

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 85
липень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

В'ЮНОВ О.І., КОНЧУС Б.А., ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., БЛОУС А.Г. Синтез, властивості $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з колосальною величиною діелектричної проникності 77

ІВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., РОГОВЦОВ О.О., ТРУНОВА О.К. Комплекси неодиму(III) та ербію(III) з новими ненасиченими β -дикетонами 87

Фізична хімія

ГОНЧАРУК В.В., КУЧЕРУК Д.Д., ДУБРОВІНА Л.В., ВИШНЕВСЬКИЙ О.А., ДУБРОВІН І.В., ОГЕНКО В.М. Модифікування трубчастих керамічних мембран піровуглецем з карбонізованих полімерів 97

АНТРАПЦЕВА Н.М., КОЧКОДАН О.Д., КОЗАЧУК Т.В. Синтез конденсованих кобальту(II)-цинку фосфатів конкретного аніонного складу 104

Содержание

Неорганическая химия

ВЬЮНОВ О.И., КОНЧУС Б.А., ЯНЧЕВСКИЙ О.З., БЕЛОУС А.Г. Синтез, свойства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с колоссальной величиной диэлектрической проницаемости 77

ИВАХА Н.Б., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., РОГОВЦОВ А.А., ТРУНОВА Е.К. Комплексы неодима(III) и эрбия(III) с новыми непредельными β -дикетонами 87

Физическая химия

ГОНЧАРУК В.В., КУЧЕРУК Д.Д., ДУБРОВИНА Л.В., ВИШНЕВСКИЙ А.А., ДУБРОВИН И.В., ОГЕНКО В.М. Модифицирование трубчатых керамических мембран пироуглеродом из карбонизованных полимеров 97

АНТРАПЦЕВА Н.М., КОЧКОДАН О.Д., КОЗАЧУК Т.В. Синтез конденсированных кобальта(II)-цинка фосфатов конкретного анионного состава 104

Contents

Inorganic Chemistry

V'YUNOV O.I., KONCHUS B.A., YANCHEVSKIY O.Z., BELOUS A.G. Synthesis, properties $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with colossal value of the dielectric permittivity 77

IVAKHA N.B., BEREZHNYTSKA O.S., ROGOVTSOV O.O., TRUNOVA O.K. Neodymium (III) and erbium(III) complexes with new unsaturated β -diketones 87

Physical Chemistry

GONCHARUK V.V., KUCHERUK D.D., DUBROVINA L.V., VYSHNEVSKY O.A., DUBROVIN I.V., OGENKO V.M. Modification of tubular ceramic membranes by pyrocarbon from carbonized polymers 97

ANTRAPTSEVA N.M., KOCHKODAN O.D., KOZACHUK T.V. Synthesis of condensed cobalt(II)-zinc phosphate with the concrete anionic composition 104

О.І.В'юнов*, Б.А.Кончус, О.З.Янчевський, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ З КОЛОСАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ**

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

Методом твердофазних реакцій синтезовано керамічні матеріали $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Встановлено послідовності хімічних реакцій під час твердофазного синтезу. Запропоновано спосіб одержання $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з попередньо приготованих CaTiO_3 і CuTiO_3 , взятих у мольному співвідношенні 1:3, що дозволяє запобігти утворенню небажаної фази $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ зі структурою пірохлору та знизити вміст у синтезованому порошок $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ вільного CuO до $\leq 0.5\%$ мол. Проаналізовано кристалічну структуру, хімічний склад, мікроструктурні та електрофізичні параметри кераміки. Для синтезованої кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в області інфранізьких частот (10^{-3} Гц) діелектрична проникність (ϵ) досягає 10^7 , однак при цьому діелектричні втрати максимальні ($\text{tg } \delta \sim 10$). У частотному діапазоні $10^{-3} - 10^5$ Гц перевищує величину 10^4 , в той же час в області 10^5 Гц діелектричні втрати є мінімальними ($\text{tg } \delta \sim 0.1$).

К л ю ч о в і с л о в а: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -кераміка, колосальна діелектрична проникність, мікроструктура.

ВСТУП. Необхідною умовою вирішення проблем, пов'язаних з мініатюризацією електронних схем, розробкою пристроїв зберігання енергії, різноманітних сенсорів є висока діелектрична проникність (ϵ) матеріалів. Матеріали на основі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО), які характеризуються високими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon \sim 10^5$) в широкому температурному діапазоні ($170 - 350^\circ\text{C}$), два останні десятиріччя є об'єктом активних наукових досліджень [1, 2]. Діелектричні характеристики матеріалів вивчають за допомогою методу імпедансної спектроскопії [3, 4]. Діаграма комплексного імпедансу Z^* кераміки ССТО при кімнатній температурі містить дугу з ненульовим переходом на високих частотах і описується еквівалентною схемою з двох паралельних RC (опір/ємність)-елементів [4]. Це свідчить, що кераміка ССТО

складається з напівпровідникових зерен та ізолюючих границь зерен. Величини ϵ ССТО чутливі до частоти змінного електричного поля, хімічного складу, мікроструктури кераміки (двійникування кристалів, розміру зерен), методу синтезу, ступеня окислення іонів купруму (що може становити +1, +2 та навіть +3, у залежності від кількості кисневих вакансій) [5–10]. Порівнюючи результати різних методів синтезу ССТО — золь-гель, Pechini та твердофазних реакцій [6–11], можна зазначити вплив на діелектричні характеристики як розміру зерен, так і властивостей ядра і границь зерен.

Мета даної роботи — дослідження фазових перетворень при синтезі ССТО методом твердофазних реакцій, а також аналіз впливу умов синтезу на електрофізичні властивості зерен, границь зерен $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -кераміки.

** Роботу виконано за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України “Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва” (FineChemicals).

© О.І.В'юнов, Б.А.Кончус, О.З.Янчевський, А.Г.Білоус, 2019

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу кераміки ССТО вихідними реагенти були: CaCO_3 (ч.д.а.), $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (ч.д.а.) і TiO_2 (ос.ч.). Cu -вмісний реагент — основний карбонат міді, він має більшу хімічну активність, ніж CuO . Вихідні реактиви просушували 6 годин при температурах, $^\circ\text{C}$: 120 — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; 400 — CaCO_3 ; 600 — TiO_2 . Помел стехіометричних наважок реагентів проводили на вібротриліні GKML-16 з агатовими кульками і додаванням дистильованої води; шихту висушували у сушильній шафі при 110°C . Температура синтезу ССТО становила 1050°C при тривалості 2 год. Синтезований порошок ССТО змішували з 5 %-м водним розчином полівінілового спирту, пропускали через капронове сито 150 меш та пресували під тиском 120 МПа заготовки, параметри яких після оптимальної температури спікання становили: діаметр — 8 мм, товщина — 2 мм. Спікання здійснювали при $1150\text{--}1180^\circ\text{C}$ впродовж 2 год.

Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni -фільтр з напругою на рентгенівській трубці 40 кВ та силою струму 18 мА. Як сертифіковані стандарти брали NIST SRM640e- SiO_2 (стандарт 2 θ) і NIST SRM1976- Al_2O_3 (стандарт інтенсивності); відносна похибка розрахунку кількості імпульсів рентгенівського випромінювання не перевищувала 0.5 %. Структурні параметри полікристалічних зразків визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Розміри кристалітів та їх елементний склад вивчали за допомогою комплексу лабораторного обладнання на базі настільного скануючого електронного мікроскопу SEC Mini-SEM SNE 4500MB, обладнаного EDS-спектрометром EDAX Element PV6500/00 F та SC7620 Mini Sputter Coater. Густина керамічних зразків встановлювали методом Архімеда у бідистильованій воді з похибкою вимірювання 1.5 %. Матеріалом електрода (запираючі контакти) було срібло, яке отримували випалюванням срібної пастки при температурі 650°C . Вимірювання електрофізичних властивостей проводили на змінному струмі при кімнатній температурі, напру-

женість електричного поля становила 50 мВ/мм. Залежності комплексного імпедансу

$$Z = Z' + iZ''$$

де Z' і Z'' — відповідно дійсна та уявна частини комплексного імпедансу, одержували, застосовуючи аналізатор імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Еквівалентна схема і значення його компонентів були визначені з допомогою програми (Scribner Associates Inc., USA). Для компенсації перекривання вкладу електричних дротів з вкладом власне зерен керамічного зразка [12, 13] використовували комірку у вигляді герметичного боксу з клапанами для вводу та відводу осушувача та чотирьох провідників з опором по 50 Ом.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Для визначення проміжних фаз, які утворюються при синтезі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ методом твердофазних реакцій, проводили ізотермічну термообробку порошоків в інтервалі температур $600\text{--}1050^\circ\text{C}$. Рентгенограми суміші після гомогенізації (табл. 1, рис. 1) підтверджують наявність при 20°C вихідних TiO_2 та CaCO_3 , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; останній розкладається до CuO при $T > 150\text{--}80^\circ\text{C}$. Фаза ССТО вперше з'являється при 700°C , тоді як утворення однофазного ССТО (вміст вільного $\text{CuO} \leq 1\%$ мол.) відбувається при температурі 1050°C . Починаючи з 800 і до 900°C також спостерігаються рефлекси фази CaTiO_3 , CuTiO_3 і утворення супутньої фази — $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Фаза $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ із структурою пірохлору є досить

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад механічної суміші $\text{CaCO}_3 + 15\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{TiO}_2$ після термообробки 2 год

$T, ^\circ\text{C}$	Фазовий склад
20	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{TiO}_2, \text{CaCO}_3$
600	$\text{CuO}, \text{TiO}_2, \text{CaCO}_3$
700	$\text{CuO}, \text{TiO}_2, \text{CaCO}_3, \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -сліди
800	$\text{CuTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{CuO}, \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
900	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}, \text{CuTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{CuO}$
1050	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}, \text{CuO}$ -сліди, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -сліди

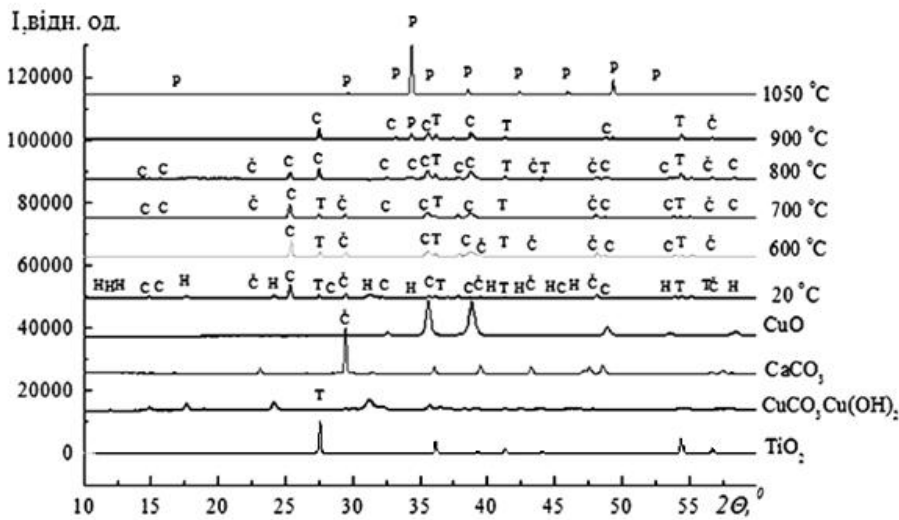
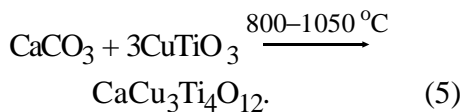
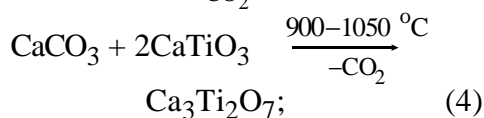
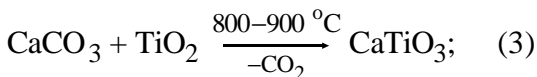
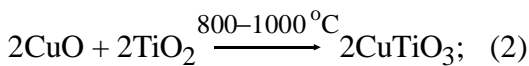
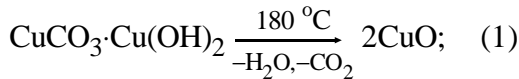


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми вихідних реагентів та їх суміші для синтезу $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ до і після термічної обробки протягом 2 год. Позначено: CaCO_3 – С, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – Н, TiO_2 – Т, CuO – С, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ – Р.

стійкою і зберігається до моменту утворення кінцевого продукту.

Таким чином, реакції, що проходять при синтезі, можна представити наступними схемами:



Зі схем реакцій (1)–(5) і табл. 1 випливає, що починаючи з температур 800–900 °C утворюється титанат кальцію CaTiO_3 , а також титанат купруму CuTiO_3 , які здатні взаємодіяти між собою з утворенням $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Однак внаслідок високої активності проміжної сполуки CaO під час розкладання CaCO_3 у вузькому інтервалі температур має місце утворення не-

бажаної стійкої пірохлорної фази $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ згідно з реакцією (4). Для унеможливлення утворення фази $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ у даній роботі в подальшому були попередньо синтезовані титанат купруму CuTiO_3 та титанат кальцію CaTiO_3 при 950–1000 °C за 4 год згідно з реакціями (2) і (3). На завершальному етапі здійснювали синтез при 1000 °C за 4 год ССТО за реакцією (5), поєднуючи перед помелом CaTiO_3 та CuTiO_3 у мольному співвідношенні 1:3. Це дозволило запобігти утворенню $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, оскільки контакт фаз CaCO_3 та TiO_2 був відсутній, та син-

тезувати однофазний ССТО, де вміст вільного $\text{CuO} = 0.5\%$.

Зразок ССТО має кубічну об'ємноцентровану просторову групу $Im\bar{3}$ з параметром елементарної комірки $a = 7.3932 \text{ \AA}$ (рис. 2, табл. 2),

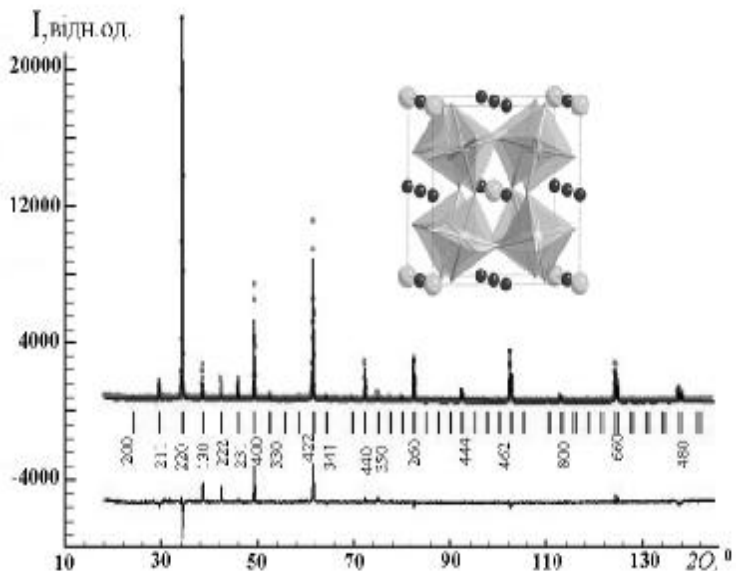


Рис. 2. Експериментальна (точки) і розрахункова (лінії) рентгенівські дифрактограми кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, спеченої при 1150 °C протягом 2 год. Вертикальні смуги — позиції піків; різницева крива показана нижче; на вставці — структура ССТО деформованого перовскиту ABO_3 з позиціями крупних іонів Ca^{2+} та менших іонів Cu^{2+} .

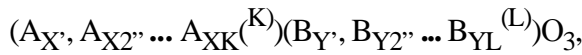
Т а б л и ц я 2

Структурні параметри досліджуваних зразків кераміки ССТО

Просторова група	Координати іонів	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Im\bar{3}$ (204)	Ca ²⁺ (2a) 0 0 0 Cu ²⁺ (6b) 0 0.5 0.5 Ti ⁴⁺ (8c) 1/4 1/4 1/4 O ²⁻ (24g) $x y 0$	7.3932(4)	404.1(7)

що узгоджується з літературними даними [14–16]. Структура ССТО може бути виведена з ідеальної кубічної структури перовскиту АВО₃ шляхом накладання упорядкування А-катионів з різними іонними радіусами — Ca²⁺ і Ян-Теллеровських Cu²⁺, обмеження переміщень яких приводять до вираженого нахилу та деформації кисневих октаедрів навколо іонів Ti⁴⁺. Зміщення з центра октаедрів іонів Ti⁴⁺ вздовж однієї з трьох кристалографічних осей, в свою чергу, розділяє координаційне оточення А-катионів до 4-координованих квадратно-площинних іонів Cu²⁺ та 12-координованих ікосаедричних іонів Ca²⁺ (рис. 2, вставка) [17–23].

Відомо [24, 25], що для складних перовскітних сполук, таких як



де $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ і $\sum_{j=1}^l y_j = 1$ ($x_i > 0, y_j > 0$), повинні виконуватись вимоги, зокрема:

– електронейтральність кристалу

$$\sum_{i=1}^k x_i n_{A(i)} + \sum_{j=1}^l y_j n_{B(j)} + 3n_O = 0, \quad (6)$$

де $n_{A(i)}, n_{B(j)}$ і n_O — валентності відповідних іонів;

– толеранс-фактор t (відхилення від середніх розмірів іонів А і В):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)}, \quad (7)$$

де $R_A = \sum_{i=1}^k x_i R_{A(i)}$ і $R_B = \sum_{j=1}^l y_j R_{B(j)}$.

Ці умови обмежують розмір іонів A⁽ⁱ⁾ і B^(j), а також середні радіуси R_A і R_B. Експериментальні дані [26, 27] показують, що для CaCu₃Ti₄O₁₂ координаційні числа йонів (КЧ) та ефективні іонні радіуси складають: КЧ Ti⁴⁺ = 6; R_{Ti⁴⁺} = 0.605 Å; КЧ O²⁻ = 6; R_{O²⁻} = 1.4 Å; КЧ Ca²⁺ = 12; R_{Ca²⁺} = 1.34 Å; КЧ Cu²⁺ = 4; R_{Cu²⁺} = 0.57 Å. Середній радіус іонів підгратки А, відповідно до рівняння (7), становить: R_A = = 1/4 · 1.34 + 3/4 · 0.57 = 0.7625 Å.

