

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 01

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Смілик В. О., Фоманюк С. С., Колбасов Г. Я., Русецький І. А., Данілов М. О.
ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТИВ ВІСМУТУ ТА НІКЕЛЮ 3

Ю. В. Погоренко, А. А. Нагорний, А. О. Омельчук
ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14-4+x}F_{4+x}$ 13

О. А. Корнієнко, О. І. Биков, А. В. Самелюк, О. Р. Андрієвська
БУДОВА ІЗОТЕРМІЧНОГО ПЕРЕРІЗУ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ
 $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1500 °С 23

О. М. Кордубан, В. М. Огєнко, Т. В. Крищук
ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ МЕТОДУ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ
СПЕКТРОСКОПІЇ В УКРАЇНІ. 41

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

І. Г. Мамєдов, І. М. Шихалієва, Ю. В. Мамєдова
ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТИВ ВІСМУТУ ТА НІКЕЛЮ 51

Contents

PHYSICAL CHEMISTRY

Smilyk V. O., Fomaniyk S. S., Kolbasov G. I., Rysetskiy I. A.
PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FILMS BASED
ON BISMUTH AND COPPER VANADATES 3

Yu. V. Pohorenko, A. A. Nagornyi, A. O. Omel'chuk
CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$ 13

O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A.V. Sameliuk, E. R. Andrievskaya
ISOTHERMAL SECTION STRUCTURE THE $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ SYSTEM AT 1500 °C. 23

O. M. Korduban, V. M. Ogenko, T. V. Kryshchuk
PROBLEMS OF DEVELOPMENT OF THE METHOD OF X-RAY PHOTOELECTRON
SPECTROSCOPY IN UKRAINE 41

ORGANIC CHEMISTRY

I. G. Mamedov, I. M. Shikhaliyeva, Y. V. Mamedova
STUDYING THE REACTION ROUTE OF α, β -DIBROMO KETONE
AT PRESENCES OF SOME AMINES 51

ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТІВ ВІСМУТУ ТА НІКЕЛЮ

Смілик В. О., Фоманюк С. С., Колбасов Г. Я., Русецький І. А., Данілов М. О.

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

*e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

Методом хімічного та електрохімічного синтезу було отримано плівки вольфрама-тнів вісмуту та нікелю. Отримані матеріали мають хорошу адгезію з оптично прозорою підкладкою SnO_2 . Показано, що вольфрамати можуть довго циклювати за гальваностатичної зміни струму та різних потенціалів. Порівняння електрохромних властивостей плівок вольфраматів нікелю та вісмуту, отриманих іонним нашаруванням, електроосадженням та комбінованим електрохімічним і термохімічним методами показало, що полікристалічні плівки мають менший контраст забарвлення порівняно з плівками, отриманими електроосадженням. За допомогою рентгенофазового аналізу було виявлено, що структура отриманих матеріалів залежала від способу отримання. Досліджені властивості Bi_2WO_6 та NiWO_4 задовольняють вимогам до електрохромних матеріалів у плані забезпечення високого контрасту забарвлення у видимій ділянці спектру.

Ключові слова: електрохромізм, вольфрама-тнів вісмуту, вольфрама-тнів нікелю, інжекція, екстракція.

ВСТУП. Вивчення фізико-хімічних властивостей хромогенних матеріалів [1] (тобто тих матеріалів, які володіють електрохромними, фотохромними або термохромними властивостями) та електронних та іонних процесів, що протікають у таких матеріалах, лежить у руслі такої актуальної галузі досліджень фізико-хімічної електроніки і фізико-хімічного матеріалознавства, як «розумні матеріали» [2]. *Електрохромізм* називають явище зворотної зміни оптичних властивостей матеріалу (кольору та/або світлопропускання) під дією елек-

тричного поля. Зворотній електрохромний ефект, який є предметом цього дослідження, пов'язано з інжекцією електронів та екстракцією катіонів (водню, лужних металів) під дією електричного поля, як правило, у контакт з електролітом. Слід зазначити, що в останній час у світі актуалізували дослідження електрохромізму з метою розроблення технологій виготовлення таких пристроїв, як «розумні» скла і «розумний» папір, гнучкі дисплеї і тонкоплівкові сенсори [3]. Пристрої на основі електрохромних матеріалів мають високу ефективність

