

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 85
грудень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

В'ЮНОВ О.І., КОВАЛЕНКО Л.Л., БІЛОУС А.Г. Синтез та дослідження твердих розчинів титанату – станату барію..... 75

Фізична хімія

КЛОВАК В.О., ЛЕЛЮШОК С.О., КУЛІЧЕНКО С.А., ЗАПОРОЖЕЦЬ О.А. Флюоресцентні характеристики розчинів родаміну 6Ж та родаміну С у водно-міцелярних середовищах ПАВ 84
НЕНАСТІНА Т.О., ВЕДЬ М.В., САХНЕНКО М.Д., ЄРМОЛЕНКО І.Ю., ПРОСКУРІНА В.О., ВОЛОБУЄВ М.М. Корозійна поведінка електролітичних потрійних сплавів кобальту з Мо(W) та Zr у лужному розчині..... 96
ЛЕЙБОВИЧ Л.І., ЄВСТИГНЄВ Ю.В. Регресивні рівняння для розрахунку розчинності водню в рідких паливах..... 110

Інформація. Хроніка

ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ВАСІЛЬЄВА Т.А. Інституту органічної хімії НАН України – 80 років... 117

Содержание

Неорганическая химия

ВЬЮНОВ О.И., КОВАЛЕНКО Л.Л., БЕЛОУС А.Г. Синтез и исследования твердых растворов титаната – станната бария..... 75

Физическая химия

КЛОВАК В.О., ЛЕЛЮШОК С.А., КУЛИЧЕНКО С.А., ЗАПОРОЖЕЦ О.А. Флуоресцентные характеристики растворов родамины 6Ж и родамины С в водно-мицелярных средах ПАВ 84
НЕНАСТИНА Т.А., ВЕДЬ М.В., САХНЕНКО Н.Д., ЕРМОЛЕНКО И.Ю., ПРОСКУРИНА В.О., ВОЛОБУЕВ М.Н. Коррозионное поведение электролитических тройных кобальтовых сплавов с Мо (W) и Zr в щелочном растворе..... 96

ЛЕЙБОВИЧ Л.И., ЕВСТИГНЕЕВ Ю.В. Регрессионные уравнения для расчета растворимости водорода в жидких допливах.....	110
--	-----

Информация. Хроника

ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г., ВАСИЛЬЕВА Т.А. Институту органической химии НАН Украины – 80 лет.....	117
--	-----

Contents

Inorganic chemistry

V'YUNOV O.I. KOVALENKO, L.L., BILOUS A.G. Synthesis and investigation of Barium Titanate - Stannate solid solution.....	75
---	----

Physical Chemistry

KLOVAK V.O. , LELYUSHOK S.O., KULICHENKO S.A., ZAPOROZHETS O.A. Fluorescence characteristics of rhodamine 6G and rhodamine C in water-micellar surfactant environments	84
NENASTINA T.A., VED M.V., SAKHNENKO N.D., YERMOLENKO I.YU, PROSKURINA V.A, VOLOBUYEV M.M. Corrosion behavior of the electrolytic ternary Cobalt alloys with Mo(W) and Zr in alkaline solution.....	96
LEYBOVYCH L.I., YEVSIGNEYEV Y.V. Regression equations for calculating the solubility of hydrogen in liquid fuels.....	110

Information. News Items

SHERMOLOVYCH Yu.G., VASILIEVA T.A. Institute of Organic Chemistry of NAS of Ukraine - 80 years.....	117
---	-----

O.I. V'yunov*, L.L. Kovalenko, A.G. Bilous

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF BARIUM TITANATE STANNATE SOLID SOLUTION

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

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

Solid solutions of barium titanate-stannate, $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ have been investigated. The sequence of phase transformations during the synthesis by solid state reactions technique has been determined, crystallographic and microscopic examinations of polycrystalline ceramics based on $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions have been carried out. The laws governing the change in crystallographic parameters and the average grain size as a function of tin content have been shown. Electrophysical investigations of the obtained ceramics have been carried out. It has been found that the dielectric parameters (ϵ and $\text{tg}\delta$) of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ -based ceramics can be improved and their sintering temperature can be reduced by the addition of 0.5 wt.% manganese oxide(IV) and 2 wt. % of low-melting glass-forming admixture AST ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$). It has been shown that the obtained materials have promise in creating ceramic capacitors based on them.

Key words: solid solutions, barium titanate-stannate, admixtures, crystallography, electron microscopy, dielectric measurements.

INTRODUCTION. The capacitor materials used in modern electronics must have a high permittivity ($\epsilon \geq 10000$) and low dielectric loss ($\text{tg}\delta$). One of the possible directions of creation of capacitor materials with high permittivity values is the use of solid solutions based on barium titanate BaTiO_3 [1]. Large room temperature permittivity is due to the existence of ferroelectric properties of barium titanate. In barium titanate, the transition from ferroelectric to paraelectric state

(Curie temperature, T_c) occurs at 120 °C. In substitution solid solutions $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, however, T_c shifts to the lower-temperatures region. In this case, the value of room temperature permittivity of the solid solution increases to 5000–8000 [2, 3]. During the sintering of ceramic samples based on $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions in air at high temperatures (~ 1400 °C), a partial reduction of titanium ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) and an increase in average grain size are observed. This leads

© O.I. V'yunov, L.L. Kovalenko, A.G. Bilous, 2019

to an increase in dielectric loss and relaxation contribution to permittivity. the partial Ti^{3+} reduction, in particular at grain boundaries, can be prevented by adding transition 3d-metal oxides (Fe_2O_3 and MnO_2) to the ceramic [4], which segregate on the surface of grains and form a core/shell structure [5], which leads to a reduction in dielectric loss [6]. The fine-grained structure is formed due to sintering temperature reduction when adding low-melting glass-forming compounds [7]. The AST admixture (Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2 in a 1:1:0.5 ratio) proved to be efficient for control of the sintering temperature of BaTiO_3 based semiconducting ceramics [8]. It may be expected that by adding admixtures that affect the processes of partial reduction of titanium and formation of ceramic microstructure one can improve the dielectric parameters (reduce the dielectric loss) of ceramics based on $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solution and create capacitor materials with properties required for practical use.

The aim of this work was to investigate the formation conditions of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions in their synthesis by the solid-state reactions technique and the effect on the electrophysical properties of MnO_2 and AST (Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2) admixtures.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. The synthesis of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions was carried out by solid-state reactions technique. The starting reagents for the synthesis of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ were highly pure barium carbonate, tin and titanium oxides. To reduce the sintering temperature and to form a fine-grained core/shell structure of ceramic samples, 2 wt. % low-melting AST admixture and 0.5 wt. % manganese oxide MnO_2 were added. The mixing

and milling of the starting reagents were carried out in a Fritsch Pulverisette planetary mill. Samples were pressed from the obtained powders. Sintering was performed at 1100–1400 °C for 2 h in a KSL1700X high-temperature furnace, which allowed us to obtain dense (5.75–5.8 g/cm³) ceramics. The X-ray phase analysis was carried out on a DRON-4-07 diffractometer (CuK_α - radiation, Ni-filter). Certified SiO_2 (2 θ standard) and Al_2O_3 (intensity standard) were used as external standards. To interpret the data, the PDF-2 (ICDD) database was used. The microstructure was investigated on a SEC miniSEM SNE 4500MB scanning electron microscope (SEM). The elemental composition of films was studied with the aid of EDAX Element PV 6500/00 F spectrometer, which is part of this microscope.

The dielectric parameters were studied by means of Tesla VM 560 Q-meter (at a frequency of 10^6 Hz) and impedance spectroscopy in a frequency range 1– 10^7 Hz using 1260 Frequency Response Analyzer and 1296 Dielectric Interface (Solartron). The data were analyzed using the Zview software (Solartron). The obtained frequency dependences of the complex impedance, $Z'' = f(Z')$ were used to calculate permittivity and dielectric loss: $\text{tg } \delta = Z''/Z'$; $Y'' = Z''/(Z'^2 + Z''^2)$; $\epsilon' = Y''/2\pi f\epsilon_0$, where $\omega = 2\pi f$; where f is the frequency, Hz, ϵ_0 is the dielectric constant ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

The sequence of phase transformations during the synthesis of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solution was studied by differential thermal and X-ray phase analyzes (fig. 1, a, table 1). The DTA curves exhibits only one endo effect at 820 °C, which is associated with the polymorphic transformation of barium car-

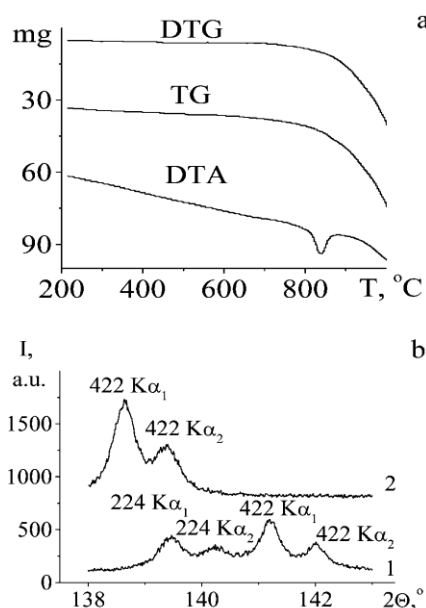


Fig. 1. Thermograms of a $\text{BaCO}_3\text{--TiO}_2\text{--SnO}_2$ mixture (a) and X-ray pattern of Ba(Ti,Sn)O_3 ceramic (b) depending on tin content (mol. %) 0 (1), 0.25 (2). $T_{\text{ sint. }} = 1400^\circ\text{C}$.

Table 1

Phase composition of the $\text{BaCO}_3\text{--TiO}_2\text{--SnO}_2$ mixture during the synthesis of Ba(Ti,Sn)O_3

$T, ^\circ\text{C}$	Phase composition
20–600	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{SnO}_2, \text{TiO}_2$
700	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{SnO}_2, \text{TiO}_2$
800	$\gamma\text{-BaCO}_3, \text{SnO}_2, \text{TiO}_2, \text{BaTiO}_3$
900	$\beta\text{-BaCO}_3, \text{SnO}_2, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{TiO}_2, \text{BaTi}_4\text{O}_9, \text{BaTiO}_3$
1000	$\beta\text{-BaCO}_3, \text{SnO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4, \text{TiO}_2, \text{BaTi}_4\text{O}_9$
1100	Ba(Ti,Sn)O_3
1200	Ba(Ti,Sn)O_3
1300	Ba(Ti,Sn)O_3

bonate: the change of $\gamma\text{-BaCO}_3$ to $\beta\text{-BaCO}_3$. It is known that individual barium carbonate decomposes at a temperature above 1360 $^\circ\text{C}$ [9–11]. However, the decomposition of bari-

um carbonate in a mixture is accompanied by temperature decrease [12, 13] and is a long-duration process [14], which occurs in a wide temperature range and terminates at about 1100 $^\circ\text{C}$. According to the results of X-ray phase studies, a gradual decrease in the percentage of the barium carbonate and titanium dioxide phases and a gradual increase in the percentage of the barium titanate phase are observed in the temperature range of 600–900 $^\circ\text{C}$. In the temperature range 900–1000 $^\circ\text{C}$, intermediate phases of barium orthotitanate (Ba_2TiO_4) and barium tetratitanate (BaTi_4O_9) phases have been found. The formation of intermediate phases is explained by the long-duration process of barium carbonate decomposition in the mixture for the synthesis by solid-state reactions technique.

At a temperature of 1000 $^\circ\text{C}$, traces of titanium oxide, barium orthotitanate and tetratitanate of have been found, and the intensity of barium titanate reflections increases. At 200–1000 $^\circ\text{C}$, a tin oxide phase is observed. Only at temperatures of 1100 $^\circ\text{C}$ and higher, a shift in the position of barium titanate reflections is fixed, indicating the formation of a Ba(Ti, Sn)O_3 solid solution. In the temperature range 1100–1400 $^\circ\text{C}$, a single-phase barium titanate-stannate solid solution is formed.

When the tin content is increased to 15 mol. %, a transition of the tetragonal phase to a cubic one is observed (X-ray patterns show a decrease in the splitting of lines with Miller indices 224 and 422) in the Ba(Ti,Sn)O_3 system at room temperature (fig. 1, b)). The transition of the tetragonal phase to cubic at room temperature occurs at a tin content of 12 mol. %. Increasing the tin

content of the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solid solution leads to an increase in the unit cell volume (fig. 2).

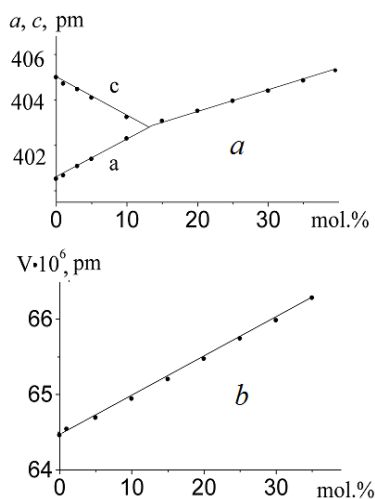


Fig. 2. Dependence of the unit cell parameters (a) and volume (b) of the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ceramic on tin content. $T_{\text{sint}} = 1400^\circ\text{C}$.

Photographs of the microstructure of $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions as a function of tin content are shown in fig. 3. When the degree of isovalent substitution of titanium by tin increases, the ceramic grain size increases from 50 μm (0 mol %) to 130 μm (15 mol %).

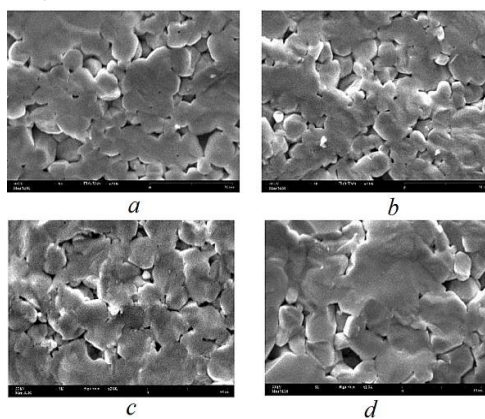


Fig. 3. Microstructure of the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ceramics with different tin (mol.%): 9 (a); 11 (b); 13 (c); 15 (d); $\times 1000$. $T_{\text{sint}} = 1400^\circ\text{C}$.

The increase in the average size of ceramic grains on the substitution of titanium by tin in barium titanate can be accounted for by several factors. The first factor is the formation of a eutectic liquid phase between grains during ceramic sintering, which was proved by the identity of the positions of thermal effects on the derivatograms of the systems $\text{BaTiO}_3\text{--BaCO}_3\text{--SnO}_2$ and $\text{BaTiO}_3\text{--BaCO}_3\text{--TiO}_2$ in the temperature range of the formation of the $\text{BaTiO}_3\text{--Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ eutectic phase [15, 16]. Besides, when an ion of smaller size ($\text{Ti}^{4+}_{\text{CN}=6} = 60.5 \text{ pm}$) is substituted by an ion of larger size ($\text{Sn}^{4+}_{\text{CN}=6} = 69 \text{ pm}$), mechanical stresses and strains appear in crystals, which contribute to the acceleration of diffusion processes and give rise to grain growth [17, 18].

The results of studying the dielectric characteristics (ε and $\text{tg } \delta$) of $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions in a temperature range of 20–70 $^\circ\text{C}$ as a function tin content are shown in fig. 4. When the tin content is increased, the position of the maximum ε_{max} is shifted towards room temperature (from 40 to 20 $^\circ\text{C}$) with simultaneous increase in ε_{max} value from 4500 to 6500 (fig. 4, a, b). Further increasing the tin content results in a shift of the position of the maximum ε_{max} to below room temperature (fig. 4, c, d). In the room temperature range, the permittivity value decreases in accordance with Curie-Weiss law, i.e. proportionally with $1/T$. This temperature dependence of ε is typical of paraelectrics near the phase transition region.

The plots of dielectric loss vs temperature for $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions also exhibit maxima in the phase transition

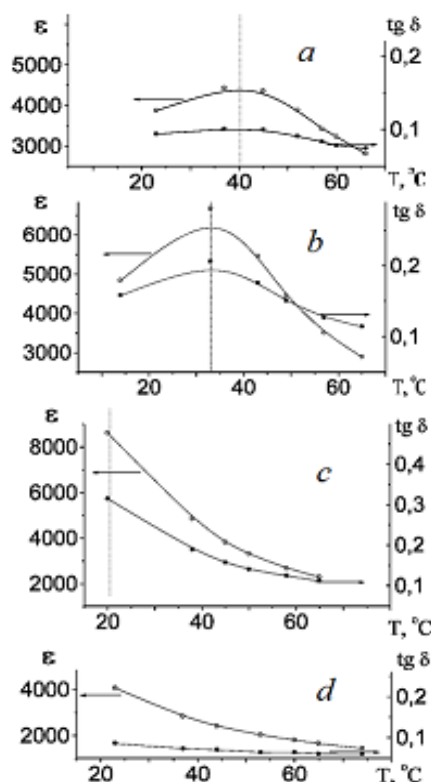


Fig. 4. Plots of ε and $\text{tg} \delta$ vs temperature for the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ceramic at a frequency of 1 MHz depending on tin content (mol.%): 9 (a); 11 (b); 13 (c); 15 (d). $T_{\text{sint}} = 1400^\circ\text{C}$.

region, and the higher the ε_{max} value, the higher $\text{tg} \delta$. For instance, at 1 MHz at a tin content of 9 mol. %, ε_{max} and $\text{tg} \delta$ are 4500 and 0.1, respectively, and at a tin content of 11 mol.%, 6500 and 0.2 (fig. 4, a,b)). The increase in dielectric loss $\text{tg} \delta$ depending on the tin content of the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solid solution is associated with an increase in average grain size.

To reduce the grain size by decreasing the sintering temperature and thus to improve the dielectric characteristics, 0.5 wt. % MnO_2 and 2 wt. % of low-melting glass-forming admixture AST were added to the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solid solution. In this case, ce-

ramic with a maximum density ($5.75\text{--}5.8\text{ g/cm}^3$) is formed at a sintering temperature of 1100°C , whereas without admixtures, ceramics with this density are formed only at high temperatures ($1400\text{--}1450^\circ\text{C}$).

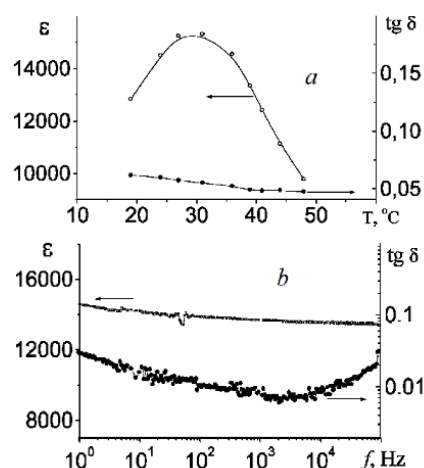


Fig. 5. Plots of ε and $\text{tg} \delta$ at 1 MHz vs temperature (a) and frequency (b) for the $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.89}\text{Sn}_{0.11})\text{O}_3$ ceramic with manganese oxide and AST admixtures (b). $T_{\text{sint}} = 1100^\circ\text{C}$.

Fig. 5 shows plots of ε and $\text{tg} \delta$ vs temperature (at 1 MHz) and frequency for the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ceramic with admixtures of 0.5 wt. % MnO_2 and 2 wt. % AST. As is seen from fig. 5, a), when manganese oxide and AST admixtures are added to the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solid solution, the ceramic is characterized by high permittivity values at room temperature ($\varepsilon_{20^\circ\text{C}} \sim 13000$), and at the phase transition temperature, ε_{max} reaches ~ 16000 . The value of dielectric loss $\text{tg} \delta$ in the temperature range of question $20\text{--}70^\circ\text{C}$ does not almost change and is between 0.06 and 0.055 (at 1 MHz). Investigations of the dielectric parameters (ε and $\text{tg} \delta$) of the $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ceramic showed the absence of significant dispersion of them in a wide fre

quency range of $1\text{--}10^5$ Hz (fig. 5, b).