Розрахований толеранс-фактор $t = 0.7626$ близький до літературних даних [28, 29]; цього недостатньо для стабілізації кубічної симетрії перовскітної структури АВО₃. Отже, CaCu₃Ti₄O₁₂ є похідною від структури гранату A₃B₂C₃O₁₂, яка має 3 кристалографічно нерівноцінні катионні підгратки: додекаедричну А, октаедричну В і тетраедричну С у вигляді {Ca_{dodeca}Ti₂}[Ti_{oct}]₂(Cu_{sq})₃O₁₂ з числом формульних одиниць Z=2.

Спінання керамічних зразків ССТО було проведено в інтервалі температур 1140–1180 °С при тривалості 2 год. Максимальна щільність керамічних зразків 4.40 г/см³ (90 % теоретичної) спостерігається за температури спікання 1150 °С, подальше підвищення температури призводить до втрат купруму. Для дослідження хімічного складу CaCu₃Ti₄O₁₂ одержаних зразків проводився аналіз енергодисперсійних спектрів (ЕДС) поверхні кераміки (рис. 3). Елементи на

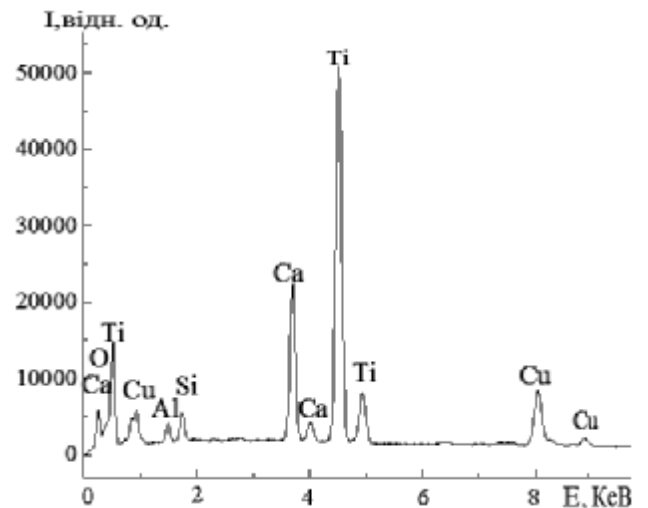


Рис. 3. Енергодисперсійний спектр поверхні кераміки CaCu₃Ti₄O₁₂, синтезованої при 1150 °С.

поверхні визначались за позиціями та енергетичними рівнями піків. Головними елементами кераміки були Ca, Cu, Ti, O, атомне співвідношення яких 1:3:4 корелювало із заданим елементним складом $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Присутність на ЕДС незначних піків кремнію може бути пов'язана з намолотом агатових кульок.

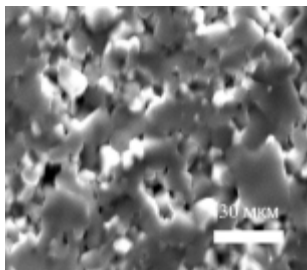


Рис. 4. Мікроструктура кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, спеченої при температурі 1150 °C/2 год.

Керамічні зразки мають розміри зерен 10–20 мкм (рис. 4). Крім того, спостерігаються області, де розмір зерен суттєво більший (30–40 мкм). Такий характер розподілу розміру зерен можна пояснити як високими температурами спікання, так і аномальним ростом зерен завдяки евтектиці в системах 49.5CaO–50.5TiO₂; 83.3CuO–16.7TiO₂ [30].

Діелектричні характеристики кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. На рис. 5 наведена еквівалентна схема діелектричної кераміки на основі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. При цьому виконується співвідношення $R_2 < R_1 < R_3$, де R_1 — опір дифузійного шару; R_2 — опір об'єму зерен, R_3 — опір границі зерен.

Використання запираючих електродів (Ag) впливає на діаграму імпедансу, спостерігається деформоване півколо (рис. 5). В свою чергу, вказана залежність може бути описана як суперпозиція двох симетричних напівкіл, одне з яких описує властивості об'єму зерен, а друге — границь зерен (рис. 5). У деяких випадках експериментальна залежність може бути представлена у вигляді трьох симетричних напівкіл. Тоді додаткове півколо описує властивості дифузійного приповерхневого шару зразків кераміки, тому повна еквівалентна схема матеріалу містить 3 RCPE-елементи (де R і CPE — опір

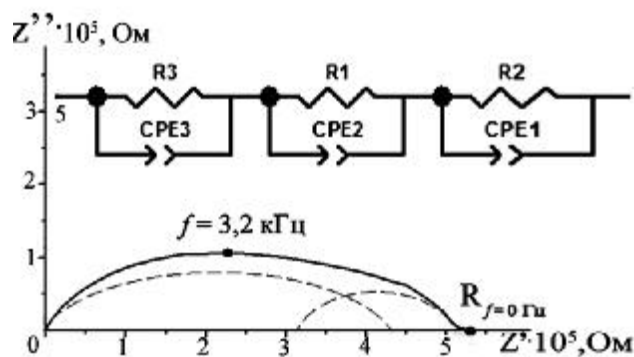


Рис. 5. Еквівалентна схема та комплексний імпеданс зразка $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з Ag-запираючими електродами. $R_1, R_2, R_3, CPE_1, CPE_2, CPE_3$ — опір і елемент постійної фази (ємність) дифузійного шару, об'єму та границь зерен відповідно. Елементи схеми, які моделюють дроти, для спрощення не наведені.

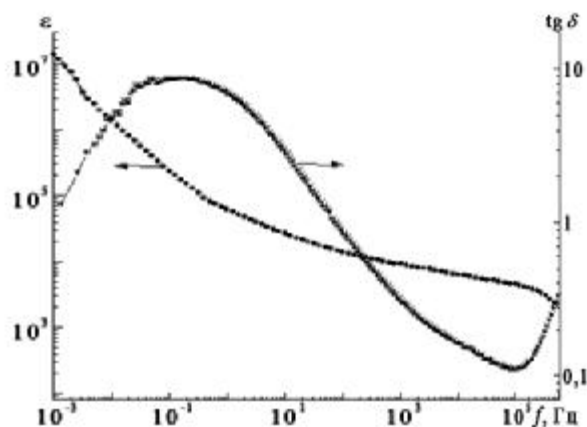


Рис. 6. Частотні характеристики діелектричної проникності та тангенсу діелектричних втрат керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

і елемент постійної фази (ємність) відповідної області кераміки). Отримані частотні залежності $Z'' = f(Z')$ для кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ можуть бути проаналізовані у вигляді чотирьох типів частотних залежностей: комплексного імпедансу (Z^*), комплексного адмітансу (Y^*), комплексної діелектричної сталої (ϵ^*) та комплексного електричного модуля (M^*). Комплексні величини взаємопов'язані:

$$M^* = 1/2\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 / Y, \quad (8)$$

де $j = \sqrt{-1}$.

З урахуванням вказаних співвідношень

формули для розрахунку діелектричної проникності та діелектричних втрат мають наступний вигляд:

$$\operatorname{tg} \delta = Z' / Z''; \quad (9)$$

$$Y'' = Z'' / (Z' ^2 + Z'' ^2); \quad (10)$$

$$\epsilon' = Y'' / 2\pi f \epsilon_0, \quad (11)$$

де $\omega = 2\pi f$; f — частота, Гц; ϵ_0 — діелектрична константа ($8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

На рис. 6 наведені частотні залежності при кімнатній температурі діелектричної проникності та діелектричних втрат (ϵ , $\operatorname{tg} \delta$) синтезованої кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. В області інфранизьких частот ϵ сягає рекордних величин 10^7 . При збільшенні частоти до 1 Гц спостерігається падіння ϵ на два порядки з широким максимумом $\operatorname{tg} \delta$ до величин 10 в області 10^{-1} –1 Гц. Подальше збільшення частоти призводить до суттєвого зменшення нахилу кривої залежності $\epsilon(f)$ та зменшення $\operatorname{tg} \delta$ до величини 0.1. Друга область зростання величини $\operatorname{tg} \delta$ починається з $f > 2 \cdot 10^5$ Гц. Зазначимо, що в частотному діапазоні 10^{-3} – 10^5 Гц ефективна діелектрична проникність перевищує величину 10^4 . Вважається [3, 31], що електрична поведінка кераміки на основі моделі внутрішніх бар'єрних шарів, коли співіснують напівпровідникові зерна з непровідними границями зерен, може бути описана рівнянням:

$$\epsilon_{\text{eff}} \sim \epsilon_{\text{GB}} \cdot A / t, \quad (12)$$

де ϵ_{eff} — ефективна діелектрична проникність матеріалу; ϵ_{GB} — діелектрична проникність границі зерна; A — розмір зерна, а t — товщина границі зерна. Ця модель стверджує, що для отримання високих діелектричних характеристик необхідні великі зерна і тонкі границі зерен. Причиною залежності $\operatorname{tg} \delta(f)$ синтезованої кераміки (рис. 6) може бути також наявність у матеріалі відносно великої долі ($\approx 10\%$) повітряних пор. У низькочастотній області високі величини $\operatorname{tg} \delta$ відповідають високому опору із-за

Т а б л и ц я 3

Порівнювальні характеристики діелектричної проникності, тангенсу кута діелектричних втрат та розміру зерен керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, отриманих методами Pechini, золь-гель, твердофазних реакцій (ТФР) на частоті 1 кГц

Метод	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	l^* , мкм	T , °C	Література
Золь-гель	$5 \cdot 10^5$	0.05	6–10	25	6
Pechini	$2 \cdot 10^5$	0.03	5–30	–90	7, 8
ТФР	$5 \cdot 10^3$ – 10^5	0.3–10	5–200	25	9.11
ТФР ₁ **	$0.93 \cdot 10^4$	0.31	10–40	25	Дана робота

* l — середній розмір зерен, ** ТФР₁ — з проміжними фазами.

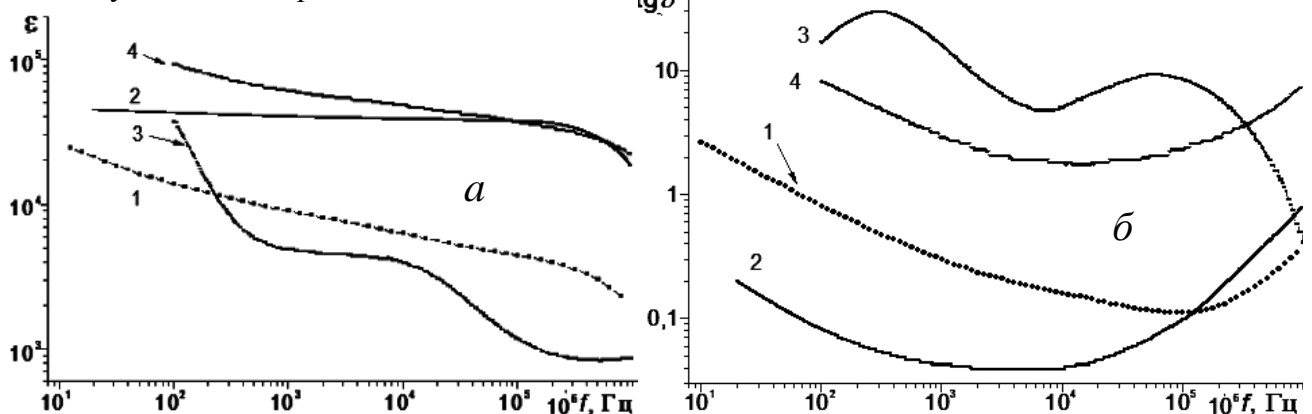


Рис. 7. Частотні характеристики діелектричної проникності (а) та тангенсу діелектричних втрат (б) керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, одержаних у даній роботі (криві 1) у порівнянні зі зразками, отриманими золь-гель методом [6] (криві 2) та твердофазним методом [11] шляхом тривалого (12 год) синтезу порошку (криві 3) та синтезу тим же методом впродовж 4 год з проміжним помелом (криві 4).

домінуючого впливу границь зерен. На частоті 10 кГц кераміка ССТО має наступні характеристики: $\epsilon = 9300$, а $\text{tg}\delta = 0.31$.

Щоб краще зрозуміти вплив умов синтезу на діелектричні характеристики кераміки ССТО, в табл. 3 та на рис. 7 наведені порівнювальні дані стосовно розміру зерен, ϵ_1 кГц, $\text{tg}\delta_1$ кГц, частотні характеристики ϵ , $\text{tg}\delta$ синтезованих у цій роботі зразків і літературних даних (твердофазний та золь-гель методи). Як видно з рис. 7, а, характер частотної залежності отриманої нами кераміки співпадає з результатами роботи [11], де проводили додатковий помел порошку, що сприяло повноті утворення фази ССТО, зменшенню вмісту небажаного вільного оксиду купруму та підвищило однорозмірність зерен. У той же час синтезовані матеріали мають менші величини діелектричних втрат, ніж за даними роботи [11]. Золь-гель метод [6] дозволяє створювати матеріали, які, завдяки однорідним зернам, демонструють незначні зміни залежності $\epsilon(f)$ у діапазоні частот $2 \cdot 10^1 - 10^5$ Гц, а $\text{tg}\delta$ не перевищує величин 0.05 у частотному діапазоні $10^3 - 10^4$ Гц. Отже, умови синтезу матеріалу одного і того ж хімічного складу можуть мати вирішальне значення при створенні конденсаторної кераміки ССТО з високими значеннями ϵ та низькими діелектричними втратами.

ВИСНОВКИ. Досліджено утворення $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в умовах твердофазного методу. Розроблено спосіб простого твердофазного синтезу $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, що полягає в попередньому синтезі проміжних CaTiO_3 і CuTiO_3 . Величина ефективної діелектричної проникності сягає величини 10^4 в широкому частотному діапазоні ($10 - 10^3$ Гц). На частоті 10 кГц величини ϵ та $\text{tg}\delta$ становлять 9300 та 0.31 відповідно. Намел мелючих тіл може сприяти росту зерен, впливати на електрофізичні властивості та потребує контролю.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ С КОЛОССАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДИЕЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

О.И.Вьюнов*, Б.А.Кончус, О.З.Янчевский, А.Г.Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Методом твердофазных реакций синтезированы керамические материалы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Установлены последовательности химических реакций при твердофазном синтезе. Предложен способ получения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ из предварительно синтезированных CaTiO_3 и CuTiO_3 , взятых в мольном соотношении 1:3, что позволяет избежать появления нежелательной фазы $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора и снизить содержание в синтезируемом порошке $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ свободного CuO до ≤ 0.5 % мол. Проанализирована кристаллическая структура, химический состав, микроструктурные и электрофизические параметры керамики. Для керамики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в области инфранизких частот (10^{-3} Гц) диэлектрическая проницаемость (ϵ) достигает 10^7 , однако при этом диэлектрические потери максимальны ($\text{tg}\delta \leq 10$). В частотном диапазоне $10^{-3} - 10^5$ Гц ϵ превышает величину 10^4 ; в то же время диэлектрические потери минимальны ($\text{tg}\delta \sim 0.1$) при 10^5 Гц.

К л ю ч е в ы е с л о в а : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -кераміка, колоссальная диэлектрическая проницаемость, микроструктура.

SYNTHESIS, PROPERTIES $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ WITH COLOSSAL VALUE OF THE DIELECTRIC PERMITTIVITY

O.I.V'yunov*, B.A.Konchus, O.Z.Yanchevskiy, A.G.Belous

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

Ceramic materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ were synthesized by solid-phase reactions technique. The sequence of chemical reactions during the synthesis has been determined. Phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ appears at 700 °C. At 800–900 °C the intermediate phases CaTiO_3 , CuTiO_3 and $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ are formed. Calcium and copper titanates, CaTiO_3 and CuTiO_3 interact to form $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase with pyrochlore structure is stable and prevent the formation of final product, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A method for the synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by solid-state reactions technique from

previously synthesized CaTiO_3 (at 1050°C) and CuTiO_3 (at 950°C), taken in a molar ratio of 1:3, is proposed. This method give the possibility to avoid the appearance of an undesirable $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase with the pyrochlore structure and to reduce the content of free copper oxide to value less than 0.5mol.%. In addition, instead of the copper oxide, which is usually used in solid-state reaction technique, the chemically more active form of the copper-containing reagent, $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$ were used. This reduce the synthesis time of the intermediate CuTiO_3 . The crystal structure, chemical composition, microstructure and electrophysical parameters of ceramics have been analyzed. The synthesized ceramics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ is cubic body-centered (space group $Im\bar{3}$) with the unit cell parameter $a = 7.3932 \text{ \AA}$, which agreed with the literature data. The calculated tolerance factor of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $t = 0.7626$ is not sufficient for a stabilization of perovskite ABO_3 structure; that is why the crystal structure of this compound contains 3 different cation sites: dodecahedral (Ca^{2+}), octahedral (Ti^{4+}), tetrahedral (Cu^{2+}). At 1150°C , the density of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic sintered has a maximum (90 % of the theoretical density). At infra-low frequencies (10^{-3} Hz), the dielectric constant (ϵ) reaches record values of 10^7 , however, dielectric losses ($\text{tg}\delta$) up to 10 were observed. In the frequency range $10^{-3}\text{--}10^5 \text{ Hz}$ the value of ϵ exceeds 10^4 ; and at 10^5 Hz minimum of the dielectric losses ($\text{tg}\delta \sim 0.1$) is observed. A comparative analysis of methods for the synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ shows that the synthesis conditions of material of the same chemical composition can be crucial in creating high dense ceramic with uniform grains, high dielectric constant and low dielectric losses in a wide frequency range.