забарвлення за відносно незначної кількості електричних зарядів і володіють значним поглинанням світла певних довжин хвиль. Електрохромні матеріали можна загалом поділити на дві групи: анодні матеріали, що забарвлюються в окисленому стані, та катодні матеріали, коли забарвлення проявляється у відновленому стані. Типовим прикладом катодних електрохромних матеріалів є триоксид вольфраму і вольфрамат вісмуту [4]. Фактично на сьогодні у світі все більшу увагу зосереджують саме на гібридних електрохромних пристроях, розроблених на основі тонких плівок оксидів вольфраму та нікелю за рахунок їхнього спільного забарвлення. Причому синій колір мають відновлені плівки триоксиду вольфраму та коричневий – у NiWO_4 . Тонкі плівки вольфрамату нікелю мають сильний електрохромний ефект в електроліті KCl , але вони також демонструють і низьку стійкість при циклюванні в таких електролітах. Порівняно з пристроями, заснованими на інших неорганічних електрохромних матеріалах, електрохромні пристрої на основі триоксиду вольфраму, зазвичай, володіють більш швидким часом спрацьовування за зміни напруги і більшою ефективністю забарвлення [5]. Тонкі плівки NiWO_4 та Bi_2WO_6 володіють електрохромними властивостями, які аналогічні властивостям аморфних плівок триоксиду вольфраму, але мають більшу структурну стабільність при багаторазовому забарвленні. NiWO_4 не розчиняється у воді та має форму кристалів моноклінної сингонії просторової групи $P 2_1/c$ [6], що дозволяє використовувати вольфрамат нікелю як фотокатализатори, датчики вологості та діелектричні резонатори [7]. Воль-

фрамат вісмуту – Bi_2WO_6 має ширину забороненої зони 2,7 eВ. Тому він активно поглинає світло у видимій ділянці сонячного спектру.

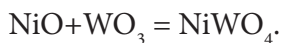
На сьогодні в літературі є замало інформації щодо вивчення електрохромізму вольфраматів вісмуту та нікелю. Тому актуальним завданням є дослідження електрохромного ефекту в зазначених матеріалах та вивчення впливу структури на фізико-хімічні властивості вольфраматів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вольфрамат вісмуту було отримано методом іонного нашарування з розчинів хімічних реактивів класу ч. д. а: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = 8,5$ г/л; $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 12,6$ г/л із промиванням у дистильованій воді та електрохімічним осадженням із розчину $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 45$ г/л; $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 100$ г/л, 35% H_2O_2 – 50мл/л із доведенням розчину до рН = 1 азотною кислотою (55 мл) катодним струмом $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

Вольфрамат нікелю (NiWO_4) було отримано комбінованими методами синтезу: 1-й – електрохімічний синтез та 2-й – комбінований електрохімічний та термохімічний синтез. Електрохімічний синтез (NiWO_4) здійснено з використанням розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 30 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 100$ г/л, 35% H_2O_2 – 50 мл/л із доведенням розчину до рН = 1 азотною кислотою катодним струмом $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

За комбінованого методу отримання NiWO_4 спочатку електрохімічним методом отримували триоксид вольфраму з розчину $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 100$ г/л, 35% H_2O_2 – 50 мл/л із доведенням розчину до рН = 1 азотною кислотою, а потім, крапаючи, наносили зверху $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Після чого висушували отриману плівку та відпалювали на повітрі за 500 °С. За високої температури $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ вигорає

до оксиду, який спікається з триоксидом вольфраму за реакцією:



Вимірювання спектральних характеристик електрохромного забарвлення плівок Bi_2WO_6 та NiWO_4 проводили за допомогою універсальної установки на базі однопроменевого дифракційного спектрофотометра типу «С-302», що забезпечував вимірювання спектральних характеристик у діапазоні довжин хвиль λ від 300 до 1300 нм. Керування монохроматором здійснювали за допомогою комплексу на базі персонального комп'ютера. Електрозабарвлення плівок проводили поляризацією робочого електроду від потенціостату «ЕР-21». Кінетичні вимірювання є найбільш інформативними для характеристик електрохромних явищ. Керувальний імпульс потенціалу заданої тривалості і амплітуди від генератора сигналів Г6-26 подають на електрохромну комірку, що являє собою модель електрохромного індикатора. При цьому реєструють динаміку зміни оптичних характеристик електрохромного матеріалу, таких як інтенсивність пропущеного світла або контраст наведеного забарвлення. Із даних кінетики забарвлення можна оцінити швидкість, ефективність та стійкість електрохромного матеріалу залежно від часу його циклювання.

