å.

З метою встановлення температурного інтервалу, в якому відбувається піроліз, застосований метод диференційно-термічного аналізу (ДТА). Криві ДТА отримували за допомогою експериментальної установки, що складалась з вертикальної трубчатої електропечі, сталевого термоблоку (для забезпечення рівномірного нагріву зразків), хромель-копелевої диференційної термопари, хромель-копелевої термопари для визначення температури середовища з термокомпенсацією та комп'ютера з програмним забезпеченням для реєстрації результатів.

Для ідентифікації продуктів термічного розкладу ГМК з моно-, ді- та триетаноламіном проведений піроліз зразків комплексних сполук за температури 500°C у трубчатій горизонтальній печі в інертній атмосфері аргону протягом 1 год. Леткі продукти деструкції спочатку адсорбували сорбентом марки Tenax, опісля вимивали з нього метиловим спиртом з метою отриман-

ня зразку для подальшого аналізу методом газової хроматомас-спектроскопії. Продукти піролізу, що осіли на холодному кінці кварцевої трубки, також переводили в метанольний розчин, змиваючи їх з поверхні трубки. Отримані зразки продуктів піролізу ГМК у вигляді розчинів у метиловому спирті аналізували методом газової хроматографії на хроматомас-спектрометрі GC/MS Agilent Technologies 7890A/5975C у колонці DB-5 MS (параметри колонки: довжина 30 м, діаметр 0.250 мм, товщина плівки 0.25 мкм, робочий інтервал температур $-60\text{--}+325^\circ\text{C}$). Швидкість нагріву складала $25^\circ\text{C}/\text{хв}$ (від 90°C до 300°C), температура інтерфейсу — 280°C .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Відомо про існування двох геометричних ізомерів внутрішньоконкомплексної сполуки CoEtm_3 , а саме fac(1,2,3)- та mer(1,2,6)-, будову яких було частково досліджено в роботах [6, 7]. При цьому формується координаційне оточення кобальту (III) типу CoO_3N_3 .

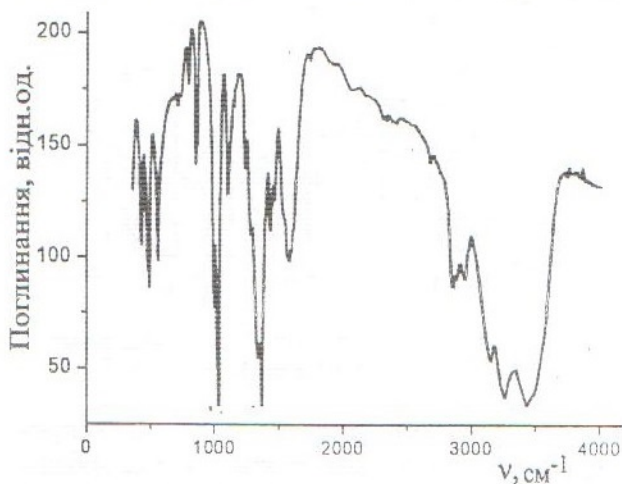


Рис. 1. ІЧ-спектр комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$.

На рис. 1 показано ІЧ-спектр гетерометалічного комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, отриманого в процесі синтезу за реакціями (1) та (2), що наведені в експериментальній частині.

Наявність валентних коливань при 1825 см^{-1} та більш інтенсивні смуги при $1600\text{--}1450$, 1370 і 1050 см^{-1} швидше всього пояснюються присутністю нітратної групи в зовнішній координаційній сфері. Зв'язки $\text{M}\text{--O}$, наймовірніше, можна ідентифікувати за смугами 777 , 722 та

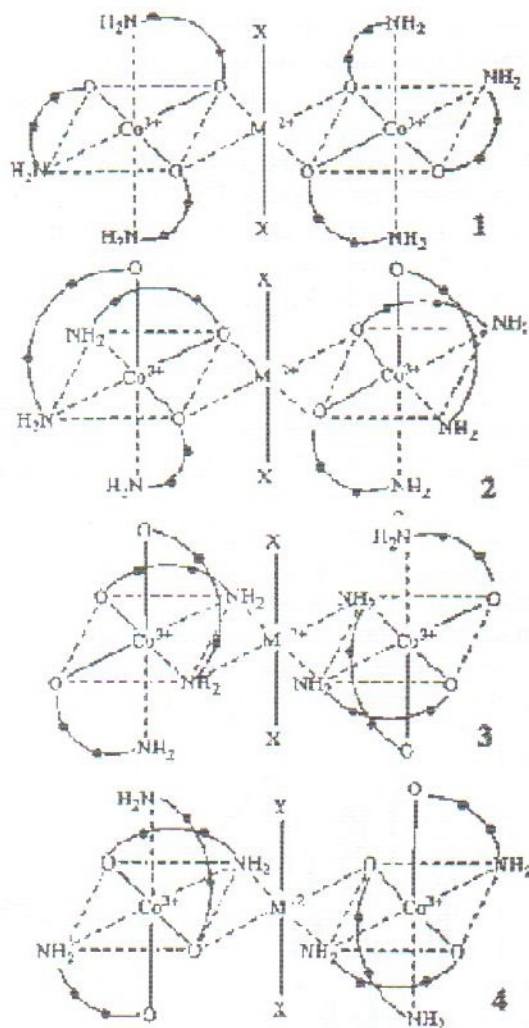


Рис. 2. Деякі можливі структури триядерного комплексу $\text{Ni}[\text{CoEtM}_3]_2(\text{NO}_3)_2$.

667 cm^{-1} у низькочастотній області. Враховуючи, що внутрішньокмплесна сполука кобальту (II) може в якості екстралїганду координуватися навколо центрального іона Ni^{2+} як через місткові атоми оксигену, так і нітрогену, можна собі уявити утворення цілої низки ізомерних структур. Для моноетаноламінових комплексів деякі з цих структур зображені на рис. 2.

Для поліядерних комплексів 2Co-Ni з діта триетаноламіном можлива реалізація координаційного оточення кобальту (III) типу CoO_4N_2 , та, як наслідок, вірогідне існування їх геометричних ізомерів типу транс-N,N або цис-N,N. Попередні дослідження, які були прове-

дені для комплексів кобальту (III) з діетаноламіном $[\text{CoDetmHdetm}]$ та триетаноламіном $[\text{CoH}_2\text{tetmHtetm}]$ у роботах [8, 9], дозволяють зробити припущення про збереження координаційного оточення кобальту CoO_4N_2 при транс-розташуванні атомів нітрогену у складі іона, який виступає у ролі складного комплексного лїганду при утворенні місткового зв'язку $\text{Co}^{3+} \cdots \text{O} \cdots \text{M}^{2+}$.

Виникає питання — які з численних теоретично можливих структур є найбільш енергетично вигідними і, зокрема, через які місткові атоми координація внутрішньокмплесних сполук екстралїгандів найвигідніша? Така оці-

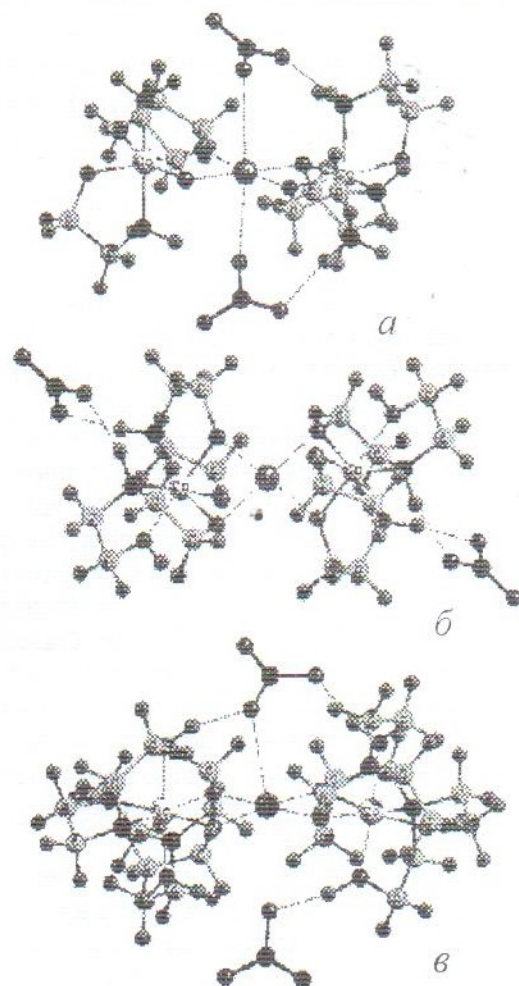


Рис. 3. Розрахована оптимальна структура комплексу з моноетаноламіном (а), діетаноламіном (б), триетаноламіном (в). $E_{\text{заг}}^* = -808.57693$ (а), -843.55738 (б), -959.24650 а.о. (в).

нка була нами проведена за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

Розрахунки виконували для ГМК кобальту (III)—нікелю (II) з моно-, ді- та триетаноламіном. Для чотирьох можливих структур комплексної сполуки $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, схематично наведених на рис. 2, обчислені наступні значення відносних енергій:

$$E_1 = -808.57693, E_2 = -808.51044,$$

$$E_3 = -808.53847, E_4 = -808.53261 \text{ а.о.}$$

У випадку моноетаноламінового ГМК найменше значення відносної енергії має структура 1 (рис. 3, а).

Отримані оптимальні рівноважні структури з найменшою енергією для ГМК $\text{Co}(\text{III})\text{—Ni}(\text{II})$ з ді- та триетаноламіновими лігандами наведені на рис. 3, б, в.

Аналіз даних квантово-хімічних розрахунків показує, що для всіх синтезованих ГМК кобальту (III)—нікелю (II) з етаноламінами оптимальною є координація комплексних екстралігандів ВКС кобальту (III) до кожного катіона Ni^{2+} через чотири місткових атоми кисню.

Одержані криві ДТА для порівняння зразків триядерних комплексів 2Co—Ni з моно- та триетаноламіновими лігандами наведені на рис. 4. З рисунку видно, що термодеструкція органічної частини лігандів ГМК $\text{Co}(\text{III})\text{—Ni}(\text{II})$ починається при температурі порядку 200, а завершується близько 450°C . За вищих тем-

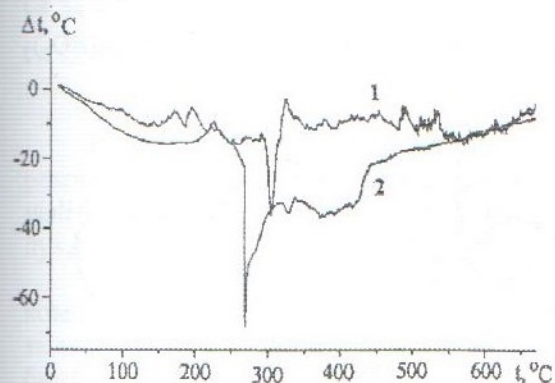


Рис. 4. Криві ДТА нагрівання зразків комплексів 2Co—Ni з моноетаноламіном (1) та триетаноламіном (2). Швидкість нагрівання 5°C/хв .

ператур відбуваються, наймовірніше, процеси структурної перебудови між оксидами металів.

У табл. 1, 2 наведені результати ідентифі-

Таблиця 1

Результати ідентифікації основних летких продуктів піролізу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

Час утримання, хв	Відносний вміст, %	Сполука	Структурні формули сполук
1.442	3.08	Діоксид карбону	—
1.640	11.57	Етанол	—
2.938	3.18	Моноетаноламін	—
3.533	6.30	Піразин	
3.696	1.14	Піридин	
4.980	2.48	2-Метилпіразин	
6.629	1.15	2-Етилпіразин	
8.616	1.20	2-(1-Піроллін) етанол	
9.202	1.75	Діетаноламін	—
9.318	3.11	2,2'-Імінодіетанол	
9.391	1.08	4-Морфолін етанол	
9.566	1.36	Тетраметилен оксид	
11.086	1.47	5-Метокси-2,4-пентадієнал	—
12.230	36.51	Триетаноламін	—
12.384	3.15	1,4-Бис(2-гідроксиетил)піперазин	
12.649	2.43	1-(2-Гідроксиетил)-2-імідазолінон	
Σ 80.96			

Таблиця 2

Результати ідентифікації основних продуктів піролізу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ зі стінок кварцевої трубки

Час утримання, хв	Відносний вміст, %	Сполука	Структурні формули сполук
1.636	21.46	Етанол	—
2.762	16.7	Моноетаноламін	—
8.59	3.61	2-(1-Піроліл) етанол	
9.065	3.73	Діетаноламін	—
10.936	4.69	2,2-Диметил-3(2Н)-фуранон	
11.848	30.36	Триетаноламін	—
12.375	4.91	1-(2-Гідроксиетил)-2-імідазоліон	
Σ 100			

кації основних продуктів розкладу ГМК з моноетаноламіновим лігандом, що були поглинуті сорбентом та зібрані з холодних стінок трубки відповідно.

Метод газової хроматомас-спектроскопії має технічне обмеження щодо визначення хімічних сполук, яке зумовлене неможливістю визначати сполуки молекулярною масою менше 25 ат.од. Однією з них є аміак, який утворювався при проведенні піролізу ГМК $\text{Co}(\text{III})$ — $\text{Ni}(\text{II})$ з моноетаноламіновими лігандами, про що свідчив характерний різкий запах.

З табл. 1, 2 видно, що більше половини летких продуктів термодеструкції моноетаноламінового комплексу становлять моно-, ді- та триетаноламін, причому останній переважає. До складу цих продуктів входить також значна кількість етанолу. Крім того, суміш летких продуктів містить близько 20 % різноманітних гетероциклічних сполук — в основному похідних піразину, з незначними домішками похідних імідазолу, піролу та морфоліну.