Key words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -ceramics, colossal dielectric constant, microstructure.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ahmadipour M., Mohd F.A., Zainal A.A.* A short review on coppercalcium titanate (CCTO) electroceramic: synthesis, dielectric properties, film deposition, and sensingapplication // *Nano-Micro Let.* -2016. -**8**, № 4. -P. 291–311.
2. *Guillemet-Fritsch S., Lebey T., Boulos M. et al.* Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based multiphased ceramics // *J. Eur. Cer. Soc.* -2006. -**26**, № 7. -P. 1245–1257.
3. *Sinclair D. C., Adams T.B., Morrison F.D. et al.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor // *Appl. Phys. Lett.* -2002. -**80**, № 12. -P. 2153–2155.
4. *Kulawik J., Szwagierczak D., Synkiewicz B.* Fabrication of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ multilayer capacitors, their microstructure and dielectric properties // *Ferroelectrics.* -2013. -**447**, № 1. -P. 19–32.
5. *Ramirez M.A., Bueno P.R., Tararamet R. et al.* Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2009. -**42**, № 18. -P. 185503.
6. *Sun D.L., Wu Ai Y., Yin Sh. T.* Structure, properties, and impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol-gel process // *J. Am. Cer. Soc.* -2008. -**91**, № 1. -P. 169–173.
7. *Liu J., Smith R.W., Mei W.N. et al.* Synthesis of the giant dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by wet-chemistry methods // *Chem. Mat.* -2007. -**19**, № 24. -P. 6020–6024.
8. *Liu J., Sui Y., Duan C.G. et al.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Low-temperature synthesis by pyrolysis of anorganic solution // *Chem. Mat.* -2006. -**18**, № 16. -P. 3878–3882.
9. *Abdelal O.A.A, Hassan A.A., Ali. M.E.-S.* Dielectric Properties of Calcium Copper Titanates ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) Synthesized by Solid State Reaction // *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* -2012. -**45**, № 4. -P. 354–361.
10. *Fernandez J.F., Leret P., Romero J.J. et al.* Proofs of the coexistence of two magnetic contributions in pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ giant dielectric constant ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* -2009. -**92**, № 10. -P. 2311–2318.
11. *Leret P., de la Rubia M.A., Rubio-Marcos F. et al.* Effect of processing on the sintering of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *Int. J. Appl. Cer. Technol.* -2011. -**8**, № 5. -P. 1201–1207.
12. *Fang T.T., Mei L.T.* Evidence of Cu deficiency: a key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *J. Am. Cer. Soc.* -2007. -**90**, № 2. -P. 638–640.
13. *Lin Y.-H., Cai J., Li M. et al.* High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *Appl. Phys. Lett.* -2006. -**88**, № 17. -P. 172902–17903.
14. *Hong S.H., Kim D.Y., Park H.M. et al.* Electric and dielectric properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *J. Am. Cer. Soc.* -2007. -**90**, № 7. -P. 2118–2121.
15. *Jumpatam J., Putasaeng B., Yamwong T. et al.* Enhancement of giant dielectric response in Gadoped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *Cer. Inter.* -2013. -**39**, № 2. -P. 1057–1064.
16. *Feng L., Tang X., Yan Y. et al.* Decrease of dielectric loss in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by La doping // *Physica Status Solidi (a).* -2006. -**203**, № 4. -P. R22–R24.

17. Graham K., Woodward P.M. Cation ordering in perovskites // *J. Mat. Chem.* -2010. -**20**, № 28. -P. 5785–5796.
18. Krohns S. Grenzflächenpolarisationen in Übergangsmetalloxiden: von der Grundlagenforschung zur Anwendung: Erlangung des Doktorgrades/Universität Augsburg.-Augsburg, 2010.
19. Romero J.J., Leret P., Rubio-Marcos F. et al. Evolution of the intergranular phase during sintering of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics // *J. Eur. Cer. Soc.* -2010. -**30**, № 3. -P. 737–742.
20. Jumptam J., Putasaeng B., Yamwong T. et al. Enhancement of giant dielectric response in G-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics // *Cer. Inter.* -2013. -**39**, № 2. -P. 1057–1064.
21. Glazer A.M. The classification of tilted octahedrain perovskites // *Acta Cryst. Sec. B: Struct. Cryst. Chem.* -1972. -**28**, № 11. -P. 3384–3392.
22. Bozin E.S., Petkov V., Barnes P.W. et al. Temperature dependent total scattering structural study of CaCu₃Ti₄O₁₂ // *J. Phys.: Cond. Mat.* -2004. -**16**, № 44. -P. S5091.
23. Subramanian M.A., Li D., Duan N. et al. High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases // *J. Solid. State Chem.* -2000. -**151**, № 2. -P. 323–325.
24. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Ленинград: Наука, 1971.
25. Смоленский Г.А., Боков В.А. Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. - Ленинград: Наука, 1985. -С. 306–316.
26. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* -1976. A32. -P. 751–767.
27. Горонувский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1987.
28. Levchenko A.A., Basalik T., le Parlouer P. et al. High-temperature temperature calorimetry and thermal analysis of perovskites, 2015. Retrieved 03.06.2019 from <https://us.setaram.com/wp-content/uploads/2015/01/PO019-High-temperature-calorimetry-and-thermal-analysis-of-perovskites.pdf>
29. Singh L., Rai U.S., Mandal K.D. et al. Progress in the growth of CaCu₃Ti₄O₁₂ and related functional dielectric perovskites // *Prog. Cryst. Growth Char. Mater.* -2014. -**60**, № 2. -P. 15–62.
30. Lu F.-H., Fang F.-X., Chen Y.-S. Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide // *J. Eur. Ceram. Soc.* -2001. -**21**, № 8. -P. 1093–1099.
31. Li G., Chen Z., Sun X. et al. Electrical properties of AC₃B₄O₁₂-type perovskite ceramics with different cation vacancies // *Mat. Res. Bul.* -2015. -**65**. -P. 260–265.

REFERENCES

1. Ahmadipour M., Ain M. F. A., Ahmad Z. A. A. A short review on coppercalcium titanate (CCTO) electroceramic: synthesis, dielectric properties, film deposition, and sensing application . *Nano-Micro Letters.* 2016. **8** (4): 291.
2. Guillemet-Fritsch S., Lebey T., Boulos M., Durand B. Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ based multiphased ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.* 2006. **26** (7): 1245.
3. Sinclair D. C., Adams T.B., Morrison F.D., West A.R. CaCu₃Ti₄O₁₂: one-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.* 2002. **80** (12): 2153.
4. Kulawik J., Szwagierczak D., Synkiewicz B. Fabrication of CaCu₃Ti₄O₁₂ multilayer capacitors, their microstructure and dielectric properties. *Ferroelectrics.* 2013. **447** (1): 19.
5. Ramirez M.A., Bueno P.R., Tararamet R., Cavaleiro A.A., Longo E., Vareka J.A. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the CaCu₃Ti₄O₁₂ polycrystalline system. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. **42** (18): 185503.
6. Sun D.L., Wu Ai Y., Yin S. T. Structure, properties, and impedance spectroscopy of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by sol–gel process. *J. Am. Cer. Soc.* 2008. **91** (1): 169.
7. Liu J., Smith R. W., Mei W. N. Synthesis of the giant dielectric constant material CaCu₃Ti₄O₁₂ by wet-chemistry methods. *Chem. Mat.* 2007. **19** (24): 6020.
8. Liu J., Sui Y., Duan C.G., Mei W.N., Smith R.W., Hardy J.R. CaCu₃Ti₄O₁₂: Low-temperature synthesis by pyrolysis of anorganic solution. *Chem. Mat.* 2006. **18** (16):3878.
9. Abdelal O.A.A., Hassan A.A., Ali. M.E.S. Dielectric Properties of Calcium Copper Titanates (CaCu₃Ti₄O₁₂) Synthesized by Solid State Reaction. *Arab J. Nucl.Sci. Appl.* 2012. **45** (4):354.
10. Fernandez J. F., Leret P., Romero J.J., De Frutos J., De La Rubia M.B.,Martin-González M.S., Costa-Krdmer J.L., Fierro J.L., Quesada A., Garcia M.B. Proofs of the coexistence of two magnetic contributions in pure and doped CaCu₃Ti₄O₁₂ giant dielectric constant ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. **92** (10): 2311.
11. Leret P., De La Rubia M.B., Rubio-Marcos F., Romero J.J., Fernandez J. F. Effect of processing on the sintering of high dielectric constant

- CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Int. J. Appl. Cer. Technol.* 2011. **8** (5): 1201.
12. Fang T.T., Mei L.T. Evidence of Cu deficiency: a key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in CaCu₃Ti₄O₁₂. *J. Am. Cer. Soc.* 2007. **90** (2):638.
 13. Lin Y.-H., Cai J., Li M., Nan C.-W., He J.. High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO₂-rich CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Appl.Phys. Let.* 2006. **88** (17):172902.
 14. Hong S.?H., Kim D.Y., Park H.M. Kim Y. Electric and dielectric properties of Nb?doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *J. Am. Cer. Soc.* 2007. **90** (7):2118.
 15. Jumpatam J., Putasaeng B., Yamwong T., Thongbai P., Maensiri S.. Enhancement of giant dielectric response in Ga-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Cer. Inter.* 2013. **39** (2): 1057.
 16. Feng L., Tang X., Yan Y., Chen X., Jiao Z., Cao G. Decrease of dielectric loss in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by La doping. *Physica Satus Solidi (a)*. 2006. **203** (4): R22.
 17. Graham K., Woodward P. M. Cation ordering in perovskites. *J. Mat. Chem.* 2010. **20** (28): 5785.
 18. Krohns S. Grenzflächenpolarisationen in Übergangsmetalloxiden: von der Grundlagenforschung zur Anwendung: Erlangung des Doktorgrades/ Universität Augsburg. Augsburg, 2010.
 19. Romero J.J., Leret P., Rubio-Marcos F., Quesada A., Fernández J.F.. Evolution of the intergranular phase during sintering of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.* 2010. **30** (3):737.
 20. Jumpatam, J., Putasaeng B., Yamwong T., Thongbai P., Maensiri S. Enhancement of giant dielectric response in Ga-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Cer. Inter.* 2013. **39** (2):1057.
 21. Glazer A.M. The classification of tilted octahedrain perovskites. *Acta Cryst. Sec B: Struct. Crys. Crys. Chem.* 1972. **28** (11):3384.
 22. Bozin E.S., Petkov V., Barnes P.W., Woodrard P.M., Vogt T., Mahantini S.D., Billinge S.J.L. Temperature dependent total scattering structural study of CaCu₃Ti₄O₁₂. *J. Phys.: Cond. Mat.* 2004. **16** (44): S5091.
 23. Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A., Sleight A.W. High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases. *J. Solid. State Chem.* 2000. **151** (2): 323.
 24. Smolensky G.A., Bokov V.A., Isupov V.A. Kraynik N.N., Pasyukov P.E., Shur M.S. *Segnetoelektriki i antisegetoelektriki*. (Leningrad: Nauka, 1971).
 25. Smolensky G.A., Bokov V.A., Isupov V.A. Kraynik N.N., Pasyukov P.E., Sokolov A.I., Yushin N.K. *Fizika segnetoelektricheskikh yavleniy*. (Leningrad: Nauka, 1985).
 26. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**: 751.
 27. Goronovsky L.T., Nazarenko Y.P., Nekryach E.F., *Kratkiy spravochnik po khimii*. (Kiev: Naukova dumka, 1987).
 28. Levchenko A.A., Basalik T., le Parlouer P., Navrotsky A. (2015). "High-temperature temperature calorimetry and thermal analysis of perovskites", Retrieved 03.06.2019, from [https:// us.sectaram.com/wp-content/uploads/2015/01/PO_019-High-temperature-calorimetry-and-thermal-analysis-of-perovskites.pdf](https://us.sectaram.com/wp-content/uploads/2015/01/PO_019-High-temperature-calorimetry-and-thermal-analysis-of-perovskites.pdf)
 29. Singh L., Rai U.S., Mandal K.D., Singh N.B. Progress in the growth of CaCu₃Ti₄O₁₂ and related functional dielectric perovskites. *Prog. Crys. Growth Charact. Mater.* 2014. **60** (2):15.
 30. Lu F.H., Fang F.X., Chen Y.S. Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. **21** (8):1093.
 31. Li G., Chen Z., Sun X., Liu L., Fang L., Elouadi B. Electrical properties of AC₃B₄O₁₂-type perovskite ceramics with different cation vacancies. *Mat. Res. Bull.* 2015. **65**: 260.

Надійшла 07.06.2019

Н.Б.Іваха^{1*}, О.С.Бережницька^{1,2}, О.О.Роговцов¹, О.К.Трунова¹**КОМПЛЕКСИ НЕОДИМУ (III) ТА ЕРБІЮ (III) З НОВИМИ
НЕНАСИЧЕНИМИ β -ДИКЕТОНАМИ**

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

² Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського", просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

* e-mail: ivakhanadiia@gmail.com

Синтезовано нові ненасичені β -дикетони – 2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (dmhpd) і 2,7-диметил-октен-1-діон-3,5 (dmod) та трис-комплекс Nd(III) та Er(III) на їх основі. Встановлено склад та будову сполук за допомогою методів елементного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії, термогравіметрії. Показано, що у всіх синтезованих сполуках лантаніди координують β -дикетонатні ліганди бідентатно-циклічно, незалежно від будови вуглеводневого замісника, а координаційна сфера центрального атома доповнюється 2 або 3 молекулами води. Зміщення та розщеплення смуг в ЕСП свідчать про некубічну симетрію поля лігандів, а координаційний поліедр сполук відповідає квадратній антипризмі. Визначено нефелоксетичний параметр β , розраховано сили осциляторів надчутливих $f-f$ -переходів, виконано оцінку параметрів ковалентності зв'язку Ln–O. За зростанням ступеня ковалентності β -дикетонатні комплекси можна розташувати у наступний ряд: $\text{Ln}(\text{dmod})_3 < \text{Ln}(\text{dmhpd})_3 < (\text{mphpd})_3$.

К л ю ч о в і с л о в а: комплекси, ненасичені β -дикетони, синтез, неодим, ербій, спектральні властивості.

ВСТУП. Одним з важливих і цікавих напрямків сучасної координаційної хімії є синтез, вивчення будови та властивостей координаційних сполук лантанідів, у тому числі їх β -дикетонатів. Можливість застосування таких комплексів у тій чи іншій області науки і техніки визначається їх фізико-хімічними властивостями. Останні, в свою чергу, обумовлені багатьма факторами, зокрема, характером зв'язку метал–ліганд, електронною конфігурацією центрального атома, природою та розташуванням замісників у ліганді, тобто тими чинниками, що безпосередньо впливають на будову комплексу в цілому.

β -Дикетонати лантанідів з насиченими замісниками вивчаються вже протягом багатьох років та досліджені досить ґрунтовно [1–3]. В той же час координаційні сполуки Ln^{3+} з лігандами, які містять ненасичені замісники в α -по-

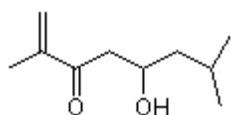
ложенні хелатного кільця, є цікавими і перспективними для їх використання в якості мономерів у реакціях полімеризації та кополімеризації. Попередні дослідження [4–6] показали, що полімери та кополімери на основі метакроїлацетофеноатів лантанідів як церієвої, так і ітрієвої групи проявляють високі емісійні характеристики та можуть бути застосовані в якості прекурсорів люмінесцентних матеріалів. Проте комплекси Eu(III) та Sm(III) з диметилгептендіоном мають олігомерну будову внаслідок самочинної олігомеризації ліганду ще на етапі синтезу, в результаті чого такі сполуки виявилися непридатними для подальших люмінесцентних досліджень [7].

Тому представляє інтерес розробити методику синтезу мономерного диметилгептендіону та його гомологу — диметилноктендіону, одержати комплекси лантанідів на їх основі, дос-

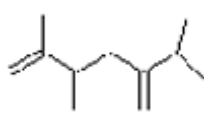
лідити вплив природи та положення замісника в β -дикетонатному фрагменті на склад, будову та властивості синтезованих сполук, а також порівняти одержані результати з даними для комплексів з метакроїлацетофеноном.

Отже, метою даної роботи є синтез ненасичених β -дикетонів — 2,6-диметил-гептен-1-діону-3,5 і 2,7-диметил-октен-1-діону-3,5 та їх комплексів з Nd(III) і Er(III), встановлення будови та властивостей синтезованих координаційних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для одержання координаційних сполук Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$) в якості лігандів конденсацією Кляйзена згідно з методикою [8] були синтезовані β -дикетони з ненасиченими замісниками в α -положенні:

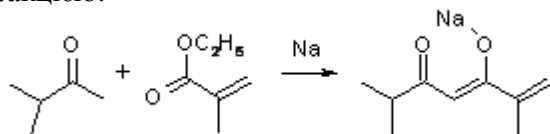


2,7-диметил-октен-1-діон-3,5 (Hdmod)



2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 (Hdmhpd)

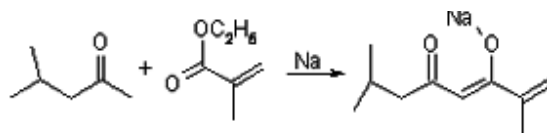
2,6-диметил-гептен-1-діон-3,5 синтезовано з використанням 3-метилбутанону-2 (розчин 0.5 моль (43 см³)) та етилового естеру метакрилової кислоти (0.5 моль (63 см³)) згідно з реакцією:



Натрієва сіль dmhpd $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}$ є аморфною речовиною блідо-жовтого кольору, $t_{\text{пл}} = 205^\circ\text{C}$. Вихід кінцевого продукту — 60 г (~68 %). Дані елементного аналізу $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}$, %: розраховано/знайдено — С 61.02/60.95; Н 7.91/7.85; Na 12.99/12.90; ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 1.08–1.14 (d, 6H, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 1.90 (s, 1H, CH_3); 3.17 (s, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2$); 3.79 (s, 1H, CH); 4.82 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 5.05–5.78 (d, 2H, $=\text{CH}_2$).

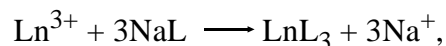
2,7-диметил-октен-1-діон-3,5 синтезовано зі свіжеперегнаних 4-метилпентанону-2 (50 см³) та етилового естеру метакрилової кислоти (63 см³) за аналогічною методикою (схема далі).