Механізм електрохімічного утворення плівок Bi_2WO_6 та NiWO_4 схожий на процеси утворення WO_3 в результаті електровідновлення перекисно-комплексних сполук на основі вольфрамат іонів, які детально досліджено в роботах [9–11]. За взаємодії Na_2WO_4 та H_2O_2 утворюють пероксовольфраматний комплекс $[(\text{O}_2)_2(\text{O})\text{W}-\text{O}-\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]^{2-}$ [8].

У роботі [11] показано, що процес електроосадження WO_3 з кислих розчинів, що містять цей комплекс, здійснюють у дві стадії: 1 – електрохімічний розрив зв'язку О-О в молекулі пероксокомплексу вольфраму та 2 – хімічну стадію полімеризації до вольфрамової кислоти, утворених в результаті цього в прикатодному просторі вольфрамат іонів ($\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{WO}_4$). Якщо в розчин осадження додати іони металів (Bi^{3+} , Ni^{2+}), то поряд з утворенням H_2WO_4 можуть також співосаджуватися Bi_2WO_6 та NiWO_4 . Дослідження структури плівок Bi_2WO_6 та NiWO_4 , отриманих електроосадженням, довели це припущення. Із розшифрування рентгенограм (рис. 1, 2 та рис. 3, 4) встановлено, що поряд із Bi_2WO_6 та NiWO_4 спостерігають також гідратовані фази WO_3 .

На рис. 1, 2 представлено результати рентгенофазового аналізу вольфрамату вісмуту, отриманого хімічним та електрохімічним методами, відповідно. Всі індексовані піки вказують на орторомбічну структуру з просторовою групою $Pca21$. Рефлекси від кристалів мають чітко визначену інтенсивність та чіткість, що вказує на хорошу кристалічність та структурний порядок на малій дальності. З аналізу РФА кривих встановлено, що склад матеріалів змішаний і включає в себе, окрім вольфрамату орторомбічного вісмуту, ще триоксид вольфраму з гексагональною структурою. Порівняння даних РФА для хімічно та електрохімічно отриманого Bi_2WO_6 показало, що плівки, отримані електрохімічним осадженням, мають більш аморфну структуру, можливо, із вкрапленнями кристалітів орторомбічного Bi_2WO_6 та гексагонального WO_3 (рис. 2) [15, 16]. Тоді як плівки, отримані іонним нашаруванням, мають

полікристалічну структуру з розширеними піками, що вказує на дрібнозернистість отриманих кристалітів (рис. 3). Можна висловити припущення, що такі властивості пояснюють тим, що при іонному нашаруванні виникають кристалічні точки для подальшого росту кристалів, а при електрохімічному осадженні проходить процес, подібний до полімеризації, в результаті якого утворюється аморфна суміш змішаного фазового складу.

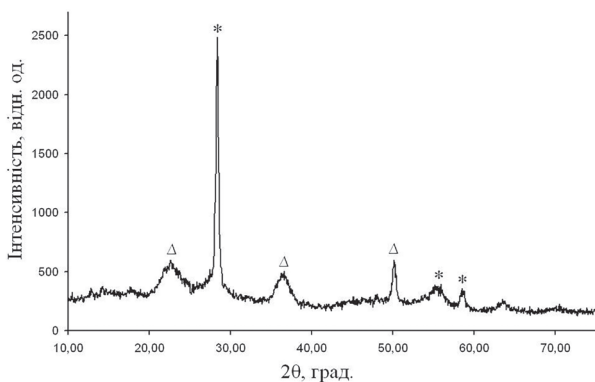


Рис. 1 Рентгенофазовий аналіз хімічно отриманого вольфрамату вісмуту, де * – орторомбичний Bi_2WO_6 , Δ – гексагональний WO_3

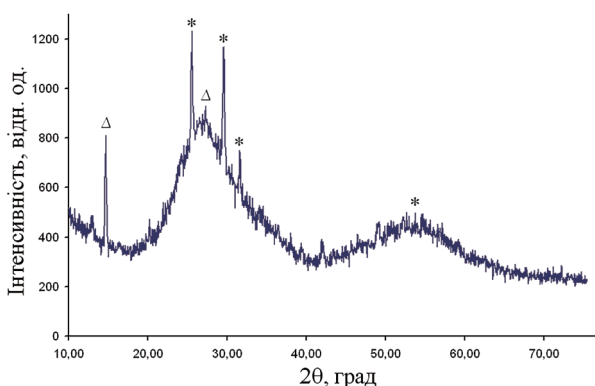


Рис. 2 Рентгенофазовий аналіз електрохімічно отриманого вольфрамату вісмуту, де * – орторомбичний Bi_2WO_6 , Δ – гексагональний WO_3