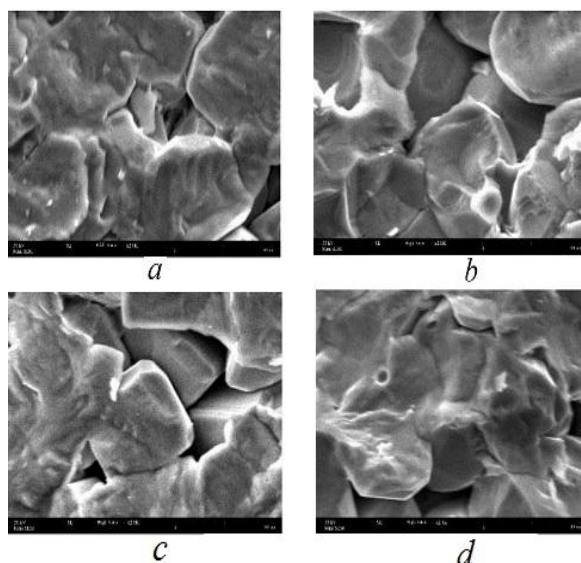


Fig. 6. Microstructure of the $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.89}\text{Sn}_{0.11})\text{O}_3$ ceramic: without admixtures (a), with admixtures of AST (b), MnO_2 (c), AST and MnO_2 (d). $T_{\text{sint}} = 1100^\circ\text{C}$.

Fig. 6 shows the microstructure of the $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ ceramic without admixtures, with individual admixtures of AST, MnO_2 and with the addition of a mixture of AST and MnO_2 admixtures at a sintering temperature of 1100°C . As is seen from the shown micrographs, the grain size of the $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solution does not change either on the addition of individual admixtures or on the addition of a mixture of admixtures. The improvement of dielectric characteristics (high ε values, low loss $\text{tg}\delta$ and low frequency dispersion of ε and $\text{tg}\delta$) of the ceramic based on the $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solution with AST and manganese (IV) oxide admixtures is due to the formation of a fine-grained structure of the core-shell type at as low sintering temperature of the material as 1100°C .

The obtained experimental data indicate

the possibility of creating capacitor materials with high dielectric parameters ($\varepsilon \sim 13000\text{--}16000$, $\text{tg}\delta \sim 0.05\text{--}0.06$ at 1 MHz) based on $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions. These materials have a low cost of starting reagents (BaCO_3 , TiO_2), can be prepared by a simple technology (solid-state reactions technique, low sintering temperatures, short holding time, sintering in an air atmosphere) and can be used in the creating novel radio frequency materials for the effective solution of the problems of microminiaturization of modern electronic equipment.

CONCLUSIONS. Barium titanate-stannate solid solutions $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ with isovalent substitutions have been investigated. The sequence of phase transformations in the process of the synthesis of the $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solution with the formation of intermediate barium orthotitanate (Ba_2TiO_4) and tetratitanate (BaTi_4O_9) has been established. Crystallographic and microscopic investigations of ceramics based on $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions have been carried out. Laws governing the variation of crystallographic parameters (a , c , unit cell volume V) and mean grain size as a function of the tin content of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ have been shown. It has been found that by adding manganese oxide and low-melting admixture AST, the dielectric parameters (ε and $\text{tg}\delta$) can be improved, and the sintering temperature of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ -based ceramics can be reduced. The ceramics obtained at 1100°C are characterized by large permittivity values at 1 MHz ($\varepsilon \sim 13000\text{--}16000$) and low dielectric loss ($\text{tg}\delta \sim 0.05\text{--}0.06$) in room temperature range. It has been shown that the obtained materials have promise in creating ceramic capacitors based on them.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТИТАНАТУ–СТАНАТУ БАРІЮ

О.І. В'юнов *, Л.Л. КОВАЛЕНКО, А.Г. БІЛОУС

*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

Визначено умови утворення твердих розчинів $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, синтезованих методом твердофазних реакцій та досліджено вплив домішок MnO_2 та AST ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$) на електричні властивості кераміки на їх основі. Домішки додавали для зниження температури спікання та утворення дрібнозернистої кераміки і структури зерен типу ядро/оболонка. Встановлено фазові перетворення при синтезі твердих розчинів на основі $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$. За допомогою досліджень рентгенівських порошкових дифрактограм показано, що при температурі 600–900 °С зменшення вмісту карбонату барію та оксиду титану супроводжується збільшенням вмісту титанату барію. При 900–1000 °С виявлено проміжні фази ортотитанату барію (Ba_2TiO_4) і тетратитанату барію (BaTi_4O_9). За температури 1100 °С і вище зміщення рефлексів на рентгенограмі титанату барію вказує на утворення твердого розчину $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$.

Збільшення вмісту Sn приводить до зростання середнього розміру зерен кераміки від 50 мкм при 0 % мол. Sn до 130 мкм при 15 % мол. Sn, що пояснюється утворенням евтектичної рідкої фази між зернами та механічними напруженнями і деформаціями, які прискорюють дифузійні процеси.

Досліджено параметри кристалічної структури (a, c, об'єм елементарної комірки V) та мікроскопічні особливості (середній розмір зерна) кераміки на основі $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$

у залежності від вмісту олова. При 12 % мол. Sn перехід від тетрагональної до кубічної фази відбувається за кімнатної температури.

Введення оксиду марганцю та низькоплавкої домішки AST у кераміку на основі $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ покращує його діелектричні параметри (ϵ і $\text{tg } \delta$) та знижує температуру спікання до 1100 °С. Кераміка з 0.5 % мас. MnO_2 і 2 мас. % AST на 1 МГц при кімнатній температурі характеризуються великою діелектричною проникністю і низькими діелектричними втратами ($\epsilon \sim 13000\text{--}16000$, $\text{tg } \delta \sim 0.05\text{--}0.06$). Ці експериментальні дані показали, що на основі твердих розчинів $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ з досліджуваними домішками можуть бути розроблені конденсаторні матеріали з високими діелектричними параметрами. Такі матеріали мають низьку вартість хімічних реагентів (BaCO_3 , TiO_2), просту технологію (метод твердофазних реакцій, спікаються при низькій температурі протягом короткого часу на повітрі) і є перспективними для розробки нових радіочастотних матеріалів для керамічних конденсаторів.

Ключові слова: тверді розчини, титанат–станат барію, домішки, кристалографія, електронна мікроскопія, діелектричні параметри.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА-СТАННАТА БАРИЯ

О.И. Вьюнов *, Л.Л. Коваленко, 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

Исследованы твердые растворы титаната-станната бария $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$. Установлена по

следовательность фазовых превращений при синтезе методом твердофазных реакций, проведены кристаллографические и микроскопические исследования поликристаллической керамики на основе твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$. Показаны закономерности изменения кристаллографических параметров и среднего размера зерен в зависимости от содержания олова. Проведены электрофизические исследования полученной керамики. Установлено, что при дополнительном введении 0.5 % мас. оксида марганца(IV) и 2 % мас. легкоплавкой стеклообразующей примеси АСТ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$) можно улучшить диэлектрические параметры (ϵ и $\tan \delta$) и снизить температуру спекания керамики на основе $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$. Показано, что полученные материалы являются перспективными для создания на их основе керамических конденсаторов.

REFERENCES

1. Xu Y. *Ferroelectric materials and their applications*. (Amsterdam: North-Holland, Elsevier Science Publisher, B.V., 2013).
2. Bilous A., V'yunov O., Kovalenko L. $(\text{Ba}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ -based PTCR materials. *Ferroelectrics*. 2001. **254** (1): 91.
3. Saravanan R. *Titanate Based Ceramic Dielectric Materials*. (Millersville, PA: Materials Research Forum LLC, 2018).
4. Miki T., Fujimoto A., Jida S. An evidence of trap activation for positive temperature coefficient of resistivity in BaTiO_3 ceramics with substitutional Nb and Mn as impurities. *Journal of applied physics*. 1998. **83** (3): 1592.
5. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. The effect of isovalent substitutions and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors. *Condensed Matter Physics*. 2003. **6** (2): 213.
6. Vivekanandan R., Kutty T.R.N. Grain boundary layer ceramic capacitors based on donor-doped $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$. *Materials Science and Engineering: B*. 1990. **6** (4): 221.
7. Holand W., Beall G.H. *Glass ceramic technology*. (New Jersey: John Wiley & Sons, 2012).
8. Belous A.G., Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I. The effect of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ additives on properties of semiconductive BaTiO_3 . *Ukrainian Chemistry Journal*. 1995. **61** (1): 13.
9. Kresse R., Baudis U., Jäger P., Riechers H.H., Wagner H., Winkler J., Wolf H.U. Barium and barium compounds. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 2000: 621.
10. L'vov B.V., Ugolkov V.L. Kinetics of free-surface decomposition of magnesium, strontium and barium carbonates analyzed thermogravimetrically by the third-law method. *Thermochimica acta*. 2004. **409** (1): 13.
11. Maitra S., Chakrabarty N., Pramanik J. Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method. *Cerâmica*. 2008. **54** (331): 268.
12. Berbenni V., Marini A., Bruni G. Effect of mechanical milling on solid state formation of BaTiO_3 from $\text{BaCO}_3\text{--TiO}_2$ (rutile) mixtures. *Thermochimica acta*. 2001. **374** (2): 151.
13. Manzoor U., Kim D.K. Synthesis of nano-sized barium titanate powder by solid-state reaction between barium carbonate and titania. *Journal of Materials Science and Technology*. 2007. **23**(5): 655.
14. Ashiri R., Nemati A., Ghamsari M. S., Sanjabi S., Aalipour M. A modified method for barium titanate nanoparticles synthesis. *Materials Research Bulletin*. 2011. **46** (12): 2291.

15. Lee W.H., Tseng T.Y., Hennings D.F.K. Effects of calcination temperature and A/B ratio on the dielectric properties of (Ba,Ca)(Ti,Zr,Mn)O₃ for multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. **83** (6): 1402.
16. Makovec D., Drofenik M. Microstructural changes during the reduction/reoxidation process in donor-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. **83** (10): 2593.
17. Kolobov Y.R., Valiev R.Z., Graboveiskaya G.P., Zhilyaev A.P., Dudarev E.F., Ivanov K.V., Ivanov M.B., Kashin O.A., Naidenkin E.V. *Grain boundary diffusion and properties of nanostructured materials*. (Cambridge: Cambridge Int Science Publishing, 2007).
18. Wang J., Jiang S., Jiang D., Wang T., Yao H. Effects of Sn on the microstructure and dielectric properties in BaTiO₃-based ceramics. *Ceramics International*. 2013. **39** (4): 3657.

Received 15.07.2019

В.О. Кловак*, С.О. Лелюшок, С.А. Куліченко, О.А. Запорожець

ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗЧИНІВ РОДАМІНУ 6Ж ТА РОДАМІНУ С У ВОДНО-МІЦЕЛЯРНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПАР

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна*

*vikaklovak@ukr.net

Досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних типів та їх сумішей на флюоресцентні характеристики водних розчинів родаміну 6Ж та родаміну С. Проведено специфіку впливу довжини вуглеводневого радикалу катіонних ПАР на інтенсивність флюоресценції водних розчинів барвників. Виявлено нівелюючий вплив дії неіонної ПАР Triton X-100 на флюоресцентні властивості асоціатів родаміну 6Ж та родаміну С з гідрофобними та помірно гідрофобними катіонними ПАР. Встановлено зменшення інтенсивності сигналу родаміну 6Ж у доміцелярних розчинах аніонної ПАР додецилсульфату натрію. Ефект використано при розробці умов флюоресцентного детектування вмісту аніонних ПАР у водах.

К л ю ч о в і с л о в а: флюоресценція, поверхнево-активні речовини, родамін 6Ж, родамін С, додецилсульфат натрію, цетилпіридинію хлорид, Triton X-100.

ВСТУП. Серед різних методів аналітичного детектування флюоресцентні методи відзначаються високою чутливістю та вибірковістю, що дозволяє проводити не лише визначення різноманітних речовин, а й отримувати інформацію щодо їх розподілу у живих клітинах [1]. В останні роки як супрамолекулярні середовища все частіше використовують поверхнево-активні речовини (ПАР) для проведення аналітичних реакцій. Закономірності та способи раціонального використання таких систем детально вивчені у різних методах аналізу, у тому числі для

спектрофотометрії [2]. Предметом дослідження є вплив природи ПАР та їх гідрофобності на сигнал флюоресценції барвників у розчинах. Використання міцелярних систем дає можливість збільшити квантові виходи, інтенсивність флюоресценції і, відповідно, знизити межі виявлення аналітів завдяки зміні їх фотофізичних характеристик та характеру мікрооточення [3].

Поверхнево-активні речовини широко використовують у багатьох сферах людської діяльності [3, 4] та науці [5]. У зв'язку з цим, значні кількості ПАР по-

© В.О. Кловак, С.О. Лелюшок, С.А. Куліченко, О.А. Запорожець, 2019

трапляють до природних водних систем, що потребує контролю їх концентрації в місцях локального застосування [6, 7]. Аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) є найбільш поширеними. Для їх визначення зазвичай застосовують спектрофотометричні [8] та потенціометричні методи [9]. Для розділення, концентрування та визначення аніонних ПАР у складних матрицях часто використовують екстракцію та хроматографічні методи [10]. Найбільш розповсюдженими серед АПАР є додецилсульфат і додецилбензолсульфонат натрію, що входять до складу більшості сучасних миючих засобів [11].

Родаміни – група флуоронових барвників, головними характеристиками яких є високі фотостабільність, коефіцієнт екстинції та квантовий вихід флюоресценції [12, 13]. Характерними представниками ряду є родамін 6Ж та родамін С, які знаходять використання у спектрофотометричному [14], колориметричному [15] та флюоресцентному методах аналізу [16–18], а також в якості індикаторних зондів при дослідженні природи міцел ПАР [19, 20].

У роботі дослідили вплив ПАР різних типів та їх гідрофобності на флюоресцентні характеристики розчинів родаміну 6Ж та родаміну С.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Флюоресцентними реагентами у роботі були катіонні барвники родамін 6Ж та родамін С кваліфікації ч.д.а. Для створення організованого середовища брали неіонну ПАР Triton X-100 (TX-100). В якості аніонної ПАР використовували додецилсульфат натрію

(ДДСН), катіонних ПАР (КПАР) – галогеніди алкілпіридиніїв з $n=11-18$. Використані ПАР були фірм «Merck» та «Рехімі» з вмістом основної речовини $>99\%$. Робочі розчини родамінів та ПАР готували розчиненням точних наважок у дистильованій воді.

Реєстрацію спектрів флюоресценції здійснювали за допомогою люмінесцентного спектрометра PerkinElmer LS 55. Кислотність розчинів контролювали рН-метром рН 340 зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

При дослідженні впливу кислотності на флюоресцентні характеристики барвників встановлено, що для водних розчинів родаміну 6Ж (R6G) і у присутності катіонної та аніонної ПАР цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) та додецилсульфату натрію, відповідно, максимуми довжин хвиль емісії ($\lambda_{\max}$) в інтервалі рН 1–10 змінюються мало ($\lambda_{\max} \approx 554$ нм). При рН 11–12 спостерігається зсув максимуму довжин хвиль флюоресценції в короткохвильову область ($\lambda_{\max} \approx 549$ нм). У присутності неіонної ПАР TX-100 у всьому інтервалі рН максимуми довжин хвиль емісії зсуваються у довгохвильову ділянку спектру ($\lambda_{\max} \approx 563$ нм).

Максимуми довжин хвиль флюоресценції водних розчинів родаміну С (RC) та у присутності ЦПХ і ДДСН в інтервалі рН 1-2 спостерігаються при $\lambda \approx 585$ нм, а при рН >2 – $\lambda_{\max} \approx 580$ нм. У присутності неіонної ПАР TX-100 максимуми довжин хвиль емісії зсуваються в довгохвильову область. Так, в інтервалі рН 1–3 максимум спостерігається при $\lambda \approx 590$ нм, а при рН ≥ 4 $\lambda_{\max} \approx 580$ нм (рис. 1).

Інтенсивність флюоресценції водних

розчинів родаміну 6Ж та у присутності ЦПХ й ДДСН в усьому інтервалі рН змінюється мало. Примітно, що додавання до розчину родаміну 6Ж неіонної ПАР знижує сигнал флюоресценції в усьому діапазоні рН.

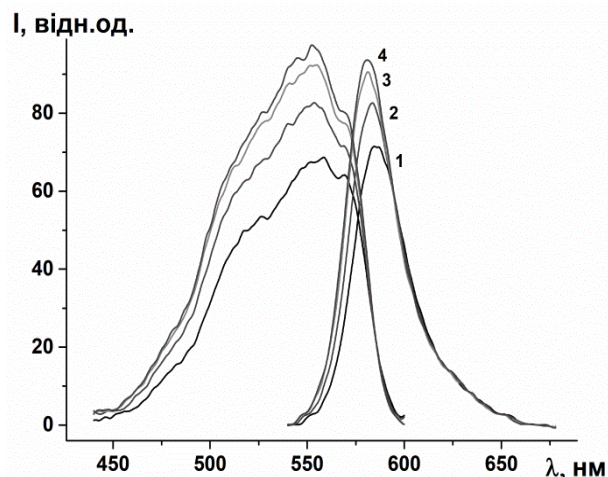


Рис. 1. Спектри збудження та емісії флюоресценції водних розчинів родаміну С при різних значеннях рН. $C_{RC}=1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 1 (1), рН 3 (2), рН 5 (3), рН 8 (4).

Для водних розчинів родаміну С та у присутності КПАР і АПАР в інтервалі рН 1–4 інтенсивність флюоресценції зростає, а при рН > 4 – виходить на «плато» (рис. 2, криві 1–3). У присутності ТХ-100 інтенсивність сигналу розчинів барвника зростає у діапазоні рН 1–5, а при рН > 5 досягається «плато» (рис. 2, крива 4). Перегини залежностей інтенсивності флюоресценції барвників від рН корелюють з їх відповідними константами дисоціації [14].

Виходячи з отриманих даних, подальші дослідження систем на основі родаміну 6Ж проводили при рН 4,0, а розчинів родаміну С – при рН 10,0.

У роботі дослідили вплив природи

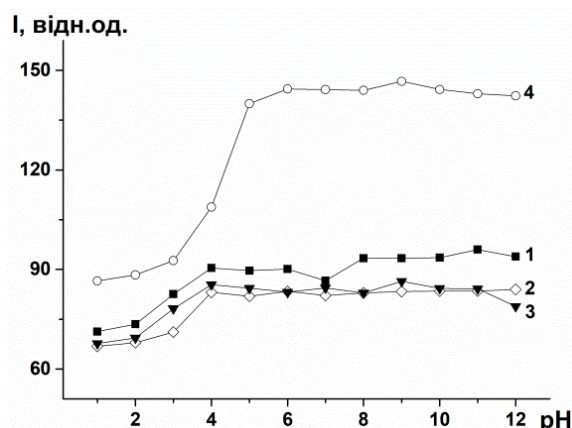


Рис. 2. Залежність інтенсивності емісії флюоресценції водних розчинів родаміну С (1) у присутності ПАР від рН.

$C_{RC}=1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1-4),
 $C_{ЦПХ}=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2),
 $C_{ДДСН}=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (3),
 $C_{ТХ-100}=3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4).

ПАР різних типів на флюоресцентні характеристики розчинів барвників. Завдяки високим солубілізаційним та стабілізуючим властивостям розчини неіонних ПАР розглядали як організовані супрамолекулярні середовища для забезпечення оптимальних характеристик досліджуваних асоціатів барвник–ПАР. Тому важливо було з'ясувати концентраційні умови раціонального використання ТХ-100 у досліджуваних системах. Так, встановлено, що в діапазоні концентрацій неіонної ПАР $0-8,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л спостерігається зменшення інтенсивності сигналу індивідуальних розчинів родаміну 6Ж, а при $C_{ТХ-100} > 8,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л досягається «плато» (рис. 3, крива 1). Такий вплив неіонної ПАР можна пояснити частковою солубілізацією та асоціацією ТХ-100 до високо гідрофобного родаміну 6Ж. На противагу до цього, в інтервалі концентрацій НПАР $0-2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л інтенсивність

флюоресценції менш гідрофобного родаміну С зростає. При подальшому збільшенні вмісту TX-100 інтенсивність сигналу змінюється мало (рис. 3, крива 2).