Подібні циклічні сполуки зустрічаються і в продуктах розкладу ді- та триетаноламінових комплексів, однак утворення моноетаноламіну та етанолу не характерно, а більше 50 % у про-

дуктах розкладу становлять ді- та триетаноламін.

На рис. 5 наведено ІЧ-спектр зразків гетерометалічного комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ після піролізу при температурі 500°C . Отримані дані вказують на відсутність ліній, характерних для органічної складової ГМК, та наявність лише ліній, характерних для зв'язків $\text{M}-\text{O}$ в районі 700 см^{-1} .

З урахуванням отриманих результатів можна запропонувати схему термічного розкладу комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Як проілюстровано на рис. 6, під час піролізу відбувається розрив двох координаційних зв'язків $\text{O}-\text{Co}$, чотирьох координаційних зв'язків $\text{N}-\text{Co}$ та чотирьох зв'язків $\text{C}-\text{O}$ біля місткових атомів кисню. Водночас, найімовірніше, чотири місткові атоми кисню залишаються у твердому залишку,

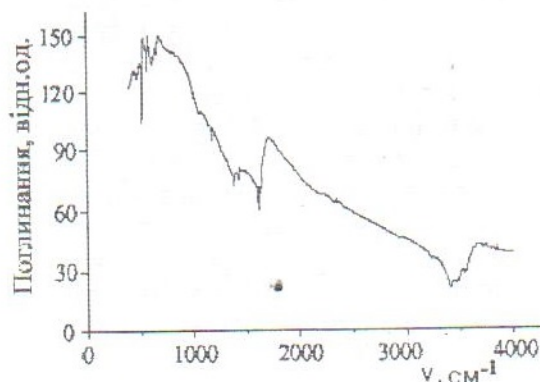


Рис. 5. ІЧ-спектр комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ після піролізу при 500°C .

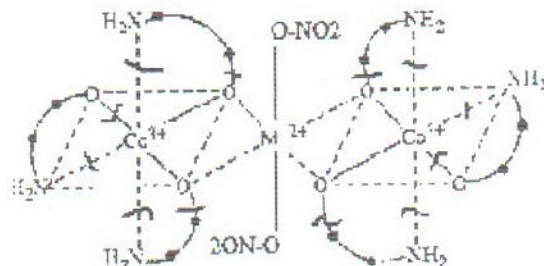
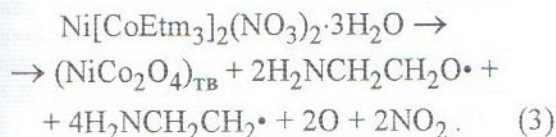
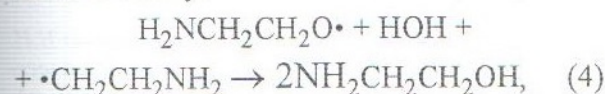


Рис. 6. Схема розриву зв'язків при термодеструкції комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$.

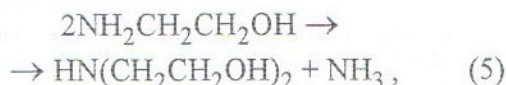
формуючи зрештою каталітичний центр NiCo_2O_4 зі структурою, подібною до шпінелі. В результаті утворюються два активних радикали $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$, чотири радикали $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot$, а також активний атомарний кисень з нітратних груп:



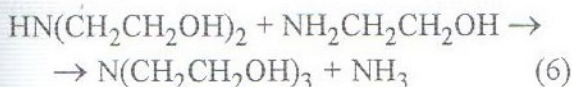
У присутності молекул кристалізаційної води, що входить до складу аміноспиртового комплексу, два радикали $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ та $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ рекомбінують з утворенням моноетаноламіну:



далі моноетаноламін перетворюється спочатку в діетаноламін:

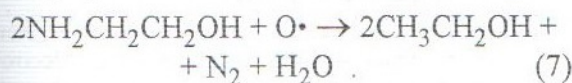


а потім — у триетаноламін:



з виділенням аміаку.

Етанол, який не утворюється при розкладі ді- та триетаноламінових комплексів, але якого є досить багато в продуктах піролізу моноетаноламінового комплексу, імовірно, утворюється за рахунок окиснення моноетаноламіну:



Радикали $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot$, що залишилися, рекомбінують і окиснюються активними киснем з утворенням низки гетероциклічних сполук (табл. 1, 2).

У випадках ді- та триетаноламінових комплексів ми припускаємо, що схема розриву зв'язків має бути аналогічною і шпінелеподібний продукт типу NiCo_2O_4 утвориться такий самий. Однак утворені радикали мають більш складну будову. Цим можна пояснити відсутність моноетаноламіну та етанолу в продуктах

піролізу комплексів з ді- та триетаноламіновими лігандами.

ВИСНОВКИ. За результатами квантово-хімічних розрахунків була визначена оптимальна просторова будова гетерометалічних комплексів кобальту (III)—нікелю (II) з моно-, ді- та триетаноламіновими лігандами. З допомогою газової хроматомас-спектроскопії досліджено процес термодеструкції та ідентифіковано основні продукти термічного розкладу ГМК $2\text{Co}-\text{Ni}$ з етаноламінами. Методом диференційно-термічного аналізу проведено дослідження термічного розкладу триядерних комплексів $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ з моно-, ді- та триетаноламіном. Запропоновано схему утворення активних шпінелеподібних центрів, які утворюються в результаті піролізу поліядерних комплексів $2\text{Co}-\text{Ni}$ з аміноспиртами, відповідальними за каталітичну дію на поверхні вуглецевих матеріалів у деяких електрохімічних реакціях, що розглядалися в літературі.

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ С ЭТАНОЛАМИНАМИ

А.О.Зульфигаров*, В.А.Потаскалов., А.А.Андрийко

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

* e-mail: sars2007@ukr.net

Проведены квантово-химические расчеты структуры триядерных комплексов $2\text{Co(III)}-\text{Ni(II)}$ с моно- (HEtm), ди- (H_2Detm) и триэтанолламинном (H_3Tetm). Установлено, что наиболее энергетически выгодна координация комплексных лигандов вокруг иона Ni^{2+} через четыре мостиковых атома кислорода. Предложен механизм термодеструкции комплексов, начальными стадиями которого являются разрыв двух координационных связей $\text{O}-\text{Co}$, четырех координационных связей $\text{N}-\text{O}$ и четырех связей $\text{C}-\text{O}$ возле мостиковых атомов кислорода с образованием свободных радикалов, которые затем рекомбинируют с образованием ряда летучих соединений. Твердый остаток NiCo_2O_4 играет роль каталитического центра в электрохимических реакциях восстановления молекулярного кислорода и интеркаляции лития, которые изучались ранее. Данные экспериментальных исследований продуктов пиролиза комплексов в инертной атмосфере аргона, полученные

методами ДТА и газовой хроматографии, согласуются с предложенным механизмом.

Ключевые слова: моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, квантово-химические расчеты, дифференциально-термический анализ, газовая хроматография.

STRUCTURE AND THERMAL DESTRUCTION TRINUCLEAR COMPLEXES $2\text{Co}(\text{III}):\text{Ni}(\text{II})$ WITH AMINOALCOHOLS

A.O.Zulfigarov*, V.A.Potaskalov, A.A.Andriiko

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremogy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

* e-mail: sars2007@ukr.net

Quantum chemical calculations of the structures of trinuclear complexes $2\text{Co}(\text{III})\text{--Ni}(\text{II})$ with mono-(HEtm), di-(H₂Detm) and triaminoethanol (H₃Tetm) were performed. The coordination of the complex ligands around Ni^{2+} via four bridge atoms of oxygen was established to be most probable. The thermal destruction mechanism of the complexes was proposed which incorporate the initial stages when two coordinative bonds O–Co, four coordinative bonds N–Co and four bonds C–O adjacent to the bridge oxygen atoms were broken and free radicals were formed followed by subsequent recombination with the formation of volatile compounds. The solid residue NiCo_2O_4 works as a catalytic center in the electrochemical reactions of molecular oxygen reduction and lithium intercalation, which were studied before. The experimental investigation of the pyrolysis products were obtained by the methods of DTA and gas chromatography. The experimental evidences agree with the proposed mechanism.

К е у w o r d s: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, quantum chemical calculations, differential thermal analysis, gas chromatography.

ЛІТЕРАТУРА

1. Reiter L.G., Potaskalov V.A., Andriiko A.A. et al. Electrochemical activity of carbons modified by d-metal complexes with ethanolamines // NATO Ser. "New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems". -Amsterdam: Springer. Verl., 2006. - P. 333–344.
2. Пирский Ю.К., Потаскалов В.А., Андрійко А.А. и др. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе биметаллических диэтаноламиновых комплексов кобальта (III) и никеля (II) // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 11. -С. 25–29.

3. Андрійко А.А., Потаскалов В.А., Крюкова Е. и др. Модификация углеродных материалов отрицательного электрода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3d-металлов с этаноламинами // Электрохимическая энергетика. -2005. -5, № 3. -С. 169–175.
4. Андрійко А.А., Крюкова Е.А., Рейтер Л.Г., Потаскалов В.А. О природе эффекта модифицирования графита продуктами пиролиза полиядерных комплексов Co–Ni с диэтаноламином // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 5. -С. 33–36.
5. Грановський А.А. Програмний комплекс GAMESS. Версія Firefly 7.1.G., Московський державний університет.
6. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г. и др. Полиэдрическая изомерия fac-[трис-(β-аминоэтилата)кобальта (III)] тригидрата. // Докл. АН СССР. -1989. -305, № 3. -С. 627–631.
7. Потаскалов В.А., Рейтер Л.Г., Потаскалова Н.И. и др. Кристаллическая структура и свойства тер-(трис-аминоэтилата) кобальта (III) // Журн. неорганической химии. -2005. -50, № 3. -С. 431–434.
8. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И. Геометрическая изомерия в комплексах кобальта (III) с диэтаноламином // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 2. -С. 78–80.
9. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Лисовская И.В., Пацкова Т.В. Строение внутрикомплексного соединения кобальта (III) с триэтаноламином // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 4. -С. 88–90.

REFERENCES

1. Reiter L.G., Potaskalov V.A., Andriiko A.A., Kublanovsky V.S., Pirskey Yu.K., Chmilenko M.A., Lysin V.I., Chmilenko S.M. Electrochemical activity of carbons modified by d-metal complexes with ethanolamines. NATO Series "New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems". (NY: Springer Verl., 2006).
2. Pirskey Y.K., Potaskalov V.A., Andriiko A.A., Reiter L.G., Kublanovsky V.S. Catalysts for the electroreduction of the molecular oxygen based on bimetallic diaminoethanol complexes of cobalt (III) and nickel (II). Ukr. Chim. Zurn. 2006. 72 (11):25.
3. Andriiko A.A., Potaskalov V.A., Kriukova O.A., Reiter L.G., Chmilenko N.A., Zulfigarov A.O. Modification of carbon materials for negative electrodes of Li-ion cells by pyrolysis products of 3d-metal complexes with aminoethanol ligands. Elektrokhimicheskaja energetika. 2005. 5 (3):169.
4. Andriiko A.A., Kriukova O.A., Reiter L.G., Potaskalov V.A. On the nature of modifying effect of graphite by pyrolysis products of polynuclear complexes Co–Ni with diaminoethanol. Ukr. Chim. Zurn. 2007. 73 (5): 33.

5. Granovskiy A.A. Software complex GAMESS. Version Firefly 7.1G., Moscow State University.
6. Gulia A.P., Kokunov Yu.V., Shova S.G., Mazus M.D., Rudik V.F., Kiriya E.N., Buslaev Y.A. Polyedric isomery of fac-[tris-(β -aminoethylate) cobalt (III)] triglydrate. *Doklady Acad. Nauk USSR*. 1989. **305** (3): 627. [in Russian].
7. Potaskalov V.A., Reiter L.G., Potaskalova N.I., Podberezskaya N.V., Pervukhina N.V., Virovets A.V. Crystal structure and properties of *mer*- (tris-aminooethylate) cobalt (III). *Russ. Journ. Inorg. Chem.* 2005. **50** (3): 431.
8. Stepanenko O.N., Potaskalov V.A., Potaskalova N.I. Geometric isomery in cobalt (III) complexes with diaminoethanol. *Ukr. Chim. Zurn.* 2003. **69** (2): 78.
9. Potaskalov V.A., Potaskalova N.I., Lisovskaya I.V., Patskova T.V. Structure of inner complex compound of cobalt (III) with triaminoethanol. *Ukr. Chim. Zurn.* 2004. **70** (4): 88.

Надійшла 27.04.2016

В.В.Мішенчук¹, М.М.Ткачук¹, В.Д.Юзькова², В.В.Нечипорук^{3*}

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ БУДОВИ ПОДВІЙНОГО ШАРУ НА СТАЦІОНАРНУ КІНЕТИКУ N-NDR-СИСТЕМ У РАМКАХ ТЕОРІЇ ГУЇ-ЧЕПМЕНА-ШТЕРНА-ГРЕМА

¹ Буковинський державний медичний університет,
Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна

² Інститут післядипломної педагогічної освіти Чернівецької області,
вул. І.Франка, 20, Чернівці, 58010, Україна

³ Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

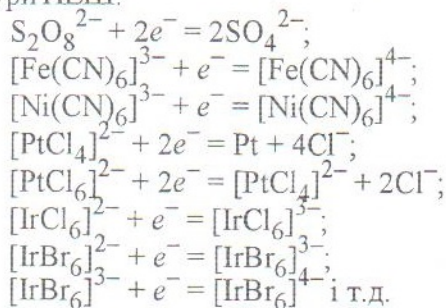
* e-mail: vvn777@mail.ru

Обґрунтовано можливість використання моделі ПЕШ Гуї-Чепмена-Штерна-Грема та теорії уповільненого розряду-іонізації Фрумкіна для вивчення та ефективного моделювання впливу ПЕШ на стаціонарну та нестаціонарну макрокінетику електродних процесів N-NDR-систем. Показано ефективність застосування такого підходу для моделювання електродних процесів у системах з низькою іонною силою поверхнево-неактивного електроліту на прикладі системи з електровідновленням персульфат-іонів на різних електродах з розчину фториду натрію. Знайдено кінетичні параметри стаціонарної електродної реакції.