Натрієва сіль dmhpd $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}$ є аморфною речовиною кремового кольору, $t_{\text{пл}} = 195^\circ\text{C}$.



Вихід натрієвої солі — 64 г (~76 %). Дані елементного аналізу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}$, %: розраховано/знайдено — С 71.40/71.43; Н 10.02/9.85; Na 13.62/13.69; ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 1.10–1.21 (d, 6H, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 2.02 (s, 1H, CH_3); 3.21 (s, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2$); 3.79–3.81 (d, 2H, $\text{CH}-\text{CH}_2$); 3.91 (s, 1H, CH); 5.05 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 5.41–5.86 (d, 2H, $=\text{CH}_2$).

Синтез комплексів Ln(III) з β -дикетонами проводили взаємодією водних розчинів нітрату неодиму ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.) або хлориду ербію ($\text{ErCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а.) з водно-спиртовим розчином натрієвої солі відповідного ліганду при мольному співвідношенні реагентів 1:3.5 (pH 8–8.5) за кімнатної температури:



де $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}, \text{Er}$; $\text{L} = \text{dmhpd}, \text{dmod}$.

Одержані осадки комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували у вакуумному ексікаторі над безводним CaCl_2 . Синтезовані комплекси на основі обох β -дикетонів представляють собою аморфні порошки блідо-рожевого кольору для комплексів ербію та блідо-бузкового — для неодимових сполук, що обумовлено забарвленням відповідних центральних атомів.

При проведенні синтезу та очистки β -дикетонів з ненасиченими замісниками та координаційних сполук на їх основі необхідно суворо дотримуватися температурного режиму, оскільки при підвищенні температури може відбуватися часткова олігомеризація сполук, що значно погіршує їх розчинність та унеможливає подальше дослідження фізико-хімічних властивостей та застосування.

Елементний аналіз на вміст металу в комплексах проводили на приладі ICPE 9000 фірми Shimadzu (знайдено/розраховано, % Nd: 20.38/20.51 для $[\text{Nd}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 21.75/21.82 для $[\text{Nd}(\text{dmhd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$; % Er: 23.71/23.84 для $[\text{Er}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$; 25.43/25.49 для $[\text{Er}(\text{dmhd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$).

Таблиця 1

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах комплексів Nd(III) та Er(III) з β -дикетонами (см^{-1})

Комплекс	$\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta_{\text{хел. кильця}}$	$\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{с}}(\text{C}=\text{C})$
Na(mphpd)	—	1568	—	1726	1670
Nadmhd	—	1565	—	1724	1655
Nadmod	—	1558	—	1715	1645
[Nd(mphpd) ₃ ·2H ₂ O]·H ₂ O [11]	422, 455, 486, 510, 555	1555	1595	—	1655
Er(mphpd) ₃ ·2H ₂ O [11]	414, 438, 455, 470, 556	1556	1597	—	1650
[Nd(dmhd) ₃ ·2H ₂ O]·H ₂ O	422, 455, 486, 510, 555	1550	1579	—	1645
Er(dmhd) ₃ ·2H ₂ O	414, 438, 455, 470, 556	1541	1577	—	1640
[Nd(dmod) ₃ ·2H ₂ O]·H ₂ O	412, 418, 436, 452, 469, 484, 501, 517, 550	1556	1594	—	1657
Er(dmod) ₃ ·2H ₂ O	419, 434, 471, 535, 546	1547	1579	—	1642

Спектри ЯМР ^1H записано на спектрометрі Bruker Avance 400 з робочою частотою 400 МГц при 202 °С у дейтерованому хлороформі (розчинник). Положення сигналів у спектрах визначено відносно тетраметилсилану як внутрішнього стандарту, експериментальна точність величини хімічного зсуву δ складала 0.001 м.ч.

Гідратний склад комплексів та їх термічні характеристики встановлено методом ДТА. Термограми записували на дериватографі Q-1500 °D системи F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в інтервалі температур 20–500 °С зі швидкістю нагріву 5 °С/хв у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3).

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

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дані про склад та будову комплексних сполук можуть бути отримані при вивченні їх ІЧ-спектрів, оскільки кількість, інтенсивність коливань та їх положення строго визначені симетрією досліджуваного комплексу. Віднесення коливальних частот в ІЧ-спектрах комплексів Nd(III) та Er(III) з синтезованими ненасиченими β -дикетонами (табл. 1) проводили, спираючись на літературні дані [9].

Відомо [10], що відсутність у β -дикетонатних комплексах інтенсивних смуг коливан-

ня, характерних для $\nu(\text{C}=\text{O})$ вільного β -дикетона (1750–1650 см^{-1}), та поява інтенсивних смуг в області більш низьких частот (1597–1541 см^{-1}) вказує на бідентатну координацію ліганду атомами оксигену карбонільних груп до центрального іона Ln^{3+} . Причому смуга з вищою частотою відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку ($\text{C}=\text{O}$), а з меншою — асиметричному валентному коливанню зв'язку ($\text{C}=\text{C}$). Положення цих смуг у спектрах β -дикетонатних комплексів свідчить про наявність спряження у β -дикетонатному кільці, внаслідок чого частоти смуг поглинань є проміжними між характеристичними частотами коливань подвійних та одинарних зв'язків CO та CC .

Для β -дикетонатних координаційних сполук з ненасиченими замісниками характерна наявність смуги невисокої інтенсивності в області 1670–1630 см^{-1} , яка відповідає валентному коливанню подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Оскільки для досліджуваних β -дикетонатних комплексів ця смуга спостерігається при 1645 ([Nd(dmhd)₃·2H₂O]·H₂O), 1640 (Er(dmhd)₃·2H₂O), 1657 ([Nd(dmod)₃·2H₂O]·H₂O) та 1642 см^{-1} (Er(dmod)₃·2H₂O), можна стверджувати, що синтезовані сполуки є ненасиченими. Смуги, які спостерігаються в ІЧ-спектрах β -дикетонатних комплексів в області 600–400 см^{-1} , слід віднести до комбінації валентних коливань зв'язку метал–оксиген з деформаційними коливання-

Т а б л и ц я 2

Термічна стійкість β-дикетонатів Nd(III) та Er(III)

Сполука	Процес дегідратації			$t_{\text{деструкції}}, ^\circ\text{C}$		
	$t, ^\circ\text{C}/\text{термoeфeкт}$	$\Delta m, \%$		$n(\text{H}_2\text{O})$	$t_{\text{поч}}$	$t_{\text{кінц}}$
		розраховано	знайдено			
[Nd(dmhpd) ₃ ·2H ₂ O]·H ₂ O	150/ендо	8.7	8.7	3	255	500
Er(dmhpd) ₃ ·2H ₂ O	135/ендо	5.4	5.5	2	300	465
[Nd(dmod) ₃ ·2H ₂ O]·H ₂ O	123/ендо	7.7	7.75	3	270	500
Er(dmod) ₃ ·2H ₂ O	125/ендо	5.1	5.25	2	290	480

ми хелатного кільця, що є додатковим підтвердженням утворення комплексів. Необхідно зазначити, що у високочастотній області спектру (3600–3200 см⁻¹) для всіх комплексів спостерігається широка смуга, яка свідчить про наявність у складі комплексів молекул води.

ІЧ-спектри досліджуваних комплексів неодиму та ербію з диметилгептендіоном та диметилоктендіоном ідентичні до раніше описаних нами β-дикетонатів лантанідів [11].

Для дослідження процесів дегідратації та розкладу β-дикетонатних комплексів з Ln³⁺ проведено термогравіметричний аналіз в інтервалі температур 20–500 °С (табл. 2).

Як відомо з літературних джерел [12], лантаніди початку ряду часто утворюють стійкі тригідрати, в той час як елементи кінця ряду — моногідрати. Аналізуючи криві ДТА та TG, можна сказати, що починаючи від 75 °С для диметилоктендіонового комплексу Nd(III) та від 95 °С — для диметилгептендіонату неодиму відбувається ступінчате відщеплення спочатку однієї молекули води, а в інтервалі температур 120–160 °С — двох молекул H₂O.

З літературних даних дослідження комплексів металів з ненасиченими β-дикетонами [13] відомо, що адсорбована вода відщеплюється при 70–85 °С, а при значно вищих (як правило, 120–150 °С) температурах відбувається видалення координованих молекул води. Тому можна стверджувати, що в досліджуваних комплексах Nd(III) дві молекули води входять до внутрішньої координаційної сфери, а одна молекула є адсорбованою.

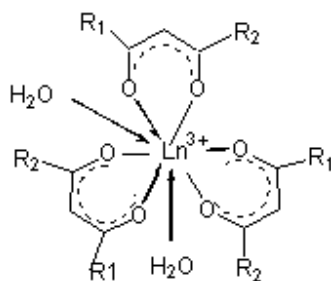
Подальший нагрів зразків приводить до полімеризації сполук без ініціатора, про що свідчать екзо ефекти при 225 °С. За температур вище 300 °С руйнується органічна частина комплексів, що супроводжується інтенсивними екзо ефектами.

У випадку ербієвих комплексів як з диметилгептендіоном, так і з диметилоктендіоном в області температур 120–140 °С відбувається процес дегідратації комплексів, який протікає в одну стадію з ендотермічним ефектом. Вміст води, розрахований по втраті маси зразка, відповідає наявності в складі комплексів двох молекул води. Подальше руйнування комплексів ербію проходить аналогічно до описаних вище сполук неодиму.

Загальна втрата маси становить ~ 65–75 % до 500 °С. Виходячи з термогравіметричних даних, можна стверджувати, що синтезовані ненасичені β-дикетонати неодиму та ербію є нелеткими та розкладаються з утворенням відповідних оксидів.

Таким чином, сукупність результатів термічного та ІЧ-аналізу показали, що іон Ln(III) координує три молекули β-дикетону, до внутрішньої координаційної сфери комплексів входять 2 молекули води, а їх склад відповідає формулам [Nd(β-dik)₃·2H₂O]·H₂O та Er(β-dik)₃·2H₂O. Схематично будову трис-комплексів лантанідів з β-дикетонами можна зобразити наступною схемою (схема далі).

Оцінку геометрії, координаційного числа та встановлення симетрії найближчого координаційного оточення іона Ln(III) проведено



$R_2-C = (CH_2)(CH_3)$; $R_1 = -CH(CH_3)_2, -CH_2CH(CH_3)_2$.

на основі аналізу положення та інтенсивності смуг поглинання $f-f$ -переходів в електронних спектрах поглинання досліджуваних сполук та співставленням з літературними даними щодо аналогічних сполук [14–16]. Враховуючи, що при розчиненні склад комплексів може змінюватись за рахунок взаємодії з розчинником чи дисоціації комплексів, записували також спектри дифузного відбиття синтезованих β -дикетонатів металів.

На рис. 1 наведено СДВ комплексу неодиму з диметилотендіоном, в якому спостерігається набір смуг, який відповідає $f-f$ -переходам іона Nd з основного стану $^4I_{9/2}$. Для розгляду впливу поля лігандів найчастіше вибирають смуги надчутливих переходів (НЧП), якими для Nd^{3+} є $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$. У комплексах ці смуги можуть зазнавати зміщення під впливом кристалічного по-

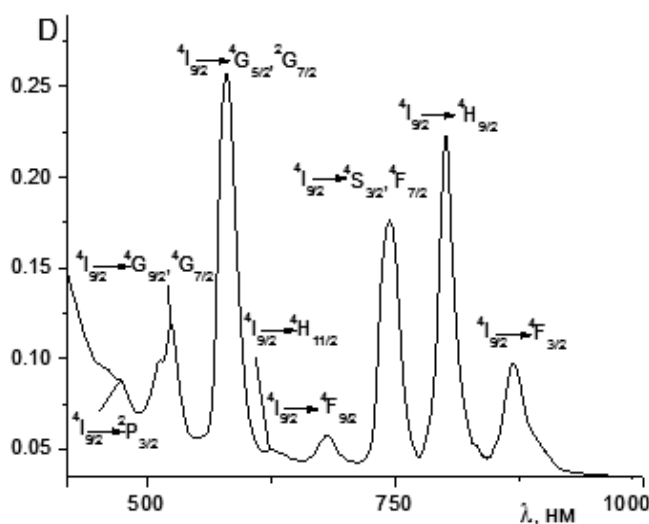


Рис. 1. СДВ комплексу $[Nd(dmod)_3 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$.

ля лігандів і за величиною відхилення можна оцінювати внесок іонної складової у зв'язок метал-ліганд. Вивчення розщеплення в спектрах поглинання дозволяє одержати певні відомості про геометрію внутрішньої координаційної сфери комплексу. За кількістю підрівнів розщеплення можна визначати його симетрію, а по величині розщеплення — силу поля лігандів [17]. У відповідності до електростатичних уявлень найбільше розщеплення викликають ліганди з великим негативним зарядом і ті, що здатні досить близько підійти до іона металу, тобто невеликі іони, у випадку наших лігандів це 2,6-диметилгептендіон.

У СДВ для диметилотендіонатного комплексу неодиму (рис. 1, табл. 3) смуга $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ($\lambda_{max} = 427$ нм) є синглетною, що свідчить про наявність одного оптичного центра у твердому зразку. В спектрі поглинання $Nd(dmod)_3 \cdot 2H_2O$ напівширина надчутливих переходів $^4I_{9/4} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ становить $+242$ та -349 cm^{-1} відповідно, а смуга $^4I_{9/4} \rightarrow ^2G_{7/2}$ містить плече, що властиво для сполук з досить високою симетрією.

На відміну від $Nd(dmod)_3 \cdot 2H_2O$ в СДВ комплексу $Nd(dmhpd)_3 \cdot 2H_2O$ смуга переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ розщеплена на 2 компоненти, що може свідчити про існування двох оптичних центрів.

Батохромне зміщення максимуму даної смуги відносно Nd_{aq}^{3+} складає 131 cm^{-1} , а напівширина НЧП $^4I_{9/4} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ становить $(+255$ та -359 $cm^{-1})$ відповідно, причому смуга $^4I_{9/4} \rightarrow ^2G_{7/2}$ розщеплена на дві компоненти. Довгохвильове зміщення смуг поглинання НЧП для комплексів неодиму відносно їх положення в спектрі акваіона та розщеплення спектральних ліній на декілька компонент (3 для переходу $^4I_{9/4} \rightarrow ^2S_{3/2}, ^4F_{7/2}$, 6 — для переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ та 4 — для $^4I_{9/4} \rightarrow ^4F_{3/2}$) може свідчити про некубічну симетрію поля лігандів.

Збільшення інтенсивності всіх смуг поглинання комплексів неодиму та їх батохромний зсув порівняно зі спектрами аква-іона (табл. 3) свідчить про утворення комплексів. Форма та положення смуг в ЕСДВ комплексів $Nd(dmod)_3 \cdot 2H_2O$ та $Nd(dmhpd)_3 \cdot 2H_2O$ в області надчутливих переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ неодиму та аналіз літературних джерел [19] дозволяють

Таблиця 3
Енергії переходів в електронних спектрах поглинання комплексів неодиму (III), см⁻¹

Перехід	Nd _{aq} ³⁺	Nd(mphpd) ₃ [18]	Nd(dmod) ₃	Nd(dmphpd) ₃
⁴ I _{9/2} → ² P _{1/2}	23064	23255	23195	23101
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{9/2}	19560	19520	19520	19450
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{7/2}	19157	19050	19050	18975
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{5/2} , ² G _{7/2}	17360	17168	17150	17162
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{9/2}	14720	14700	14650	14610
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{7/2}	13513	13400	13320	13440
⁴ I _{9/2} → ⁴ H _{9/2}	12594	12470	12470	12460
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{3/2}	11560	11430	11430	11420

припустити, що координаційним поліедром для неодимових комплексів є квадратна антипризма.

В СДВ комплексів Er(III) з обома лігандами (рис. 2) спостерігається набір смуг у видимій та ультрафіолетовій областях, який відповідає переходам іона Er(III) з основного стану ⁴I_{15/2} на мультиплети збуджених рівнів: ⁴G_{11/2} (378 та 380 нм для диметилгептендіонових та диметилоктендіонових комплексів відповідно),

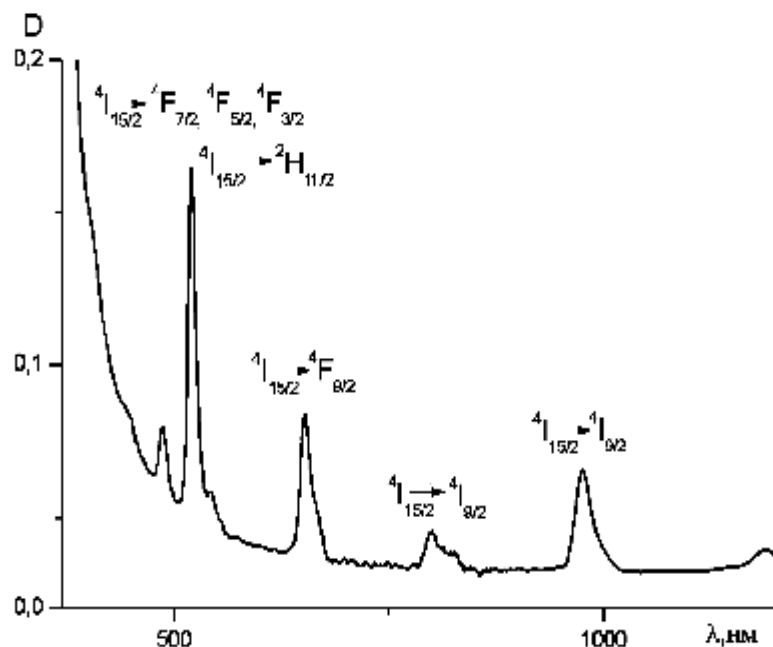


Рис. 2. СДВ комплексів ербію з диметилоктендіоном.

⁴H_{11/2} (522 та 521 нм), ⁴F_{9/2} (653 та 652 нм), ⁴I_{9/2} (802 та 801 нм).