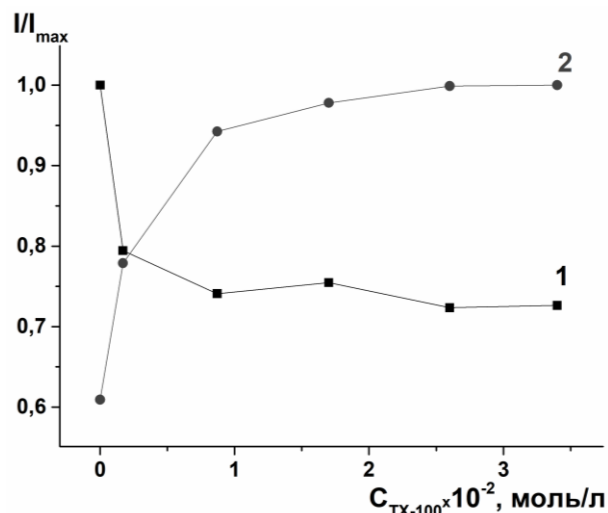


Рис. 3. Нормована залежність інтенсивності емісії флюоресценції родаміну 6Ж (1) та родаміну С (2) від концентрації TX-100. $C_R = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1,2), рН 4,0 (1), 10,0 (2).

Положення максимумів емісії флюоресценції розчинів родаміну 6Ж в інтервалі концентрації TX-100 $0-1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л залишаються незмінними ($\lambda_{max} \approx 554$ нм). При концентрації TX-100 більше критичної концентрації міцелутворення [21] максимума довжин хвиль емісії флюоресценції зсуваються в довгохвильову ділянку спектру і $\lambda_{max} \approx 562$ нм (рис. 4, крива 2). Зміна концентрацій TX-100 на положення максимумів емісії флюоресценції розчинів родаміну С впливає мало.

З огляду на отримані дані, подальші дослідження флюоресцентних характеристик водно-міцелярних систем барвник-ПАР-НПАР проводили при концентрації TX-100 $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

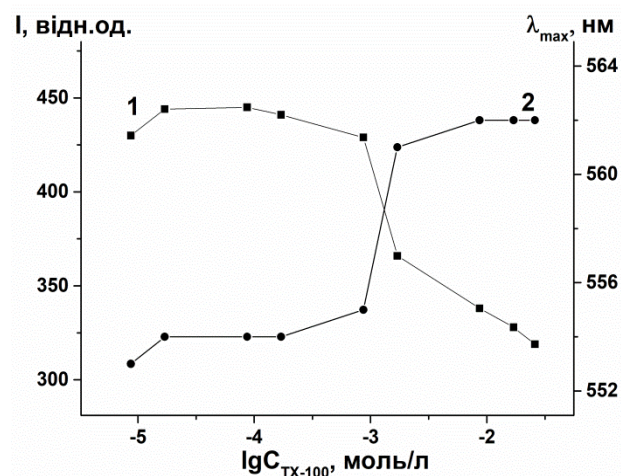


Рис. 4. Залежність інтенсивності емісії флюоресценції (1) та положення максимуму довжин хвиль емісії флюоресценції (2) розчинів родаміну 6Ж від концентрації TX-100. $C_{R6G} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 4,0.

При додаванні до водного розчину родаміну 6Ж катіонного цетилпіридиній хлориду в діапазоні концентрацій $0-5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л інтенсивність флюоресценції змінюється мало. Подальше збільшення вмісту КПАР призводить до зменшення сигналу (рис. 5, крива 1), що можна пояснити утворенням гідрофобних асоціатів барвник-КПАР, які обумовлюють концентраційне гасіння при $C_{КПАР}$ більше критичної концентрації міцелутворення.

В інтервалі концентрацій ЦПХ $0-5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л інтенсивність флюоресценції розчинів родаміну С також змінюється мало. Разом з цим подальше підвищення вмісту катіонної ПАР призводить до збільшення інтенсивності сигналу у міцелярних розчинах ЦПХ. При $C_{КПАР} \geq 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л інтенсивність змінюється мало.

Максимумами довжин хвиль емісії

флюоресценції для досліджуваних розчинів родаміну 6Ж в інтервалі концентрацій ЦПХ $0-1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л залишаються незмінними і $\lambda_{\max} \approx 554$ нм. При більших концентраціях КПАР положення максимумів зсувається в довгохвильову ділянку спектру (рис. 5, крива 2). З іншого боку, для родаміну С за цих умов максимуми довжин хвиль емісії флюоресценції змінюються несуттєво.

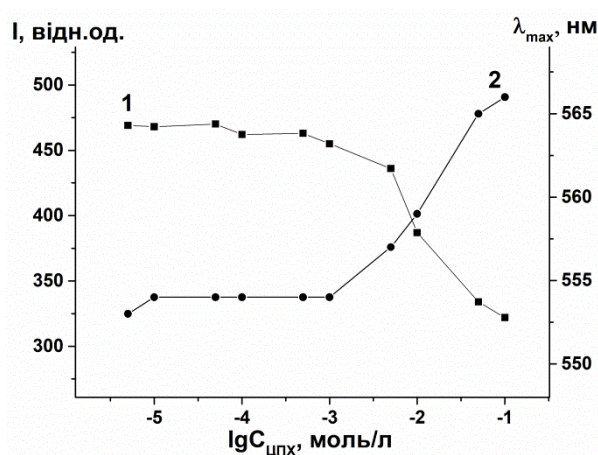


Рис. 5. Залежність інтенсивності емісії флюоресценції (1) та положення максимуму довжин хвиль емісії флюоресценції (2) водних розчинів родаміну 6Ж від концентрації ЦПХ. $C_{\text{R6G}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 4,0.

Характер впливу катіонної ПАР на флюоресцентні характеристики барвників у присутності неіонної ПАР ТХ-100 змінюється. Так, в інтервалі концентрацій КПАР $0-5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л інтенсивність сигналу асоціатів барвників з ЦПХ змінюється мало. При збільшенні вмісту катіонної ПАР інтенсивність флюоресценції асоціатів родаміну 6Ж з ЦПХ зменшується, при цьому в розчинах родаміну С зменшення сигналу є більш суттєвим. Примі-

тно, що положення максимумів довжин хвиль емісії для потрійних систем барвник–КПАР–НПАР практично не змінюються.

Дослідження впливу гідрофобності (числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі, n) катіонних ПАР на флюоресцентні властивості водних розчинів асоціатів барвник–КПАР проводили при двох фіксованих концентраціях КПАР – $1,0 \cdot 10^{-5}$ та $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Перша концентрація близька до умов утворення стехіометричних асоціатів барвник:КПАР=1:1, а друга – до значень критичної концентрації міцелюутворення катіонних ПАР у розчинах. Отримані для чистих водних розчинів дані порівнювали для таких у присутності неіонної ПАР.

Встановлено, що при додаванні до водних розчинів барвників та у присутності НПАР катіонних ПАР з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л інтенсивність флюоресценції утворюваних асоціатів практично не змінюється. На відміну від цього при концентрації катіонних ПАР $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л вплив гідрофобності КПАР простежується для обох реагентів. Так, для водних систем родамін С–КПАР залежність $I=f(n)$ характеризується збільшенням інтенсивності флюоресценції зі збільшенням гідрофобності катіонної ПАР (рис. 6, 1). Для найбільш гідрофобного КПАР з $n=16$ сигнал максимальний, а сама залежність $I=f(n)$ характеризується перегином в області $n=13$. Такий вплив гідрофобності є типовим для розчинів асоціатів реагент–КПАР і пояснюється збільшенням ролі гідрофобних взаємодій і підсиленням сольобілізації в системах за участю довголанцюгових ПАР [2].

Залежність інтенсивності флюоресценції від числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі КПАР для водних розчинів родаміну бж характеризується поступовим зменшенням сигналу зі збільшенням гідрофобності катіонних ПАР (рис. 6, 2). Такий ефект можна пояснити утворенням асоціатів за рахунок електростатичного притягання реагенту та ПАР, підсиленого гідрофобними взаємодіями та сольобілізацією в системі [22].

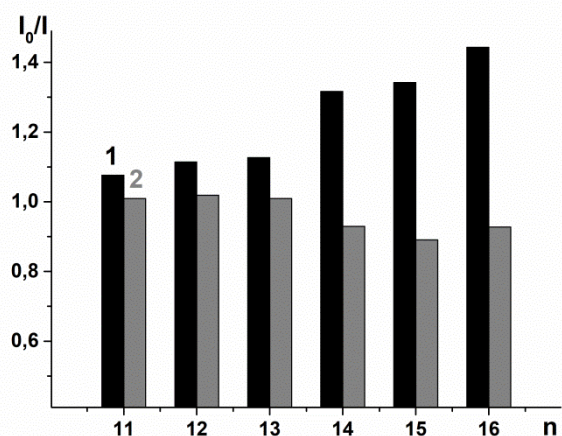


Рис. 6. Нормована залежність інтенсивності емісії флюоресценції водних розчинів родаміну С (1) та родаміну бж (2) з КПАР від числа атомів вуглецю (n) у вуглеводневому радикалі галогенідів алкілпіридиніїв. $C_R=1,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{КПАР}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1,2); pH 4.0 (1), 10.0 (2).

У роботі встановлено нівелюючу дію міцелярних розчинів неіонної ПАР на флюоресцентні характеристики асоціатів барвників з КПАР різної гідрофобності. Так, у середовищі ТХ-100 інтенсивність флюоресценції досліджених асоціатів практично однакова.

Для водних систем реагент-АПАР виявлено зменшення інтенсивності флюо-

ресценції розчинів родаміну бж при додаванні додецилсульфату натрію в діапазоні концентрацій $0-1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При подальшому збільшенні вмісту АПАР інтенсивність сигналу зростає і при $C_{ДДСН} \geq 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л виходить на «плато» (рис. 7, а, крива 1). При додаванні до водного розчину родаміну С аніонного ДДСН у діапазоні концентрацій $0-1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л інтенсивність флюоресценції змінюється мало. Подальше підвищення вмісту ДДСН призводить до збільшення інтенсивності сигналу асоціатів барвник-АПАР і при $C_{ДДСН} \geq 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л досягається «плато» (рис. 7, б, крива 1).

Положення максимумів довжин хвиль емісії флюоресценції для розчинів родаміну бж в інтервалі концентрацій ДДСН $0-5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л змінюються несуттєво і $\lambda_{\max} \approx 554$ нм. У діапазоні концентрацій аніонної ПАР $1,0 \cdot 10^{-4}-1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л максимумами довжин хвиль зсуваються в короткохвильову ділянку спектру. При концентрації ДДСН $\geq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\lambda_{\max} \approx 561$ нм (рис. 7, а, крива 2). Положення максимумів довжин хвиль емісії асоціатів родаміну С з ДДСН в усьому інтервалі концентрацій АПАР змінюється мало (рис. 7, б, крива 2).

Для трикомпонентних систем реагент-ДДСН-ТХ-100 у діапазоні концентрацій аніонної ПАР $0-1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л інтенсивність флюоресценції змінюється мало, а при подальшому збільшенні вмісту ДДСН інтенсивність сигналу зростає.

Положення максимумів довжин хвиль емісії флюоресценції таких систем залишається незмінним. Отримані дані показують можливість детектування вмісту

аніонних ПАР у водах з родаміном 6Ж флюоресцентним методом. В інтервалі

концентрацій ДДСН $5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л залежність $I=f(C_{\text{АПАР}})$ лінійна. Правильність отримуваних результатів перевіряли методом «введено—знайдено» при аналізі модельних розчинів з відомим вмістом аніонної ПАР (табл.1). Оцінене значення межі виявлення ДДСН становить $4,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1,4 мг/л).

Запропоновані умови були використані для визначення залишкового вмісту аніонної ПАР у водах відполіскування білизни. Тест є актуальним для оптимізації процедур прання білизни та оцінки залишків миючого засобу на білизні після його прання.

Для визначення ДДСН у водах відполіскування фрагмент зразку бавовняної тканини розміром 10×10 см поміщали у 50 мл розчину ДДСН з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л та перемішували декілька хвилин. Далі проводили послідовне п'ятиразове відполіскування зразку з використанням 50 мл дистильованої води. Води відполіскування поміщали у пробірки об'ємом 10,0 мл, кожна з яких містила по 1,0 мл $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину родаміну 6Ж. Вміст пробірок ретельно перемішували та за допомогою розчину HNO_3 встановлювали рН 4,0. Залишковий вміст аніонної ПАР у водах визначали за допо-

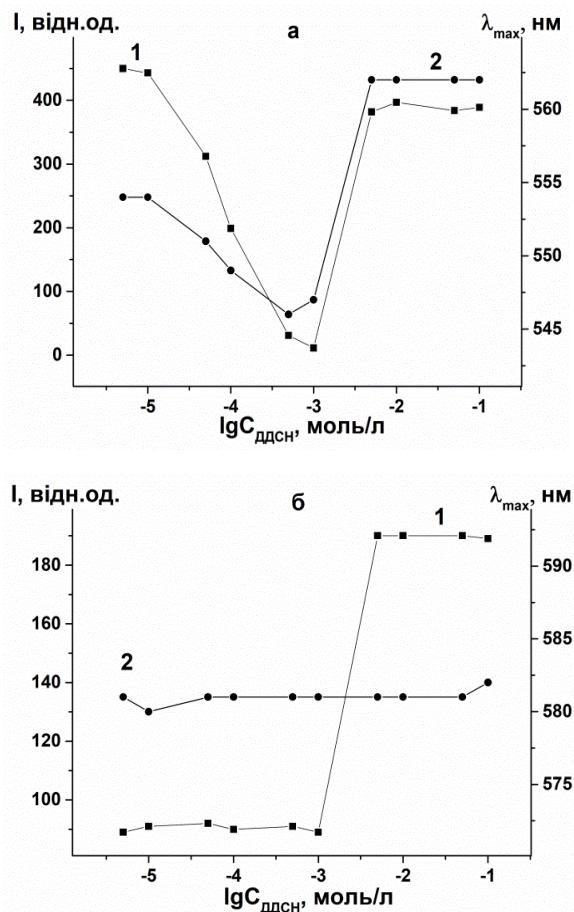


Рис. 7. Залежність інтенсивності емісії флюоресценції (1) та положення максимуму довжин хвиль емісії флюоресценції (2) водних розчинів родаміну 6Ж (а) та родаміну С (б) від концентрації ДДСН. $C_R = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (а, б), рН 4,0 (а), 10,0 (б).

Таблиця 1

Результати флюоресцентного детектування ДДСН у водах ($n=3$, $p=0,95$)

Введено ДДСН, мг/л	Дистильована вода		Водопровідна вода	
	Знайдено ДДСН, мг/л	S_r	Знайдено ДДСН, мг/л	S_r
1,80	$1,80 \pm 0,07$	0,010	$1,78 \pm 0,06$	0,008
5,00	$4,99 \pm 0,04$	0,006	$5,01 \pm 0,04$	0,005
30,0	$30,0 \pm 0,1$	0,008	$30,0 \pm 0,1$	0,009

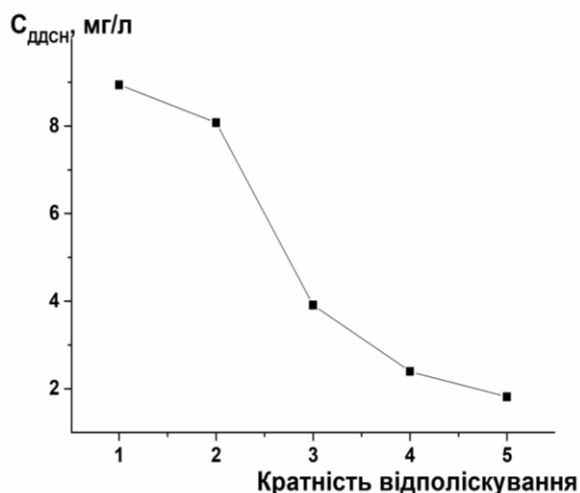


Рис. 8. Вміст аніонної ПАВ у водах відполіскування.

могою відповідної градієнтної залежності.

Наведені на рис.8 результати показують очікуване монотонне зменшення вмісту АПАВ зі збільшенням кратності відполіскування з перегином залежності після третього повторення процедури. Після шостого відполіскування аніонної ПАВ у розчині не виявлено.

ВИСНОВКИ. Досліджено вплив катіонних, аніонних, неіонних поверхнево-активних речовин та їх сумішей на флюоресцентні властивості водних розчинів родаміну бж та родаміну С. Показано специфіку впливу ПАВ на інтенсивність сигналу гідрофобного родаміну бж та більш гідрофільного родаміну С. Виявлено нівелюючий вплив неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100 на флюоресцентні властивості асоціатів барвник-ПАВ у розчинах. Встановлено зменшення інтенсивності флюоресценції родаміну бж у доміцелярних розчинах аніонного додецилсульфату натрію. Запро-

поновано методику флюоресцентного детектування ДДСН за реакцією з родаміном бж, яка була випробувана при оцінці вмісту аніонних ПАВ у водах відполіскування білизни після його прання.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ РОДАМИНА бж И РОДАМИНА С В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ ПАВ

В.О. Кловак*, С.А. Лелюшок, С.А. Куличенко, О.А. Запорожец

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

*e-mail: vikaklovak@ukr.net

Исследовано влияние поверхностно-активных веществ различных типов и их смесей на флуоресцентные характеристики водных растворов родамина бж и родамина С. Прослежена специфика влияния длины углеводородного радикала катионных ПАВ на интенсивность флуоресценции водных растворов красителей. Обнаружено нивелирующее влияние действия неионной ПАВ Triton X-100 на флуоресцентные свойства ассоциатов родамина бж и родамина С с гидрофобными и умеренно гидрофобными катионными ПАВ. Установлено уменьшение интенсивности сигнала родамина бж в домицеллярных растворах анионной ПАВ додецилсульфата натрия. Полученный эффект использовали при разработке условий флуоресцентного детектирования содержания анионных ПАВ в водах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: флуоресценция, поверхностно-активные вещества, родамин бж, родамин С, додецилсульфат натрия, цетилпиридиния хлорид, Triton X-100.

FLUORESCENCE CHARACTERISTICS OF RHODAMINE 6G AND RHODAMINE C IN WATER-MICELLAR SURFACTANT ENVIRONMENTS

V.O. Klovak, S.O. Lelyushok, S.A. Kulichenko, O.A. Zaporozhets*

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64Volodymyrskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine
e-mail: vikaklovak@ukr.net

The influence of cationic, anionic, nonionic surfactants and their mixtures on the fluorescence characteristics of rhodamine 6G and Rhodamine C solutions has been investigated. The fluorescence intensity of aqueous solutions of rhodamine 6G and in the presence of cetylpyridinium chloride and sodium dodecyl sulfate has almost unchanged throughout the pH range. The fluorescence intensity of aqueous and water-micellar rhodamine C solutions has been increased in the pH 1-4 range; the signal has been remained unchanged at high pH values. The studies have been carried out at pH 4 for rhodamine 6G and at pH 10 for rhodamine C. The fluorescence characteristics of water-micellar dye - surfactant - non-ionic surfactant systems have been performed at a concentration of Triton X-100 of $3.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l. The interaction with cationic surfactants has shown differences character between the $I=f(n)$ dependences for aqueous solutions of highly hydrophobic rhodamine 6G and more hydrophilic rhodamine C. The study of the effect of the hydrocarbon radical length on the intensity of the fluorescence of rhodamine 6G and rhodamine C has been carried out at two concentrations of cationic surfactants: under the condition of the formation of stoichiometric associates dye with cationic surfactant and in the region of the micellar concentrations of cationic surfactants. The character of the influence of the length of the hydrocarbon radical cationic surfactants on

the fluorescence intensity of the dyes can be explained by the increasing role of hydrophobic interactions and the enhancement of solubilization in systems involving long-chain surfactants. The difference in the nature of the associates of rhodamine 6G and rhodamine C with hydrophobic and moderately hydrophobic cationic surfactants has been counterbalanced in the presence of Triton X-100. Reduction of fluorescence intensity of rhodamine 6G in domicile solutions of anionic sodium dodecyl sulfate has been established. The method of fluorescence detection of sodium dodecyl sulfate in reaction with rhodamine 6G has been proposed. The method has been tested in determining of anionic surfactants in the waters after washing clothes.