Ключові слова: модель Гуї-Чепмена-Штерна-Грема, подвійний електричний шар, теорія розряду-іонізації, виправлені тафелівські залежності.

ВСТУП. Реакція електрохімічного відновлення персульфат-іона зіграла значну роль у розвитку електрохімічної кінетики, яскраво висвітливши проблеми електростатичної взаємодії реагент—електрод, що дало початок точним чутливим дослідженням багатогранної поведінки систем з електровідновленням аніонів [1–5], зокрема, у вигляді множинності стаціонарних станів, осциляцій і детермінованого хаосу [1, 6–20].

Розглядаються електрохімічні системи, на робочому електроді (катоді) яких здійснюється електрохімічне відновлення багатозарядних аніонів [21–23], кінетика яких суттєво залежить від структури ПЕШ:



Відзначимо, що електростатична адсорбція і структура ПЕШ суттєво впливають на електрохімічну кінетику за наступних умов: концентрації іонів електроліту досить малі (менші децимолярних); електроактивні частинки є багатозарядними іонами. В інших випадках цими ефектами можна знехтувати. В стаціонарних умовах вказані ефекти зумовлюють наявність N-подібної ділянки та (або) області гістерезису на вольт-амперних кривих, що є проявом виникнення в системі монотонної нестійкості та (або) множинності стаціонарних станів [1,6,8,9,12,13]. У режимі постійної різниці потенціалів з послідовно підключеним зовнішнім опором, як було експериментально виявлено в роботах [12, 13,24], вони можуть бути причиною появи осциляцій. Якщо виникнення коливної нестійкості зумовлене негативною електроадсорбцією (а саме електростатичним відштовхуванням електроактивних іонів від одноіменно зарядженої поверхні електрода), то в цьому випадку говорять про осциляції "фрумкінського типу", а відповідні системи, з огляду на те, що коливна нестій-

кість, як правило, супроводжується монотонною нестійкістю (наявна N-подібна ділянка на вольт-амперних кривих), називають N-NDR-системами [21,22]. Автоколивні явища, що виникають під час електровідновлення таких аніонів, як $S_2O_8^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, досліджувалися в роботах [1, 9–11, 24–30].

Серед задач, які стоять перед сучасною хімічною наукою, важливе місце займає ліквідація розриву між теорією та експериментом. Одним із шляхів їх зближення є моделювання результатів експерименту в рамках різних теоретичних підходів з використанням в якості критерію справедливості узгодженості модельного розрахунку із дослідними даними.

Мета роботи — дослідити ефективність використання теорії розряду-іонізації Фрумкіна та теорії ПЕШ Гуї—Чепмена—Штерна—Грема (ГЧШГ) для моделювання електродних процесів за участю багатозарядних іонів у розчинах поверхнево-неактивних електролітів з низькою іонною силою.

Для цього потрібно за допомогою вищевказаних теорій та експериментальних даних побудувати виправлену тафелівську залежність (ВТЗ) стаціонарної вольт-амперної кривої. Лінійний вигляд ВТЗ буде свідчити про адекватність використання теорій ГЧШГ та розряду-іонізації для кількісного описання впливу ПЕШ на кінетику електродних реакцій у розчинах поверхнево-неактивних електролітів. У якості досліджуваного процесу взято електровідновлення персульфату натрію з розчину фториду натрію на різних електродах.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Метод кількісного описання ПЕШ за допомогою теорій ГЧШГ та розряду-іонізації Фрумкіна. Першою феноменологічною теорією, яка пов'язала будову ПЕШ і кінетику електродної реакції, була теорія розряду-іонізації Фрумкіна [23], згідно з якою фарадеївський катодний струм одностадійного електродного процесу описується рівнянням:

$$j_p = nkFc_1 \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \Psi_1\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} (\varphi - \Psi_1)\right), \quad (1)$$

де n — кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі; z_1 , c_1 — зарядове число та концентрація електроактивного іону; F —

стала Фарадея; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура; k , α — константа швидкості процесу та число переносу; φ — потенціал робочого електрода; Ψ_1 — псі-прим потенціал.

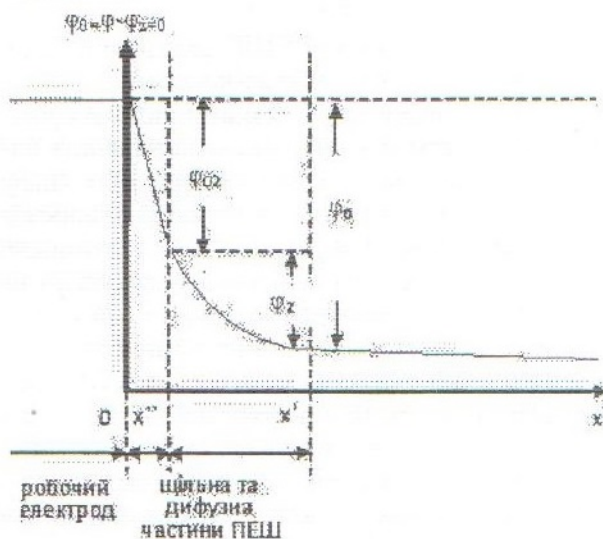


Рис. 1. Схема подвійного електричного шару біля робочого електрода та розподіл потенціалу в ньому (x — відстань від поверхні електрода; φ_0 — електростатичний потенціал робочого електрода, вимірний відносно ПНЗ: $\varphi_0 = \varphi - \varphi_{z=0}$).

Для перевірки фрумкінської теорії розряду-іонізації необхідно знати метод визначення псі-прим потенціалу Ψ_1 . Як правило, за відсутності специфічної адсорбції електроактивних іонів на електроді виходять із найпростішого припущення, що реакція відбувається із зовнішнього шару Гельмгольца. За цих умов, враховуючи, що потенціал, вимірюваний відносно точки нульового заряду, $\varphi_0 = \varphi - \varphi_{z=0}$ можна представити як суму стрибків потенціалу в щільному φ_{02} та дифузному φ_2 шарах ПЕШ: $\varphi_0 = \varphi_2 + \varphi_{02}$ (рис. 1), вирази для псі-прим потенціалу та фарадеївського струму запишуться у вигляді: $\Psi_1 = \varphi_2$ та

$$j_F = nkFc_1 \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT} \varphi_2\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \varphi_{02}\right),$$

$$k = k' \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \varphi_{z=0}\right). \quad (2)$$

Рівняння (2) зручно представляти в лінійних координатах (виправлена на подвійний еле-

тричний шар тафелівська залежність [31]):

$$\lg(j_F) + \frac{z_1 F \cdot \lg(e)}{RT} \varphi_2 = \lg(nkFc_1) - \frac{\alpha n F \cdot \lg(e)}{RT} \varphi_{02} \quad (3)$$

Згідно з теорією ГЧШГ доведено [32,33], що в розчинах поверхнево-неактивного електроліту (за відсутності специфічної адсорбції іонів на електроді) диференціальна ємність щільної частини подвійного електричного шару ($C_{02} = d\alpha/d\varphi_{02}$) та стрибок потенціалу в ньому φ_{02} залежать від природи металу, розчинника та густини заряду на поверхні електрода q і не залежать від концентрації та виду іонів поверхнево-неактивного електроліту. З іншого боку, стрибок потенціалу в дифузійній частині ПЕШ φ_2 і диференціальна ємність дифузійної частини ПЕШ ($C_2 = dq/d\varphi_2$) не залежать від природи металу і однозначно пов'язані з діелектричною постійною розчинника ϵ , концентраціями іонів у розчині $c_1, c_2, \dots, c_N$ та густиною заряду електрода q класичними рівняннями моделі дифузійного шару Гуй-Чепмена:

$$q = \pm \left\{ 2RT\epsilon\epsilon_0 \sum_{i=1}^N c_i \left[\exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \varphi_2\right) - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$C_2 = \epsilon\epsilon_0(-\rho/q), \quad (5)$$

де $\rho = F \sum_{i=1}^N z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \varphi_2\right)$ — об'ємна густина заряду в щільній частині Гельмгольца; ϵ_0 — універсальна електрична постійна; z_i — зарядове число i -го іона; в рівнянні (4) знак "+" відповідає позитивному стрибку потенціалу $\varphi_2 > 0$, "-" — $\varphi_2 < 0$.

Отже, в рамках моделі ГЧШГ [32, 33], за емпіричною залежністю $C_{02}(q)$ і використовуючи рівняння (4), (5), можна обчислити величини φ_2 та φ_{02} у виразі для швидкості стаціонарного електродного процесу (2) та побудувати ВТЗ (3). Щоб знайти стрибки потенціалу в щільному та дифузному шарі з допомогою теорії ГЧШГ, застосуємо криві диференціальної ємності на ртуті для 0.1 н. розчину NaF при температурі 20 та 25 °C [32–34].

За відомою методикою [32], знаючи емпі-

ричну залежність [23, 34], знаходимо густина заряду поверхні електрода:

$$q(\varphi_0) = \int_0^{\varphi_0} C(\varphi_0) d\varphi_0. \quad (6)$$

У результаті інтерполяції знайдено параметричну залежність [32–34]. Диференціальна ємність дифузійного шару згідно з теорією ГЧШГ для бінарного 1,1-валентного електроліту описується виразом:

$$C_2(q) = \frac{F}{2RT} \sqrt{8RT\epsilon\epsilon_0 C + q^2}. \quad (7)$$

Враховуючи, що $C(q) = dq/(d\varphi_0)$, $C_{02}(q) = dq/(d\varphi_{02})$, $C_2(q) = dq/(d\varphi_2)$, обчислюємо диференціальну ємність щільної частини ПЕШ:

$$C_{02}(q) = \frac{C(q) \cdot C_2(q)}{C_2(q) - C(q)}. \quad (8)$$

Розраховані залежності диференціальної ємності щільної частини ПЕШ від густини заряду поверхні q ртутного електрода представлені на рис. 2.

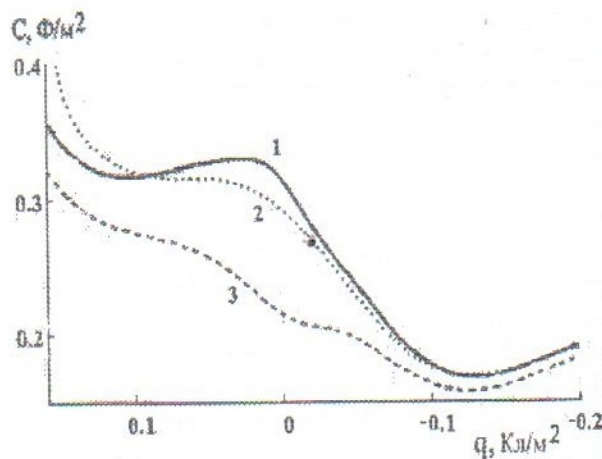


Рис. 2. Криві залежностей диференціальних ємностей від густини заряду ртутного електрода: 1 — розрахована залежність $C_{02}(q)$ від q при 20 °C; 2 — та ж залежність за даними [32, 33] при 25 °C; 3 — залежність $C(q)$ від q при 20 °C за даними [34].

Такі ж залежності, визначені за даними [23], представлені на рис. 3 у більш вузькому від'ємному діапазоні густини заряду поверхні q різних електродів (Cd, Sn, Pb, Hg, Bi).

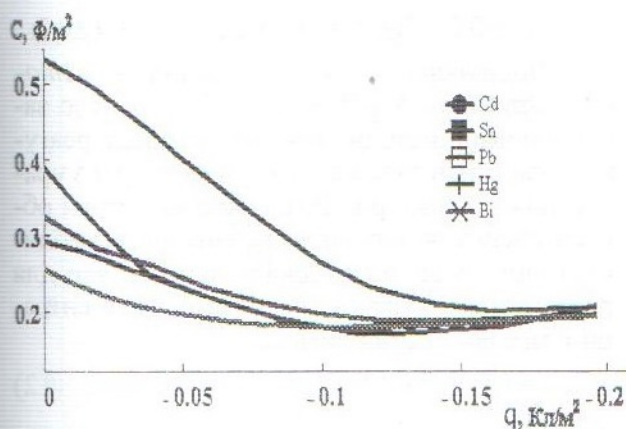


Рис. 3. Криві залежностей диференціальних ємностей щільного шару $C_{02}(q)$ від густини заряду q на Cd, Sn, Pb, Hg, Bi полікристалічних електродах за даними роботи [23].