У спектрах металокомплексів смуги розщеплені під дією кристалічного поля ліганду та зміщені на 50–250 см⁻¹ у довгохвильову область відносно аква-іона (табл. 4), що свідчить про певний внесок ковалентної складової у цей зв'язок [20]. Крім того, це може вказувати на утворення комплексів з більшим координаційним числом, ніж у неорганічній солі ербію [21], оскільки відомо, що для координаційних сполук ербію здебільшого спостерігається короткохвильове зміщення смуг поглинання, що обумовлено зменшенням координаційного числа центрального іона.

Виходячи з отриманих в роботі результатів та співставлення їх з попередніми дослідженнями, слід зазначити, що форма спектрів та спектральне розщеплення смуг для комплексів ербію з різними ненасиченими β-дикетонами суттєво не відрізняється, що дозволяє зробити висновок про близькість координаційного оточення іона Er(III) у β-дикетонатних сполуках.

Для смуг НЧП обох лантанідів (⁴I_{9/2} → ^{2,4}G_{7/2,5/2} — для Nd³⁺, ⁴I_{15/2} → ⁴G_{11/2} — для Er³⁺) розраховані параметри ковалентності зв'язку: нефелоксетичний параметр β, параметр ковалентності b^{1/2}, параметр Sinha-δ та сили осцилятора P (табл. 5) [22]. З таблиці видно, що зменшення параметрів ковалентності (b^{1/2} і δ) та зростання нефелоксетичного параметра β для комплексів ербію у порівнянні з координаційними сполуками неодиму свідчать про зростання ковалентності зв'язку металу з лігандом у відповідності до правила Панета–Фаянса. Така зміна ковалентної складової у зв'язку лантанід–ліганд обумовлена як зменшенням іонного радіусу внаслідок лантанідного стискання, так і скороченням відстані Ln–O [21]. Виходячи з

Т а б л и ц я 4

Енергії переходів у СДВ комплексів Er(III), см⁻¹

Перехід	Er ³⁺	Er(mphpd) ₃ · 2H ₂ O [18]	Er(dmod) ₃ · 2H ₂ O	Er(dmhpd) ₃ · 2H ₂ O
⁴ I _{15/2} → ² D _{5/2}	38897		—	38240
⁴ I _{15/2} → ² G _{9/2}	27629		—	27410
⁴ I _{15/2} → ² G _{11/2}	26585	26455	26309	26420
⁴ I _{15/2} → (² G,F) _{9/2}	24744		24520	24530
⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{5/2}	22378		22270	22296
⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{7/2}	20709	20576	20538	20490
⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}	19334	19231	19190	19157
⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}	18570		18450	18400
⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{9/2}	15452	15337	15324	15313
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	12567	12500	12488	12477

Т а б л и ц я 5

Параметри ковалентності комплексів Ln(β-dik)₃·2H₂O

Ln(β-dik) ₃ · 2H ₂ O	Перехід	P _{осц} ·10 ⁶	β	δ	b ^{1/2}
Nd(dmhpd) ₃	⁴ I _{9/2} → ^{2,4} G _{7/2, 5/2}	3.24	0.9886	1.15	0.0755
Er(dmhpd) ₃	⁴ I _{15/2} → ⁴ G _{11/2}	2.48	0.9938	0.62	0.0557
Nd(dmod) ₃	⁴ I _{9/2} → ^{2,4} G _{7/2, 5/2}	3.52	0.9879	1.22	0.0778
Er(dmod) ₃	⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}	2.55	0.9945	0.55	0.0524
Nd(mphpd) ₃	⁴ I _{9/2} → ^{2,4} G _{7/2, 5/2}	2.70	0.9899	1.02	0.0711
Er(mphpd) ₃	⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}	2.41	0.9952	0.49	0.0049

наведених даних можна заключити, що в залежності від ненасиченого β-дикетону зростання ковалентності зв'язку Ln–O у досліджуваних комплексах відбувається у ряду Ln(dmod)₃ < Ln(dmhpd)₃ < (mphpd)₃.

ВИСНОВКИ. В роботі синтезовано та досліджено координаційні сполуки Nd(III) та Er(III) з β-дикетонатними лігандами, що містять ненасичені алкільні та арильні замісники в α-положенні хелатного кільця. Встановлено, що склад комплексів відповідає формулам [Nd(β-dik)₃·2H₂O]·nH₂O та Er(β-dik)₃·2H₂O, а координаційний поліедр наведених сполук — квадратна антипризма. З розрахованих величин параметрів ковалентності випливає, що при пере-

ході від неодиму до ербію зростає ковалентний внесок у зв'язок Ln–O, а в ряду лігандів ступінь ковалентності зростає від диметиоктендіонатних комплексів до метакроїлацетофеноатних.

КОМПЛЕКСЫ НЕОДИМА(III) И ЭРБИЯ (III) С НОВЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ β-ДИКЕТОНАМИ

Н.Б.Иваха^{1*}, О.С.Бережницкая^{1,2}, О.О.Роговцов¹, О.К.Трунова¹

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

² Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского”, просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

* e-mail: ivakhanadiia@gmail.com

Синтезированы новые координационные соединения Nd(III) и Er(III) с β-дикетонатными лигандами, содержащими непредельный заместитель в α-положении хелатного кольца (диметилгептендионом и диметиллоктендионом). С использованием физико-химических методов анализа — элементного, ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопии, а также термogravиметрического анализа исследованы состав и строение полученных соединений.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что лиганды координированы к металлам бидентатно-циклически. Результаты термogravиметрического анализа свидетельствуют о том, что исследуемые комплексы нелетучи и разлагаются до оксидов соответствующих металлов, а их координационная сфера дополняется молекулами воды. По форме и положению полос в электронных спектрах поглощения и спектрах диффузного отражения определено, что для комплексов Ln(β-dik)₃·nH₂O (Ln = Nd, Er, β-dik = dmhpd, dmod, n = 2–3) характерна тетрагональная симметрия ближайшего координационного окружения, координационный полиедр — квадратная антипризма.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексы, непредельные

β-дикетоны, синтез, неодим, ербий, спектральные свойства.

NEODYMIUM (III) AND ERBIUM (III) COMPLEXES WITH NEW UNSATURATED β-DIKETONES

N.B.Ivakh^{1*}, O.S.Berezhnytska^{1,2}, O.O.Rogovtsov¹, O.K.Trunova¹

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

² National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

* e-mail: ivakhanadiia@gmail.com

In this work, the new coordination compounds of Nd(III) and Er (III) with β-diketonate ligands containing an unsaturated substituent at the α-position of the chelate ring (dimethylheptendione and dimethyloctendione) were synthesized. The composition and structure of the synthesized compounds were studied using physicochemical methods of analysis such as the elemental, NMR, IR and electron spectroscopy and thermogravimetric analysis. Using IR spectroscopy, it was established that ligands are bidentate-cyclically coordinated to metals. The results of thermogravimetric analysis indicate that the complexes are nonvolatile and decompose to oxides of the corresponding metals, and their coordination sphere is supplemented with water molecules. From the shape and position of the bands in the electronic absorption spectra and diffuse reflection spectra, it was determined that for the complexes Ln (β-dik)₃·nH₂O (Ln = Nd, Er, β-dik = dmhpd, dmod, n = 2-3) the tetragonal symmetry of the nearest coordination environment; coordination polyhedron is a square antiprism.

When comparing the diffuse reflectance spectra of dimethylheptendionate and dimethyloctendionate complexes among themselves and with the previously studied complexes with methacrylacetophenone, it was noted that the shape of the spectra and the spectral splitting of the bands for the corresponding metals are not significantly different. This allows to conclude, that the coordination environment of the studied β-diketonate compounds is close.

Based on the band shifts in the electronic spectra, the covalence parameters of the Ln–O bond and the oscillator strength were calculated, from which it was also shown that the nature of the substituent affects the covalence parameters, but does not affect the symmetry and structure of the coordination polyhedron.

Based on the studies conducted, the monomeric

structure of the synthesized complexes was definitely confirmed. Accordingly, they can be used in further work as monomers in polymerization reactions and the preparation of precursors of luminescent materials.

К е у w o r d s: complexes, unsaturated β-diketones, synthesis, neodymium, erbium, spectral properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shokova A., Kim J. K., Kovalev V. V. 1,3-Diketones. Synthesis and properties // Russian Journal of Organic Chemistry -2015. -**51** (6). -P. 755–830.
2. Binnemans K Rare-earth beta-diketonates // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths. -2005. -**35**. -P. 107–272.
3. Vigato P.A., Peruzzo V, Tamburini S. The evolution of β-diketone or β-diketophenol ligands and related complexes // Coord.Chem.Rev. -2009. -**253**. -P. 1099–1201.
4. Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К. та ін. Лантанідні комплекси та полімери алілацетоацетатів Nd(III), Er(III), Yb(III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів // Укр. хім. журн. -2018. -**84**, № 3. -С. 3–12.
5. Savchenko I.A., Berezhnytska A.S., Ivakh N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs // Springer Proceedings in Physics "Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications". -2015. -**156**. -P. 85–94.
6. Berezhnytska O., Savchenko I., Ivakh N. et al. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β-dicarbonyl ligands // Nanoscale Research Letters. -2017. -**12**. -С. 338.
7. Федоров Я.В. Координаційні сполуки Sm(III) та Eu(III) з ненасиченими β-дикетонами та металополімери на їх основі: автореф. дис. канд. хіміч. наук. 02.00.01, 2016 р.
8. Патент України на корисну модель №100305. Спосіб одержання нового нанорозмірного металополімеру неодиму / Бережницька О.С., Трунова О.К., Іваха Н.Б., Савченко І.О., Роговцов О.О., Гудима А.О. Опубл. 2015.
9. Накамото К. Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И. О взаимодействии между ИК-спектральными свойствами β-дикетонатов 3d-переходных металлов и их строением. Координац. химия. -1984. -**10**, №.4. -С. 459–465.
11. Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К. та ін. Алілацетоацетатні комплекси Nd(III),

- Er(III), Yb(III) як прекуртори люмінесцентних матеріалів // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 12. -С. 104–110.
12. Pope G.V., Steinbach Y.F., Wagner W.F. Characteristics of the solvates of the rare-earth acetylacetonates // J. Inorg. Nucl. Chem. -1961. -**20**, № 3/4. -P. 304–313.
 13. Мовчан Т.И., Стариков А.Г., Ивлева И.Н. и др. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 23. Комплексные соединения переходных металлов на основе метакроилацетона // Изв. АН. Сер. хим. -1992. **3**. -С. 694–698.
 14. Sinha S.P. Spectroscopic Investigation of Some Neodymium // Spectrochim. Acta. -1966. -**22**. -P. 57–62.
 15. Полуктов Н.С. Спектроскопия в координационной и аналитической химии. -Киев: Наук. думка, 1990.
 16. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. -Практикум, 2002.
 17. Chopin G.R., Henrie D.E., Buijss K. Environmental effects of f-f transition Neodymium (III) // Inorg. Chem. -1966. -**5**. -P. 1743–1749.
 18. Иваха Н.Б. Синтез і властивості моно- та полімерних β -дикарбонільних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III) Yb(III): автореф. дис. канд. хіміч. наук. 02.00.01, 2018 р.
 19. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman I.I. Spectroscopic studies of rare earth chelates // J. Chem. Phys. -1962. -**66**. -P. 2493–2499.
 20. Костромина Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1980.
 21. Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. Закономерности смещения полос в спектрах ионов лантанидов при комплексообразовании в растворах // Теорет. и эксперимент. химия. -1970. -**6**, № 5. -С. 620–628.
 22. Sinha S.P. Spectroscopic Investigation of Some Neodymium // Spectrochim. Acta. -1966. -**22**. -P. 57–62.
 4. Ivakha N.B., Bereznytska O.S., Trunova O.K., Savchenko I.O., Smola S.S., Rusakova N.V. Lanthanide complexes and polymers of Nd(III), Er(III), Yb(III) allyacetoacetates, as precursors of luminescent materials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84**: 3. [in Ukrainian].
 5. Savchenko I.A., Bereznytska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In book Springer Proceedings in Physics “*Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*”. 2015. **156**: 85.
 6. Bereznytska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β -dicarbonyl ligands. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12**: 338.
 7. Fedorov Ya.V. Ph.D(Chem.) Thesis. (Kyiv, 2016). [in Ukrainian].
 8. Patent of Ukraine on the utility model №100305. Bereznytska O.S., Trunova O.K., Ivakha N.B., Savchenko I.O., Rogovtsov O.O., Gudyma A.O. A method for obtaining a new nano neodymium metalpolymer. 2015. [in Ukrainian].
 9. Nakamoto K. Infrared Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds. (Moscow: Mir, 1991). [in Russian].
 10. Nehoroshkov V.P., Kamalov G.L., Geltvaiy I.I. About the relationship between IR spectral properties of β -diketonates 3d-transition metals and their structure. *Russ. J.Coord.Chem.* 1984. **10** (4): 459. [in Russian].
 11. Ivakha N.B., Bereznytska O.S., Trunova O.K., Savchenko I.O., Smola S.S., Zheleznova L.I. Allylacetate complexes of Nd(III), Er(III), Yb(III) as precursors for luminescent materials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2015. **81**. (12): 104. [in Ukrainian].
 12. Pope G.V., Steinbach Y.F., Wagner W.F. Characteristics of the solvates of the rare-earth acetylacetonates...*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. **20** (3–4): 304.
 13. Movchan T.I., Starikov A.G., Ivleva I.N., Voloshanovsky I.S., Pomogailo A.D. Preparation and reactivity of metal-containing monomers. Communication 23. Complex compounds of transition metals based on methacrylacetone. *Bul. Academy of Sciences, ser.chem.* 1992. **3**: 694. [in Russian].
 14. Sinha S.P. Spectroscopic Investigation of Some Neodymium. *Spectrochim. Acta.* 1966. **22**: 57.
 15. Poluktov N.S. Spectroscopy in coordination and analytical chemistry. (Kyiv: Naukova dumka, 1990). [in Russian].

REFERENCES

1. Shokova A., Kim J. K., Kovalev V. V. 1,3-Diketones. Synthesis and properties. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015. **51**. (6): 755.
2. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2005. **35**: 107.
3. Vigato P.A., Peruzzo V, Tamburini S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. *Coord.Chem.Rev.* 2009. **253**: 1099.

16. Skopenko V.V., Zub V.Ya. Coordination chemistry. (Workshop, 2002). [in Ukrainian].
17. Choppin G.R., Henrie D.E., Buijus K. Environmental effects of *f-f* transition Neodimium (III). *Inorg. Chem.* 1966. 5: 1743.
18. Ivakha N.B. Іваха Н.Б. Ph.D(Chem.) Thesis. (Kyiv, 2018). [in Ukrainian].
19. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman I.I. Spectroscopic studies of rare earth chelates. *J. Chem. Phys.* 1962. 66: 2493.
20. Kostromina N.A. Complexonates of rare-earth elements. (Moscow: Nauka, 1980). [in Russian].
21. Davydenko N.K., Yatsymirskiy K.B. The regularities of banding in the spectra of lanthanide ions at complexing in solutions. *TEC.* 1970. 6. (5): 620. [in Russian].
22. Sinha S.P. Spectroscopic Investigation of Some Neodymium. *Spectrochim. Acta.* 1966. 22: 57.

Надійшла 06.06.2019

**В.В.Гончарук¹, Д.Д.Кучерук¹, Л.В.Дубровина^{2*}, А.А.Вишнеvский³,
И.В.Дубровин⁴, В.М.Огенко²**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРУБЧАТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН
ПИРОУГЛЕРОДОМ ИЗ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

¹ *Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина*

² *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

³ *Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П.Семененко НАН Украины, просп. Академика Палладина, 34, Киев, 03142, Украина*

⁴ *Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

* e-mail: dubrovina@ua.fm

Модифицирование керамических мембран пироуглеродом проведено карбонизацией полимеров, образовавшихся при реакции полиизоцианата с лапролом или молоком. Состав и морфология модифицированных мембран изучены методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что в порах мембран присутствует пироуглерод, а размер пор после модификации уменьшается. Модифицированные мембраны тестировали по очистке воды от ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} баромембранным методом. Коэффициент задерживания и удельная производительность при очистке воды от ионов Ca^{2+} у модифицированных мембран зависят от состава прекурсора карбонизации и колеблются от 18 до 30 % и от 10 до 47 $дм^3/(м^2 \cdot ч)$ соответственно. Для мембраны с карбонизованными сополимерами молока и полиизоцианата при очистке воды от ионов Fe^{3+} коэффициент задерживания составляет 98 %, а удельная производительность — 8 $дм^3/(м^2 \cdot ч)$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: керамические мембраны, пироуглеродное модифицирование, полиизоцианат, молоко, лапрол, очистка воды.

ВВЕДЕНИЕ. Баромембранные способы разделения жидких сред (микро-, ультра-, нано-фильтрация и обратный осмос) успешно используются на протяжении многих десятилетий благодаря высоким технико-экономическим характеристикам. Они находят широкое применение в различных областях водоподготовки, включая опреснение морской воды, а также в химической, нефтехимической, пищевой, биотехнологической, фармацевтической и других отраслях промышленности [1, 2].

Большая часть рынка мембран занята полимерными мембранами из-за их невысокой сто-

имости. Однако полимерные мембраны имеют низкие механическую прочность и устойчивость к загрязнению. Неорганические мембраны не подвержены воздействию микроорганизмов и обладают высокой химической, термической и механической стойкостью, что позволяет применять их там, где требуется проявление этих свойств. Кроме того, керамические мембраны после использования легко регенерировать с помощью агрессивных химикатов или выжиганием органических загрязнений [3–5].

Одним из главных недостатков неорганических мембран из керамики является неод-

нородный размер пор. Наиболее перспективный способ решения данной проблемы — модифицирование керамических мембран. Композитные мембраны включают в себя покрытие керамической основы частицами из разных материалов, например, углерода. При твердофазной карбонизации пленок органических или полимерных прекурсоров, нанесенных на мембрану, углерод концентрируется в объеме пор мембраны или на их поверхности. Как правило, прекурсор наносят на пористую керамическую подложку (осаждением или пропиткой), а последующая термообработка в инертной атмосфере или вакууме позволяет получить пористую структуру. Наиболее распространенными полимерными прекурсорами являются смолы, полиимиды и другие карбонизирующиеся полимеры. Формирование той или иной структуры пироуглерода зависит от концентрации и состава прекурсора, промежуточных продуктов карбонизации, ее условий и др. [6–8].