K e y w o r d s: fluorescence, surfactants, rhodamine 6G, rhodamine C, sodium dodecyl sulfate, cetylpyridinium chloride, Triton X-100.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Demchenko A.P.* Introduction to Fluorescence Sensing. – Springer Verlag, 2009.
2. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991.
3. *Базель Я.Р., Антал И.П., Лавра В.М. и др.* Методы определения анионных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. – 2014. – **69**, № 3. – С. 228–253.
4. *Robert Lange K.* Surfactants: A Practical Handbook. – Cincinnati: Hanser Gardner Publ., 1999.
5. *Jin W., Al-Dulaymi M., Badea I. et al.* Cellular Uptake and Distribution of Gemini Surfactant Nanoparticles Used as Gene Delivery Agents // The AAPS J. – 2019. – **21**, № 94. – P. 11.

6. *Latif M.T., Wanfi L., Hanif N.M. et al.* Composition and distribution of surfactants around Lake Chini, Malaysia // *Environ. Monit. Assess.* – 2012. – **184**, № 3. – P. 1325–1334.
7. *Hampel M., Mauffret A., Pazdro K. et al.* Anionic surfactant linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sediments from the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea, Poland) and its environmental implications // *Environ. Monit. Assess.* – 2012. – **184**, № 10. – P. 6013–6023.
8. *Adak A., Pal A., Bandyopadhyay M.* Spectrophotometric determination of anionic surfactants in wastewater using acridine orange // *IJCT.* – 2005. – **12**, № 2. – P. 145–148.
9. *Sánchez J., del Valle M.* Determination of Anionic Surfactants Employing Potentiometric Sensors // *Critical Rev. Analyt. Chem.* – 2005. – **35**, № 1. – P. 15–29.
10. *Petrović M., Barceló D.* Determination of Anionic and Nonionic Surfactants, Their Degradation Products, and Endocrine-Disrupting Compounds in Sewage Sludge by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* – 2000. – **72**, № 19. – P. 4560–4567.
11. *Waldhoff H., Spilker R.* Handbook of detergents. Part C: Analysis. – CRC Press Book, 2004.
12. *Kubin R. F., Fletcher A. N.* Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes // *J. Luminescence.* – 1982. – **27**, № 4. – P. 455–462.
13. *Kolmakov K., Belov V.N., Bierwagen J. et al.* Red-Emitting Rhodamine Dyes for Fluorescence Microscopy and Nanoscopy // *Chem. Eur. J.* – 2010. – **16**, № 1. – P. 158–166.
14. *Ghasemi E., Kaykhaili M.* Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2016. – **164**. – P. 93–97.
15. *Hong M., Lu X., Chen Y. et al.* A novel rhodamine-based colorimetric and fluorescent sensor for Hg^{2+} in water matrix and living cell // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2016. – **232**. – P. 28–36.
16. *Tan L., Mo S., Fang B. et al.* Dual fluorescence switching of a Rhodamine 6G-naphthalimide conjugate with high contrast in the solid state // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – **6**. – P. 10270–10275.
17. *Liu Y., Lee D., Wu D. et al.* A new kind of rhodamine-based fluorescence turn-on probe for monitoring ATP in mitochondria // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2018. – **265**. – P. 429–434.
18. *Bao X., Cao X., Nie X. et al.* A new selective fluorescent chemical sensor for Fe^{3+} based on rhodamine B and a 1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecane conjugate and its imaging in living cells // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2015. – **208**. – P. 54–66.
19. *Wang Y.-Y., Xiang X., Yan R. et al.* Förster Resonance Energy Transfer from Quantum Dots to Rhodamine B As Mediated by a Cationic Surfactant: A Thermodynamic Perspective // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – **122**, № 2. – P. 1148–1157.
20. *Dwivedi A.K., Singh R., Singh A. et al.* Novel Water-Soluble Cyclodextrin-Based Conjugated Polymer for Selective Host–Guest Interactions of Cationic Surfactant CTAB and Reverse FRET with Rhodamine B Tagged Adamantyl Guest //

- Macromolecules. – 2016. – 49, № 15. – P. 5587–5598.
21. Lagutina L.S., Sholts K.F. Turbidimetric Method for Quantitative Determination of Triton X-100 with Silicotungstic Acid // *Applied Biochemistry and Microbiology*. – 2002. – 38, №3. – P. 294–297.
 22. Шевченко Г., Куліченко С. Вплив НПАР-стабілізованих емульсій на утворення та стійкість асоціатів бромфенолового синього з катіонами ПАР // *Вісник Київ. ун-ту. Хімія*. – 2010. – 48. – С.13–15.
- ### REFERENCES
1. Demchenko A.P. *Introduction to Fluorescence Sensing*. (Springer Verlag, 2009).
 2. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Surface-active substances*. (M.: Science, 1991). [in Russian].
 3. Bazel Ya.R., Antal I.P., Lavra V.M., Kormosh Zh.A. Methods for the determination of anionic surfactants. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014. **69** (3): 211. [in Russian].
 4. Robert Lange K. *Surfactants: A Practical Handbook*. (Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 1999).
 5. Jin W., Al-Dulaymi M., Badea I., Leary S.C., Rehman J., El-Aneed A. Cellular Uptake and Distribution of Gemini Surfactant Nanoparticles Used as Gene Delivery Agents. *The AAPS Journal*. 2019. **21** (94): 11.
 6. Latif M.T., Wanfi L., Hanif N.M., Roslan R.N., Ali M.M., Mushrifah I. Composition and distribution of surfactants around Lake Chini, Malaysia. *Environ. Monit. Assess.* 2012. **184** (3): 1325.
 7. Hampel M., Mauffret A., Pazdro K., Blasco J. Anionic surfactant linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in sediments from the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea, Poland) and its environmental implications. *Environ. Monit. Assess.* 2012. **184** (10): 6013.
 8. Adak A., Pal A., Bandyopadhyay M. Spectrophotometric determination of anionic surfactants in wastewater using acridine orange. *IJCT*. 2005. **12** (2): 145.
 9. Sánchez J., del Valle M. Determination of Anionic Surfactants Employing Potentiometric Sensors. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2005. **35** (1): 15.
 10. Petrović M., Barceló D. Determination of Anionic and Nonionic Surfactants, Their Degradation Products, and Endocrine-Disrupting Compounds in Sewage Sludge by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 2000. **72** (19): 4560.
 11. Waldhoff H., Spilker R. *Handbook of detergents. Part C: Analysis*. (CRC Press Book, 2004).
 12. Kubin R. F., Fletcher A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*. 1982. **27** (4): 455.
 13. Kolmakov K., Belov V.N., Bierwagen J., Ringemann C., Mller V., Eggeling C., Hell S.W. Red-Emitting Rhodamine Dyes for Fluorescence Microscopy and Nanoscopy. *Chem. Eur. J.* 2010. **16** (1): 158.
 14. Ghasemi E., Kaykhahi M. Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. **164**: 93.
 15. Hong M., Lu X., Chen Y., Xu D. A novel rhodamine-based colorimetric and fluorescent sensor for Hg²⁺ in water matrix and living cell. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. **232**: 28.

16. Tan L., Mo S., Fang B., Chenga W., Yin M. Dual fluorescence switching of a Rhodamine 6G-naphthalimide conjugate with high contrast in the solid state. *J. Mater. Chem. C*. 2018. **6**: 10270.
17. Liu Y., Lee D., Wu D., Swamy K.M.K., Yoon J. A new kind of rhodamine-based fluorescence turn-on probe for monitoring ATP in mitochondria. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. **265**: 429.
18. Bao X., Cao X., Nie X., Xu Y., Guo W., Zhou B., Zhang L., Liao H., Pang T. A new selective fluorescent chemical sensor for Fe³⁺ based on rhodamine B and a 1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecane conjugate and its imaging in living cells. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. **208**: 54.
19. Wang Y.-Y., Xiang X., Yan R., Liu Y., Jiang F.-L. Förster Resonance Energy Transfer from Quantum Dots to Rhodamine B As Mediated by a Cationic Surfactant: A Thermodynamic Perspective. *J. Phys. Chem. C*. 2018. **122** (2): 1148.
20. Dwivedi A.K., Singh R., Singh A., Wei K.-H., Wu C.-Y., Lyu P.-C., Lin H.-C. Novel Water-Soluble Cyclodextrin-Based Conjugated Polymer for Selective Host-Guest Interactions of Cationic Surfactant CTAB and Reverse FRET with Rhodamine B Tagged Adamantyl Guest. *Macromolecules*. 2016. **49** (15): 5587.
21. Lagutina L.S., Sholts K.F. Turbidimetric Method for Quantitative Determination of Triton X-100 with Silicotungstic Acid. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2002. **38** (3): 294.
22. Shevchenko G., Kulichenko S. The influence of emulsions stabilized by non-ionic surfactants onto the formation and stability of associates of bromophenol blue with cationic surfactants. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Chemistry*. 2010. **48**: 13. [in Ukrainian].

Надійшла

08.10.2019

**T.A.Nenastina², M.V.Ved^{1*}, N.D.Sakhnenko¹, I.Yu.Yermolenko¹,
V.A.Proskurina¹, M.M.Volobuyev¹**

CORROSION BEHAVIOR OF THE ELECTROLYTIC TERNARY COBALT ALLOYS WITH Mo(W) AND Zr IN ALKALINE SOLUTION

¹National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2 Kyrpychova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine ²Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslava Mudrogo Str., Kharkiv, Ukraine

*e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

The ternary Co–Mo–W(Zr) coatings with total content of refractory metals of 30–40 wt.%, and Co–W–Zr alloys (12–26 wt.%) are deposited from pyrophosphate-citrate electrolytes in pulse regime. The composition of the coatings as well as the surface morphology depends on the current density. The X-ray diffraction patterns reflect the amorphous and crystalline ternary alloys structure. Phases of α -Co, Co–Mo intermetallic compounds, and traces of metallic molybdenum were detected in the Co–Mo–Zr coatings. Phase composition of Co–Mo–W deposits differs by emergence of Co₇W₆ phase and traces of metallic tungsten, and there is no metallic W in Co–W–Zr electrolytic alloys. The corrosion behavior of ternary coatings in alkaline medium studied by EIS shows that Co–Mo–Zr alloys are characterized by highest corrosion resistance among deposited coatings due to presence of metallic molybdenum and stoichiometric ZrO₂ with both high electrical resistivity and chemical stability. The coatings Co–Mo–W and Co–Mo–Zr containing phases of Mo or W are characterized by higher corrosion resistance as compared with that without metallic molybdenum and tungsten. The cyclic voltammetry data confirm stability of ternary coatings in alkaline solution under anodic polarization. Such properties as well as the developed globular surface make materials promising for use as anodes in fuel cells in particular based on alkali electrolytes.

K e y w o r d s: electrodeposition, cobalt alloys, corrosion resistance, refractory metal.

INTRODUCTION. The development of efficient power supply sources (PSS) has always been and remains to be one of the most promising areas that ensure energy stability of any country. A wide range of

PPSs also includes fuel cells (FC) as the most ecologically safe and promising energy sources, because the reactions in them are reduced to the formation of water from the fuel, in particular, hydrogen and oxygen [1–

© T.A.Nenastina, M.V.Ved, N.D.Sakhnenko, I.Yu.Yermolenko, V.A.Proskurina, M.M.Volobuyev, 2019

3]. A sticking point of FC is electrode materials, which act as catalytic agents. In the vast majority of cases these are expensive materials related to the platinum and silver family [4–6]. In addition to their high electrocatalytic activity such materials differ by their stability and chemical resistance when exposed to the media of different mineralization and corrosiveness. Earlier researches [7–11] show that alloys based on transition metals can be regarded as decent competitors to precious metals.

The main requirements to the catalysts can be expressed as three properties: high catalytic activity, chemical and corrosion resistance, and nontoxicity [12, 13]. Undoubtedly, the activity of catalysts is defined by the material nature though it depends to a great extent on the surface condition. It is known that molybdenum compounds possess certain catalytic activity regarding many processes, for example, electrochemical methanol oxidation, reduction of iodates, oxygen, etc. [14]. Cobalt compounds, such as oxides and complexes, are also applied in electrocatalysis [15]. Evidently, it is related to the mobility of oxygen contained by the compounds of metals, their high coordination capacity, and ability to form nonstoichiometric oxides [16].

The use of alkaline electrolytes allows extending the range of materials that can be used for the formation of catalytic matrixes. It is conditioned by the acceleration of the reduction reaction of oxygen, and simple alcohols in alkaline electrolytes in comparison with acid electrolytes [17], and a lower corrosiveness of the former with regard to many transition metals.

Hence, the formation of the layer of electrolytic alloys based on cobalt with molybdenum (tungsten) and zirconium that has a branched globular surface can provide a preset route for the methanol electro-oxidation process and increase the FC operation efficiency without using precious metals. It should be noted that the scientific and technical literature contains information on the corrosion resistance of cobalt alloys mainly in chloride-containing neutral media [11, 18–21]. So, the subject of this paper is the investigation of corrosion stability of cobalt alloys, including the studies of the corrosion resistance and anodic behavior of ternary cobalt alloys with refractory metals in alkaline medium.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. The corrosion resistance was investigated using electrodes with electrolytic coatings of ternary Co–Mo–W, Co–Mo–Zr, and Co–W–Zr alloys of thickness at least 5 μm . The coatings were applied onto the steel substrate from the biligand pyrophosphate-citrate electrolytes [9, 22]. The samples were subjected to the preliminary treatment using the methods given in [23]. The electrodeposition was conducted using the pulse current at a varied current density, pulse frequency, and on/off time ratio [9, 22]. The electrolyte temperature was maintained at 30–35 °C.

Chemical composition of the coatings was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy by an Oxford INCA Energy 350 electron probe microanalysis integrated into the system of the SEM. The X-rays were excited by exposure of the samples to a beam of 15 keV electrons. The surface morphology of the deposits was studied with

a Zeiss EVO 40XVP scanning electron microscope (SEM). Images were made registering secondary electrons (SEs) via scanning with an electron beam; this mode made possible to study the topography with a high resolution and contrast ratio.

The surface relief and morphology were evaluated by the contact method on $10 \times 10 \times 2$ mm samples with an NT-206 scanning probe AFM microscope (lateral and vertical resolutions 2 and 0.2 nm, respectively; 1024×1024 scanning matrix, CSC cantilever B as a probe, probe tip radius being 10 nm) [24–26].

The structure of the coatings deposited onto the copper substrate was examined by X-ray diffraction analysis using a diffractometer (DRON-3.0) in the emission of cobalt anode and $\text{CuK}\alpha$ radiation. The compounds (phases) were identified by the method of comparison of interplane distances (d , Å), and relative intensities (I/I^0) of the experimental curve with electron PCPDFWIN card index data.

The polarization dependences for Co–Mo–W(Zr) electrodes in 0.25M NaOH were obtained using the potentiostat PI-50.1.1, and the programmer PR-8 equipped with the special device intended for the digital data registration. Cyclic voltammetry data (CV) were analyzed at the potential scanning rate of $s = 0.002\text{--}0.05$ V/s according to the algorithm given in [27]. A standard three-electrode cell was used for the measurements, a platinum spiral served as an auxiliary electrode, and a reference electrode was saturated silver-chloride connected to the cell via a salt bridge. All electrode potentials in the paper are given vs Standard Hydrogen Electrode (SHE).

The coating corrosion resistance was studied using the method of electrode impedance in the model solution of 0.25M NaOH. The electrochemical impedance spectra (EIS) of the electrodes with the coatings that have a working area of 1cm^2 arranged at a distance of 1 cm from each other in the two-electrode cell were registered in the frequency range of $10^{-2}\text{--}10^6$ Hz at the free corrosion potential using the electrochemical module Autolab-30 (type PGSTAT301N Metrohm Autolab) equipped with the frequency response analyzer module (type FRA-2). The measurements were performed at $18\text{--}1$ °C. The module was controlled using the Autolab 4.9 program according to the standard procedure with the subsequent processing by the Zview 2.0 package. The phase interface structure was simulated using the method of equivalent circuits. The EIS results are discussed according to known approaches [28, 29].

The coatings formed by ternary Co–Mo–W alloys (table 1, specimens 1, 2) are characterized by the uniformly branched globular surface whose relief differs considerably from that of the substrate onto which these are applied (fig. 1, *a, b*). We can see the cracks and a number of pores on the surface of specimen 2 (fig. 2) which is coated with Co–Mo–W at the current density 6 A/dm^2 . This phenomenon can be explained by two reasons. First, a higher rate of nucleation and growth of crystallites at a higher current density leads to an increase in internal stresses in coatings and following cracking. Second, the hydrogen evolution reaction is intensified with increasing polarization, and causes the porosity of

Table 1

Effect of the current density i and pulse/pause duration ($t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$) on the composition of the ternary cobalt coatings

Specimen	Electrolysis regime		Composition, wt.% (in the terms of metal)
	i , A/dm ²	$t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$, ms	
1 (Co–Mo–W)	4	2/10	Co – 59.94; Mo – 23.28; W – 16.77
2 (Co–Mo–W)	6	2/10	Co – 61.06; Mo – 20.58; W – 18.36
3 (Co–Mo–Zr)	4	2/10	Co – 62.13; Mo – 33.29; Zr – 4.58
4 (Co–Mo–Zr)	4	5/10	Co – 63.61; Mo – 32.60; Zr – 3.79
5 (Co–Mo–Zr)	6	5/10	Co – 68.96; Mo – 26.68; Zr – 4.36
6 (Co–W–Zr)	4	2/10	Co – 88.25; W – 9.06; Zr – 2.69
7 (Co–W–Zr)	6	2/10	Co – 73.87; W – 24.35; Zr – 1.78

the coating.

The analysis of ACM data is indicative of the nano-globular character of the surface of Co–Mo–W coatings on which the cone-shaped associates with the diameter of 2 to 5 μm are formed due to the merging of fine globules with the diameter of 20 to 80 nm. The roughness parameters calculated for the section area of 20×20 μm are: $R_a = 0.02$, and $R_q = 0.04$.

Ternary coatings with Co–Mo–Zr alloy differ from Co–Mo–W ones by more branched surface and uniformly distributed cone-shaped associates with the diameter of 5 to 7 μm (fig. 1, *c, d*). The cobalt content increases with the current density and an extension of the pulse time. However, the percentage of alloying metals is decreased in comparison with that of Co–Mo–W coatings (table 1, specimens 3–5). Despite this, the origination of cracks in Co–Mo–Zr coatings is independent of the refractory components content as well as of current density. Many studies have paid attention to the cracking of binary and ternary cobalt and molybdenum alloys [30, 31]. A possible cause of the coatings fracturing can be the difference in the crystal lattice types of the alloying

metals. It is known that cobalt and zirconium crystal structure is hexagonal close packed (hcp), and molybdenum as well as tungsten are characterized by body-centered cubic (bcc) crystal lattice. The analysis of the AFM data obtained for Co–Mo–Zr coatings on the section area of 20×20 μm allowed us to calculate the roughness parameters of R_a и R_q that are equal to 0.1 and 0.2, accordingly, and are one order of magnitude higher than those for Co–Mo–W coatings.