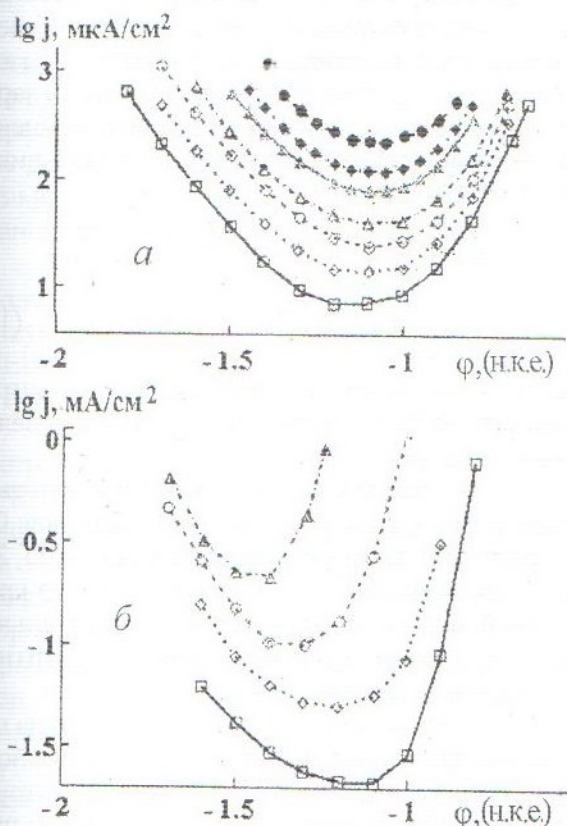


Рис. 4. Експериментальні залежності стаціонарної густини струму j відновлення 0.5 ммоль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ від потенціалу ϕ на ртуті (а) [23, 36] та на електродах із Bi, Sn, Pb, Cd (б) [39–41]. Концентрація фоновому електроліту NaF: 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 ммоль/л (а) та 9 ммоль/л (б).

Методика розрахунків для отримання ВТЗ. Отримана емпірична залежність $C_{02}(q)$ використовується для аналізу експериментальних вольт-амперних кривих електровідновлення персульфат-іонів з водних розчинів NaF різних концентрацій на Hg-, Bi-, Sn-, Pb-, Cd-електродах, виміряних при 20 °С. Дані експериментальні криві (виправлені на концентраційну поляризацію) [23, 35, 36] продемонстровано на рис. 4. Вважається, що специфічна адсорбція електроактивних іонів знехтувано мала і не приводить до зміни властивостей ПЕШ (у вказаних експериментах концентрація персульфат-іонів становила $5 \cdot 10^{-4}$ М).

Задача полягає в тому, щоб представити експериментальні залежності j від ϕ_0 , використовуючи теорію дифузного шару ГЧШГ та емпіричну криву диференціальної ємності щільного шару $C_{02}(q)$, у вигляді ВТЗ: $\lg(j_F) + [(z_1 F \cdot \lg(e))/RT] \cdot \phi_2$ від $\phi_0 - \phi_2$. Тоді лінійний вигляд залежності стане підтвердженням теорії уповільненого розряду-іонізації Фрумкіна, а, отже, дасть змогу знайти кінетичні параметри стаціонарного процесу.

Послідовність розрахунків для отримання ВТЗ:

– за емпіричною залежністю диференціальної ємності щільного шару від заряду, знаходимо функцію ϕ_{02} від q :

$$\phi_{02}(q) = \int_0^q \frac{dq}{C_{02}(q)}; \quad (9)$$

– враховуючи, що, згідно з теорією дифузного шару ГЧШГ, густина заряду електрода q визначається як функція від ϕ_2 та концентрацій іонів:

$$q(c_1, c_2, \dots, c_n, \phi_2) = \pm \{ 2RT\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \sum_{i=1}^n c_i \left(\exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \phi_2\right) - 1 \right) \}^{1/2}, \quad (10)$$

знаходимо залежність ϕ_0 від ϕ_2 для заданих концентрацій іонів, які вважаються постійними для даного експерименту: $\phi_0(c_1, c_2, \dots, c_n, \phi_2) = \phi_2 + \phi_{02}(q(c_1, c_2, \dots, c_n, \phi_2))$, та обернену функцію (шляхом інтерполяції; концентрації всіх іонів входять у вираз як постійні параметри):

$$\phi_2 = \phi_2(\phi_0); \quad (11)$$

– використовуючи рівняння (9)–(11), представимо експериментальні дані $j(\varphi_0)$ у вигляді ВТЗ, тобто в координатах

$$\lg(j(\varphi_0)) + \frac{z_1 F \lg(e)}{RT} \varphi_2(\varphi_0) \text{ від } \varphi_0 - \varphi_2(\varphi_0).$$

Результати показані на рис. 5. Як видно, всі вольт-амперні характеристики у виправлених тафелівських координатах добре описуються єдиною лінійною залежністю з коефіцієнтом кореляції Пірсона $r = -0.987$. Лінійна регресійна крива для виправленої тафелівської залежності (3) $\hat{y} = a_0 + a_1 x$ має наступні довірчі інтервали ($P = 0.95$) для коефіцієнтів регресії: $a_0 = 1.10 \pm 0.18 = 1.1 \pm 0.2$; $a_1 = -3.90 \pm 0.23 = -3.9 \pm 0.2$. Середньоквадратична помилка, що оцінює розсіювання даних відносно лінії регресії, $S_y = 0.188$.

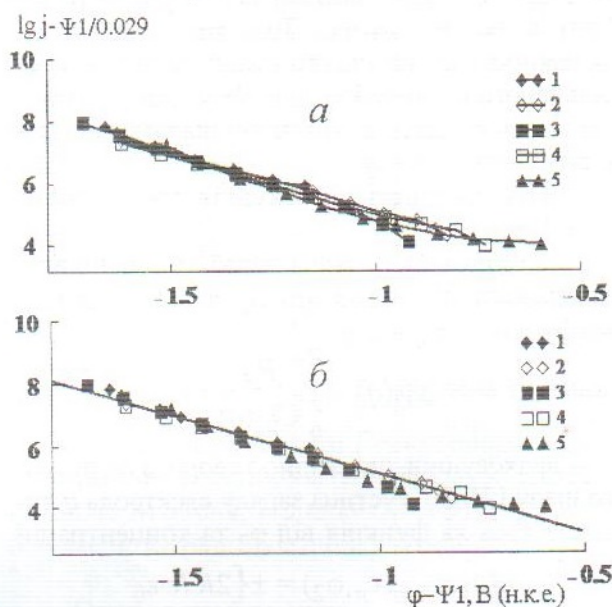


Рис. 5. Виправлені тафелівські залежності для електровідновлення 0.5 ммоль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (а) та загальна регресійна крива для ВТЗ (б) на електродах: 1 – Cd; 2 – Sn; 3 – Pb; 4 – Bi; 5 – Hg. Тут і на рис. 6 концентрації фоновому електроліту ті ж, що і на рис. 4.

Враховуючи (3), маємо співвідношення:

$$\lg(2Fkc) = a_0, - \frac{\alpha F \lg(e)}{RT} = a_1,$$

звідки знаходимо кінетичні характеристики лімітуючої стадії процесу ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^-$):

$$\alpha = 0.23 \pm 0.01; \lg(k) = -3.88 \pm 0.23 = -3.9 \pm 0.2.$$

Порівняння з термодинамічним методом Фрумкіна. У роботах [23, 36, 37] було запропоновано методи визначення заряду реагуючої частинки та коефіцієнту переносу α з урахуванням структури ПЕШ. Обидва методи обґрунтовуються, виходячи з рівняння термодинамічної теорії електрокапілярності, яке для розчину 1,1-валентного електроліту концентрації c має наступний вигляд:

$$d\sigma = -qd\varphi - RT\Gamma_a d\ln c - RT\Gamma_k d\ln c, \quad (12)$$

де σ — поверхневий натяг на границі метал-розчин; Γ_a і Γ_k — адсорбція Гіббса для аніона та катіона відповідно.

На основі рівняння (12), враховуючи, що у дифузному шарі біля поверхні негативно зарядженого електрода концентрація аніонів знехтувано мала порівняно з концентрацією катіонів: $\Gamma_k \gg \Gamma_a$, доводиться інваріантність заряду електрода у системах з різними концентраціями фоновому електроліту, для яких виконується рівняння:

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \frac{RT}{z_1 F} \ln c_1 &= \varphi_2 - \frac{RT}{z_2 F} \ln c_2 = \dots \\ &= \varphi_m - \frac{RT}{z_2 F} \ln c_m = \text{const}, \end{aligned} \quad (13)$$

де φ_1, c_1 — потенціал електрода та концентрація катіона фону системи 1; φ_2, c_2 — ті ж величини в системі 2 і т.д.

Для розрахунку φ_2 використовуються експериментальні $q-\varphi$ -криві, одержані для 0.1 М розчину NaF на ртуті згідно з даними [23, 36, 37]; для розчинів інших концентрацій $q-\varphi$ -криві знайдені з попередньої експериментальної кривої, з використанням умови інваріантності q згідно з рівнянням (13).

Автори робіт [36, 37] наголошували на перевагах даного методу, стверджуючи, що його результати не залежать від гіпотез про структуру подвійного шару, а отже, метод може широко застосовуватися.

На рис. 6 показано ВТЗ для ртуті, отримані за допомогою розглянутого в роботі методу та термодинамічного методу Фрумкіна. Видно, що ВТЗ, отримані за допомогою даних методів, практично співпадають, проте спостерігається

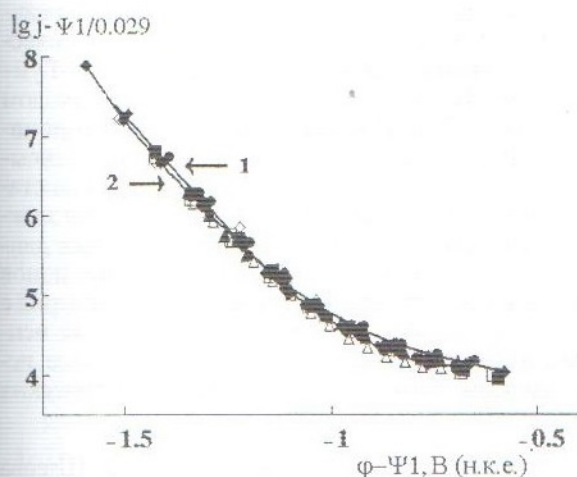


Рис. 6. Порівняння ВТЗ для 0.5 ммоль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на ртуті, отриманих термодинамічним методом Фрумкіна (1) [23, 36] та описаним у даній роботі (2).

деяка розбіжність в області від'ємних потенціалів. Регресійна крива ВТЗ, побудована за термодинамічним методом Фрумкіна, має більшу дисперсію (вказана методика є чутливішою до випадкових похибок) порівняно з ВТЗ, отриманою згідно із запропонованим методом.

Лінійний вигляд ВТЗ свідчить про те, що модель ГЧШГ може бути використана для розрахунку псі-прим потенціалу і аналізу впливу ПЕШ на стаціонарну кінетику N—NDR-систем у поверхнево-неактивному електроліті.

Основним обмеженням запропонованого методу розрахунку Ψ_1 -потенціалу за теорією ГЧШГ є припущення про локалізацію центру електроактивної частинки в перехідному стані на зовнішній площині Гельмгольца: $\Psi_1 = \phi_2$, у складніших випадках (за умови специфічної адсорбції) необхідні додаткові модельні уявлення про ПЕШ. У свою чергу, термодинамічний метод Фрумкіна використовує умову інваріантності заряду (13), яка виконується тільки для суттєвих густин заряду електрода, що зумовлює неможливість його застосування поблизу потенціалу нульового заряду. Крім того, метод Фрумкіна обґрунтовується термодинамічним рівнянням електрокапілярності, можливість застосування якого в умовах, далеких від рівноваги (наприклад стаціонарних, коли на електроді протікає електрохімічна реакція в кінетичному або змішаному режимах), досі не доведена. То-

му логічно дати обґрунтування умови (13), виходячи не з термодинамічних міркувань. Так, для $q = \text{const}$, згідно з теорією дифузного шару Гуй-Чепмена, для бінарного z, z -валентного електроліту $\phi_2 = \text{const} \pm RT/zF \cdot \ln c$, а із рівняння (9) знаходимо, що $\phi_{02} = \text{const}$, а тому, за відсутності зміщення потенціалу нульового заряду (немає специфічної адсорбції електроліту), $\phi = \text{const} \pm RT/zF \cdot \ln c$. Саме тому метод Фрумкіна успішно використовувався для побудови ВТЗ. Крім того, з даних міркувань випливає ще одне обмеження методу Фрумкіна — зміна концентрації фоновому електроліту не повинна супроводжуватися суттєвим зміщенням потенціалу нульового заряду [38–40].

Отже, перевагами запропонованого методу порівняно із термодинамічним методом Фрумкіна є:

- можливість використання його біля потенціалу нульового заряду;
- на його результати не впливатиме зміщення потенціалу нульового заряду;
- краща точність (відтворюваність) методу;
- можливість застосування для моделювання кінетики (враховуючи структуру ПЕШ) у стаціонарних та нестаціонарних умовах, зокрема, з метою вивчення поведінки у вигляді множинності стаціонарних станів та осциляцій у системах N—NDR-типу.

ВИСНОВКИ. Продемонстровано, що в розчинах поверхнево-неактивних електролітів (за відсутності специфічної адсорбції іонів на електроді) теорія ПЕШ ГЧШГ, доповнена підходом Гонзалеса і Санса, дозволяє кількісно описувати ПЕШ і, у сукупності з теорією розряду-іонізації Фрумкіна, може бути використана для ефективного моделювання та вивчення впливу ПЕШ на стаціонарну та нестаціонарну макрокінетику електродних процесів, зокрема для описання коливної та монотонної нестійкостей стаціонарних станів у системах N—NDR-типу.