Плівки вольфрамату нікелю, отримані хімічним (рис. 4) та електрохімічним (рис. 5) методами, досліджували рентгенофазовим аналізом. Із розшифрування РФА кривих вдалося встановити, що плівки NiWO_4 , отримані хімічним шляхом (рис. 4), складаються переважно з вольфрамату нікелю та триоксиду вольфраму на відміну від плівок вольфрамату нікелю, які отримано електрохімічним методом і які містять «чистий» вольфрамат нікелю (рис. 5). Як і у випадку з вольфрамом вісмуту, вольфрамат нікелю, отриманий електроосадженням, також має розширені піки порівняно з плівками, отриманими хімічно. Таким чином за допомогою РФА було виявлено, що структура цих плівок залежала від способу отримання. Для отримання аморфних плівок більшою мірою підходить метод електроосадження, а для синтезу полікристалічних плівок змішаного фазового складу можна використовувати методи іонного нашарування та комбінованого електрохімічного і термохімічного синтезів.

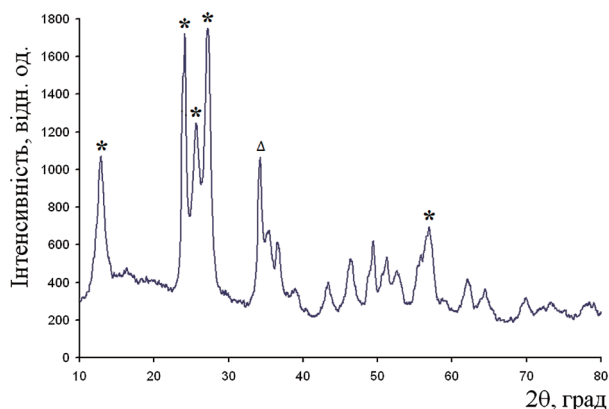


Рис. 3 Рентгенофазовий аналіз плівок на основі вольфрамату нікелю, отриманих хімічно, де * – NiWO_4 , Δ – гексагональний WO_3

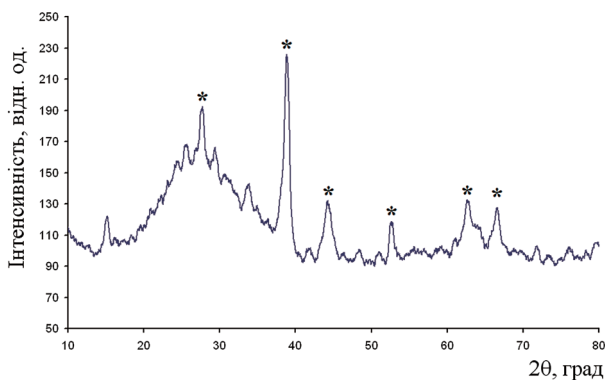


Рис. 4 Рентгенофазовий аналіз плівок NiWO_4 , отриманих електрохімічним методом, де * – NiWO_4

Порівняння електрохромних властивостей плівок вольфраматів нікелю та вісмуту, отриманих іонним нашаруванням, електроосадженням та комбінованим електрохімічним і термохімічним методами, показало, що полікристалічні плівки мають менший контраст забарвлення порівняно з плівками, отриманими електроосадженням. Як видно з рис. 1, 2 та рис. 3, 4, то полікристалічні плівки вольфраматів вісмуту та нікелю мають меншу інтенсивність забарвлення порівняно з аморфними. Це пов'язано зі збільшенням кількості розривів зв'язків в аморфних структурах на основі вольфраматів, що призводить до утворення більшої кількості центрів забарвлення атомів W за рахунок їхнього часткового відновлення до нижчих ступенів окислення, більшою мірою до W^{5+} [12].

Дослідження спектрів поглинання плівок вольфрамату нікелю, отриманих електрохімічним та комбінованим електрохімічним та термохімічним методами, показало, що електрохромним ефектом більшою мірою володіють плівки, отримані електрохімічно. Як видно зі спектральних залежностей

теї оптичного поглинання NiWO_4 , крива 1 (рис. 5) порівняно з кривою 2 має більшу інтенсивність поглинання в широкій області довжин хвиль видимого та ближнього ІЧ-світла.