The morphology and relief of Co–W–Zr coatings are similar to those of Co–Mo–W coatings (fig. 2, specimens 6, 7); however, the tungsten content reduces in the alloys obtained for the same electrolysis conditions (Table 1, specimens 1 and 2). It should be noted that zirconium percentage in Co–W–Zr is also lower in comparison to that in Co–Mo–Zr coatings deposited under the same conditions (table 1, specimens 3 and 5). A decrease in the size of associates (agglomerates) and unavailability of the cracks in the coatings can be related to the influence of tungsten on the electro-crystallization process. An increase in the current density contributes to the enrichment of the coating with tungsten, though the

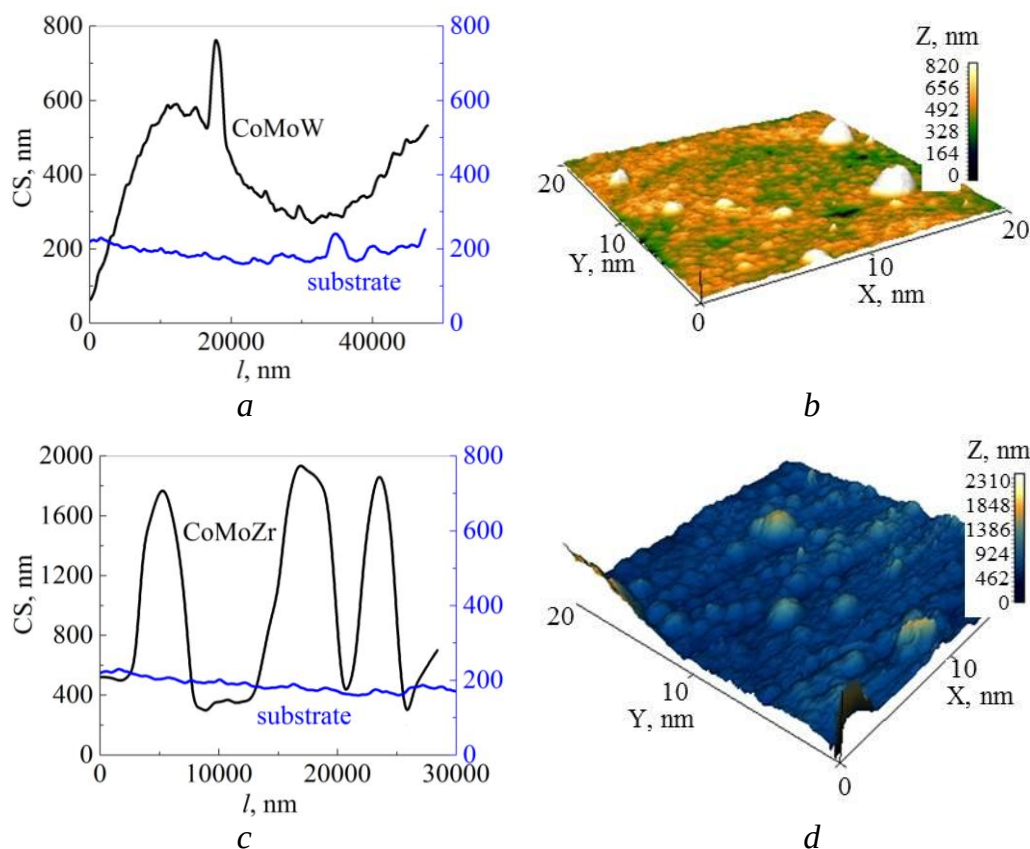


Fig. 1. Topography (a, b) and the relief (c, d) of the surface of Co–Mo–W alloy (specimen 1, table 1) (a,b) and Co–Mo–Zr alloy (specimen 3, table 1 (c, d)).

content of zirconium reduces to 1.78 wt.% (table 1, specimens 6 and 7).

Nevertheless, as shown in [23, 32–34], the relief and a degree of the surface development of all coatings mentioned above are favorable for the catalytic processes that occur not only through the adsorption stage but are also realized in the diffusive mode.

Alongside with the formation of branched globular surface, the phase composition of coatings can turn out to be an important factor that has an effect on their properties, and in particular on the catalytic activity because it predetermines the

distribution of active accepting centers on the surface.

Fig.3 gives the X-ray patterns of the ternary coatings Co–Mo–W that are deposited onto the copper substrate in the pulse mode; the coating thickness is 20 μm . The X-ray diffraction patterns reflect the amorphous and crystalline alloy structure. The patterns were detected that correspond to the α -Co phase, Co_7W_6 , Co_7Mo_6 , and Co_7Mo_3 intermetallic compounds. A rather broad halo is visible at the 2θ angles from 43 to 58° (fig. 3) that reflects the X-ray amorphous structure of coatings. The most important event is the origination of the

reflexes of metallic molybdenum and tungsten which are formed in compliance with the mechanism suggested in [8, 9, 22] during the reduction of intermediate oxides by hydrogen ad-atoms when the polarization current is interrupted. The sizes of the zone of coherent dissipation of the amorphous portion of alloy vary in the range of 2 to 8 nm [22].

The X-ray diffraction patterns (fig. 4) show the difference in the phase composition of electrolytic Co–Mo–Zr alloys deposited in the pulse mode of a different current amplitude (see table 1, specimens 3, 5). The figure shows the α -Co lines as well as the lines of intermetallic compounds Co_3Mo , Co_7Mo_3 , Co_7Mo_6 , and metallic molybdenum (the specimen 3). A narrow halo is observed at the angles of 2θ from 48 to 58° reflecting the amorphous structure of materials. Unavailability of the lines that correspond to zirconium or its intermetallides is explained by the low metal percentage in the coatings. In addition, a high intensity of the lines of intermetallides for the specimen 3 is conditioned by the enrichment of alloy with a refractory component. The sizes of the zone of coherent dissipation of the amorphous portion of alloy vary in the range of 2 to 6 nm [22].

The X-ray diffraction patterns of Co–W–Zr alloys that are deposited in the pulse mode of different current amplitude (specimens 6 and 7, table 1) differ from those for Co–Mo–W and Co–Mo–Zr by unavailability of tungsten and molybdenum metallic phases (fig. 5). The intensity of the lines of Co_7W_6 intermetallides increases with the tungsten content. A rather wide halo

at the angles of 2θ in the range of 48 to 65° confirms the availability of the X-ray amorphous structure.

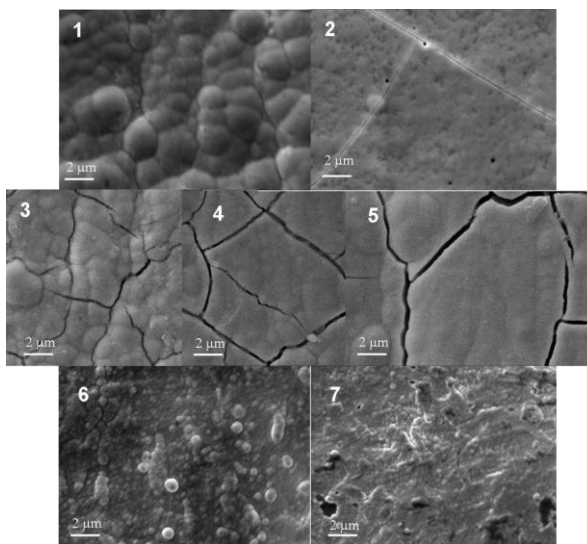


Fig. 2. Morphology of the ternary cobalt coatings surface (SEM photo magnification $\times 5000$). The number of specimens corresponds to that in the table 1.

The size of the zones of coherent dissipation of the amorphous portion of alloy is smaller in comparison to those considered above and equals to 2–5 nm [22].

It is evident that the difference in the surface structure and morphology, as well as in the phase composition of electrolytic alloys, will have an effect on their electrochemical behavior, in particular on the corrosion resistance and catalytic activity in electrode reactions.

The electrochemical impedance spectra (EIS) of the electrodes coated with ternary alloys (fig. 6, 7) in Nyquist coordinates (fig. 6, a, 7, a) reflect the fact that the systems can be described by the modified Voith equivalent circuit peculiar for multiphase systems [29, 35].

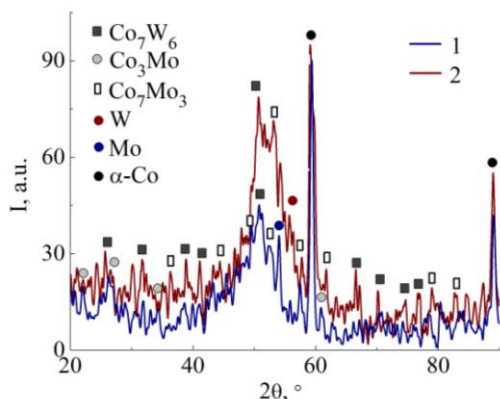


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns for ternary Co–Mo–W coatings: 1 is for the specimen 1, and 2 is for the specimen 2 (table 1).

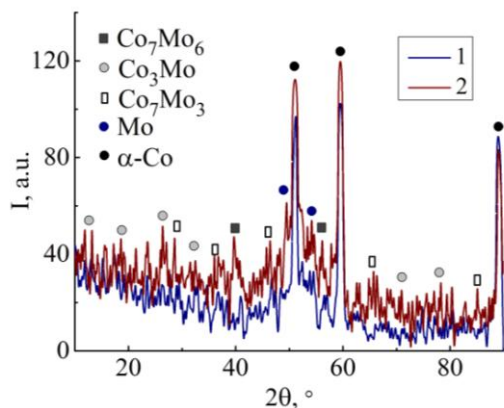


Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of ternary Co–Mo–Zr coatings: 1 is for the specimen 5; 2 is for the specimen 3.

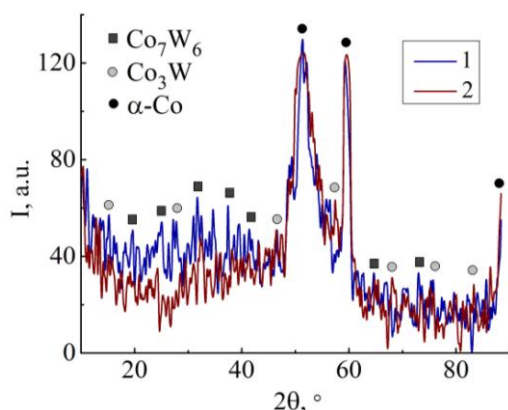


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ternary Co–W–Zr coatings: 1 is for the specimen 7; 2 is for the specimen 6.

The coating corrosion process is associated with formation of oxides of alloying metals on the surface. These nonstoichiometric oxides differ in chemical nature, porosity and electrical conductivity. Therefore, the equivalent circuit includes at least two R – C chains, one of which corresponds to the oxide phase and the other describes the corrosion behavior of the coating.

Such circuit may include the following elements: R_1 is associated with the electrolyte resistance; CPE_i ($i = 1, 2$) is the constant phase element (the phase interface capacity), and R_i ($i = 2, 3$) is the resistance of oxide layer ($i = 2$) or corrosion one ($i = 3$). The CPE elements define the phase fractality that is peculiar for the metals (such as Co, Mo, W) of a variable valence that form hydrated oxide films on the surface in alkali corrosive medium. The degree of deviation from the perfect capacitor (the degree of surface fractality) is determined by the parameter n ($0 < n < 1$), and for the perfect capacitor $n = 1$ [29].

Fig. 6 shows the different shape of Nyquist plots for specimens coated with Co–Mo–W alloy: specimen 1 demonstrates more capacitor behavior in comparison with specimen 2. The equivalent circuit for specimen 1 includes only three elements: the electrolyte resistance R_1 , CPE1 which is associated with oxide layer capacitance, and R_2 which simulates the resistance of the non-porous oxide layer (fig. 7, *b*). The values of equivalent circuit parameters are: $R_1 = 63 \pm 1 \, \Omega \, \text{cm}^2$; $CPE1 = 0.1 \pm 0.02 \, \Omega \, \text{cm}^2$; $R_2 = 9100 \pm 1100 \, \Omega \, \text{cm}^2$.

The Nyquist plot for specimen 2 (fig. 6, *a*) is characterized by two flattened

semi-circles that reflect inhomogeneity of the surface, namely some sections with pores and cracks (see table 1), and as a result of uneven distribution of corrosion process in the system. Therefore, the equivalent circuit for this specimen consists of two $R-C$ chains (fig. 6, *b*), where the first one reflects the compact oxide layer properties as for the specimen 1. The second chain is associated with corrosion behavior of porous oxide film, where $CPE2$ is the double layer capacitance, while $R3$ simulates the corrosion resistance, which is inversely proportional to the corrosion rate. The values of equivalent circuit parameters and the error (%) of parameters fitting to the experimental data are given in the table 2. They characterize sample 2 as resistant to corrosion in an alkaline environment, but with decreased ohmic resistance. Both facts are favorable for the implementation of electro-catalytic processes.

The Nyquist plots as well as equivalent circuit for Co–Mo–Zr-coated electrodes (specimens 3–5) are similar to each other and to that of specimen 2, and to Co–W–Zr alloys (fig. 7, *a*). Since the difference of parameters does not exceed the error of 5–7 %, we present data only for specimen 3 (Co–Mo–Zr) and specimen 6 (Co–W–Zr) (table 2) obtained at similar electrolysis conditions. The higher values of $R2$ and $R3$ for specimen 3 in comparison with specimen 2 are due to the presence on the surface of stoichiometric zirconium oxide ZrO_2 with high both electrical resistivity and chemical stability.

It should also be noted that the chemical stability of molybdenum oxides in an alkaline medium is higher than that of

tungsten. Therefore, the parameters $R2$ and $R3$ for specimen 6 are lower compared to sample 3. The results for Co–Mo–Zr coatings are more reproducible than for Co–Mo–W, which makes possible to consider Co–Mo–Zr alloy as more corrosively stable in an alkaline environment. Moreover, we can conclude that coatings with metallic phases of Mo or W are characterized by higher corrosion resistance.

Obtained EIS data agree with corrosion test results carried out using polarization resistance method in different media for ternary cobalt electrolytic alloys [8–10]. The anodic behavior of ternary coating following from CV in alkaline solution also confirm the high chemical stability of alloys and the ability to quasi-reversible oxidation/reduction under external current. Cyclic voltammograms (fig. 8) were obtained by polarizing the electrodes into the cathode region, and then into the anode one. We can see the oxidation peaks in the potential range $-(0.7-0.6)$ on CV for electrodes coated with Co–Mo–W and Co–Mo–Zr (fig. 8, *a* and 8, *b*) after cathodic polarization. These peaks are most likely related to the oxidation of adsorbed at the electrode surface hydrogen atoms formed in the cathodic reaction. Another oxidation peak for those coatings appears in the potential range 0.3–0.4 V, and the anodic current for Co–Mo–W coating is an order of magnitude higher than that of Co–Mo–Zr. Upon reaching a potential of 0.5 V, the passivation of the studied electrodes occurs, and the current density in the passive state doesn't exceed 0.1 mA/cm^2 for Co–Mo–Zr, but that for Co–Mo–W is of 2 mA/cm^2 . The second oxidation peak can be attributed to the formation of alloying

components oxides during anodic polarization. The reverse branch of the CV dependence in fig 8, *b* indicates a quasi-reversible reduction of these oxides, which distinguishes coating Co–Mo–Zr from Co–Mo–W (fig. 8, *a*).

The CV for the samples coated with Co–W–Zr alloys differs from those shown

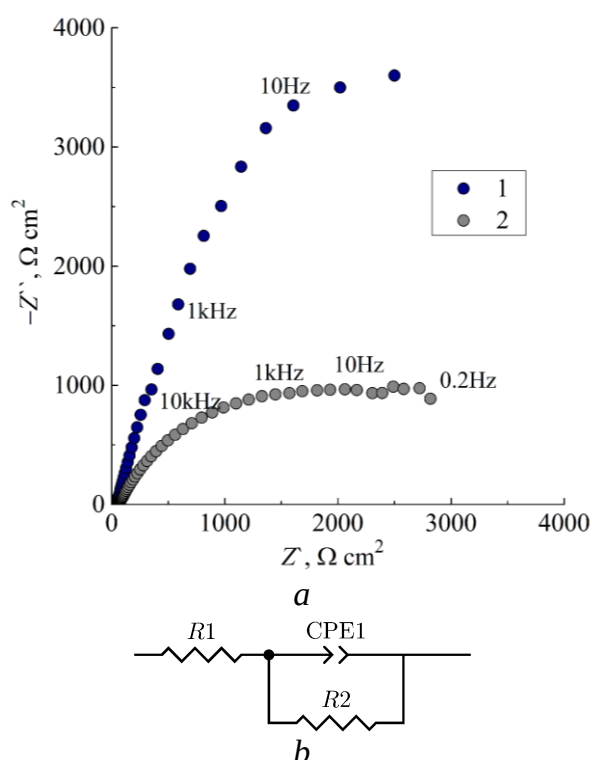


Fig. 6. Nyquist plots (*a*) and the equivalent circuit (*b*) for the Co–Mo–W electrode: 1 is for the specimen 1; 2 is for the specimen 2 (see table 1).

Table 2

Values of equivalent circuit parameters ($\Omega \text{ cm}^2$) and error (%) of parameters fitting for coated specimens

Coating (specimen)	R1	Error	R2	Error	CPE1	Error	CPE2	Error	R3	Error	<i>n</i>
Co–Mo–W (2)	59	0.2	3700	24	0.74	1.4	0.53	2.2	1800	9	0.47
Co–Mo–Zr (3)	61	1.2	7100	1.9	0.76	0.8	0.98	2.4	2500	4	0.48
Co–W–Zr (6)	42	0.9	2800	2.1	0.76	0.7	0.9	1.7	1300	8	0.51

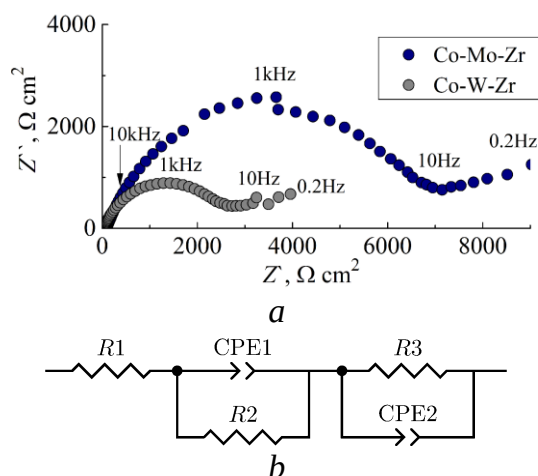


Fig. 7. Nyquist plots (*a*) and the equivalent circuit (*b*) for the Co–Mo–Zr (specimen 3) and Co–W–Zr (specimen 6) electrodes.

above by the appearance of a cathodic peak at potentials of $-(0.05-0.3) \text{ V}$, and the current peak reaches 27 mA/cm^2 . Obviously, the reduction of alloying components oxides unreduced during alloy deposition occurs at cathodic polarization. At the same time, there is no peaks on the anode branch of CV, and the current of the passive state does not exceed 2 mA/cm^2 up to the initiation of oxygen evolution at the potential of 0.8 V . We can conclude that the anodic peaks observed for coatings Co–M–W and Co–Mo–Zr are associated with the formation of namely molybdenum oxides, since there is no peak on the anodic branch of CV for Co–W–Zr.