Важливо відзначити, що стрибок потенціалу в зовнішньому шарі Гельмгольца ϕ_{02} , а отже, і Ψ_1 -потенціал залежить від густини заряду електрода нелінійно (9), що пов'язано з явищами діелектричного насичення (залежності діелектричної проникності від напруженості), електрострикції (стиснення шару молекул

води під час збільшення напруженості) та силами відображення, тобто фізичною адсорбцією розчинника [41]. Врахування цих ефектів відображається у нелінійній емпіричній залежності диференціальної ємності щільного шару від заряду (8), що і використано у запропонованій нами методиці. Вказану залежність необхідно враховувати також під час кількісного моделювання впливу ПЕШ на стаціонарну і не-стаціонарну кінетику [24, 25].

Незважаючи на розвиток квантово-механічних теорій ПЕШ та електрохімічної кінетики на даний час їх використання для моделювання відновлення персульфат-іона дає змогу отримати лише якісні узгодження з експериментом [2, 42]. Тому питання про моделювання складних нестационарних процесів (нестационарна дифузія та міграція в умовах стаціонарної конвекції, нестационарні електродні реакції, зміна заряду електродної поверхні та структури ПЕШ в умовах специфічної адсорбції), що відбуваються в N—NDR-системах за умов низької іонної сили електроліту, може бути ефективно вирішене завдяки сукупному застосуванню феноменологічних теорій розряду-іонізації Фрумкіна та ПЕШ ГЧШГ, оскільки описання систем з допомогою квантово-механічного теоретичного підходу привело б до надто значного математичного ускладнення і, очевидно, було б малоефективним для кількісного розв'язання поставлених задач.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА СТАЦИОНАРНУЮ КИНЕТИКУ N—NDR-СИСТЕМ В РАМКАХ ТЕОРИИ ГУИ—ЧЕПМЕНА—ШТЕРНА—ГРЭМА

В.В.Мищенко¹, М.М.Ткачук¹, В.Д.Юзькова², В.В.Нечипорук^{3*}

¹ Буковинский государственный медицинский университет, Театральная площадь, 2, Черновцы, 58002, Украина

² Институт последипломного педагогического образования Черновицкой области, ул. И.Франка, 20, Черновцы, 58010, Украина

³ Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

* e-mail: vvn777@mail.ru

Показано, что в растворах поверхностно-неактивного электролита (при отсутствии специфической адсорбции ионов на электроде) теория Гуи—Чепмена—Штерна—Грэма (дополненная подходом Гонзалеса и Санса) вместе с теорией разряда-ионизации Фрумкина позволяют количественно описывать влияние двойного электрического слоя на стационарную и нестационарную макрокинетику электродных процессов. Для экспериментальных данных по электровосстановлению персульфат-ионов на разных электродах из раствора фторида натрия с помощью вышеуказанных теорий получены исправленные тафельские зависимости, которые использованы нами для нахождения кинетических параметров стационарного процесса.

Ключевые слова: модель Гуи—Чепмена—Штерна—Грэма, двойной электрический слой, теория разряда-ионизации, исправленные тафельские зависимости.

A STUDY OF THE EFFECT OF DOUBLE LAYER STRUCTURE ON THE STATIONARY KINETICS OF N—NDR-SYSTEMS IN THE FRAMEWORK OF THE GOUY—CHAPMAN—STERN—GRAHAME THEORY

V.V.Mishchenchuk¹, M.M.Tkachuk¹, V.D.Yuz'ko², V.V.Nechiporuk^{3*}

¹ Bukovinian State Medical University, 2 Teatralna Sq., Chernivtsi, 58002, Ukraine

² Institute of Postgraduate Pedagogical Education Chernivtsi region, 20 Franko Str., Chernivtsi, 58010, Ukraine

³ Chernivtsi National University, 2 Kotsyubinsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

* e-mail: vvn777@mail.ru

It is demonstrated that in solutions of surface-inactive electrolyte (in the absence of specific adsorption of ions on the electrode), the Frumkin's theory of discharge-ionization with the Gouy—Chapman—Stern—Graham's theory (augmented with Gonzalez and Sanz's approach) allow to quantitatively describe the effect of the electric double layer on the electrode processes kinetics. Corrected Tafel dependencies have been obtained using the above theories for experimental data processing about electroreduction of persulfate ions on the different electrodes from the solution of sodium fluoride. They have been used to determine the kinetic parameters of the stationary process.

Keywords: Gouy—Chapman—Stern—Graham's model, the electric double layer, theory discharge-ionization, corrected Tafel dependences.

ЛІТЕРАТУРА

1. Нечипорук В.В., Ельгурт И.И. Самоорганизация в электрохимических системах. -М.: Наука, 1992.
2. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. Molecular Description of the Persulfate Ion Reduction on a Mercury Electrode // R. J. Electrochem. -2011. -**38**. -P. 720-731
3. Thomborg T., Nerut J., Jager R. et al. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes // J. Electroanal. Chem. -2005. -**582**. -P. 130-143.
4. Song J., Fu H., Guo W. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes // Ibid. -2001. -**511**. -P. 31-38.
5. Thomborg T., Nerut J., Just K. et al. Impedance spectroscopy data for $S_2O_8^{2-}$ -anion electroreduction at Bi(III) plane // Electrochim. Acta. -2008. -**53**. -P. 3337-3349.
6. Ebeling W. Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen. -Leipzig: Teubner-Verlag, 1976.
7. Petrenko O.E., Nechiporuk V.V., Babyuk D.P. Instability and Oscillations in the Model of Electrocatalytic Reduction Accounting for the External Circuit Resistance (Quasi-Potentiostatic Control) // R. J. Electrochem. -1998. -**34**. -P. 549-555.
8. Nechiporuk V.V., Tkachuk M.M., Berlady I.V. Systems with Electrocatalytic Surface Reactions: Effect of the Coverage Dependence of the Adsorption and Desorption Rates // R. J. Electrochem. -2006. -**42**. -P. 45-52.
9. Nechiporuk V.V., Yuz'kova V.D., Tkachuk M.M. Behavior of Redox Systems with Electrostatic Adsorption on Electrodes in the Absence of Passivation // Ibid. -2011. -**47**. -P. 1343-1357.
10. Koper M.T.M., Sluyters J.H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions // J. Electroanal. Chem. -1994. -**371**. -P. 149-159.
11. Koper M.T.M., Gaspard P. The modeling of mixed mode and chaotic oscillations in electrochemical systems // J. Chem. Phys. -1992. -**96**. -P. 7797-7813.
12. Jurczakowski R., Orlik M. The oscillatory course of the electroreduction of thiocyanate complexes of nickel (II) at mercury electrodes – experiment and simulation // J. Electroanal. Chem. -2000. -**468**. -P. 65-74.
13. Jurczakowski R., Orlik M. Experimental and theoretical impedance studies of oscillations and bistability in the Ni(II)-SCN-electroreduction at the streaming mercury electrode // Ibid. -2007. -**605**. -P. 41-52.
14. Nechiporuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D. Stability of Stationary States, Multiplicity, and Oscillations during Anodic Dissolution of Metals in a Potentiostatic Regime: Effect of the Passivating-Film Formation Kinetics // J. Electrochem. -2007. -**43**. -P. 1047-1054.
15. Samec Z., Bittner A.M., Doblhofer K. Origin of electrocatalysis in the reduction of peroxodisulfate on gold electrodes // J. Electroanal. Chem. -1997. -**432**. -P. 205-214.
16. Samec Z., Bittner A.M., Doblhofer K. Electrocatalytic reduction of peroxodisulfate anion on Au (111) in acidic aqueous solutions // Ibid. -1996. -**409**. -P. 165-173.
17. Krischer K. // Modern Aspects in Electrochemistry. / Eds J.O.M.Bockris, R.E.White, B.EConway. -New York: Plenum, 1999. -**32**. -P. 437.
18. Treindl L., Doblhofer K., Krischer K., Samec Z. Mechanism of the oscillatory reduction of peroxodisulfate on gold (110) at electrode potentials positive to the point of zero charge // Electrochim. Acta. -1999. -**44**. -P. 3963-3967.
19. Samec Z., Krischer K., Doblhofer K. Reduction of peroxodisulfate on gold (111) covered by surface oxides: inhibition and coupling between two oxide reduction processes // J. Electroanal. Chem. -2001. -**499**. -P. 129-135.
20. Strasser P., Eiswirth M., Koper M.T.M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators — an operational experimental strategy // Ibid. -1999. -**478**. -P. 50-66.
21. Orlic M. Self-Organization in Electrochemical Systems I: General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities. -Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. -P. 519.
22. Orlic M. Self-Organization in Electrochemical Systems II: Spatiotemporal Patterns and Chaos. -Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. -P. 440.
23. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. -М.: Наука, 1987.
24. Wolf W., Purgand M., Ye J. et al. Modelling the Oscillating Electrochemical Reduction of Peroxodisulfate // J. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. -1992. -**96**. -P. 1797-1804.
25. Mishchenchuk V.V., Nechiporuk V.V., Tkachuk M.M. et al. Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions // J. Electrochim. Acta. -2013. -**108**. -P. 153-166.
26. Nagao R., Epstein I.R., Gonzalez E.R., Valera H. Temperature (Over) Compensation in an Oscillatory Surface Reaction // J. Phys. Chem. A. -2008. -**112**. -P. 4617-4624.
27. Carbonio E.A., Nagao R., Gonzalez E.R., Valera H. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum // Phys. Chem. Chem. Phys. -2009. -**11**. -P. 665-670.
28. Zhang J.X., Fehribach J.D., Datta R. Mechanistic and Bifurcation Analysis of Anode Potential Oscil-

REFERENCES

- lations in PEMFCs with CO in Anode Feed // *J. Electrochem. Soc.* -2014. -**151**. -P. A689-A697.
29. Kiss I.Z., Pelster L.N., Wickramasinghe M., Yablonsky G.S. Frequency of Negative Differential Resistance Electrochemical Oscillators: Theory and Experiments. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2009. -**11**. -P. 5720-5728.
30. Kiss I.Z., Sitta E., Valera H. On the Limit of Frequency of Electrochemical Oscillators and Its Relationship to Kinetic Parameters // *J. Phys. Chem. C*. -2012. -**116**. -P. 9561-9567.
31. Asada K., Delahay P., Sundaram A. Local Field Effect and Failure of the Double Layer Correction in Electrode Kinetics // *J. Amer. Chem. Soc.* -1961. -**83**, № 16. -P. 3396-3400.
32. Grahame D.C. Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25° // *Ibid.* -1954. -**76**. -P. 4819-4823.
33. Grahame D.C. Capacity of the Electrical Double Layer between Mercury and Aqueous Sodium Fluoride. II. Effect of Temperature and Concentration // *Ibid.* -1957. -**79**. -P. 2093-2098.
34. Hills G.J., Payne R. Temperature and pressure dependence of the double layer capacity at the mercury-solution interface // *J. Trans. Faraday Soc.* -1965. -**61**. -P. 326-349.
35. Fedorovich N.V., Frumkin A.N., Keis H.E. Effect of double-layer structure on the electroreduction of anions and the nature of the metal // *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* -1971. -**36**. -P. 722-729.
36. Frumkin A., Petry O., Nikolaeva-Fedorovich N. On the determination of the value of the charge of the reacting particle and of the constant α from the dependence of the rate of electro-reduction on the potential and concentration of the solution // *J. Electrochim. Acta*. -1963. -**8**. -P. 177-192.
37. Frumkin A.N., Nikolaeva-Fedorovich N.V., Bereziņa N.P., Keis Kh.E. The electroreduction of the $S_2O_8^{2-}$ -anion // *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* -1975. -**58**. -P. 189-201.
38. Frumkin A., Damaskin B., Grigoryev N., Bagotskaya I. Potentials of zero charge, interaction of metals with water and adsorption of organic substances—I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals // *J. Electrochim. Acta*. -1974. -**19**, № 2. -P. 69-74.
39. Trasatti S., Lust E. The Potential of Zero Charge // *Modern Aspects of Electrochemistry*. -New York: Plenum Publ. -1999. -**33**. -P. 661.
40. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1979.
41. Macdonald J., Barlow C.A. Theory of Double Layer Differential Capacitance in Electrolytes // *J. Chem. Phys.* -1962. -**36**. -P. 3062-3080.
42. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A. Exploring the molecular features of cationic catalysis phenomenon: Peroxodisulfate reduction at a mercury electrode // *J. Electroanal. Chem.* -2005. -**582**. -P. 118-129.
1. Nechiporuk V.V., Elgyrt I.L. *Self-organization in Electrochemical systems*. (Moscow: Nauka, 1992). [in Russian].
2. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. Molecular Description of the Persulfate Ion Reduction on a Mercury Electrode. *R. J. Electrochem.* 2011. **38**: 720.
3. Thomberg T., Nerut J., Jager R., Moller P., Lust K., Lust E. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2005. **582**: 130.
4. Song J., Fu H., Guo W. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2001. **511**: 31.
5. Thomberg T., Nerut J., Lust K., Jager R., Lust E. Impedance spectroscopy data for $S_2O_8^{2-}$ -anion electroreduction at Bi(III) plane. *Electrochim. Acta*. 2008. **53**: 3337.
6. Ebeling W. *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen*. (Leipzig: Teubner-Verlag, 1976).
7. Petrenko O.E., Nechiporuk V.V., Babyuk D.P. Instability and Oscillations in the Model of Electrocatalytic Reduction Accounting for the External Circuit Resistance (Quasi-Potentiostatic Control). *J. Electrochem.* 1998. **34**: 549.
8. Nechiporuk V.V., Tkachuk M.M., Berlady N.I.V. Systems with Electrocatalytic Surface Reactions: Effect of the Coverage Dependence of the Adsorption and Desorption Rates. *J. Electrochem.* 2006. **42**: 45.
9. Nechiporuk V.V., Yuz'kova V.D., Tkachuk M.M. Behavior of Redox Systems with Electrostatic Adsorption on Electrodes in the Absence of Passivation. *J. Electrochem.* 2011. **47**: 1343.
10. Koper M.T.M., Sluytjes J.H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions. *J. Electroanal. Chem.* 1994. **371**: 149.
11. Koper M.T.M., Gaspard P. The modeling of mixed mode and chaotic oscillations in electrochemical systems. *J. Chem. Phys.* 1992. **96**: 7797.
12. Jurczakowski R., Orlik M. The oscillatory course of the electroreduction of thiocyanate complexes of nickel (II) at mercury electrodes — experiment and simulation. *J. Electroanal. Chem.* 2000. **468**: 65.
13. Jurczakowski R., Orlik M. Experimental and theoretical impedance studies of oscillations and bistability in the Ni(II)-SCN-electroreduction at the streaming mercury electrode. *Ibid.* 2007. **605**: 41.
14. Nechiporuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D. Stability of Stationary States, Multiplicity, and Oscillations during Anodic Dissolution of Metals in a Potentiostatic Regime: Effect of the Passivating-Film Formation Kinetics. *J. Electrochem.* 2007. **43**: 1047.
15. Samec Z., Bittner A.M., Doblhofer K. Origin of electrocatalysis in the reduction of peroxodisulfate on gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1997. **432**: 205.