Цель данной работы — модифицирование трубчатых керамических мембран пироуглеродом из полимерных прекурсоров на основе полиизоцианата и их тестирование по ионам Ca^{2+} и Fe^{3+} для изучения возможности использования при очистке воды.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для пироуглеродного модифицирования использовали микрофльтрационные керамические мембраны из глинистых минералов, полученные методом шликерного литья (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины). Мембраны представляют собой трубки желтоватого цвета с наружным и внутренним диаметром 12 и 5 мм соответственно.

Прекурсорами карбонизации были полимеры, образующиеся из полиизоцианата и лапрола или молока. Полиизоцианат (ПИЦ) марки IsoPMDI92140 (Elastogran, Германия) является продуктом на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (концентрация NCO-групп составляет 31 %, средняя функциональность — около 2.7). Лапрол 5003 (Россия) представляет собой полиоксипропиленгликоль, содержащий 70 % оксиэтиленовых и 30 % оксипропиленовых

звеньев (по массе). Молоко получали при растворении в дистиллированной воде сухого обезжиренного молока, содержащего 32 % белков, 1.5 % жиров и 55 % углеводов, остальное — минеральные вещества (Украина, ДСТУ 4273:2003).

Состав исходных и модифицированных мембран изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов от 5 до $70^\circ 2\theta$.

Морфологию поверхности поперечных срезов образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F (JEOL, Япония). Предварительно на поверхность образцов напыляли платиновую пленку толщиной 30 \AA . Съемку выполняли в режиме SEI при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда 0.65 нА.

Кажущуюся плотность ($d_{\text{каж}}$) и открытую пористость мембран по поглощению четыреххлористого углерода (W) определяли по методикам, приведенным в работе [9].

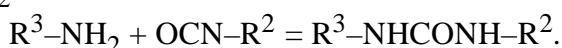
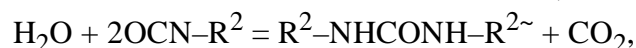
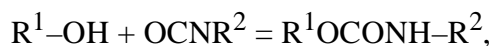
Модифицированные мембраны тестировали по очистке воды от ионов Ca^{2+} или Fe^{3+} на модельных растворах CaCl_2 и FeCl_3 в дистиллированной воде с концентрацией Ca^{2+} или Fe^{3+} 100 мг/дм³. Концентрацию ионов Fe^{3+} определяли по ГОСТ 4011-72 с сульфосалициловой кислотой на фотоэлектроколориметре КФК-2 МП, а Ca^{2+} — трилонометрически.

Свойства мембран изучали на лабораторной баромембранной установке, работающей в проточно-рециркуляционном режиме при рабочих давлениях от 0.1 до 1.1 МПа. По результатам испытаний определяли коэффициент задерживания (R , %) и удельную производительность (J_v , дм³/(м²·ч)) мембран [10, 11].

Были получены следующие образцы модифицированных мембран: мембрана II — исходную мембрану I обрабатывали лапролом и ПИЦ; мембрана III — исходную мембрану I обрабатывали раствором сухого молока в дистиллированной воде и ПИЦ. Затем проводили карбонизацию при 750 °С в потоке аргона.

Исходя из литературных данных [6] основой для синтеза полимерных прекурсоров карбонизации в порах модифицируемой мембра-

ны был выбран ПИЦ. NCO-группы ПИЦ легко вступают в реакцию с гидроксильными группами, молекулами воды, аминами и др. [12]:



Поскольку функциональность ПИЦ > 2, в порах мембраны II образуется трехмерный полиуретан из ПИЦ и лапрола, возможно, включающего в себя полимочевинные фрагменты за счет реакции ПИЦ с парами воды, присутствующими в порах. Кроме того, этот трехмерный полимер может быть химически связан с поверхностью пор мембраны за счет имеющих в составе материала мембраны гидроксильных групп. Модификатором мембраны является образовавшийся при карбонизации такого полимерного прекурсора пироуглерод.

При использовании молока (мембрана III) в порах мембраны происходит целый ряд реакций между NCO-группами ПИЦ и компонентами молока [13] и водой [12]. При реакции с водой образуется полимочевина и углекислый газ. NH₂-группы аминокислот (белки молока представляют собой смесь аминокислот) реагируют с NCO-группами ПИЦ с образованием полимочевин. При реакции с карбоксильными группами как аминокислот, так и кислот, входящих в состав молочных жиров, образуются амиды и ангидриды соответствующих кислот. При этих реакциях также выделяется углекислый газ. И, наконец, углеводы, состоящие в основном из лактозы, содержат OH-группы, реагирующие с NCO-группами ПИЦ с образованием уретановой группировки. Таким образом, при модификации мембраны III образуется целый набор полимеров ПИЦ с компонентами молока, которые можно рассматривать как псевдо-взаимопроникающую сетку (псевдо-ВПС). При карбонизации этой совокупности полимеров образуется модификатор мембраны — пироуглерод, а входящие в состав молока кальций и магний переходят в нерастворимые карбонаты.

Некоторые характеристики модифицированных мембран представлены в табл. 1. Как

Плотность ($d_{\text{каж}}$) и пористость (W) модифицированных пироуглеродом мембран

Образец	Прекурсор карбонизации	$d_{\text{каж}}$, г/см ³	W , %
Мембрана I	—	1.80	44.9
Мембрана II	Полиуретан из лапрола и ПИЦ	1.67	39.9
Мембрана III	Сополимеры компонентов молока и ПИЦ	1.68	38.3

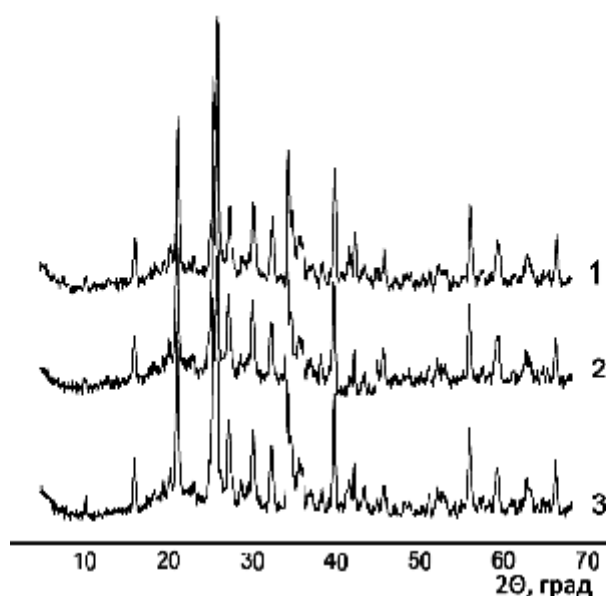


Рис. 1. Дифрактограммы исходной мембраны I (1) и модифицированных мембран II (3) и III (2).

видно из этой таблицы, в результате модификации уменьшились кажущаяся плотность и пористость образцов. Это свидетельствует о присутствии в порах модифицированных мембран пироуглерода (углерод легче, чем керамика).

После карбонизации цвет мембран изменился от слегка желтоватого до черного с металлическим блеском, что свидетельствует об образовании на поверхности и в порах мембраны пироуглерода и, возможно, графита [6]. РФА показал (рис. 1), что рефлексы углерода, включая графит, на дифрактограммах выделить невозможно из-за того, что они очень слабы по сравнению с рефлексами материала мембраны (концентрация пироуглерода слишком низкая). На

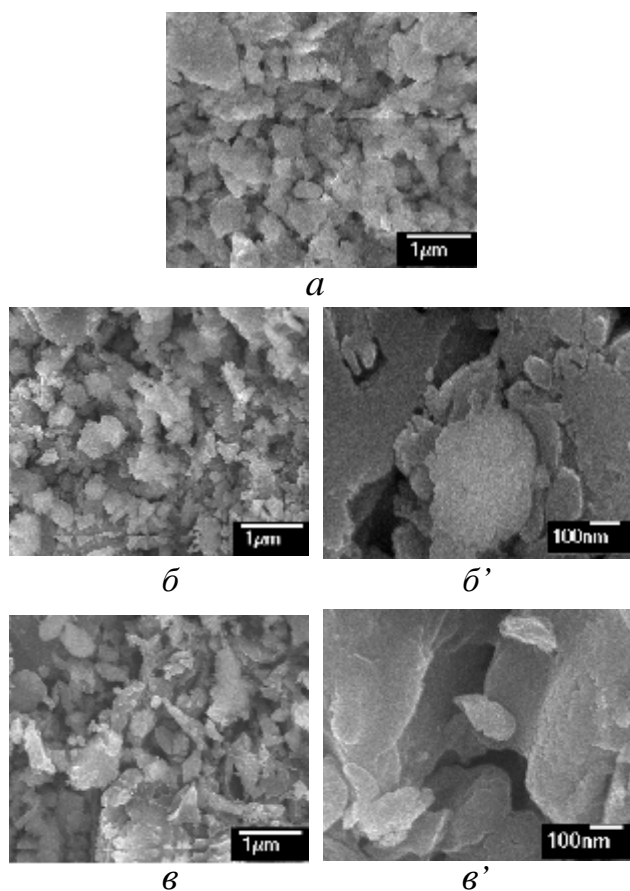


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов исходной мембраны I (а) и модифицированных мембран II (б, б') и III (в, в').

образование углерода и, возможно, графита в модифицированных мембранах по сравнению с исходной косвенно показывает увеличение относительной интенсивности рефлексов 26.6 и 44.0 2 Θ , которые перекрываются рефлексамми от материала исходной мембраны.

На рис. 2 представлены микрофотографии исходной и модифицированных мембран. Видно, что структура заполнителя пор в модифицированных мембранах различна. В мембране II модификатор представляет собой агломераты спеченного пироуглерода, располагающиеся в поровом пространстве (рис. 2, б). В мембране III модификатор представлен не только такими же агломератами, но и обволакивает структурные элементы материала мембраны (рис. 2, в). Повидимому, этим и обусловлена меньшая порис-

тость мембраны III по сравнению с мембраной II.

На рис. 3, 4 представлены результаты тестирования мембран на соответствие их ультрафильтрационным свойствам. Исходная немодифицированная мембрана I ионы Ca^{2+} из раствора CaCl_2 не задерживает вообще, а ее удельная производительность при рабочем давлении 0.7 МПа за 2–3 часа уменьшается от 755 до 500 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4, кривая 1).

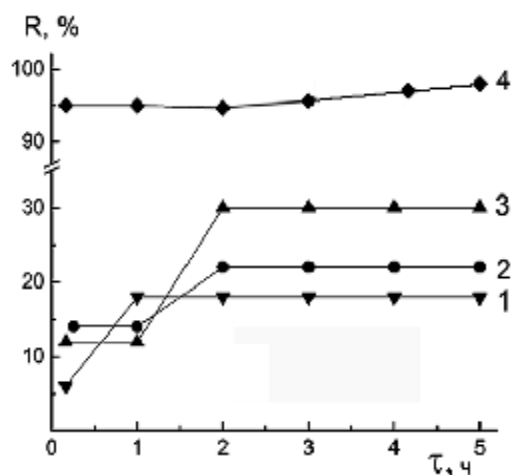


Рис. 3. Зависимость коэффициента задерживания Ca^{2+} и Fe^{3+} от времени фильтрования растворов CaCl_2 (1–3) и FeCl_3 (4) при давлении 0.4 (2, 4); 0.6 (3) и 1.1 (1) МПа для модифицированных мембран II (1, 3) и III (2, 4).

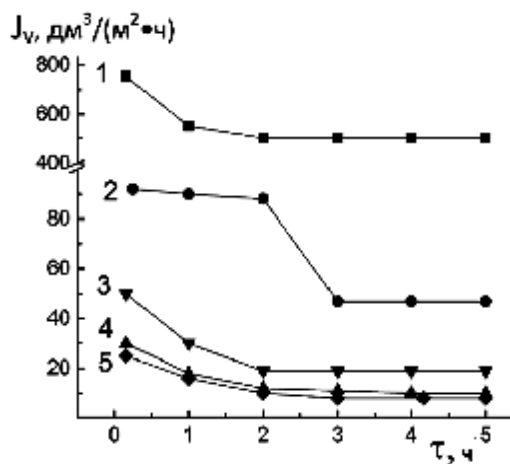


Рис. 4. Зависимость удельной производительности исходной мембраны I (1) и модифицированных мембран II (3, 4) и III (2, 5) при давлении 0.4 (2, 5); 0.6 (4); 0.7 (1) и 1.1 (3) МПа от времени (τ) фильтрования растворов CaCl_2 (1–4) и FeCl_3 (5).

Как следует из рис. 3, после выхода на равновесие коэффициент задерживания R ионов Ca^{2+} модифицированной мембраной II при увеличении рабочего давления от 0.6 до 1.1 МПа уменьшается примерно в полтора раза. При давлении 1.1 МПа равновесие достигается на час раньше (рис. 3, кривые 1,3). Удельная производительность этой мембраны при увеличении рабочего давления от 0.6 до 1,1 МПа увеличивается примерно в полтора раза. Кривые этой зависимости от времени достигают равновесия через 2–3 ч (рис. 4, кривые 3, 4).

Для модифицированной мембраны III коэффициент задерживания R ионов Ca^{2+} при рабочем давлении 0.4 МПа после достижения равновесия составляет 22 % (рис. 3, кривая 2). Удельная производительность уменьшается от 92 до 47 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4, кривая 2). Мембрана III имеет лучшую удельную производительность при очистке воды от ионов Ca^{2+} , чем мембрана II, поэтому ее применили для очистки воды от ионов Fe^{3+} . Как видно из рис. 3 (кривая 4), коэффициент задерживания через 5 ч составляет 98 % (остаточная концентрация Fe^{3+} 2 $\text{мг}/\text{дм}^3$). Удельная производительность через 4 ч перестает уменьшаться и составляет всего 8 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (рис. 4, кривая 5). Известно [14], что Fe^{3+} присутствует в водных растворах в виде различных полиядерных гидроксокомплексов, размер которых намного больше, чем у негидратированного иона. Кроме того, эти комплексы могут образовывать на поверхности мембраны так называемую динамическую мембрану. Она уменьшает размер пор работающей мембраны и повышает ее задерживающую способность, но уменьшает производительность.

Некоторый период времени до наступления равновесия при испытаниях мембран, по видимому, объясняется взаимодействием компонентов фильтруемого раствора с материалом мембран (формирование динамической мембраны) и наличием в порах как немодифицированной, так и модифицированных мембран частиц керамики или пироуглерода, вымываемых потоком фильтрующегося раствора.

ВЫВОДЫ. Пироуглеродная модификация керамических мембран карбонизацией полимер-

ных прекурсоров из ПИЦ и лапрола или молока позволила из микрофильтрационных мембран получить ультрафильтрационные мембраны. Эксплуатационные свойства модифицированных мембран при баромембранной очистке воды от ионов Ca^{2+} та Fe^{3+} зависят от структуры пироуглеродного наполнителя пор мембран и состава фильтруемого раствора.

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ПІРОВУГЛЕЦЕМ З КАРБОНІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

В.В.Гончарук¹, Д.Д.Кучерук¹, Л.В.Дубровіна^{2*},
О.А.Вишневський³, І.В.Дубровін⁴, В.М.Огенко²

¹ Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В.Думанського НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

² Інститут загальної та неорганічної хімії
ім.В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

³ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П.Семененка НАН України, просп. Академіка Палладіна, 34, Київ, 03142, Україна

⁴ Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН
України, вул. Генерала Наумова, 17,
Київ, 03164, Україна

* e-mail: dubrovina@ua.fm

Проведено модифікування трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів піровуглецем, який отримували карбонізацією полімерних прекурсоров при 750 °С в потоці аргону. Прекурсор карбонізації мембрани II — поліуретан, що утворюється з лапролу і поліізоціанату, мембрани III — суміш полімерів, що утворилися при реакції компонентів водного розчину сухого молока з NCO-групами поліізоціанату. В результаті модифікування мембрани придбали чорний колір з металевим блиском. Склад і структуру мембран вивчено методами РФА і СЕМ. Модифікатор мембрани II розташовується в поровому просторі у вигляді спечених агломератів. Модифікатор мембрани III представлений не тільки такими ж агломератами, але й обволікає структурні елементи матеріалу мембрани. Уявна щільність і відкрита пористість становили у мембрани II 1.67 $\text{г}/\text{см}^3$ і 39.9 %, у мембрани III — 1.68 $\text{г}/\text{см}^3$ і 38.3 % відповідно. Ці характеристики для немодифікованої мембрани склали 1.80 $\text{г}/\text{см}^3$ та 44.9 %. Модифіковані мембрани тестували через очищення води від Ca^{2+} і Fe^{3+} баромембранним методом при робочому тиску 0.4, 0.6, 0.7 та 1.1 МПа. Концен-

трація Ca^{2+} і Fe^{3+} у водних розчинах CaCl_2 та FeCl_3 становила 100 мг/дм^3 . Період часу до встановлення динамічної рівноваги в системах при очищенні води — 1–3 год. Після досягнення рівноваги коефіцієнт затримання (R) іонів Ca^{2+} при очищенні води мембраною II становить 30 % при тиску 0.6 МПа, а при тиску 1.1 МПа — 18 %. Питома продуктивність зростає при збільшенні тиску від 10 до $18 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. R Ca^{2+} при очищенні води мембраною III складає 22 % при тиску 0.4 МПа, а питома продуктивність — $47 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Немодифікована мембрана Ca^{2+} з розчину CaCl_2 не затримує взагалі, а її питома продуктивність при робочому тиску 0.7 МПа за 2–3 год зменшується від 755 до $500 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Для мембрани III при очищенні води від іонів Fe^{3+} коефіцієнт затримання становить 98 %, а питома продуктивність — $8 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Ключові слова: керамічні мембрани, модифікування, піровуглець, полізоціанат, молоко, лапрол, очищення води.