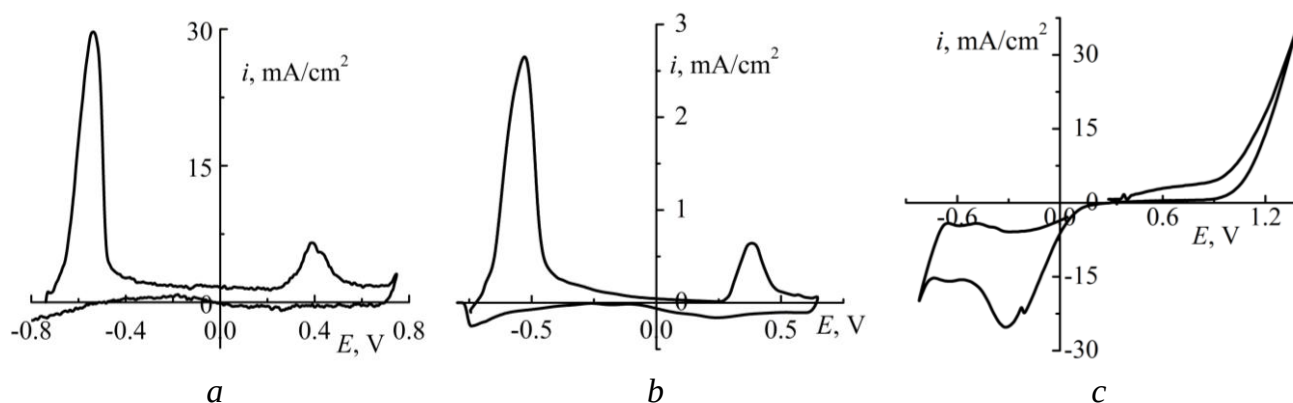


Fig. 8. Cyclic voltammograms in the 0.25M NaOH solution for electrodes coated with alloys: *a* – Co–Mo–W (specimen 1); *b* – Co–Mo–Zr (specimen 3); *c* – Co–W–Zr (specimen 6).

Observed anodic behavior indicates higher stability of ternary coatings containing zirconium. In addition, it should be noted that an increase in the cobalt content in the alloy (table 1) facilitates its passivation in alkaline environment.

CONCLUSIONS. The ternary Co–Mo–W(Zr) coatings with the total content of refractory metals of 30–40 wt.%, and Co–W–Zr alloys with that of 12–26 wt.% are deposited from pyrophosphate-citrate electrolytes in pulse regime. A uniformly cone-shaped surface characterizing the coatings is developed due to tungsten and molybdenum incorporation, but molybdenum containing ternary coatings differs by the network of shallow cracks.

The X-ray diffraction patterns reflect the amorphous and crystalline structure of ternary alloys. Phases of α -Co, intermetallic compounds Co_3Mo , Co_7Mo_3 , Co_7Mo_6 , and traces of metallic molybdenum were detected in the coatings Co–Mo–Zr. Phase composition of Co–Mo–W deposits differs by the emergence of Co_7W_6 phase and traces

of metallic tungsten, and there is no metallic W in the phase composition of Co–W–Zr electrolytic alloys.

The corrosion behavior of the ternary coatings in alkaline medium studied by EIS shows that the Co–Mo–Zr alloys are characterized by the highest corrosion resistance among the materials studied, and results are more reproducible. Such behavior is due to presence of stoichiometric zirconium oxide ZrO_2 on the surface with high both electrical resistivity and chemical stability. We can conclude that coatings Co–Mo–W and Co–Mo–Zr containing metallic phases of Mo or W are characterized by higher corrosion resistance.

Anodic behavior of Co–Mo(W)–Zr coatings in alkali solution is associated with formation of molybdenum oxides during anodic polarization and their quasi-reversible reduction, and indicates higher stability of ternary coatings containing zirconium. Simultaneously, an increase in the cobalt content in the alloy facilitates its passivation in an alkaline medium.

Hence, a high corrosion resistance of Co–Mo–Zr coatings allows us to view them as promising electrode materials for chemical current sources, in particular alkaline fuel cells.

This research was conducted with the support of the Ministry of Education and Science of Ukraine within the confines of the project (Registration Number 0118U002051).

КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ З Мо(W) ТА Zr У ЛУЖНОМУ РОЗЧИНІ

Т.О.Ненастіна², М.В.Ведь^{1*}, М.Д.Сахненко¹,
І.Ю.Єрмоленко¹, В.О.Проскуріна¹,
М.М.Волобуєв¹

¹Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна

²Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул.Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61000, Україна

*e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Потрійні покриття Co–Mo–W (Zr) із загальним вмістом тугоплавких металів 30–40 % мас. та сплави Co–W–Zr (12–26% мас.) осаджено з пірофосфатно-цитратних електролітів у імпульсному режимі. Показано, що склад покриттів, а також морфологія поверхні залежать від густини струму. Рентгенограми відображають структуру потрійних аморфних і кристалічних сплавів. У покриттях Co–Mo–Zr виявлені фази ін.-терметалічних сполук α -Co, Co–Mo та сліди металічного молибдену. Фазовий склад покриттів Co–Mo–W відрізняється виникненням фази Co_7W_6 і слідів металічного вольфраму, тоді як в електролітичних сплавах Co–W–Zr металічного W немає. Ко-

розійна поведінка потрійних покриттів у лужному середовищі показує, що сплави Co–Mo–Zr характеризуються найбільшою корозійною стійкістю серед нанесених покриттів завдяки наявності металічного молибдену та стехіометричного ZrO_2 з високим електричним опором і хімічною стійкістю. Покриття Co–Mo–W і Co–Mo–Zr, що містять фази Mo або W, характеризуються більшою стійкістю до корозії порівняно з покриттям без металічного молибдену і вольфраму. Дані циклічної вольтамперометрії підтверджують стійкість потрійних покриттів у лужному розчині при анодній поляризації. Такі властивості й розвинена глобулярна поверхня роблять матеріали перспективними для використання як анодів у паливних комірках, зокрема на основі лужних електролітів.

К л ю ч о в і с л о в а: електроосадження; сплави кобальту; корозійна стійкість; тугоплавкий метал.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ТРОЙНЫХ КОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ С Мо (W) И Zr В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Т.А.Ненастина², М.В.Ведь^{1*}, Н.Д.Сахненко¹,
И.Ю.Ермоленко¹, В.О.Проскурин¹,
М.Н.Волобуев¹

¹Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", ул. Кирпичева, 2, Харьков, 61002, Украина

²Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, ул. Ярослава Мудрого, 25, Харьков, 61000, Украина

*e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Тройные покрытия Co–Mo–W(Zr) с общим содержанием тугоплавких металлов 30–40 % мас. и сплавы Co–W–Zr (12–26 мас.%) получены из пиросфосфатно-ци-

тратных электролитов в импульсном режиме. Рентгенограммы отражают структуру аморфно-кристаллических тройных сплавов. В покрытиях Co-Mo-Zr обнаружены фазы α -Co, интерметаллидов Co-Mo и следы металлического молибдена. Фазовый состав Co-Mo-W отличается появлением фазы Co_7W_6 и следами металлического W, в сплавах Co-W-Zr отсутствует металлический W. Коррозионное поведение тройных покрытий в щелочной среде свидетельствует о наивысшей коррозионной стойкости сплавов Co-Mo-Zr благодаря присутствию металлического молибдена и стехиометрического ZrO_2 с высоким удельным электрическим сопротивлением. Данные циклической вольт-амперометрии подтверждают стабильность тройных покрытий в щелочном растворе при анодной поляризации. Такие свойства нанесенных тройных покрытий позволяют рассматривать их как перспективные материалы для использования в качестве анодов в топливных элементах, в частности, на основе щелочных электролитов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электроосаждение; сплавы кобальта; коррозионная стойкость; тугоплавкий металл.

REFERENCES

1. Averkov I.S., Baykov A.V., Yanovskiy L.S., Volokhov V.M. Modeling of electrochemical processes in solid oxide fuel cells. *Russ. Chem. Bull.* 2017. **65**: 2375.
2. Korovin N.V., Sedlov A.S., Slavnov Y.A., Burov V.D. Calculating the efficiency of a hybrid power station employing a high-temperature fuel cell. *Therm. Eng.* 2007. **54**: 137.
3. Mench M.M. *Fuel Cell Engines*. (New Jersey: John Wiley and Sons Inc., 2008).
4. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2018. **118**: 4981.
5. Greeley J., Nørskov J.K., Mavrikakis M. Electronic Structure and Catalysis On Metal Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2002. **53**: 319.
6. Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A. In: Maiyalagan T, Saji VS (ed) *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends*. (KGaA:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2017).
7. Ved M., Glushkova M., Sakhnenko N. Catalytic properties of binary and ternary alloys based on silver. *Func. Mater.* 2013. **20**: 87.
8. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Hapon Y.K., Nenastina T.A. Functional Coatings of Ternary Alloys of Cobalt with Refractory Metals. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. **88**: 1941.
9. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **445**: 298.
10. Ved' M.V., Koziar M.A., Sakhnenko N.D., Slavkova M.A. Functional properties of electrolytic alloys of Cobalt with Molybdenum and Zirconium. *Func. Mater.* 2016. **23**(3): 420.
11. Yapontseva Y.S., Dikusar A.I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2014. **50**: 330.

12. Wendlandt A.E., Stahl S.S. Quinone-Catalyzed Selective Oxidation of Organic Molecules. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. **54**:14638.
13. Zhang J., Shangguan L., Shuang S., Dong C. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and methanol on Ni(OH)₂/Ni electrode. *Russ. J. Electrochem.* 2013. **49**: 888.
14. Song C., Khanfar M., Pickup P. Mo oxide modified catalysts for direct methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 2006. **36**: 339.
15. Pirskyy Y., Murafa N., Korduban O., Šubrt J. Nanostructured catalysts for oxygen electroreduction based on bimetallic monoethanolamine complexes of Co(III) and Ni(II). *J. Appl. Electrochem.* 2014. **44**: 1193.
16. Mejía C.H., van Deelen T.W., de Jong K.P. Activity enhancement of cobalt catalysts by tuning metal-support interactions. *Nature Communications.* 2018. **9**: 4459.
17. Zeng J., Lee J.Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions. *J. Power Sources.* 2005. **140**: 268.
18. Kharmachi I., Dhouibi L., Berçot P., Rezrazi M. Co-deposition of Ni-Co alloys on carbon steel and corrosion resistance. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. **6**: 1801.
19. Yapontseva Y., Kublanovsky V., Maltseva T. Peculiarities of electrodeposition of Cobalt-Tungsten-Rhenium alloy. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2019. **85**: 80.
20. Arzumanova A., Starunov A., Shpanova K. Wear Resistance of a Composite Galvanic Coating Based on the Nickel-Cobalt Alloy. *Materials Science Forum.* 2019. **945**: 735.
21. Garcia J., Lago D., Senna L. Electrodeposition of Cobalt Rich Zn-Co alloy Coatings from Citrate Bath. *Materials Research.* 2014. **17**: 947.
22. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Y., Nenastina T.A. *Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements.* In: Fesenko O., Yatsenko L. (ed.) *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications.* (Cham: Springer, 2018).
23. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Bohoyavlens'ka O.V., Nenastina T.O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Mater. Sci.* 2008. **44**: 79.
24. Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Ved' M., Yermolenko I., Zyubanova S. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017. **213**.
25. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V., Ermolenko I.Yu., Fomina L.P. Functional Properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W Galvanic Alloys. *Mater. Sci.* 2016. **51**: 701.
26. Yermolenko I.Y., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. **12**: 352.
27. Thomas D., Rasheed Z., Jagan J.S., Kumar K.G. Study of kinetic parameters and development of a voltammetric sensor for the determination of butylated

- hydroxyanisole (BHA) in oil samples. *J. Food Sci. Technol.* 2015. **52**:6719.
28. Dutta G., Siddiqui Sh., Zeng H., Carlisle J., Arumugam P. The effect of electrode size and surface heterogeneity on electrochemical properties of ultranano-crystalline diamond microelectrode. *J. Electroanal. Chem.* 2015. **756**: 61.
29. Cesiulis H., Tsyntsar N., Ramanavicius A., Ragoisha G. In: Tiginyanu I. (ed.), *NanoScience and Technology*. (Springer Nature, Switzerland AG, 2016).
30. Casciano P.N.S., Ramon L. Benevides R.L., Santana R.A.C. Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction. *J. Alloys Compd.* 2016. **723**: 164.
31. Kublanovsky V.S., Yaponseva Y.S. Electro-catalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyro-phosphate Electrolyte. *Electrocatal.* 2014. **5**: 372.
32. Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings. *Func. Mater.* 2008. **15**: 613.
33. Yermolenko I.Y., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Fomina L.P., Shipkova I.G. Galvanic ternary Fe-Co-W coatings: structure, composition and magnetic properties. *Func. Mater.* 2018. **25**: 274-281.
34. Yakushin R., Kuterbekov K., Grafov D., Kuterbekov K., Nurakhmetov T., Yakushin R. Improving the Efficiency and Safety of Operation of the Hydrogen Fuel Cell. *Safety in Technosphere.* 2015. **3**: 40.
35. Chiu H.W., Chuang J.M., Lu C.C., Lin W.T., Lin C.W., Lin M.L. In situ measurement of tissue impedance using an inductive coupling interface circuit. *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* 2013. **7**: 225.

Received 25.10.2019

L.I. Leybovych ,* Y.V.Yevstigneyev

REGRESSION EQUATIONS FOR CALCULATING THE SOLUBILITY OF HYDROGEN IN LIQUID FUELS

*The Admiral Makarov National University of Shipbuilding,
Geroev Ukrainy Avenue, 9, Mykolayiv, 54025, Ukraine*

*e-mail: recycle.lev@gmail.com

The efficiency of combustion of liquid fuels in heat engines is determined by their hydrocarbon composition. The rate of combustion and the completeness of combustion depend on the hydrocarbon composition of the fuel. One of the ways to increase the efficiency of combustion of fuel is to use fuel-hydrogen mixtures. The use of such mixtures gives prerequisites for low-temperature self-ignition of fuel droplets (about 590 °C). Preheating of the fuel gives the possibility of "explosive" combustion with increasing of the temperature up to 2500 K in 0.02 – 0.04 ms. This leads to the intensification of heavy fuel combustion. The use of fuel-hydrogen mixtures allows to obtain a low level of harmful emissions with flue gases and to reduce emissions: CO and CH – not less than 15%, CO₂ – not less than 20%. A promising direction for the creation of such mixtures is the direct dissolution of hydrogen in liquid fuel. This simplifies the flow of the fuel-hydrogen mixture into the combustion chamber of the heat engine or into the cylinders of the internal combustion engines. Analysis of previous studies showed the possibility of obtaining a single form of regression dependence for calculations of the dissolution of hydrogen in liquid fuels. The processing of the literature data and the results of our own research gave a set of regression equations for calculating the solubility of hydrogen in liquid fuels: gas, diesel, fuel oil, LVGO, HVGO, GDAR, ABVB. The obtained regression dependencies show that with increasing average molecular weight the solubility of hydrogen in the fuel decreases. These regression dependencies make it possible to obtain baseline data for the design of fuel systems for supplying fuel and hydrogen mixtures to combustion chambers of heat engines. Studies of hydrogen-diesel have shown a decrease in the flash fuel temperature by 10 – 15 °C by comparison with pure fuel. For heavy fuels, this level of reduction of the fuel round is not sufficient. Therefore, it is necessary to conduct further studies on the intensification of the process of dissolution of hydrogen in heavy fuels. This will significantly reduce energy costs for the organization of the combustion process.

K e y w o r d s: hydrogen, fuel, solubility, regression dependences.

INTRODUCTION. The combustion efficiency of liquid fuels in thermal installations is determined primarily by the hydrocarbon composition of the fuel. The combustion rate

© L.I. Leybovych , Y.V.Yevstigneyev, 2019

and completeness of combustion depend on the hydrocarbon composition of the fuel. Therefore, the intensification of fuel combustion processes is an urgent task to improve the efficiency of heat engines.

One way to solve this problem is to use hydrogen-fuel mixtures [1]. The experimental results show that at low concentrations of hydrogen in fuel – air mixtures an abnormal increase in the completeness of fuel combustion is observed. The intensification of the combustion processes of fuel - air mixtures with hydrogen additives is confirmed by the data [2–4].

Research [1–4] was conducted on internal combustion engines, in which the fuel supply system was modernized. Hydrogen was supplied to the engine cylinders simultaneously with the supply of liquid fuel. This required the provision of a hydrogen pressure in the supply system exceeding the pressure of compressed air in the cylinder. This reduces the reliability of the internal combustion engine.

The obtained data [1] on the intensification of the process of burning liquid fuel with small additions of hydrogen to the fuel – air mixture allow us to make an assumption about the possibility of using fuel-hydrogen mixtures in heat engines. In this case, we can consider the process of obtaining fuel-hydrogen mixtures by pre-dissolving hydrogen in fuel. This simplifies the supply of fuel-hydrogen mixture to the combustion chamber of a heat engine or to the internal combustion engine cylinders.

Studies of the solubility of hydrogen in liquid fuel [5–10] allow us to conclude that the use of fuel-hydrogen mixtures in heat engines is promising. However, the process

of dissolving hydrogen in liquid fuel is not well understood. The possibility of using hydrogen-fuel mixtures in heat engines requires additional research.

The solubility of hydrogen in liquid fuel substantially depends on the hydrocarbon and fractional compositions of the fuel. These parameters depend on the oil field and the characteristics of the rectification process. In addition, the constant hydrocarbon and fractional composition of the fuel is extremely difficult to ensure during operation of the heat engine. Therefore, it is advisable to have integral characteristics for estimating the amount of hydrogen dissolved in liquid fuel when it is saturated with hydrogen.

The aim of the work is to obtain regression dependences for calculating the saturation of light fuels (diesel fuel and kerosene) with hydrogen at atmospheric pressure and a temperature of up to 60 °C.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Liquid fuel is a multicomponent mixture of organic substances. Henry's law [11] for a multicomponent mixture, taking into account the Wohl's expansion [12], can be represented as:

$$\ln(H_{2M}) = x_1 \cdot \ln(H_{21}) + x_3 \cdot \ln(H_{23}) - a_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (1)$$

where $H_{2,M}$ – Henry's constant for a gas 2; x_1 and x_2 – share of solvents 1 and 3 in the mixture, respectively; H_{21} and H_{23} – Henry's constants for individual solvents, respectively; a_{13} – the interaction parameter of the solvents from Wohl's expansion of the excess chemical potential of the ternary mixtures.

Improving the modeling of hydrogen solubility in heavy oil cuts using an Augmented Grayson-Streed (AGS) approach

gives a significant deviation from experimental data [7]. This is due to the difficulty in determining the exact proportions of organic matter in the fuel.

Another important factor is the achievement of an equilibrium state between the gas and liquid phases. The intensity of mass transfer between phases during the absorption of hydrogen by fuel is described by Fick's law [13]:

$$J = D \cdot (dc/dn), \quad (2)$$

where J is the diffusion flux; D is the diffusion coefficient of hydrogen in fuel; c is the concentration of hydrogen in fuel; n is position in the fuel layer.

The rapid achievement of equilibrium between the phases can be achieved with $D \rightarrow \infty$ or contact time $\tau \rightarrow \infty$. Parameters (D and τ) values cannot be reached equal to infinity in real experiments. Therefore, the experiment time [10] was determined based on the ratio of the dissolution time of a fixed volume of hydrogen at the beginning τ_b of the experiment to the time of dissolution of the same volume of hydrogen at the end of the experiment τ_e as $\tau_e/\tau_b = 15$ – based on the recommendations [14].

The value of the dosed hydrogen volume was taken equal to $0.01 + 0.0002$ L. The time of complete dissolution of hydrogen bubbles was recorded. During the experiment, the data obtained were entered into a program for calculating the dynamics of hydrogen dissolution. As a result of the calculation, a graph of hydrogen solubility and a regression dependence of solubility were obtained. An example of processing experimental data is shown in fig. 1: the abscissa

axis is the logarithm of the time of dissolution of hydrogen in the fuel ($\log(\tau 10)$); the ordinate axis is the logarithm is the amount of dissolved hydrogen in the fuel ($\log(m1)$); the vertical line is the predicted maximum amount of hydrogen in the fuel.

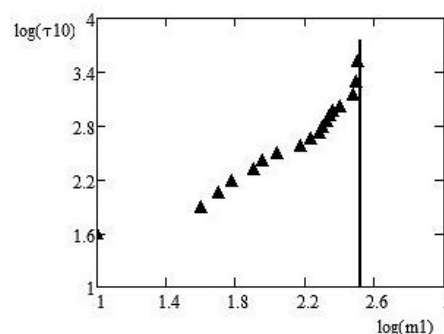


Fig. 1. An example of processing experimental data.