16. Samec Z., Bittner A.M., Doblhofer K. Electro-catalytic reduction of peroxodisulfate anion on Au (III) in acidic aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1996. **409**: 165.
17. Krischer K. *Modern Aspects in Electrochemistry*. Eds. J.O.M.Bockris, R.E.White, B.E.Conway. (New York: Plenum Publishers, **32**, 1999).
18. Treindl L., Doblhofer K., Krischer K., Samec Z. Mechanism of the oscillatory reduction of peroxodisulfate on gold (110) at electrode potentials positive to the point of zero charge. *Electrochim. Acta.* 1999. **44**: 3963.
19. Samec Z., Krischer K., Doblhofer K. Reduction of peroxodisulfate on gold (111) covered by surface oxides: inhibition and coupling between two oxide reduction processes. *J. Electroanal. Chem.* 2001. **499**: 129.
20. Strasser P., Eiswirth M., Koper M.T.M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators — an operational experimental strategy. *J. Electroanal. Chem.* 1999. **478**: 50.
21. Orlic M. *Self-Organization in Electrochemical Systems I: General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities*. (Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2012).
22. Orlic M. *Self-Organization in Electrochemical Systems II: Spatiotemporal Patterns and Chaos* (Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2012).
23. Frumkin A.N. *The Electrode Processes*. (Moscow: Nauka, 1987). [in Russian].
24. Wolf W., Purgand M., Ye J., Eiswirth M., Doblhofer K. Modelling the Oscillating Electrochemical Reduction of Peroxodisulfate. *J. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1992. **96**: 1797.
25. Mishchenchuk V.V., Nechyponuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D. Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions. *J. Electrochim. Acta.* 2013. **108**: 153.
26. Nagao R., Epstein I.R., Gonzalez E.R., Valera H. Temperature (Over) Compensation in an Oscillatory Surface Reaction. *J. Phys. Chem. A*. 2008. **112**: 4617.
27. Carbonio E.A., Nagao R., Gonzalaz E.R., Valera H. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**: 665.
28. Zhang J.X., Fehribach J.D., Datta R. Mechanistic and Bifurcation Analysis of Anode Potential Oscillations in PEMFCs with CO in Anode Feed. *J. Electrochem. Soc.* 2014. **151**: A689.
29. Kiss I.Z., Pelster L.N., Wickramasinghe M., Yablozsky G.S. Frequency of Negative Differential Resistance Electrochemical Oscillators: Theory and Experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**: 5720.
30. Kiss I.Z., Sitta E., Valera H. On the Limit of Frequency of Electrochemical Oscillators and Its Relationship to Kinetic Parameters. *J. Phys. Chem. C*. 2012. **116**: 9561.
31. Asada K., Delahay P., Sundaram A. Local Field Effect and Failure of the Double Layer Correction in Electrode Kinetics. *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. **83** (16): 3396.
32. Grahame D.C. Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°. *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. **76**: 4819.
33. Grahame D.C. Capacity of the Electrical Double Layer between Mercury and Aqueous Sodium Fluoride. II. Effect of Temperature and Concentration. *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. **79**: 2093.
34. Hills G.J., Payne R. Temperature and pressure dependence of the double layer capacity at the mercury-solution interface. *J. Trans. Faraday Soc.* 1965. **61**: 326.
35. Fedorovich N.V., Frumkin A.N., Keis H.E. Effect of double-layer structure on the electroreduction of anions and the nature of the metall. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 1971. **36**: 722.
36. Frumkin A., Petry O., Nikolaeva-Fedorovich N. On the determination of the value of the charge of the reacting particle and of the constant α from the dependence of the rate of electro-reduction on the potential and concentration of the solution. *J. Electrochim. Acta.* 1963. **8**: 177.
37. Frumkin A.N., Nikolaeva-Fedorovich N.V., Berezhina N.P., Keis Kh.E. The electroreduction of the $S_2O_8^{2-}$ -anion. *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* 1975. **58**: 189.
38. Frumkin A., Damaskin B., Grigoryev N., Bagotskaya I. Potentials of zero charge, interaction of metals with water and adsorption of organic substances—I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals. *J. Electrochim. Acta.* 1974. **19**: 69.
39. Trasatti S., Lust E. The Potential of Zero Charge In: *Modern Aspects Electrochem.* (New York: Plenum Publishers, 1999).
40. Frumkin A.N. *The potentials of zero charge*. (Moscow: Nauka, 1979). [in Russian].
41. Macdonald J.R., Barlow C.A. Theory of Double Layer Differential Capacitance in Electrolytes. *J. Chem. Phys.* 1962. **36**: 3062.
42. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A. Exploring the molecular features of cationic catalysis phenomenon: Peroxodisulfate reduction at a mercury electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2005. **582**: 118.

Надійшла 10.04.2016

М.В.Мороз*

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАСИЧЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ФАЗ $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ТА $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})$ СИСТЕМИ Ag-Ge-S-I , ВИЗНАЧЕНІ МЕТОДОМ EPC

Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, Україна

* e-mail: riv018@i.ua

Методами фізико-хімічного аналізу досліджено триангуляцію системи Ag-Ge-S-I поблизу сполук $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та Ag_8GeS_6 . Потенціалформуючі процеси здійснено в електрохімічних комірках (ЕХК) структури $\text{C}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}|\text{D}|\text{C}$ (C — інертні (графітові) електроди; Ag , D — електроди ЕХК, D — рівноважні чотирифазні сплави областей $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ge-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-AgI}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-Ge-GeS-AgI}$; скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ — селективна Ag^+ -провідна мембрана). Лінійні частини температурних залежностей EPC (електрорушійної сили) комірок в інтервалі 490—520 К використано для розрахунку стандартних значень термодинамічних функцій Ag^+ -провідних фаз.

Ключові слова: неорганічні системи, триангуляція, термодинамічні властивості, метод EPC.

ВСТУП. Атомарний склад сполук сімейства мінералів аргиродиту та канфільдиту [1] описується узагальненою формулою $A_{12-n-z}^{m+}B_z^{n+}X^2-Y_z$ ($A = \text{Cu, Ag, Cd, Hg}$; $B = \text{Ga, Si, Ge, Sn, P, As}$; $X = \text{S, Se, Te}$; $Y = \text{Cl, Br, I}$; $0 \leq z \leq 1$) [2]. Велику кількість сполук сімейства для $z > 0$ отримано плавленням суміші елементів у вакуумованих ампулах, твердофазним синтезом, а також під тиском в автоклавах при пониженні температури насиченого водного розчину елементів у йодистоводневій кислоті [3, 4]. Багатьом сполукам властивий поліморфізм. Розміщення атомів в елементарній комірці високотемпературних модифікацій відповідає просторовій групі $F43m$ з розупорядкуванням катіонів срібла по тетра- та октаедричним пустотам. Триелементні сполуки сімейства характеризуються змішаною іонно-електронною провідністю [5–8]. Чисто іонне (Ag^+ , Γ) електро- та масоперенесення властиве чотириелементним халькогалогенідним сплавам [9–12]. Для фундаментальних досліджень та прикладних розробок халькогенідні та халькогалогенідні матеріали сімейства становлять значний інтерес. Їх використовують в якості аналогових інтеграторів, твердотільних паливних елементів, іоністорів, іоноселективних мембран, функціональних датчиків тощо [13].

Фігуративні точки чотириелементних сполук за участі $B^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ знаходяться в площині квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2X\text{-BX}_2\text{-AgY}$ (I) концентраційного простору тетраedrів Гіббса. Для сполук $\text{Ag}_7B^{\text{IV}}X_5Y$ співвідношення фаз у фігуративній точці наступне: $\text{Ag}_2X : B^{\text{IV}}X_2 : \text{AgY} = 3:1:1$, а для $\text{Ag}_6B^{\text{IV}}X_4Y_2$ — $2:1:2$. На ділянках квазіподвійних систем, що обмежують концентраційний трикутник (I), встановлено існування потрійних сполук $\text{Ag}_8B^{\text{IV}}X_6$, $\text{Ag}_4B^{\text{IV}}X_4$, $\text{Ag}_{10}B_3^{\text{IV}}X_{11}$, $\text{Ag}_2B^{\text{IV}}X_3$, $\text{Ag}_4B_3^{\text{IV}}X_8$, Ag_3XY [14, 15].

Відомості про властивості T - x -простору систем I є обмеженими. В роботі [3] встановлено температури появи рідкої фази в сполуках $\text{Ag}_7B^{\text{IV}}S_5Y$. T - x -діаграма системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_6\text{GeS}_4\text{Br}_2$ (II) у ділянці існування $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{Br}$ характеризується твердим розчином на основі Ag_8GeS_6 [16]. Узгодження робіт [3, 16] у питанні утворення проміжної фази можливе за умови існування кінетичних перешкод рівноважній кристалізації сплавів II. Експериментальні труднощі вивчення фазового простору неорганічних систем можна подолати дослідженням термодинамічних властивостей хімічних сполук з наступним використанням отриманих даних у Calphad-методах [17]. Підхід Calphad ба-

зується на тому факті, що фазова діаграма є відображенням рівноважних термодинамічних властивостей окремих фаз, які формують цю систему. Це є основою теоретичного розрахунку T - x -діаграм стану шляхом оцінки термодинамічних властивостей усіх фаз системи. Термодинамічні властивості сполук $\text{Ag}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$, $\text{Ag}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4$, $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$ та інших визначені методом ЕРС в електрохімічних комірках з рідким електролітом в інтервалі температур 300–410 К [18]. Дані про термодинамічні властивості сполук $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та Ag_8GeS_6 у чотириелементній частині тетраедра Гіббса у фаховій літературі відсутні.

Мета роботи: дослідити тетраедрацію системи Ag-Ge-S-I поблизу фаз $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та Ag_8GeS_6 ; відомості про фазовий склад та просторове положення квазітетрарних систем відносно фігуративної точки срібла використати для розрахунку методом ЕРС [19] значень термодинамічних функцій фази $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та насиченого по йоду твердого розчину на основі сполуки Ag_8GeS_6 , тобто $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез кристалічних та склоподібного сплавів виконано плавленням суміші елементів напівпровідникової чистоти у вакуумованих до тиску $p \sim 1$ Па кварцевих ампулах. Подрібнені до розмірів частинок ≤ 5 мкм кристали гомогенізували відпалом при $T \sim 600$ К упродовж 48 год. Фазовий склад сплавів контролювався методами рентгенофазового (РФА) та диференціально-термічного аналізів (ДТА). ДТА сплавів здійснено при швидкостях нагріву (охолодження) 6–8 К/хв. Похибка вимірювань температури не перевищувала ± 5 К. Для РФА використовували дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження: CuK_α -випромінювання; вигнутий монохроматор $\text{Ge}(111)$; $2\theta/\omega$ -сканування. Дифракційні масиви оброблено за допомогою пакету програм STOE WinX^{POW} (версія 2.21) [20] та PowderCell (версія 2.3) [21].

Потенціалформуючі процеси здійснені в електрохімічних комірках структури $\text{C}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}||\text{D}|\text{C}$ (C — інертні (графітові) електроди; Ag, D — електроди ЕХК; скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$

— селективна Ag^+ -провідна мембрана). Скло $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ отримано гартуванням розплаву в льодяній воді [22]. Позитивні електроди D виготовлені плавленням сумішей срібла та фаз, взятих у молярних співвідношеннях $\text{Ag} : \text{GeS} : \text{AgI} = 3:5:1$ та $\text{Ag} : \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I} = 1:3$. Фігуративні точки D знаходяться в середній частині фазових областей $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-Ge-GeS-AgI}$ (III), $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ge-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-AgI}$ (IV) на січних, що з'єднують точку срібла з точками системи GeS-AgI ($\text{GeS} : \text{AgI} = 5:1$) та фази $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ відповідно (рис. 1). Рівноважні сплави D поєднують насичені тверді розчини фаз областей III та IV.