MODIFICATION OF TUBULAR CERAMIC MEMBRANES BY PYROCARBON FROM CARBONIZED POLYMERS

V.V.Goncharuk¹, D.D.Kucheruk¹, L.V.Dubrovina^{2*}, O.A.Vyshnevskiy³, I.V.Dubrovin⁴, V.M.Ogenko²

¹ Dumansky Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water of the National Academy of Sciences of Ukraine, 42 Academic Vernadsky boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine

² V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

³ Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

⁴ Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: dubrovina@ua.fm

The tubular ceramic membranes of clay minerals were modified with pyrocarbon, which was obtained by carbonizing of polymer precursors at 750°C in an argon flow. The precursor to carbonization of membrane II was polyurethane, obtained from laprol and polyisocyanate. A precursor to carbonization of the membrane III was a mixture of polymers formed by the reaction of components of an aqueous solution

of a dry solution with NCO-groups of polyisocyanate. As a result of the modification, the membranes became black with a metallic luster. The composition and structure of the membranes were studied by XRF and SEM. The modifier of the membrane II is located in the pore space in the form of sintered agglomerates. The modifier of the membrane III is represented not only by the same agglomerates, but also envelops the structural elements of the membrane material. The apparent density and open porosity for the unmodified membrane are 1.80 g/cm^3 and 44.9 %, for membrane II — 1.67 g/cm^3 and 39.9 %, for membrane III — 1.68 g/cm^3 and 38.3 %. Testing of modified membranes was carried out by water purification from Ca^{2+} and Fe^{3+} using the baromembrane method. The concentration of Ca^{2+} and Fe^{3+} in aqueous solutions of CaCl_2 and FeCl_3 was 100 mg/dm^3 . The period of time until the establishment of dynamic equilibrium in systems during water purification is (1–3 h). After reaching equilibrium the retention factor (R) of Ca^{2+} during water purification with membrane II is 30 % at a pressure of 0.6 MPa, and at a pressure of 1.1 MPa — 18 %. The specific productivity increases with increasing pressure from 10 to $18 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. The R of Ca^{2+} in water purification with membrane III is 22 % at a pressure of 0.4 MPa, and the specific productivity is $47 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. The unmodified membrane does not inhibit Ca^{2+} at all, and its specific productivity at a working pressure of 0.7 MPa decreases from 755 to $500 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ in 2–3 hours. The coefficient of retention of Fe^{3+} by membrane III after 5 hours at a working pressure of 0.4 MPa is 98 %. The specific productivity in this case is $8 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

К е у в о р д s: ceramic membranes, pyrocarbon, polyisocyanate, milk, laprol, water purification.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999.
2. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. – New York: Willey, 2012.
3. Kim J., Van der Bruggen B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment // Environ. Pollut. -2010. -158, № 7. -P. 2335–2349.
4. Verweij H. Inorganic membranes // Curr. Opin. Chem. Eng. -2012. -1, № 2. -P. 156–162.
5. Ashaghi K.S., Ebrahimi M., Czermak P. Ceramic Ultra- and Nanofiltration Membranes for Oilfield Produced Water Treatment: A Mini Review // Open Environmental Sci. -2007. -1. -P. 1–8. doi:

10.2174/1876325100701010001

6. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. Карбонизация полимеров (обзор) // Журн. прикл. химии. - 1997. - **70**, № 6. - С. 881–902.
7. Алексеева О.К., Котенко А.А., Челяк М.М. Высокотемпературные фильтры и газоразделительные мембраны, полученные в условиях контролируемой карбонизации полимеров // Сер. Критические технологии. Мембраны. -2007. -**36**, № 4. -С. 3–16.
8. Солдатов А.П., Виткина Д.Е., Школьников Е.И. и др. Наноразмерные кристаллиты пироуглерода, их суперпозиция и углеродные нанотрубки из графенов в порах ультрафильтрационных мембран // Журн. физ. химии. -2010. -**84**, № 6. -С. 1128–1134.
9. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. -Минск: Беларус. наука, 2013.
10. Dulneva T.Yu., Titoruk G.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. Water purification from dye diamond green by the home ceramic microfiltrations modified membranes // J. Water Chem. and Technol. -2013. -**35**, № 4. -P. 165–169.
11. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. -Киев: Наук. думка, 1989.
12. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. -М.: Мир, 1968.
13. Горбатова К.К., Гунькова П.И. Биохимия молока и молочных продуктов. -СПб.: ГИОРД, 2010.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
4. Verweij H. Inorganic membranes. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2012. **1** (2): 156.
5. Ashaghi K.S., Ebrahimi M., Czermak P. Ceramic Ultra- and Nanofiltration Membranes for Oilfield Produced Water Treatment: A Mini Review. *Open Environmental Sci.* 2007. **1**: 1. doi: 10.2174/1876325100701010001
6. Gribanov A.V., Sazanov YU.N. Carbonization of polymers. *Rus. J. Appl. Chem.* 1997. **70** (6): 839.
7. Alekseeva O.K., Kotenko A.A., Chelyak M.M. High-temperature filters and gas separation membranes obtained under controlled carbonization of polymers. *Critical technology. Membranes.* 2007. **4** (36): 3. [in Russian].
8. Soldatov A.P., Parenago O.P., Vitkina D.E., Shkolnikov E.I., Levchenko A.N. Nanosized pyrocarbon crystallites, their superposition, and carbon nanotubes of graphenes in the pores of ultrafiltration membranes. *Rus. J. Phys. Chem., A.* 2010. **84** (6): 1015.
9. Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. *Refractory and Infusible Ceramic Materials.* (Minsk: Bel. Nabyka, 2013). [in Russian].
10. Dulneva T.Yu., Titoruk G.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. Water purification from dye diamond green by the home ceramic microfiltrations modified membranes. *J. Water Chem. and Technol.* 2013. **35** (4): 165.
11. Bryk M.T., Tsapyuk E.A. *Ultrafiltration.* (Kyiv: Nauk. Dumka, 1989). [in Russian].
12. Saunders J., Frish K. *Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part I. Chemistry.* (New York: Wiley, 1962).
13. Gorbatova K.K., Gun'kova P.I. *Biochemistry of milk and dairy products.* (SPb.: GIORD, 2010). [in Russian].
14. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Hydrolysis of metal ions in dilute solutions.* (Moscow: Atomizdat, 1979). [in Russian].

REFERENCES

Поступила 04.06.2019

Н.М.Антрапцева*, О.Д.Кочкодан, Т.В.Козачук

**СИНТЕЗ КОНДЕНСОВАНИХ КОБАЛЬТУ(II)-ЦИНКУ ФОСФАТІВ
КОНКРЕТНОГО АНІОННОГО СКЛАДУ***Національний університет біоресурсів природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна*** e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net*

Визначено умови синтезу конденсованих кобальту(II)-цинку фосфатів конкретного аніонного складу (з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 2-8$ загальної формули $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $0 < x < 1.00$, і циклічною з $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$) термообробкою в ізотермічних умовах кристалогідратів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Встановлено кількісні залежності вмісту конденсованих фосфатів різного аніонного складу і фосфатних кислот, що виділяються як проміжні продукти, від температурного режиму і тривалості випалу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Показано вплив природи катіона на умови синтезу і кількісний склад конденсованих кобальту(II)-цинку фосфатів.

К л ю ч о в і с л о в а: конденсовані фосфати, аніонний склад, ізотермічні умови, термообробка.

ВСТУП. Конденсовані фосфати двовалентних металів різного аніонного складу використовують для створення на їх основі нових функціональних матеріалів із технічно цінними властивостями: антикорозійних пігментів, фосфатних оптичних стекло, каталізаторів органічного синтезу, люмінесцентних матеріалів та ін. [1–3].

Одним із способів одержання конденсованих фосфатів є взаємодія при високих температурах оксиду або карбонату відповідного металу з дигідрогенфосфатом амонію [1, 3] чи індивідуальних циклотетрафосфатів [3, 4]. Основним недоліком, властивим йому, як і всім високотемпературним способам синтезу, є висока енергоємність. Значно менш енергоємним і раціональним способом їх синтезу є низькотемпературна термообробка відповідних кристалогідратів [3, 5].

Стосовно синтезу конденсованих фосфатів кобальту (II)-цинку термообробкою гідратованих фосфатів відома робота [6], в якій основну увагу автори акцентували на вивченні механізму термолізу твердого розчину складу

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) в умовах динамічного нагрівання. В роботі [7] наводяться препаративні дані щодо отримання (також у динамічному режимі) конденсованих цинку-кобальту(II) фосфатів з лінійною будовою аніона. Проте одержання конденсованих фосфатів конкретного аніонного складу в умовах динамічного нагрівання є досить складним. Тому більшість технологічних процесів випалу кристалогідратів виконують в ізотермічних умовах, витримуючи їх певний час при заданій температурі.

Для практичної реалізації синтезу конденсованих фосфатів конкретного аніонного складу в ізотермічних умовах потрібні дані про залежність аніонного складу продуктів термообробки від температури і тривалості випалу, а також про вплив на нього природи катіона. Такі дані про термообробку в ізотермічних умовах кобальту(II)-цинку дигідрогенфосфатів дигідратів у літературі відсутні.

Мета даної роботи — визначити умови синтезу конденсованих кобальту(II)-цинку фосфатів конкретного аніонного складу термооб-

робкою в ізотермічних умовах кристалогідратів загальної формули $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Дигідрогенфосфати $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) отримували взаємодією фосфатної кислоти (64.13 % мас. P_2O_5) з механічною сумішшю гідрокарбонатів кобальту (68.32 % мас. CoO) і цинку (77.25 % мас. ZnO) аналогічно описаному в роботі [6].

Як основні об'єкти дослідження використовували дигідрогенфосфати складу $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для з'ясування впливу природи катіона виконували вибірковий аналіз продуктів термообробки дигідрогенфосфатів з різним вмістом кобальту (II) і цинку, який змінювали в межах 2.00–18.32 % мас. Co і 19.97–2.26 % мас. Zn .

Термообробку здійснювали на повітрі в інтервалі 100–350 °C ($\pm 5^\circ$), витримуючи зразок при заданій температурі протягом 0.5, 1.5, 3.0, 5.0 і 7.0 год. Продукти термообробки ідентифікували, використовуючи, аналогічно [6], комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT 486, $\text{FeK}\alpha$, внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію (спектрометр Nexus-470 з Фур'є-перетворенням і програмним забезпеченням Omnic, пресування фіксованої наважки 0.05 % мас. у матрицю KBr). Визначення вільної фосфатної кислоти виконували ваговим хінолінмолібдатним методом після екстрагування її осушеним ацетоном. Аніонний склад сольового і кислотного компонентів аналізували за допомогою хроматографії на папері з кількісною оцінкою кожного з конденсованих аніонів, згідно з роботою [6].

Відповідно до результатів досліджень продуктами термообробки $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 100 °C протягом 0.5–3.0 год є гетерогенна суміш твердої фази (сольовий компонент) і рідкої (кислотний компонент), що містить лише монофосфатний аніон. Тверда фаза є сумішшю двох фаз: безводного дигідрогенфосфату $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — основного компоненту,

утворення якого чітко фіксується на рентгенограмах і в ІЧ-спектрах, і менш протонованого фосфату складу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, ідентифікованого за найбільш інтенсивними дифракційними відображеннями ($d_{\text{експ}}$ 1.23, 0.76 нм). Утворення конденсованих фосфатів за цих умов термообробки не відбувається (таблиця).

Рідка фаза — монофосфатна кислота — в ІЧ-спектрах фіксується смугами поглинання в області 3600–2800 і 2400–2200 cm^{-1} (рис. 1), аналогічними зі смугами в спектрі чистої H_3PO_4 , знятому для її ідентифікації в продуктах термообробки.

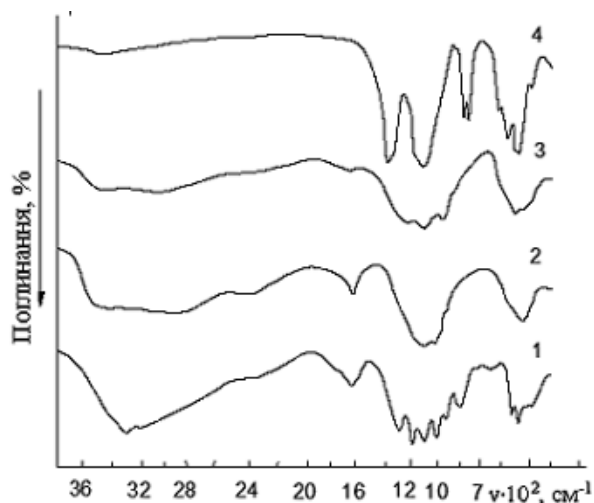


Рис. 1. ІЧ-спектри $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів його термообробки протягом 0.5–3.0 год при 100 (2), 225 (3), 350 °C (4).

Процеси аніонної конденсації в сольовому компоненті розпочинаються за умов термообробки $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протягом 5.0–7.0 год при 100 °C (вміст дифосфату становить 4.3–13.3 % від загального вмісту P_2O_5) і поглиблюються за подальшого підвищення температури. Термообробка дигідрогенфосфату при 150 °C протягом 1.5 год супроводжується збільшенням кількості дифосфату до 48 % від загального вмісту P_2O_5 та утворенням конденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона зі ступенем поліконденсації (\bar{n}), рівному 3. Зі збільшенням тривалості термообробки при 150 °C до 3.0–7.0 год реєструється поглиблення аніонної конденсації з утворенням, окрім

Аніонний склад конденсованих фосфатів кобальту(II)-цинку та умови їх синтезу термообробкою $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Умови термообробки		P_2O_5 сол. заг., % мас.	Вміст фосфатів (P_2O_5 , % мас.) у вигляді									
T , °C	Час, год		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	$\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	$\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$	$\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$	$\text{P}_6\text{O}_{19}^{8-}$	$\text{P}_7\text{O}_{22}^{9-}$	$\text{P}_8\text{O}_{25}^{10-}$	Вищих
100	0.5	49.17	49.2									
	1.5	49.56	49.6									
	3.0	48.52	48.5									
	5.0	48.48	46.4	2.1								
	7.0	47.97	41.6	6.4								
150	0.5	44.32	32.5	10.8	1.0							
	1.5	44.29	21.0	21.5	1.8							
	3.0	45.78	17.8	22.9	5.0	0.1						
	5.0	47.30	14.2	24.3	6.4	2.4						
	7.0	50.46	13.1	26.6	7.0	3.6	0.0	0.2				
225	0.5	60.45	18.0	30.1	7.4	4.6	0.0	0.3				
	1.5	61.29	11.0	32.4	10.2	5.9	0.0	0.5	0.3	1.0		
	3.0	62.09	8.2	26.3	11.7	7.3	0.0	3.6	2.7	2.3		
	5.0	62.54	7.4	20.0	12.6	8.4	0.0	4.7	3.6	2.4	1.4	2.0
	7.0	62.79	5.3	17.8	11.4	9.8	0.0	5.9	4.5	3.6	1.6	2.9
275	0.5	62.98	4.3	12.9	8.5	8.0	0.0	9.4	7.4	3.7	2.8	6.0
	1.5	63.21	4.0	8.5	7.1	7.3	<0.1	7.2	8.0	4.7	2.1	14.3
	3.0	63.39	3.8	5.6	6.4	6.3	4.8	5.9	6.1	4.3	2.4	17.8
	5.0	63.44	3.0	4.9	5.3	5.5	19.7	5.7	5.5	6.9	2.2	3.7
	7.0	63.62	2.3	3.1	4.8	4.1	33.5	4.6	4.4	5.2	1.6	
350	0.5	64.47	1.2	2.0	2.2	2.3	56.8	0.0				
	1.5	64.61	0.6*	0.0	1.7*	0.0	62.3	0.0				

* Наслідок гідролізу під час підготовки зразка до аналізу.

три-, тетра- і пентафосфатів ($\bar{n} = 2-5$) загальної формули $(\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Ступінь перетворення монофосфатного аніона на поліфосфатний становить 61–73 % відповідно (таблиця). За цих умов випалу аніонна конденсація реалізується й у складі кислотного компонента, який є сумішшю моно- (8.9–5.6 % мас. P_2O_5 кисл.) і дифосфатної кислоти (1.7–3.1 % мас. P_2O_5 кисл.).

Подібні зміни у складі продуктів термообробки реалізуються з руйнуванням структури і повною аморфізацією твердої фази. Утворення в складі сольового компонента рентгеноаморфних конденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 2-5$ однозначно реєструється на хроматограмах. В ІЧ-спектрах на їх присут-

ність вказують найбільш інтенсивні смуги поглинання, характерні для коливань ди- і поліфосфатних аніонів: 930 cm^{-1} — $\nu_{as} \text{ PO}_3$, 1220 cm^{-1} — $\nu_{as} \text{ PO}_2$ (рис. 1). Причому поява смуги 1220 cm^{-1} дозволяє ідентифікувати лінійні конденсовані фосфати в присутності моно- і дифосфатів, які не містять серединні групи ОРО.

Формування в продуктах термообробки $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нової кристалічної ґратки реєструється при $225 \text{ }^\circ\text{C}$. Зразок, витриманий 0.5 год, є кристалічною фазою, ідентифікованою [6, 8–10] як протоновані дифосфати складу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ з домішкою $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$. Вміст дифосфатів у складі цих продуктів термообробки становить 49.8 % від загального вмісту P_2O_5 . Конденсовані фосфа-

ти з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 3-5$ рентгеноаморфні. Їх кількість становить 12.3 % мас. у перерахунку на P_2O_5 і збільшується з 17.0 до 39.7 % мас. у разі збільшення тривалості випалу з 1.5 до 7.0 год. Ступінь полімеризації конденсованих фосфатів, що утворюються під час 5.0–7.0 год термообробки, досягає 8 і більше (таблиця). В ІЧ-спектрах конфігурації кривих поглинання характеризуються досить добре вираженою індивідуальністю. У них фіксуються чіткі смуги 930 , 530 cm^{-1} , розщеплення смуги 1060 cm^{-1} (1055 , 1090 cm^{-1}), нова смуга з максимумом 720 cm^{-1} (рис. 1). Поява цієї смуги вважається аналітичною ознакою присутності дифосфату, а наявність у спектрі широкі смуги з максимумом 2900 cm^{-1} говорить про присутність протонowanego аніона, який утворюється разом з дифосфатом. Загальна ж спектральна картина свідчить про велику кількість аморфних фосфатів.