The graph (fig.1) showed the hydrogen solubility curve and the predicted limit value of the concentration of hydrogen in the fuel. The experiment ended when the solubility of hydrogen became equal to 0.97 from the equilibrium.

Based on the foregoing, it becomes appropriate to obtain regression equations for calculating the solubility of hydrogen in each fuel grade based on a regression analysis of experimental data [6–8, 10] and own experiments. Relevant physical properties for these fuels are given in table 1.

The data on hydrogen solubility in fuels (table 1) are summarized in the temperature range $T = 293 - 653$ K and pressures $P = 0 - 10$ MPa by the following regression dependence :

$$\begin{aligned} R(P, T) &= A \cdot B \\ A(T) &= a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \\ B(P) &= b_0 + b_1 \cdot P + b_2 \cdot P^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Table 1
Characterization of fuels and experimental conditions

Name of fuel, source	Density, kg / l	T, K	P, MPa
Kerosene (K) [6]	0.840	298 – 573	4.7 – 30
Fuel oil (FO) [6]	0.930	473 – 573	10.0 – 30
Light Virgin Gas Oil (LVGO) [7]	0.892	353 – 653	2.2 – 11
Heavy Virgin Gas Oil (HVGO) [7]	0.973	353 – 653	1.0 – 11
GuDao Atmospheric Residuum (GDAR) [7]	0.922	353 – 653	0.9 – 11
Athabasca Bitumen Vacuum Bottoms (ABVB) [7]	1.050	353 – 653	0.9 – 10
Diesel fuel (DF) [10]	0.847	295 – 333	Atmospheric
Fuel oil [10]	0.937	295 – 333	Atmospheric

Table 2
The coefficients in equation (3)

Fuel	a0	a1	a2	b0	b1	b2
K [6]	1.69	$-7.0 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-5}$	0.55	0.46	$1.54 \cdot 10^{-3}$
FO [6],[10]	0.45	$-2.75 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	2.00	0.55	$5 \cdot 10^{-3}$
LVGO [7]	3.4	-0,011	$8.53 \cdot 10^{-6}$	0.40	1.49	0,013
HVGO [7]	3.77	-0.011	$7.88 \cdot 10^{-6}$	0.40	0.77	0.042
GDAR [7]	2.6	$-6.22 \cdot 10^{-3}$	$4.81 \cdot 10^{-6}$	0.083	0.954	-0.036
ABVB [7]	3.7	-0,012	$7.9 \cdot 10^{-6}$	0.113	0.85	-0,026
DF [10]	3.3	-0.0105	$8.2 \cdot 10^{-6}$	0.45	1.49	0,013

Table 3
The solubility of hydrogen in various fuels at atmospheric pressure and $T = 298$ K

Parameter	K	DF	FO	LVGO	HVGO	GDAR	ABVB
Solubility, l/l	0.363	0.405	0.309	0.359	0.198	0.097	0.099
Mean molar mass, g/mol	162	144	310	250	350	1678	1700

The coefficients in equation (3) are shown in table 2. The error in determining the amount of hydrogen dissolved in the fuel according to the given regression does not exceed $\pm 8.3\%$. What is quite acceptable for the predictive assessment and design of fuel

systems for such mixtures [15].

A graphical interpretation of experimental data processing in the form of paired regression (the dependence of hydrogen solubility on temperature and pressure) for LVGO [7] is shown in fig. 2.

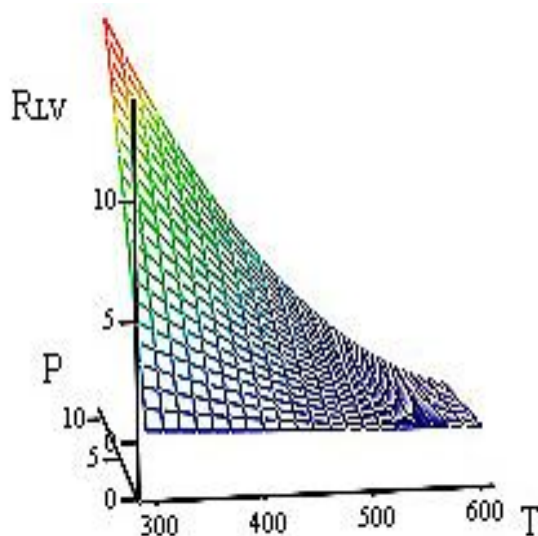


Fig.2. The dependence of hydrogen solubility on temperature and pressure) for LVGO [7].

Table 3 presents data on the solubility of hydrogen in various fuels at atmospheric pressure and $T = 298$ K. The data in table 3 show that the solubility of hydrogen in the liquid fuel depends on the average molecular weight of the fuel. As the average molecular weight of the fuel increases, the solubility of hydrogen in it decreases. The amount of dissolved hydrogen in light grades of fuel is quite sufficient to reduce the flash point by 10 – 15 K. Further increase of the concentration of hydrogen in light fuel is not appropriate based on the safety requirements of the heat engine.

CONCLUSIONS. The obtained regression equations allow us to predict the solubility of hydrogen in liquid fuel. Light grades of fuel do not require special preparation before the process of dissolution of hydrogen at atmospheric pressure. For heavy fuels it is necessary to develop methods of intensification of the process of dissolution of hydrogen in the fuel.

РЕГРЕСИВНІ РІВНЯННЯ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ РОЗЧИННОСТІ ВОДНЮ В РІДКИХ ПАЛИВАХ

Л.І.Лейбович*, Ю.В.Євстигнєєв

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова, Миколаїв, просп. Героїв України, 9, Миколаїв, 54025, Україна

*e-mail: recycle.lev@gmail.com

Ефективність горіння рідких палив у теплових установках визначається їх вуглеводневим складом. Від вуглеводневого складу палива залежить швидкість його горіння і повнота згорання. Одним із шляхів підвищення ефективності згорання палива є використання паливно-водневих сумішей, що створює передумови до виникнення низькотемпературного самозаймання крапель палива (близько 590 °C). Попередній розігрів палива дає можливість виниканню «вибухового» горіння з підвищенням температури до 2500 K за 0,02 – 0,04 мс. Це веде до інтенсифікації згорання важких палив. Застосування паливно-водневих сумішей дозволяє отримати низький рівень шкідливих викидів з димовими газами, і знизити викиди: CO і CH не менше 15, CO₂ – не менше 20 %. Перспективним напрямком створення таких сумішей є пряме розчинення водню в рідкому паливі. Це спрощує подачу паливно-водневої суміші в камеру згорання теплового двигуна або в циліндри двигунів внутрішнього згорання. Аналіз попередніх досліджень показав можливість отримання єдиної форми регресійної залежності для розрахунків розчинення водню у рідких паливах. Обробка літературних даних та результатів власних досліджень дала сукупність регресійних рівнянь для розрахунку розчинності водню в рідких паливах: гасі, дизельному паливі, мазуті, LVGO, HVGO, GDAR, ABVB, Отримані ре-

гресійні залежності показують, що з ростом середньої молекулярної маси палива розчинність водню в ньому знижується. Ці регресії згорання теплових машин. Дослідження насиченого воднем дизельного палива показали зменшення температури початку спалаху на 10 – 15 °С порівняно з чистим паливом. Для тяжких палив такий рівень зменшення температури палива недостатній. Тому необхідно вести подальші дослідження по інтенсифікації процесу розчинення водню в важких паливах. Це значно знизить витрати енергії на організацію процесу горіння палива.

К л ю ч о в і с л о в а: водень, паливо, розчинність, регресійна залежність.

РЕГРЕССИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА В ЖИДКИХ ТОПЛИВАХ

Л.И.Лейбович*, Ю.В.Евстигнеев

Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова, Николаев, просп. Героев Украины, 9, Николаев, 54025, Украина

*e-mail: recycle.lev@gmail.com

Эффективность горения жидких топлив в тепловых установках определяется прежде всего углеводородным составом топлива. От углеводородного топлива зависит скорость его горения и полнота сгорания. Поэтому интенсификация процессов горения топлива является актуальной задачей повышения эффективности тепловых двигателей. Одним из путей повышения эффективности сгорания топлива является использование топливно-водородных смесей. Перспективным направлением создания таких смесей является прямое растворения водорода в жидком топливе. Это упрощает подачу топливно-водородной

смії залежності дозволяють одержати вихідні дані для проектування паливних систем подачі паливо-водневих сумішей у камери смеси в камеру сгорання теплового двигателя или в цилиндры ДВС. Анализ литературных данных и результатов собственных исследований показал возможность получения совокупности регрессионных уравнений для расчета растворимости водорода в жидких топливах: керосине, дизельном топливе, мазуте, LVGO, HVGO, GDAR, ABVB, анализ полученных регрессионной зависимости показал, что с ростом средней молекулярной массы топлива растворимость водорода в нем снижается. Полученные регрессионные зависимости позволяют получить исходные данные для проектирования топливных систем подачи топливно-водородных смесей в тепловые машины.

К л ю ч е в ы е с л о в а: водород, топливо, растворимость, регрессионная зависимость.

REFERENCES

1. Bortnikov L.N., Rusakov M.M., Petrov R.E. Activation by hydrogen of the combustion of hydrocarbon fuels. *Newsletter of sciences TSU*. 2012. 4 (22): 137. [in Russian].
2. Pavlov D.A., Bortnikov L.N. Research the performance engine at hydrogen additive in heterogeneous formation FAM. *Newsletter of sciences TSU*. 2012. 4 (22): 183. [in Russian].
3. Novoselov S.V. Use of hydrogen as a motor fuel. *Thermal Engineering*. 1996:27. [in Russian].
4. Sirota A.A., Radchenko N.I., Shcherbak Yu.G. Profitability of ship medium-speed diesel with application of small additives of hydrogen to the diesel fuel, working according to the screw characteristic. *Aerospace*

- technical and technology*. 2014. **6** (113): 89. [in Russian].
5. Gonigberg M.G. Chemical equilibrium and reaction rate at high pressures. M. *Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR*. 1960. [in Russian].
6. Vishnevsky N.E., Glukhanov N.P., Kovalev I.S. Machine and apparatus with a sealed electric drive. (Leningrad: Mechanical engineering, 1977).
7. Torres I.R. , de Hemptinne J.-C., Machin I. Improving the Modeling of Hydrogen Solubility in Heavy Oil Cuts Using an Augmented Grayson Streed (AGS) Approach. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 2013. **68**(2):217.
8. Adrian A. Rodriguez Pinos. Modeling of Hydrogen Consumption and Process Optimization for Hydrotreating of Light Gas Oils. (*University of Saskatchewan*, 2017).
9. Humberto Aguilar-Cisneros, Veronica Uribe-Vargas, Bernardo Carreon- Calderon, Jose Manuel Dominguez-Esquivel, Mario Ramirez de-Santiago Hydrogen Solubility in Heavy Undefined Petroleum Fractions Using Group. *Contributions Methods. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*. 2017. **72** (2): 11.
10. Leybovych L., Yevstigneyev Y.V. Solubility of hydrogen in mixtures of liquid fuels at atmospheric pressure. *International periodic scientific journal. Modern engineering and innovative technologies*. 2018. **3**(5): 46.[in Russian].
11. Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmos. Chem. Phys.* 2015. **15**: 4399.
12. Sreven L. Jackson. Extension of Wohl's ternary asymmetric solution model to four and n component. *American Mineralogist*. 1989. **74**:1.
13. Conlisk A. Terrence. Essentials of Micro- and Nanofluidics: With Applications to the Biological and Chemical Sciences. 2013. *Cambridge University Press*. 537.
14. Gladkaya A. V., Vinogradov O. L. Entire functions of exponential type deviating least from zero with a weight. *Abstracts of the international conference "Complex analysis & related topics"*. St. Petersburg, 2014. 13,
15. Rules for Construction of Power Boilers. *ASME Boiler and Pressure Vessel Code*. 2010. 341.

Received

25.11.2019

Ю.Г.Шермолевич, Т.А.Васільсва**ІНСТИТУТУ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ – 80 РОКІВ**

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

*e-mail: pogor@gmail.com

За визначенням Бориса Євгеновича Патона, Інститут органічної хімії відноситься до меморіальних установ Національної академії наук України. 23 травня 1939 року Президія АН УРСР, керуючись постановою Ради Народних комісарів УРСР від 8 травня 1939 року, прийняла рішення про створення Інституту органічної хімії і технології АН УРСР на базі Інституту хімічної технології АН УРСР та Сектора органічної хімії Інституту хімії АН УРСР.

На момент заснування в Інституті було чотири наукові відділи, якими керували академіки АН УРСР : загального органічного синтезу – В.П. Яворський,

палива – М.І. Кузнєцов, високомолекулярних сполук – І.К. Мацуревич, волокнистих речовин і барвників – В.Г. Шапошников. Директором Інституту було призначено академіка АН УРСР В.П. Яворського.

У передвоєнні роки Інститут працював за оборонною тематикою, зокрема займався розробкою вибухових речовин на основі органічних азидів. Коли почалася війна, Інститут було евакуйовано до Уфи, де на базі Інституту органічної хімії та Інституту хімії був створений Об'єднаний інститут хімії АН УРСР. Під час евакуації помер академік АН УРСР В.П. Яворський, директором



Академік АН УРСР
В.П.Яворський

(1876–1942)



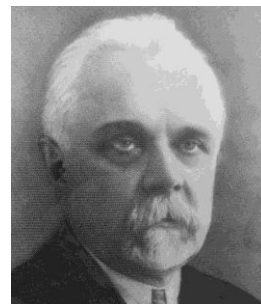
Академік АН УРСР
М.І.Кузнєцов

(1879 – 1959)



Академік АН УРСР
В.Г.Шапошников

(1870–1952)



Академік АН УРСР
М.І.Кузнєцов

(1879 – 1959)

об'єднаного інституту було призначено академіка АН УРСР Андрія Івановича Кіпріанова.



Академік АН УРСР
А.І. Кіпріанов
(1896-1972)
Директор Інституту
1942-1960 рр.

В тяжких умовах евакуації Інститут виконував оборонні замовлення, зокрема розробляв сенсibilізатори для високочутливих кіноплівок. За цю роботу академіка АН УРСР А.І. Кіпріанова в 1942 р. було нагороджено Державною премією СРСР. У 1944 р.

Об'єднаний інститут хімії було повернуто до Києва. 28 вересня 1945 року Президія АН УРСР, керуючись постановою Ради Народних комісарів УРСР від 12 червня 1945 року, прийняла рішення про розділення Об'єднаного інституту хімії АН УРСР на Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР та Інститут органічної хімії АН УРСР. Директором Інституту органічної хімії призначено академіка АН УРСР А.І. Кіпріанова.

А.І. Кіпріанов – випускник Харківського університету, учень відомого хіміка професора К.А. Красуського. До війни працював в університетах та наукових інститутах Харкова. В 1939 р. обраний членом-кореспондентом АН УРСР і його подальша діяльність була пов'язана з Академією наук України та Інститутом органічної хімії. В 1945–1957 рр. А.І. Кіпріанов був членом Президії АН УРСР і головою Відділення фізико-

хімічних і математичних наук, потім головою Відділення хімічних і геологічних наук, був відповідальним редактором журналу "Доповіді АН України", членом редколегії "Українського хімічного журналу" та членом ВАК СРСР.

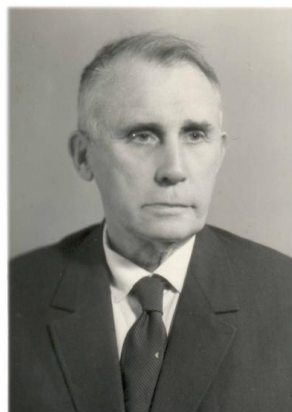
У 1944 р. А.І. Кіпріанова було запрошено завідувати кафедрою органічної хімії Київського університету ім. Т.Г. Шевченка, яку він очолював її до 1960 року. Працюючи в Інституті органічної хімії АН УРСР та університеті ім. Т.Г. Шевченка, Андрій Іванович створив потужну наукову школу, яка розробила теорію кольору органічних барвників. Було відкрито явище взаємодії хромофорів, воно отримало назву «Феномен А.І. Кіпріанова». Свої наукові дослідження вчений узагальнив у монографіях "Электронная теория в органической химии" та «Цвет и строение цианиновых красителей».

Для пояснення кольоровості органічних сполук А.І. Кіпріанов використовував теорію електронного резонансу. В сумнозвісні часи, коли було гоніння на генетику та кібернетику, під ідеологічну інквізицію потрапив і академік АН УРСР А.І. Кіпріанов. У 1951 р. в Москві на Всесоюзній нараді Відділення хімічних наук Академії наук СРСР його за сповідування теорії резонансу звинуватили у відході від матеріалістичних марксистсько-ленінських позицій на ідеалістичні буржуазні. На той час це було дуже серйозне звинувачення. Ситуація ускладнювалась тим, що Андрій Іванович був із сім'ї священика. Він закінчив духовне училище та чотири курси духовної семінарії в Харкові, потім – природниче

відділення Харківського університету. Завдяки отриманій освіті він мав настільки глибокі знання і був настільки блискучим полемістом, що йому вдалося відвести ідеологічні звинувачення і перевести дискусію в площину термінології. В питаннях термінології він пішов на компроміс, і таким чином врятував свій науковий напрям і відділ в Інституті органічної хімії від розгрому і закриття.

А.І. Кіпріанов та його учні В.М. Зубаровський, О.І. Толмачов, Ю.Л. Сломінський, О.О. Іщенко, К.Д. Сич, І.К. Ушенко, Ф.А. Михайленко багато зусиль приділяли впровадженню наукових розробок в практику, істотно розвинули препаративну хімію тіазолу, бензотіазолу, бензімідазолу й ряду гетероциклів. Перш за все це були фотосенсибілізатори для виробництва кінофотоплівок. Варто згадати, що перший радянський кольоровий кінофільм «Війна і мир» Сергія Бондарчука був знятий на плівці, сенсибілізованій барвником Андрія Івановича

У повоєнні роки, за час керівництва Інститутом А.І. Кіпріановим, дослідження з органічної хімії значно розширились, суттєві зміни відбулись у структурі Інституту. 1947 року А.І. Кіпріанов запросив до роботи в Інституті Євгена Олексійовича Шилова, який на той час завідував кафедрою органічної хімії. Після переїзду до Києва, Є.О. Шилов організував в Інституті органічної хімії АН УРСР відділ механізмів органічних реакцій, яким завідував до 1970 року. Є.О. Шиловим було створено наукову школу в галузі механізмів органічних реакцій. Він обґрунтував принцип донор-



Академік АН УРСР
Є.О. Шилов
(1893-1970)

но - акцепторної взаємодії, який є одним з основних постулатів вчення про механізми органічних реакцій. Одночасно з Дьюаром та незалежно від нього Євгеном Олексійовичем було обґрунтовано

утворення π -комплексів молекул ненасичених сполук з

електрофільними реагентами. В 1993 р. учнів Є.О. Шилова – В.І. Станінця та Ю.О. Сергучова за роботу “Проміжні частинки та комплекси в органічних реакціях у складі авторського колективу було відзначено Державною премією України у галузі науки і техніки.

У 1950 році Є.О. Шилов розпочав дослідження механізмів біохімічних процесів. Дослідження Євгеном Олексійовичем механізмів темнових стадій фотосинтезу у рослинах привело до заснування в Інституті 1963 року лабораторії, а потім і відділу фотосинтезу, яку очолив талановитий учень Є.О. Шилова – член-кореспондент АН УРСР Олександр Олексійович Ясніков. Під керівництвом О.О. Яснікова було розроблено теорію радикальних перетворень у реакціях, що моделюють нікотинамідні коферменти, відкрито каталітичні властивості цитохрому С у фосфорилуванні АДФ. Це були суто фундаментальні дослідження. На основі теоретичних біоміметичних підходів О.О. Ясніковим було розроблено і впровадже

но промислову технологію одержання фосфорильованих крохмалів. Основні результати фундаментальних досліджень



член-кореспондент АН УРСР
О.О. Ясніков
(1923 – 1999)

О.О. Яснікова викладені в монографіях „Органические катализаторы, коферменты и ферменты” та „Фотосинтез: химические модели и механизмы” У 1960–1983

рр. Інститут очолював академік АН УРСР Олександр Васильович Кірсанов. Це був найбільш стабільний та плідний період в історії Інституту. Держава започаткувала курс на хімізацію народного господарства. В 1970 р. Інститут переїхав з тісних лабораторій на вулиці Володимирській у новий корпус, що знаходиться на вулиці Мурманській (Київ). Інститут поповнився новим обладнанням, приладами, кадрами. На той час в Інституті працювало 600 співробітників, ще 350 – на Дослідному виробництві Інституту. Це був великий науково-промисловий комплекс, який доводив свої фундаментальні розробки до випуску потрібної країні хімічної продукції.