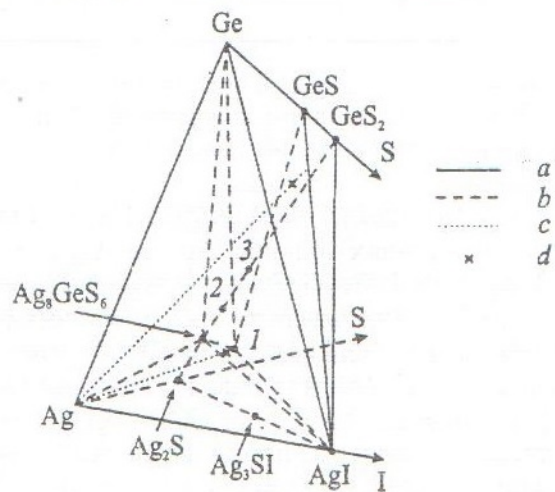


Рис. 1. Триангуляція системи Ag-Ge-S-I у частині $\text{Ag-Ge-GeS}_2\text{-AgI-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}$ для $T < 600$ К: a, b — лінії двофазних рівноваг; c — січні концентраційного простору; d — фігуративні точки сплавів D. 1 — $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$; 2 — Ag_4GeS_4 ; 3 — Ag_2GeS_3 .

Порошкоподібні складові комірок впресовували в наскрізні отвори фторопластової основи діаметром 2 мм до густини $\rho = (0.93 \pm 0.02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 — експериментально визначена густина литого сплаву. Нагрів ЕХК здійснено в печі опору, наповненій аргоном ($p = 10^5$ Па), аналогічно [23]. Точність підтримання температури становила ± 0.1 К. Вимірювання ЕРС виконані вольтметром електрометричного підсилювача У7-9 з вхідним опором $> 10^{10}$ Ом. Температурні залежності ЕРС комірок $E(T)$ досліджено методом температурного титрування [24]. Рівноважні значення ЕРС визначали в режимі нагріву та охолодження комірок за методикою,

Стандартні термодинамічні властивості фаз $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})$

Фаза	$-\Delta_f G_{298}^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f S_{298}^0$	$T\Delta_f S_{298}^0$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)	кДж/моль
$\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$	492.8 ± 2.4 $35.2 \pm 0.2^*$	415.4 ± 1.2 $29.7 \pm 0.1^*$	260.1 ± 2.1 $18.6 \pm 0.2^*$	77.4 ± 0.7 $5.53 \pm 0.05^*$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})$	523.4 ± 2.4 $31.2 \pm 0.2^*$	423.8 ± 1.6 $25.04 \pm 0.56^*$	331.9 ± 1.7 $19.89 \pm 0.1^*$	99.6 ± 0.5 $5.97 \pm 0.04^*$
Ag_8GeS_6	345 ± 2.2	310 ± 2.6	117.0 ± 1.2	35.1 ± 0.4
стехіом. [18]	$23.0 \pm 0.2^*$	$20.7 \pm 0.2^*$	$7.8 \pm 0.1^*$	$2.34 \pm 0.03^*$

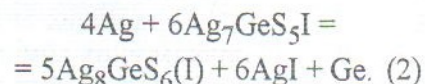
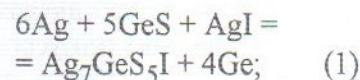
* Значення термодинамічних функцій розраховані на моль атомів відповідних фаз.

описаною в роботі [25]. При повторних нагрівах ЕХК значення термодинамічних функцій відтворювались у межах похибок, зазначених у таблиці.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1 межі чотирифазних ділянок $\text{Ag-Ge-Ag}_8\text{GeS}_6\text{-AgI}$, $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-Ge-GeS-AgI}$ та $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ge-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-AgI}$ визначають лінії двофазних рівноваг, встановлені методами ДТА та РФА в наших дослідженнях, а також у роботах [26, 15]. У тетраедрі $\text{Ag-Ge-Ag}_8\text{GeS}_6\text{-AgI}$ насичені тверді розчини фаз площини $\text{Ge-Ag}_8\text{GeS}_6\text{-AgI}$ рівноважні зі сріблом. У системах $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-AgI}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-AgI}$ взаємна розчинність фаз не перевищує 1 % мол. Температури поліморфних перетворень 493 ± 2 і 420 ± 2 К сполук Ag_8GeS_6 та AgI , а також положення інтерференційних максимумів на дифрактограмах фаз співпадають у проміжних сплавах систем. Обмежена розчинність сполук $\text{Ag}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}$ при взаємодії з подвійними фазами систем $\text{Ag-B}^{\text{IV}}\text{-X}^{\text{VI}}$ встановлена в роботах [27–29]. У системі $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ (рис. 2) температура поліморфного перетворення потрійної фази понижується до значення 447 ± 2 К для граничного складу твердого розчину 88 % мол. потрійної фази.

Просторове положення фазових областей відносно фігуративної точки срібла дозволяє використати метод ЕРС для визначення термодинамічних властивостей суперіонної фази $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та насиченого по йоду твердого розчину $\text{Ag-провідної фази Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})$. Згі-

дно з рис. 1, сумарні хімічні реакції потенціалформуєчих процесів в ЕХК описуються рівняннями:



Вільні енергії реакцій (1), (2) $\Delta_r G_{T(1),(2)}$, Дж/моль та значення ЕРС $E_{(1),(2)}$. В у зовнішніх ділянках кін в умовах електрохімічної рівноваги в ЕХК ($p, T, E = \text{const}$) пов'язані рівняннями:

$$-\Delta_r G_{T(1),(2)} = n_e F E_{T(1),(2)}, \quad (3)$$

де n_e — кількість електронів, що бере участь у реакціях (1), (2); $F = 96485.3$ Кл/моль — число Фарадея; $E_{T(1),(2)}$ — рівняння температурних залежностей ЕРС гальванічних елементів.

Згідно з рівняннями (1), (2), енергії Гібса реакцій набувають вигляду:

$$\Delta_r G_{T(1)} = 1/6 \Delta_f G_{T, \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}} - 5/6 \Delta_f G_{T, \text{GeS}} - 1/6 \Delta_f G_{T, \text{AgI}}; \quad (4)$$

$$\Delta_r G_{T(2)} = 5/4 \Delta_f G_{T, \text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})} - 6/4 \Delta_f G_{T, \text{AgI}} - 6/4 \Delta_f G_{T, \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}}, \quad (5)$$

де $\Delta_f G_{T, \text{AgI}, \text{GeS}, \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}, \text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})}$ — енергії

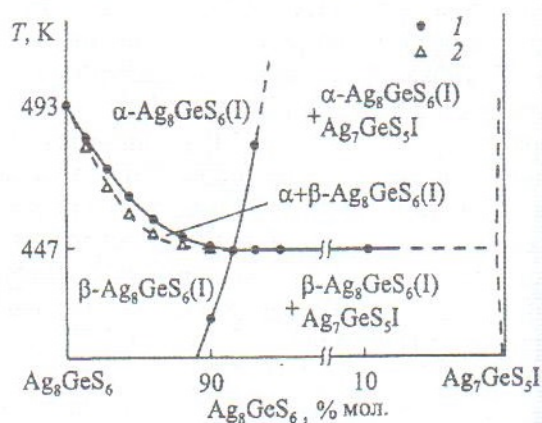


Рис. 2. T - x -діаграма системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ для T, K : 1, 2 — дані нагріву та охолодження сплавів відповідно.

Гіббса утворення з елементів відповідних фаз при температурі T .

У наближенні незначних відмінностей значень $\Delta_f G_{T, \text{AgI}}$ та $\Delta_f G_{T, \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}}$ у межах фазових областей, з рівнянь (4), (5) отримаємо:

$$\Delta_r G_{T, \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}} = 5\Delta_f G_{T, \text{GeS}} + \Delta_f G_{T, \text{AgI}} + 6\Delta_r G_{T, (1)}; \quad (6)$$

$$\Delta_f G_{T, \text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})} = 6/5 \Delta_f G_{T, \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}} - 6/5 \Delta_f G_{T, \text{AgI}} + 4/5 \Delta_r G_{T, (2)}. \quad (7)$$

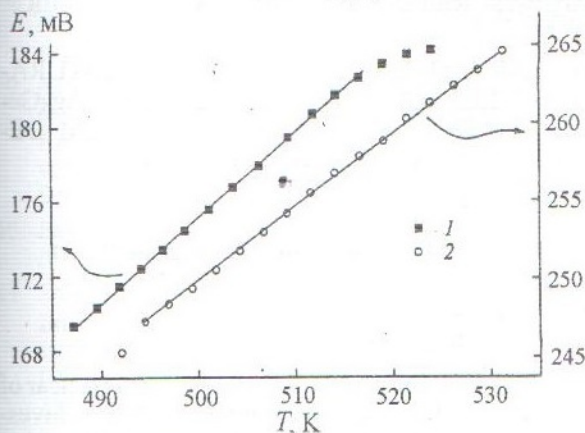


Рис. 3. Температурні залежності ЕРС комірок $\text{C}|\text{Ag}|\text{скло } \text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}||\text{D}|\text{C}$ з позитивними електродами D областей $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}-\text{Ge}-\text{GeS}-\text{AgI}$ (1) та $\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ge}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}-\text{AgI}$ (2).

Лінійні залежності $E_{T, (1), (2)}$ інтервалу 490–520 K (рис. 3) апроксимуються рівняннями:

$$E_{T, (1)}, \text{ мВ} = (-49.44591 \pm 1.73898) + (0.4492 \pm 0.00348) \cdot T; \quad (8)$$

$$E_{T, (2)}, \text{ мВ} = (10.5363 \pm 1.82385) + (0.47861 \pm 0.00356) \cdot T. \quad (9)$$

Лінійні частини температурних залежностей ЕРС комірок в цьому інтервалі використано для розрахунку стандартних значень термодинамічних функцій Ag^+ -провідних фаз: $\Delta_f G_{298}^0 = -492.8 \pm 2.4$, $\Delta_f H_{298}^0 = -415.4 \pm 1.2$ кДж/моль; $\Delta_r S_{298}^0 = 260.1 \pm 2.1$ Дж/(моль·К) для $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\Delta_f G_{298}^0 = -523.4 \pm 2.4$, $\Delta_f H_{298}^0 = -423.8 \pm 1.6$ кДж/моль; $\Delta_r S_{298}^0 = 331.9 \pm 1.7$ Дж/(моль·К) для насиченого по йоду твердого розчину сполуки Ag_8GeS_6 .

Відхилення від лінійної залежності $E_{T, (1)}$

вище 520 K обумовлене, вірогідно, змінами області існування однієї або декількох фаз. Нелінійність $E_{T, (2)}$ нижче 495 K пов'язана з кінетичними перешкодами досягнення рівноважного стану фаз, що утворюються в ході потенціалформуючого процесу.

Враховуючи $\Delta_f G_{T, \text{GeS}_3}$ кДж/моль $= (-76.15 \pm 0.05) + (-2.84 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} T$ та $\Delta_f G_{T, \text{AgI}}$ кДж/моль $= (-63.14 \pm 0.05) + (14.19 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} T$ [30], розраховані за рівнянням (3), $6\Delta_r G_{T, (1)} = -6F \cdot E_{T, (1)}$, кДж/моль $= (28.63 \pm 1.01) + (-260.05 \pm 2.01) \cdot 10^{-3} T$ та $4/5 \Delta_r G_{T, (2)} = 4/5 F E_{T, (2)}$, кДж/моль $= (-0.82 \pm 0.14) + (-36.95 \pm 0.28) \cdot 10^{-3} T$, рівняння (6), (7) набувають вигляду:

$$\Delta_f G_{T, \text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}}, \text{ кДж/моль} = (-415.4 \pm 1.2) - (260.1 \pm 2.1) \cdot 10^{-3} T; \quad (10)$$

$$\Delta_f G_{T, \text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})}, \text{ кДж/моль} = (-423.4 \pm 1.6) - (331.9 \pm 1.7) \cdot 10^{-3} T. \quad (11)$$

Рівняння (10), (11) описують температурну залежність енергії Гіббса процесу утворення з елементів фаз $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})$. Розраховані з цих рівнянь у наближенні

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T} \right)_P = 0$$

значення термодинамічних функцій фаз у стандартних умовах та значення функцій на один моль атомів відповідних фаз внесені в таблицю. Вона містить добутки $T \Delta_r S_{298}^0$ для співставлення вкладів структурного та енергетичного $-\Delta H_{298}^0$ доданків у значення енергії Гіббса $-\Delta G_{298}^0$ відповідних фаз. У значеннях термодинамічних функцій $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{I})$ на один моль атомів фази враховано зміну числа атомів формульної одиниці на 1.68, зумовлену розчиненням $\sim 12\%$ мол. $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Ентропія реакцій $\Delta_r S_{298}^0$ для всіх фаз позитивна. Вклад $T \Delta_r S_{298}^0$ у значення ΔG_{298}^0 стехіометричної Ag_8GeS_6 становить $\sim 10\%$. Аналогічний вклад структурного параметру в значення енергії Гіббса насиченого твердого розчину досягає $\sim 20\%$. Це свідчить про суттєве зростання дефектності кристалічної ґратки Ag_8GeS_6 при розчиненні йоду у формі $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$. Абсолютні величини термодинамічних функцій Ag_8Ge

$S_6(I)$ перевищують аналогічні значення для фази Ag_7GeS_5I . Проте значення ентальпії та вільної енергії, розраховані на моль атомів фази $Ag_8GeS_6(I)$, є меншими від значень для Ag_7GeS_5I . Це означає, що розупорядкована структура насиченого твердого розчину $Ag_8GeS_6(I)$ містить частину атомів, які не беруть участі у формуванні ковалентних зв'язків. Не виключено, що ними є атоми срібла. Віддавши один електрон на формування зв'язків, іони Ag^+ залишаються в межах ґратки квазівільними, забезпечуючи її електронейтральність. Аналогічна поведінка Ag^+ прогнозується для фаз $AgB^V X^{VI}_2$ [31]. У сплавах таких фаз очікуються великі абсолютні значення питомої електропровідності по катіонам срібла.