Максимальна кількість дифосфату (52.9 % від загального вмісту P_2O_5) утворюється під час випалювання $Co_{0.5}Zn_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ протягом 1.5 год при 225 °C і зменшується практично в 2 рази при термообробці 7.0 год (таблиця). При цьому в складі конденсованих фосфатів утворюється максимальна кількість трифосфату (12.6 % мас. при 5.0 год) і тетрафосфату (9.8 % мас. при 7.0 год). Аналогічні зміни у складі лінійних конденсованих фосфатів спостерігаються і при 275 °C: зі збільшенням тривалості термообробки кількість низькомолекулярних фосфатів з $\bar{n} = 2-4$ зменшується, високомолекулярних з $\bar{n} = 5-8$ — збільшується. Максимальна кількість пентафосфату (9.4 % мас.) утворюється під час випалювання протягом 0.5 год, гексафосфату — 8.0 % мас. — 1.5 год (таблиця). В цілому речовий склад сольового компонента ускладнюється адекватно зменшенню кількості низькомолекулярних фосфатів, характеризуючи їх безпосередню участь у твердофазних взаємодіях з утворенням висококонденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона.

Процеси у складі кислотної складової носять інший характер. Конденсація монофосфатної кислоти, що розпочалася при 150 °C, за-

кінчується при 185 °C (1.5–3.0 год) утворенням поліфосфатних кислот з \bar{n} , що не перевищує 3. Зі збільшенням тривалості випалювання до 5.0 год трифосфатна кислота у складі продуктів термообробки не рееструється. При випалі 7.0 год практично відсутня й дифосфатна кислота. Змінюється не лише якісний, але й кількісний склад вільних моно- і поліфосфатних кислот. Максимальна їх кількість (10.62 % мас.), зареєстрована в продуктах термообробки при 150 °C (3.0 год), зменшується зі збільшенням тривалості випалювання і підвищенням температури до 225 °C. У зразку, нагрітому до 275 °C, вільні фосфатні кислоти практично відсутні.

Найбільшою складністю відрізняється аніонний склад конденсованих фосфатів, що утворюються під час термообробки $Co_{0.5}Zn_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при 275 °C. У разі випалювання впродовж 0.5–1.5 год маємо полімерні фосфати з $\bar{n} = 2-8$ і вище загальної формули $(Co_{0.5}Zn_{0.5})_{(n+2)}P_nO_{3n+1}$; ступінь перетворення монофосфатного аніону досягає 94–95 % (таблиця). У разі термообробки 3.0–5.0 год разом з лінійними фосфатами фіксується конденсований фосфат з циклічною будовою аніона з $\bar{n} = 4$ — циклотетрафосфат складу $(Co_{0.5}Zn_{0.5})_2P_4O_{12}$. Кількість його зі збільшенням тривалості випалу до 7.0 год досягає 54.6 % від загального вмісту конденсованих фосфатів. Формування кристалічної ґратки циклотетрафосфату рееструється на рентгенограмах рядом найбільш інтенсивних дифракційних відображень ($d_{експ}$ 0.615, 0.423, 0.2992, 2.385 нм). В ІЧ-спектрах спостерігається досить інтенсивна смуга з максимумом 1330 cm^{-1} — $\nu_{ас}$ PO_2 і дуплет $740-720$ cm^{-1} — ν_s POP (рис. 1), характерні для коливань угруповань конденсованих фосфатів з циклічною будовою аніона [9].

Гетерофазний склад продуктів термообробки $Co_{0.5}Zn_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ спрощується за підвищення температури до 350 °C. Конденсовані фосфати з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 5-8$ у разі випалювання 0.5 год відсутні. Зменшується вміст моно- і поліфосфатів з $\bar{n} = 2-4$ (таблиця). Кількість циклотетрафосфату досягає 86.9 % від загального вмісту P_2O_5 . Цей

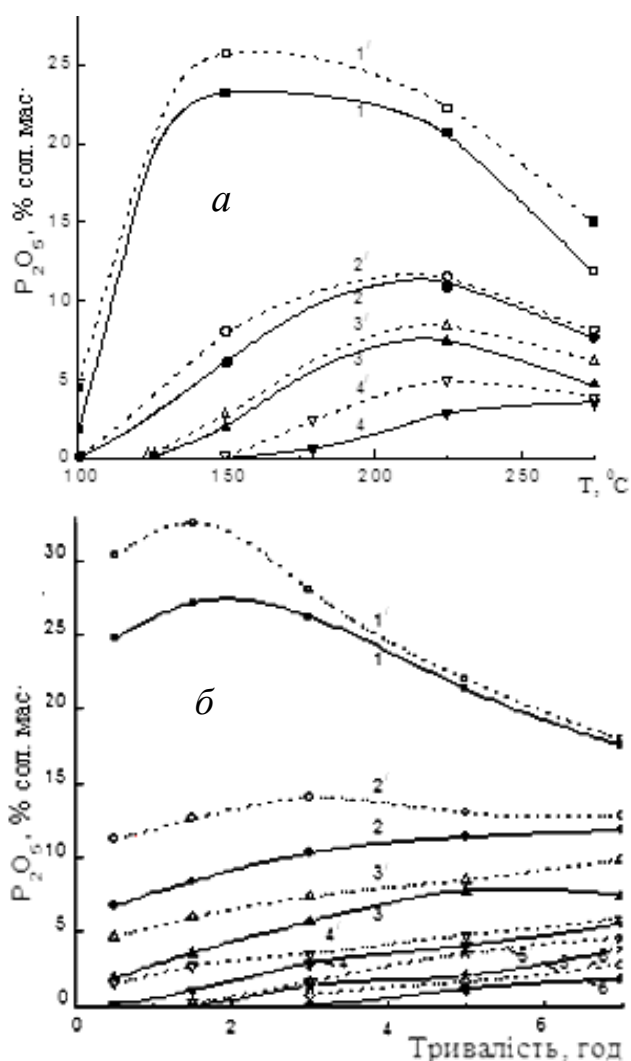


Рис. 2. Залежність вмісту конденсованих фосфатів у продуктах термообробки $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (безперервна лінія) і $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (штрихова лінія) від: а — температури (випалювання 5.0 год); б — тривалості випалу (при 225 °С): 1, 1' — ди-, 2, 2' — три-, 3, 3' — тетра-, 4, 4' — пента-, 5, 5' — гекса-, 6, 6' — гептафосфат.

процес супроводжується значними структурними перебудовами і фізико-хімічними взаємодіями, результатом яких є утворення у разі випалювання протягом 1.5 год єдиного конденсованого фосфату — циклотетрафосфату з кільцевою будовою аніона. ІЧ-спектроскопічні ($\nu_{as} \text{PO}_2$ — 1330, 1285, 1230 cm^{-1} ; $\nu_s \text{PO}_2$ — 1170, 11120, 1110 cm^{-1} ; $\nu_{as} \text{PO}_3$ — 1055 cm^{-1} ; $\nu_s \text{PO}_3$ — 740–720 cm^{-1}) і рентгенометричні дані його

відомі для індивідуальних $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ і $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [9, 10] і характеризують їх як сполуки з однотипною структурою, що кристалізуються в моноклінній сингонії (пр.гр. $C 2/c$, $Z=4$) з утворенням циклотетрафосфату складу $(\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (рис. 1).

Для з'ясування впливу природи катіона на умови синтезу конденсованих фосфатів із конкретним складом і будовою аніона аналогічні дослідження були виконані для продуктів термообробки $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отримані дані подано у вигляді залежності вмісту конденсованих фосфатів (рис. 2) і вільних фосфатних кислот (рис. 3) від температури і тривалості випалу.

Аналіз експериментальних даних свідчить про те, що склад конденсованих фосфатів, умови їх утворення і термічної стабільності, визначені для продуктів термообробки $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, досить коректно описують термічну поведінку дигідрофосфатів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) з різним вмістом кобальту(II) і цинку.

Умови синтезу конденсованих фосфатів конкретного аніонного складу (лінійних з $\bar{n} = 2-8$ і вище або циклічних з $\bar{n} = 4$) залежать

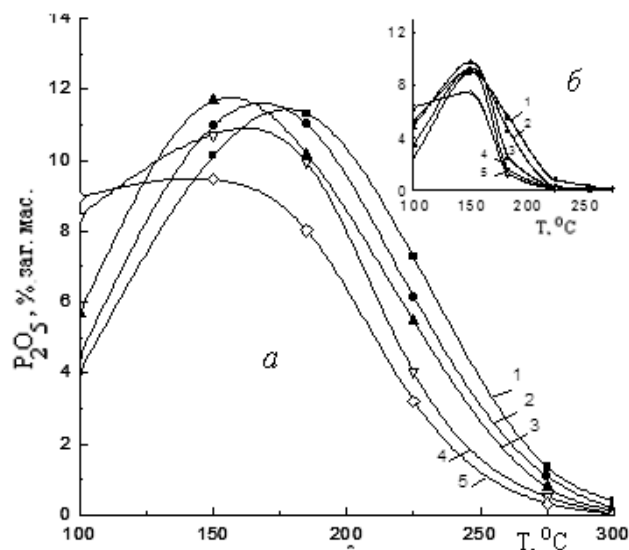


Рис. 3. Кількість вільних фосфатних кислот, що виділяються під час термообробки $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) і $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б): 1 — 0.5, 2 — 1.5, 3 — 3.0, 4 — 5.0 і 5 — 7.0 год випалу.

від вмісту кобальту(II) і цинку у вихідних кристалогідратах. Для $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з вмістом кобальту(II) 10.7–18.32 % мас. ($x < 0.5$) температурні режими зміщуються на 10–20 градусів вбік більш високих температур. Збільшується на 0.5–3.0 год і тривалість випалу при заданій температурі.

Впливає природа катіона і на речовий склад конденсованих фосфатів, і кількісні співвідношення кожного з них. Зі збільшенням вмісту кобальту(II) у складі $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ конденсованих фосфатів утворюється на 4–8 % мас. більше. Ця різниця досягає максимального значення для низькомолекулярних полімерних фосфатів з $\bar{n} = 2, 3$ і менш помітна під час утворення лінійних фосфатів із $\bar{n} = 5$.

Кількість вільних фосфатних кислот у складі продуктів термообробки також різна: чим більше вміст цинку в складі $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тим більше кислоти утворюється в продуктах випалу. Відповідно зростає доля їх участі в утворенні висококонденсованих фосфатів і кінцевого продукту термообробки. Їм, незалежно від складу вихідних кристалогідратів, є циклотетрафосфати загальної формули $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$).

ВИСНОВКИ. Узагальнення отриманих результатів дозволяє простежити формування, накопичення, перерозподіл і участь кожного з полімерних фосфатів і вільних фосфатних кислот у складних фізико-хімічних процесах утворення конденсованих фосфатів. Це дає можливість вибрати оптимальні умови синтезу конденсованих фосфатів кобальту(II)-цинку конкретного аніонного складу (з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 2-8$ і вище загальної формули $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $0 < x < 1.00$, або циклічною з $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $0 < x < 1.00$).

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ КОБАЛЬТА(II)-ЦИНКА ФОСФАТОВ КОНКРЕТНОГО АНИОННОГО СОСТАВА

Н.М.Антрапцева*, О.Д.Кочкодан, Т.В.Козачук

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, ул. Героев обороны, 15, Киев, 02041, Украина
* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Определены условия синтеза конденсированных фосфатов кобальта(II)-цинка конкретного анионного состава (с линейным строением аниона с $\bar{n} = 2-8$ общей формулы $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $0 < x < 1.00$, и циклическим с $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $0 < x < 1.00$) термообработкой в изотермических условиях кристаллогидратов состава $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Установлены количественные зависимости содержания конденсированных фосфатов различного анионного состава и фосфатных кислот, выделяющихся в качестве промежуточных продуктов, от температурного режима и продолжительности обжига $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Показано влияние природы катиона на условия синтеза и количественный состав конденсированных фосфатов кобальта(II)-цинка конкретного анионного состава.

К л ю ч е в ы е с л о в а: конденсированные фосфаты, анионный состав, изотермические условия, термообработка.

SYNTHESIS OF CONDENSED COBALT(II)-ZINC PHOSPHATE WITH THE CONCRETE ANIONIC COMPOSITION

N.M.Antraptseva*, O.D.Kochkodan, T.V.Kozachuk

National university of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15 Geroev Oborony Str., Kyiv, 02041, Ukraine

* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Condensed cobalt(II)-zinc phosphates with the concrete anionic composition (with a linear structure of anion with $\bar{n} = 2-8$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($0 < x < 1.00$), and a cyclic with $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$) were synthesized by heat treatment in the isothermal condition of crystallohydrates of composition $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$).

The heat treatment of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) was carried out in the air in the range of 100–350 °C (± 5 °C). The sample was maintained at a predetermined temperature for 0.5, 1.5, 3.0, 5.0 and 7.0 hours. Heat treatment products were identified using a set of analytical methods: chemical, X-ray, IR spectroscopy, quantitative chromatography on paper.

It has been determined that the formation of condensed phosphates in products of heat treatment $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) at 100 °C for 0.5–3.0 h does not occur. The processes of anionic condensation begin under the heat treatment

for 5.0–7.0 h at 100 °C and depend for further temperature rise.

With the increase in the duration of heat treatment at 150 °C to 3.0–7.0 h, the formation of condensed phosphates with a linear structure of anion with a degree of polycondensation $\bar{n} = 2-5$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ is recorded. The degree of conversion of monophosphate anion to polyphosphate is 61–73 %, respectively. Similar changes in the composition of heat treatment products are realized with the destruction of the structure and complete amorphization of the solid phase. The formation of a new crystalline lattice is recorded at 225 °C.

The sample, which lasts 0.5 h, is a crystalline phase identified as $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ with an admixture of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$. The maximum amount of diphosphate (52.9 % of the total content of P_2O_5) is formed during the firing of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for 1.5 h at 225 °C. The amount of diphosphate is reduced by almost 2 times during heat treatment for 7.0 hours. Similar changes in the composition of linear condensed phosphates are observed at 275 °C with the increase in the duration of heat treatment the number of low-molecular phosphates with $\bar{n} = 2-4$ decreases, the high-molecular with $\bar{n} = 5-8$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ increases. Fosted condensed phosphate with a cyclic structure of the anion with $\bar{n} = 4$ — cyclotetraphosphate of the composition $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. It increases the temperature to 350 °C and becomes the only heat treatment product.

Quantitative dependences of the content of condensed phosphates with different anion structure and phosphate acids, which released as intermediate products, on the temperature regime and roasting duration were established.

The influence of cation nature on the conditions of synthesis and quantitative composition of the condensed phosphates of cobalt(II)-zinc with concrete anionic composition (with a linear structure of anion with $\bar{n} = 2-8$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($0 < x < 1.00$), and a cyclic with $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$) is shown.

Key words: condensed phosphates, anionic composition, isothermal conditions, heat treatment.

ЛІТЕРАТУРА

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application. -Atlanta, Georgia: Scholarly Editions, 2013.

2. Robertson L. Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II. Material chemistry. -Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, 2010.
3. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига : Зинатне, 1987.
4. Trojan M. Studi of thermal preparation and stability of binary $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mg}^{\text{II}}$ tetrametaphosphates by means of DTA // Thermochim. Acta. -1989. -143. -P. 131–136.
5. Shchegrov L., Antraptseva N., Kopilevich V. Chemistry of double and individual phosphates and polyphosphates of Divalent Metals // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. -1990. 51/52. -P. 149–152.
6. Антрапцева Н.М., Біла-Зіялова Г.М., Торопова А.К. Термоліз твердого розчину Co(II) і Zn гідратованих фосфатів // Укр. хим. журн. -2016. -82, № 9–10. -С. 27–33.
7. Пат. UA 78492. Твердий розчин бінарних конденсованих фосфатів цинку-кобальту (II) з лінійною будовою аніона / Антрапцева Н.М., Пономарьова І.Г. -Опубл. 2013.
8. Averbuch-Pouchot M.-T. Donees cristallographiques sur deux phosphates acides de zinc: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // J. Appl. Cryst. -1974. -7, № 5. -P. 511–512.
9. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашионок И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1985.
10. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore (USA), 1986. К.К. 36–210, 21-1489.

REFERENCES

1. Acton A.Q., *Phosphates – advances in research and application*. (Atlanta, Georgia: Scholarly Editions), 2013.
2. Robertson L. *Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II. Material chemistry*. (Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, 2010).
3. Konstant Z.A., Dindune A.P. *Bivalent metal phosphates*. (Riga : Zinatne, 1987). [in Russian].
4. Trojan M. Studi of thermal preparation and stability of binary $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mg}^{\text{II}}$ tetrametaphosphates by means of DTA. *Thermochim. Acta*. 1989. 143: 131.
5. Shchegrov L., Antraptseva N., Lopilevich V. Chemistry of double and individual phosphates and polyphosphates of Divalent Metals. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. 1990. 51/52: 149.
6. Antraptseva N.M., Bila-Ziyalova G.N., Toropova A.K. Thermolysis of Co(II) and Zn Hydrated Pho-

- sphate Solid Solution. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2016. **82** (9–10): 27.
7. Patent UA 78492. Antraptseva N.M., Ponomareva I.G. The solid solution of binary condensed zinc-cobalt (II) phosphates with linear anion structure. 2013.
 8. Averbuch-Pouchot M.-T. Donees cristallographiques sur deux phosphates acides de zinc: $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et $ZnH_2P_2O_7$. *J. Appl. Cryst.* 1974. **7** (5): 511.
 9. Melnikova R.J., Pechkovskiy V.V., Dzyuba E.D., Malashonok I.E. *Atlas of IR Spectra of Phosphates: Condensed of Phosphates*. (Moscow: Nauka, 1985. [in Russian].
 10. JCPDS, *Powder Diffraction File*. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA, 1986, card. 36–210, 21-1489.

Надійшла 06.06.2019