Академік АН України О.В. Кірсанов народився 1901 року в Москві у сім'ї інженера-транспортника. В 1912 р. він вступив до Московського кадетського корпусу, потім до Московського вищого технічного училища. В 1924 р. О.В. Кірсанов успішно завершив навчання, і

його залишили аспірантом при кафедрі, яку очолював академік О. Є. Чичибабін. На кафедрі О.В. Кірсанов займався науковою та викладацькою роботою. Серед його студентів були майбутні академіки А.Ф. Плате, І.Л. Кнулянец, М.І. Кабачник.

У тридцяті роки на базі хімічного факультету МВТУ, де працював О.В. Кірсанов, було створено Військово-хімічну академію. Через непросте походження місця в академії вченому не знайшлося, і у

1932–1944 рр. він працює в Свердловському медичному інституті, де в 1940 р. його обрали завідувачем кафедри органічної хімії. Під час війни О.В. Кірсанов створює і впроваджує ефективні лікарські засоби – карбосульфаміди. У 1944 р. О.В. Кірсанов

переїжджає до України і стає завідувачем кафедрою органічної хімії Дніпропетровського металургійного інституту. В 1945 р. йому присвоюють військове звання і відправляють до Німеччини за спеціальним завданням наркома чорної металургії. В Дніпропетровську О.В. Кірсанов розпочав роботи з хімії фосфороорганічних сполук. У 1956 р. він, на запрошення академіка АН УРСР А.І. Кіпріанова, переїздить до Києва, очолює лабораторію, потім відділ. У 1960 р. стає директором Інституту, розгортає повномасштабні дос-



Академік
АН України
О.В.
Кірсанов
(1901–1992)

лідження в хімії фосфорорганічних сполук, створює свою наукову школу.

Олександр Васильович вивчав історію науки і встановив, що його наукова школа походить від Лібіха по такому ланцюжку: Лібіх – Зінін – Бутлеров – Марковников — Чичибабін – Кірсанов. О.В. Кірсанов писав про наукові школи так: «Перша у світі наукова школа (якщо не вважати Греції і Рима) була школа Лібіха, і вона породила багато наукових шкіл Європи. У цих школах їх очільники прагнули до того, щоб не тільки вони, але і їхні учні були генераторами ідей, щоб вони виявляли максимум ініціативи і, отже, надалі могли з успіхом працювати самостійно, а не бути тільки вправними лаборантами при очільнику школи». Саме на таких засадах О.В. Кірсанов створив свою школу, яка продовжується і розвивається. Його учні – академіки Л.М. Марковський і В.П.Кухар заснували свої наукові школи, очолювали великі наукові колективи.

Талановитим учнем О.В. Кірсанова був його заступник з наукової роботи член-кореспондент Г.І. Деркач, який створив новий напрямок у хімії фосфорорганічних сполук – хімію ізоціанатів фосфору. На жаль, він у 37 років загинув в автомобільній катастрофі.

У 1965 р. було створено відділ хімії комплексоутворюючих фосфорорганічних сполук, яким керувала доктор хімічних наук Н.Г. Феценко. У відділі успішно розвивалась хімія йодидів фосфору. На цьому напрямі було отримано науково-практичні результати з розробки та промислового впровадження передової технології одержання фосфіноксидів, що за-

стосовуються для вилучення урану і трансуранових елементів з руд, а також для переробки відходів атомних електростанцій. Ці фундаментальні дослідження привели до розробки технологічного методу отримання триалкілфосфіноксидів, який був впроваджений спочатку на Дослідному виробництві Інституту, а потім на гірничо-збагачувальному комбінаті в Мангишлаку. Триалкілфосфіноксиди знайшли широке використання як екстрагенти рідкоземельних металів та актинідів в гідрометалургії і радіохімічній промисловості. Ця розробка була відзначена премією Кабінету Міністрів СРСР (1987 р.).

О.В. Кірсанов запросив на роботу в Інститут молодого талановитого хіміка Ю.Г. Гололобова з Москви. Юрій Григорович був заступником директора з наукової роботи, довгий час очолював відділ хімії елементоорганічних сполук, зробив значний внесок в цю галузь науки, був обраний членом-кореспондентом АН України. У відділі вивчались геретозаміщені іліди фосфору, галогенотропні міграції, прототропія у фосфор-вуглецевій системі, фосфазоїлідна таутомерія, циклізації та перегрупування ілідних систем.

Заступником директора з наукової роботи Інституту О.В. Кірсанова був А.Д.Синиця. До його чисельних наукових здобутків відноситься розробка методів синтезу і дослідження властивостей імінофосфонатів. Займався також прикладними розробками для народного і сільського господарства, оборонної промисловості. Під керівництвом А.Д. Синиці розроблений і впроваджений на КБ Південне стабілізатор епоксидних смол, завдяки якому був створений найкращий у світі

за ваговими параметрами корпус твердопаливного ракетного двигуна.

До плеяди наукової школи О.В. Кірсанова входить знаний хімік, член-кореспондент НАН України О.І.Колодяжний. Його дослідження в галузі фосфорорганічних сполук, зокрема в хімії ілідів фосфору, добре відомі світовій науковій спільноті.

О.В. Кірсанова пов'язували плідні професійні стосунки і людська дружба з відомими вітчизняними та зарубіжними хіміками. Він мав дружні стосунки з двічі нобелівським лауреатом Лайнусом Полінгом.

О.В. Кірсанов увіковічив себе в науці двома іменними реакціями – реакція аміносполук з пентахлоридом фосфору та реакція окиснювального імінування сполук тривалентного фосфору дихлорамінами. Ці дві реакції є основними методами отримання фосфазосполук.



Б.Є.Патон вручає О.В. Кірсанову диплом лауреата Ленінської премії 1974 р.

Держава гідно оцінила наукову діяльність О.В. Кірсанова: за дослідження в галузі фосфорорганічних сполук йому в 1974 р. була присуджена Ленінська премія.

У 1983 р. директором Інституту було призначено Л.М. Марковського, учня О.В. Кірсанова. На той час йому виповнилось всього 44 роки.

Л.М.Марковський закінчив «Львівську політехніку» і вступив до аспірантури Інституту органічної хімії АН УРСР.

Науковим керівником Л.М. Марковського була професор К.С.Левченко – відомий вчений в області сіркоорганічних наук. Вона займалась дослідженням реакцій окислювального імінування сірки, селену та їх неорганічних сполук. Результати цих досліджень знайшли широке визнання і успішно використовуються в науковій практиці.

Л.М. Марковський був блискучим експериментатором. Його кандидатська, а потім і докторська дисертація були присвячені хімії сіркоорганічних сполук. Він виконав прекрасні роботи, які вимагали надзвичайної майстерності. Л.М. Марковським разом з аспірантом, В.Ю. Пашинником, майбутнім професором, було винайдено діалкіламінотрифторсульфурани. Діалкіламінотрифторсульфурани є м'якими і селективними фторуючими реагентами, які знайшли широке застосування в синтезі біологічно активних фторовмісних сполук.



Академік НАН України
Л.М. Марковський
(1939-1998)
директор Інституту
(1983-1998рр.)



Професор
Л.М. Ягупольський
(1922–2009)

Коло наукових інтересів Л.М. Марковського було надвичайно широке. Окрім сірко- та фтороорганічної хімії, він займався сполуками з неklasичною координацією атома фосфору – похідними гіпотата гіперкоординованого фосфору, а також зовсім новою на той час хімією фосфоровмісних краун-етерів. У 1991р. за дослідження в галузі краун-етерів Л.М.Марковський одержав Державну премію України в галузі науки і техніки. Окрім фундаментальних досліджень, багато часу і енергії Леонід Миколайович присвячував прикладним розробкам. На Дослідному виробництві Інституту ним було налагоджено випуск інгібіторів горіння полімерних матеріалів та субстанцій лікарських препаратів і пестицидів.

Всесвітньо відома наукова школа з хімії фтору була створена в Інституті професором Л.М. Ягупольським. Лев Мойсеєвич пройшов славетний життєвий шлях. У 1939 р. він вступив на хімічний факультет Київського університету ім. Т.Г. Шевченка, але почалася війна, як хіміка його було направлено на навчання до Військово-хімічної академії в Самарканді. Війну Л.М. Ягупольський закінчив начхімом дивізії у званні капітана і повернувся до навчання в рідний уні-

верситет.

Після закінчення університету він вступив до аспірантури під науковим керівництвом

А.І. Кіпріанова. Пропонуючи своєму аспіранту тему кандидат-

ської дисертації з синтезу ціанінових барвників, які містять фтор, А.І. Кіпріанов зауважив: “Хімія фтороорганічних сполук, особливо гетероциклічних, дуже мало вивчена, в нашій країні опублікованих праць у цій області немає. Я сам зі сполуками фтору ніколи не працював. Спробуйте. Якщо у Вас нічого не вийде, тему змінимо”. У Л.М. Ягупольського все вийшло і його роботи започаткували хімію фтороорганічних сполук в Україні. Після захисту кандидатської дисертації в 1951 р. Л.М. Ягупольського було направлено на роботу в Інститут органічної хімії АН УРСР у відділ кольору та будови органічних сполук, який очолював академік А.І. Кіпріанов. Завдяки зусиллям Л.М. Ягупольського і співробітників відділу, розпочався стрімкий розвиток нового наукового напрямку в галузі хімії елементоорганічних сполук – хімія ароматичних та гетероциклічних сполук з фторовмісними замісниками. Інтенсивно проводились дослідження з синтезу ціанінових барвників з фторовмісними замісниками в гетероциклічних ядрах і з атома-



Академік НАН України
М.О. Лозинський
(1933–2011)
Директор Інституту
(1998–2011)

ми фтору та перфтороалкільними групами у поліметиновому ланцюзі.

На початку 90-х років Л.М. Ягупольським сформульовано принцип конструювання надсильних СН, NH та OH кислот шляхом введення в молекулу електроноакцепторних фторовмісних сульфогруп. Він відомий у світовій літературі як принцип Ягупольського. Відкрив також реакцію прямого каталічного амінування галоїдаренів, яка зараз відома як реакція Бухвальда–Хартвіга–Ягупольського. Л.М. Ягупольським розроблено і впроваджено у медичну практику низку лікарських препаратів. Заслуги Льва Мойсейовича були відзначені державною премією УРСР, премією Ради міністрів Латвійської РСР, державною премією України. Він створив потужну наукову школу з хімії фтору. Під його керівництвом захистилось 90 кандидатів та 11 докторів наук.

Достойним послідовником справи Льва Мойсейовича є його син, професор Ю.Л. Ягупольський. Він успішно керує відділом хімії фтороорганічних сполук з 1988 року.

У 1998–2011 рр. директором Інституту було призначено М.О. Лозинського. Він отримав хіміко-технологічну освіту в Львівській політехніці. Працював у Рубіжному, потім вступив до аспірантури Інституту органічної хімії АН УРСР. Захистив кандидатську дисертацію під керівництвом П.С. Пелькіса. Враховуючи технологічну освіту, організаторські здібності та енергію Мирона Онуфрійовича, О.В. Кірсанов направив його працювати на відповідальні посади щойно створеного

Дослідного виробництва Інституту. Багато зусиль М.О. Лозинський приділяв розробці субстанцій лікарських препаратів, створенню їх технологій та впровадженню в практику. Академіком С.В. Комісаренком спільно з М.О. Лозинським було розроблено вітчизняний протипухлинний препарат МЕБІФОН. М.О. Лозинський вдало поєднував прикладні та фундаментальні дослідження. Він був відомим спеціалістом у галузі хімії фізіологічно активних гетероциклічних сполук. У 2003 р. вченими радами Інституту органічної хімії НАН України та національного фармацевтичного університету було започатковано випуск нового наукового видання – Журналу органічної та фармацевтичної хімії.

Наукову та винахідницьку діяльність М.О. Лозинського було гідно оцінено державою та науковою спільнотою. Він мав численні урядові нагороди, був удостоєний звання почесного доктора своєї альма-матер Львівської політехніки.

З 2011 року Інститут очолює академік НАН України В.І. Кальченко. Народився у м. Ворожба на Сумщині. У 1972 р. закінчив із відзнакою Київський політехнічний інститут. Понад 45 років працює в Інституті органічної хімії НАН України, де з 1998 року очолює відділ хімії фосфоранів. В.І. Кальченко – лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, нагороджений грамотами Кабінету міністрів України та Верховної Ради України, відзнаками НАН України. В.І. Кальченко – почесний доктор НТК «Інститут монокристалів» НАН України та Інституту неорганічної хімії ім. А.В. Ніколаєва СВ РАН.



Академік НАН України
В.І. Кальченко
Директор Інституту (з 2011 р.)

Віталій Іванович – фахівець у галузі органічної, біоорганічної, фосфороорганічної та супрамолекулярної хімії. Він – учень академіків О.В. Кірсанова та Л.М. Марковського. В.І. Кальченко зробив вагомий внесок у хімію фосфороорганічних сполук з нетрадиційною координацією атома фосфору. Він запропонував перспективний підхід до синтезу циклічних (макроциклічних) похідних гексакоординованого фосфору, систематично дослідив фосфоротропні таутомерні міграції, які моделюють елементарні стадії реакцій фосфору, в тому числі процеси біофосфорилювання. На даний час дослідження В.І. Кальченка спрямовані на молекулярний дизайн, синтез та вивчення супрамолекулярних взаємодій макроциклічних сполук – краунетерів, каліксаренів, тіакаліксаренів та каліксрезорцинаренів. Він синтезував оригінальні фосфоровмісні каліксарени, які за ефективністю та селективністю екстракції актинідів, лантанідів, металів платинової групи, технецію (основних компонентів відпрацьованого ядерного палива) перевищують відомі на

сьогодні промислові екстрагенти.

В.І. Кальченко є знаним у світі вченим. Він працював запрошеним професором у західних університетах, виступав з пленарними доповідями на багатьох міжнародних конференціях, входить до складу організаційних комітетів низки конференцій.

В.І. Кальченко розробив і впровадив на Дослідному виробництві Інституту органічної хімії НАН України технологію синтезу субстанції протипухлинного препарату «Мієлосан», що дало змогу повністю задовольняти потреби України в цьому лікарському засобі. Створено та впроваджено термостабілізатори полімерних матеріалів спеціального призначення для авіаційної та ракетнокосмічної техніки.

На сьогодні в Інституті на світовому рівні проводяться фундаментальні дослідження з цілеспрямованого молекулярного дизайну та синтезу нових типів фізіологічно активних гетероциклічних та макроциклічних сполук. Розробляються стереоселективні методи синтезу енантімерно чистих органічних сполук різноманітних класів. Створюються нові методи фторування.

Інноваційні розробки Інституту спрямовані на створення лікарських препаратів, фізіологічно активних речовин для медицини та ветеринарії; ціанінових барвників для фотовольтаїки, голографії, лазерної техніки; каталізаторів органічних реакцій для хімічної промисловості; високоселективних комплексоутворювачів молекул та іонів для сенсорних пристроїв, екстрагентів та сорбентів радіонуклідів. Пріоритетними для Інституту є між-

дисциплінарні інноваційні наукові розробки, які виконуються у співпраці з вітчизняними та іноземними науковцями з використанням синтезованих в Інституті сполук. В Інституті мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України встановлено, що синтезовані в Інституті органічної хімії оригінальні фторовмісні нуклеозиди за своєю активністю перевищують відомий анти-вірусний препарат Ацикловір. У співпраці з науковцями Інституту фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України показано, що похідні аміднокумарину з рекордною ефективністю пригнічують рН-чутливі йонні канали і є потенційними антиішемічними препаратами. У спільному проекті Інституту органічної хімії, Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України та Київського національного університету імені Шевченка показано, що комплексні сполуки похідних 2-амінотіазолу з міддю та паладієм мають виражену анти-проліферативну дію і є перспективними для створення протипухлинних препаратів. У спільному проекті з Інститутом харчової біотехнології і геноміки НАН України проведено дизайн інгібіторів синтезу білка в клітинах мікроорганізмів. У результаті знайдено хіт-сполуки, перспективні для створення нових протитуберкульозних препаратів. На замовлення МВС України Інститутом було виконано науково-дослідну роботу по створенню запахових реквізитів наркотичних речовин для тренування службових собак кінологічних підрозділів. За результатами цього проекту розроблено імітатори запаху наркотичних речовин, які захищені патентами

України і знаходяться на стадії впровадження.

Великий інноваційний потенціал мають синтезовані в Інституті органічні барвники. Спільно з Інститутом високих технологій університету ім. Тараса Шевченка на основі барвників були створені люмінесцентні сонячні конвертори для підвищення ефективності кремнієвих фотоелектричних перетворювачів.

Затребуваними об'єктами міждисциплінарних інноваційних розробок є каліксарени – чашоподібні макроциклічні сполуки, які здатні утворювати супрамолекулярні комплекси з біологічно значимими молекулами та йонами. Спільно з академіком НАН України С.В. Комісаренком показано, що каліксаренметилебісфосфонові кислоти утворюють супрамолекулярні комплекси з фібрином і гальмують його полімеризацію. На даний час такі кислоти проходять доклінічні дослідження, метою яких є створення антитромботиків. Спільно з академіком НАН України С.О. Костеріним було знайдено ефективні і селективні каліксаренові інгібітори АТФ залежних іонних насосів у клітинах гладеньких м'язів. Такі сполуки є потенційними препаратами для лікування патологій, викликаних порушеннями іонного обміну. Низка синтезованих каліксаренів вивчалась в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П.Кухаря НАН України членом-кореспондентом НАН України А.І. Вовком. Встановлено, що каліксаренфосфонові кислоти є ефективними та селективними інгібіторами терапевтично важливих фосфатаз різноманітного походження. Вони мають перспективу за-

стосування при лікуванні діабету та як протипухлинні препарати. Актуальною медичною проблемою є розробка препаратів для подолання лікарської резистентності. В Інституті експериментальної патології, онкології та радіобіології ім. Р.В. Кавецького НАН України академіком В.Ф. Чехуном показано, що каліксаренметиленбісфосфонова кислота інгібує дію Р-глікопротеїнів, які видаляють ксенобіотики з клітин, і таким чином знижує їх резистентність до протипухлинного препарату “Доксорубіцин”.

Традиційною тематикою Інституту, яка активно розвивається, є розробка комплексоутворювачів радіонуклідів. На основі синтезованих каліксаренових комплексоутворювачів колегами з НТК «Інститут монокристалів» НАН України створено сорбенти, що ефективно і селективно видаляють радіонукліди із забруднених природних вод чорнобильської зони та атомних електростанцій.

В Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України на основі каліксаренів було сконструйовано хемосенсор «Електронний ніс». Створений сенсор – це інтелектуальна система, яка здатна розпізнавати пари органічних сполук у повітрі, формувати їх цифровий образ, зберігати його в електронній пам’яті і використовувати при аналізі токсичних речовин та для контролю якості харчових продуктів, напоїв, парфумів тощо.

За багаторічну історію співробітниками Інституту опубліковано 8000 наукових статей і видано 90 монографій, одержано 1550 авторських свідоцтв та патентів. Інститутом підготовлено 350 кандидатів та 65 докторів наук. Розробки Інституту було широко впроваджено в медицину, народне господарство, оборонну промисловість. За свої наукові досягнення, впровадження результатів досліджень, підготовку наукових кадрів Інститут удостоєний високих державних нагород і премій.