ВИСНОВКИ. В концентраційному просторі системи $Ag-Ge-S-I$, поблизу сполук Ag_7GeS_5I та Ag_8GeS_6 встановлено формування трьох чотирифазних областей $Ag-Ge-Ag_8GeS_6-AgI$, $Ag_7GeS_5I-Ge-GeS-AgI$ та $Ag_8GeS_6-Ge-Ag_7GeS_5I-AgI$ (IV) для $T < 600$ К. Рівновага фаз в області IV для інтервалу 490–530 К досягається розчиненням ~12 % мол. Ag_7GeS_5I в Ag_8GeS_6 . Методом ЕРС отримано аналітичні рівняння температурної залежності енергії Гіббса процесу утворення з елементів суперіонної Ag_7GeS_5I та насиченої по йоду Ag^+ -провідної $Ag_8GeS_6(I)$ фаз. У наближенні $(\partial \Delta_f H / \partial T)_p = -(\partial \Delta_f S / \partial T)_p = 0$ розраховано значення термодинамічних функцій фаз у стандартних умовах. Прогнозується квазівільне входження Ag^+ у структуру фази $Ag_8GeS_6(I)$ та пов'язаний з цим фактом суттєвий приріст катіонної електропровідності сплаву на її основі.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФАЗ Ag_7GeS_5I И $Ag_8GeS_6(I)$ СИСТЕМЫ $Ag-Ge-S-I$, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭДС

Н.В.Мороз*

Национальный университет водного хозяйства и природопользования, ул. Соборная, 11, Ровно, 33000, Украина

* e-mail: riv018@i.ua

Методами физико-химического анализа исследована триангуляция системы $Ag-Ge-S-I$ вблизи соединений Ag_7GeS_5I и Ag_8GeS_6 . Потенциалоб-

разующие процессы выполнены в электрохимических ячейках (ЭХЯ) структуры $C|Ag|стекло\ Ag_3GeS_3I|D|C$ (C — инертные (графитовые) электроды; Ag , D — электроды ЭХЯ, D — равновесные четырехфазные сплавы областей $Ag_8GeS_6-Ge-Ag_7GeS_5I-AgI$ и $Ag_7GeS_5I-Ge-GeS-AgI$; стекло Ag_3GeS_3I — селективная Ag^+ -проводящая мембрана). Линейные части температурных зависимостей ЭДС ячеек в интервале 490–520 К использованы для расчета стандартных термодинамических функций Ag^+ -проводящих фаз.

К л ю ч е в ы е с л о в а: неорганические системы, триангуляция, термодинамические свойства, метод ЭДС.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SATURATED SOLID SOLUTIONS Ag_7GeS_5I AND $Ag_8GeS_6(I)$ PHASES OF THE $Ag-Ge-S-I$ SYSTEM DETERMINED BY THE EMF METHOD

M.V.Moroz*

National University of Water Management and Nature Resources Use, 11 Soborna Str., Rivne, 33000, Ukraine

* e-mail: riv018@i.ua

Triangulations of the $Ag-Ge-S-I$ system near of Ag_7GeS_5I and Ag_8GeS_6 compounds have been investigated using the physicochemical characterization techniques. In the $C|Ag|glass\ Ag_3GeS_3I|D|C$ electrochemical cells (ECCs) were carried out the potential of forming processes (C are inert (graphite) electrodes; Ag and D are the electrodes of the ECCs, D are equilibrium four-phase alloys of the $Ag_8GeS_6-Ge-Ag_7GeS_5I-AgI$ and $Ag_7GeS_5I-Ge-GeS-AgI$ phase regions; glass Ag_3GeS_3I is a membrane with purely ionic (Ag^+) conductivity). The linear dependences of EMF vs T in the temperature range of 490–520 K were used to calculation of the standard thermodynamic properties of Ag_7GeS_5I and iodide-saturated Ag_8GeS_6 phases.

К е у w o r d s: inorganic system, triangulation, thermodynamic properties, EMF method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мухеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. -М.: Госгеоліздат, 1957.
2. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites — a new family of tetrahedrally close-packed structures // Mat. Res. Bull. -1979. -14. -P. 241–248.
3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z ($X = Si, Ge, Sn$; $Y = S, Se$; $Z = Cl, Br, I$)-synthesis and electrical studies // Solid State Ionics. -1987. -23, № 1. -P. 21–26.

4. Wagerer M. Diss. -Siegen University, 2005.
5. Осипишин И.С., Буцко Н.И., Гасий Б.И. Термостимулированная проводимость и фотоэлектрические свойства аргиродита и канфильдита // Физ. техн. полупров. -1972. -6. -С. 1121-1123.
6. Ковач С.К., Кохан А.Р., Ворошилов Ю.В. Электрохимическое поведение Ag_8GeS_6 и Ag_8GeSe_6 // Укр. хим. журн. -1993. -59. -С. 396-398.
7. Миколайчук А.Г., Мороз Н.В., Демченко П.Ю. и др. Электропроводность сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_2\text{SnS}_3\text{-AgBr}$ // Неорган. материалы. -2010. -46, № 7. -С. 788-792.
8. Hitchcock D. Dissertation: Unusually low thermal conductivity in the argyrodite Ag_8GeTe_6 attributed to strong anharmonicity. -Clemson University, 2014.
9. Belin R., Aldon L., Zerouale A. et al. Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeS}_5\text{I}_{1-x}$ ($x=0.31$). A highly disordered silver superionic conducting material // Solid State Science. -2001. -3. -P. 251-265.
10. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. // J. Phys. Chem. Solids. -2004. -65. -P. 1011-1014.
11. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjcec M. et al. Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic solid solutions // J. Phys. Chem. Solids. -2007. -68. -P. 1881-1884.
12. Beeken R.B., Driessen C.R., Hinaus B.M. et al. Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 // Solid State Ionics. -2008. -179. -P. 1058-1060.
13. Иванов-Шуц А.К., Мурич И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во. СПб. гос. ун-та, 2010. -Т. 2.
14. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. -М.: Наука, 1977.
15. Олексюк І., Парасюк О., Піскач Л. та ін. Квазіпотрійні халькогенідні системи. -Луцьк: Вежа, 1999. -Т. 1.
16. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G. et al. Phase relations in the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_2\text{SnS}_3\text{-AgBr}$ system and crystal structure of $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$ // Chem. Met. Alloys. -2010. -№ 3. -P. 161-168.
17. Ipsen H., Mikula A., Katayama I. Overview: The EMF method as a source of experimental thermodynamic data // Calphad. -2010. -34, № 3. -P. 271-278.
18. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides // Electromotive Force and Measurement in Several Systems / Ed. S.Kara. -Intechweb. Org. 2011. -P. 57-78.
19. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А. и др. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. -М.: Академкнига, 2003.
20. Diffractometer Stoe WinX^{POW}, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2007.
21. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.3). -Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, February 1999.
22. Robinel E., Kone A., Duclot M.J. et al. Silver sulfide based glassesE (II). Electrochemical properties of $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$ glasses: transference number measurement and redox stability range // J. Non-Cryst. Solids. -1983. -57. -P. 59-70.
23. Feng D., Taskinen P., Tasfaye F. Thermodynamic stability of Ag_2Se from 350 to 500 K by a solid state galvanic cell // Solid State Ionics. -2013. -231. -P. 1-4.
24. Osadchii E.G., Echmaeva E.A. The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique // Amer. Mineral. -2007. -92. -P. 640-647.
25. Воронин М.В., Осадчий Е.Г. // Электрохимия. -2013. -49, № 8. -С. 828-833.
26. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962.
27. Мороз Н.В., Прохоренко М.В., Рудык Б.П. Термодинамические свойства фаз системы Ag-Ge-Te // Электрохимия. -2014. -50, № 12. -С. 1314-1318.
28. Мороз Н.В., Прохоренко М.В. Определение термодинамических свойств насыщенных твердых растворов системы Ag-Ge-Se методом ЭДС // Там же. -2015. -51, № 7. -С. 784-789.
29. Moroz M.V., Prokhorenko M.V. Measurement of the Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions of Compounds in the Ag-Sn-Se System by the EMF Method // Russ. J. Phys. Chem. A. -2015. -89, № 8. -P. 1325-1329.
30. Barin I. Thermochemical data of pure substance. -Weinheim: VCH, 1995.
31. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. -М.: Высш. шк., 1965.

REFERENCES

1. Mikheev V.I. Radiometric determiner of minerals. (Moscow: Gosgeoizdat, 1957). [in Russian].
2. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites — a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979. 14: 241.
3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987. 23 (1): 21.
4. Wagerer M. Dissertation: Synthesis, characterization and structural principles of copper- and silver-chalcogenohalides as well as halogeno- and oxo-chalcogenates (IV). Siegen University. 2005.
5. Osipishin I.S., Butsko N.I., Gasii B.I. Thermally sti-

- mulated conductivity and photovoltaic properties argyrodite and canfeldite. *Fiz. Tekh. Poluprov.* 1972. 6: 1121. [in Russian].
6. Kovach S.K., Kokhan A.P., Voroshilov Yu.V. Electrochemical properties of Ag_8GeS_6 and Ag_9GeSe_6 . *Ukr. Chem. J.* 1993. 59: 396. [in Ukrainian].
 7. Mikolaichuk A.G., Moroz N.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.E. Electrical conductivity of Ag_8SnS_6 – Ag_2SnS_3 – AgBr alloys. *Inorg. Mater.* 2010. 46 (7): 707. DOI: 10.1134/S0020168510070034.
 8. Hitchcock D. Dissertation: Unusually low thermal conductivity in the argyrodite Ag_8GeTe_6 attributed to strong anharmonicity. Clemson University. 2014.
 9. Belin R., Aldon L., Zerouale A., Belin C., Ribes M. Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$ ($x=0.31$). A highly disordered silver superionic conducting material. *Solid State Science*. 2001. 3: 251.
 10. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R., Stoneman M.R. Electrical properties of the $\text{Ag}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2004. 65: 1011.
 11. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjcec M., Bilanchuk V.V., Panko V.V. Influence of $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)\text{I}$ superionic solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*. 2007. 68: 1881.
 12. Beeken R.B., Driessen C.R., Hinaus B.M., Pawlisch D.E. Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 . *Solid State Ionics*. 2008. 179: 1058.
 13. Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionics of the solid state*. V. 2. (St. Petersburg: izdatelstvo St. Petersburg. Univ., 2010). [in Russian].
 14. Ukshe E.A., Bukun N.G. *Solid Electrolytes*. (Moscow: Nauka, 1977). [in Russian].
 15. Oleksyuk I., Parasyuk O., Piskach L., Horhut H., Zmii O. Quisitruple chalcogenide systems. (Lutsk: Vezha, 1999). [in Ukrainian].
 16. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Mykolaychuk O.G., Gladyshevskii R.E. Phase relations in the Ag_8SnS_6 – Ag_2SnS_3 – AgBr system and crystal structure of $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$. *Chem. Met. Alloys*. 2010. 3: 161.
 17. Ipsen H., Mikula A., Katayama I. Overview: The EMF method as a source of experimental thermodynamic data. *Calphad*. 2010. 34 (3): 271.
 18. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. In: *Electromotive Force and Measurement in Several Systems*. Kara S. (Ed.) (Intechweb.Org., 2011).
 19. Morachevskii A.G., Voronin G.F., Geyderikh V.A., Kutsenok I.B. Electrochemical methods in the thermodynamics of metallic systems. (Moscow: Akademkniga, 2003). [in Russian].
 20. Diffractometer Stoe WinX^{POW}, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2007.
 21. Kraus W., Nolze G. / PowderCell for Windows (version 2.3) // Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, February 1999.
 22. Robinel E., Kone A., Duclot M.J., Souquet J.L. Silver sulfide based glasses: (II). Electrochemical properties of GeS_2 – Ag_2S – AgI glasses: transference number measurement and redox stability range. *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. 57: 59.
 23. Feng D., Taskinen P., Tasfaye F. Thermodynamic stability of Ag_2Se from 350 to 500 K by a solid state galvanic cell. *Solid State Ionics*. 2013. 231: 1.
 24. Osadchii E.G., Echmaeva E.A. The system Ag – Au – Se : Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique. *Amer. Mineral.* 2007. 92: 640.
 25. Voronin M.V., Osadchii E.G. Determination of thermodynamic properties of triple phases formed in different regions of phase diagram of the Ag – Bi – S system using EMF measurements. *Russ. J. Electrochem.* 2013. 49 (8): 741. DOI: 10.1134/S1023193513080211.
 26. Hansen M., Anderko K. *Constitution of binary alloys*. (McGraw-Hill book company, 1958).
 27. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Rudyk B.P. Thermodynamic properties of phases of the Ag – Ge – Te system. *Russ. J. Electrochem.* 2014. 50 (12): 1177. DOI: 10.1134/S1023193514120039.
 28. Moroz M.V., Prokhorenko M.V. Determination of thermodynamic properties of saturated solid solutions of the Ag – Ge – Se system using EMF technique. *Russ. J. Electrochem.* 2015. 51(7): 697. DOI: 10.1134/S1023193515070046.
 29. Moroz M.V., Prokhorenko M.V. Measurement of the Thermodynamic Properties of Saturated Solid Solutions of Compounds in the Ag – Sn – Se System by the EMF Method. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. 89 (8): 1325. DOI: 10.1134/S0036024415080221.
 30. Barin I. *Thermochemical data of pure substance*. (Weinheim: VCH, 1995).
 31. Ugai Ya.A. *Introduction to the chemistry of semiconductors*. (Moscow: Vissaya shkola, 1965). [in Russian].

Надійшла 02.11.2015