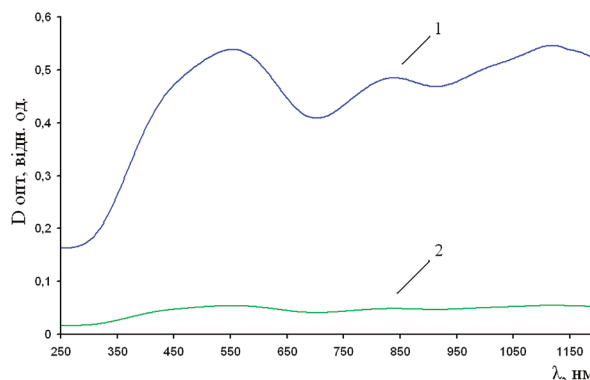


Рис. 5 Спектри оптичного поглинання забарвленої плівки вольфрамату нікелю за напруги 2,7 В

На рис. 6 представлено спектральні характеристики забарвлених плівок вольфрамату вісмуту, отриманих електрохімічно (рис. 6 криві 1, 2) та іонним нашаруванням (рис. 6 крива 4). Встановлено, що плівки, отримані іонним нашаруванням (із полікристалічною структурою), мають значно менший контраст забарвлення порівняно з плівками, отриманими електроосадженням (аморфна структура). Зі спектральних залежностей оптичних характеристик вольфрамату вісмуту, отриманими електроосадженням, встановлено, що пік поглинання цього матеріалу припадає на 1000 нм за потенціалу -200 мВ, крива 1 на рис. 6 та 650 нм за потенціалу -500 мВ, крива 2 на рис. 6, відповідно. Таким чином зі зміщенням потенціалу у від'ємну область збільшується кількість центрів забарвлення W^{5+} , що відповідають за видиму ділянку спектру $\lambda=620$ нм (2 eV). [14]

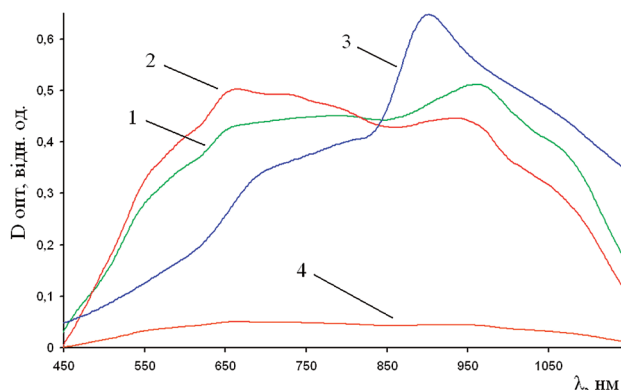


Рис. 6 Спектральні залежності оптичного поглинання $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$, де крива 1 відповідає: потенціалу -200 мВ, а крива 2: потенціалу -500 мВ, крива 3: поглинання WO_3 (за потенціалу -500 мВ); крива 4: поглинання хімічно осадженого $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$

Порівняння спектральних характеристик Bi_2WO_6 та WO_3 показало, що контраст максимального забарвлення за потенціалу -500 мВ у Bi_2WO_6 (рис. 6 крива 2) зміщений у короткохвильову ділянку спектру порівняно з WO_3 (рис. 6 крива 3). Це вказує на те, що вісмут у структурі Bi_2WO_6 сприяє утворенню більшої кількості W^{5+} центрів забарвлення та підсилюючи контраст електрохромного забарвлення у видимій ділянці спектру [14].

Такі властивості Bi_2WO_6 та NiWO_4 задовольняють вимогам до електрохромних матеріалів у плані забезпечення високого контрасту забарвлення у видимій ділянці спектру.

Ще однією не менш важливою характеристикою електрохромних матеріалів є їхня електрохромна ефективність та швидкодія циклювання.

Електрохромну ефективність $\text{CE}(\lambda)$ вимірюють у $\text{см}^2\text{Кл}^{-1}$ і визначають виразом:

$$\text{CE}(\lambda) = \eta = \frac{\Delta\text{OD}(\lambda)}{q}, \quad (1.1)$$

де $\Delta\text{OD}(\lambda)$ – зміна оптичної густини за хвилі світла довжиною λ , q – заряд у мілікулонах (мКл), розподілений на 1 см^2 електрохромного матеріалу. Оптичну густину на заданій довжині хвилі визначають як $\log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)$, де T – коефіцієнт пропускання світла.

Аналіз циклічних залежностей для Bi_2WO_6 та NiWO_4 дає змогу оцінити ці дві характеристики, а також оцінити стабільність цих електрохромних матеріалів.

Так, наприклад, вольфрамат вісмуту циклювали упродовж семи днів у гальваностатичному режимі від +0,7 до -0,7 $\text{мА}/\text{см}^2$; як видно з рис. 7. циклограм вольфрамату вісмуту, можна зробити висновок, що цей матеріал достатньо добре циклюється і є стійким у кислому середовищі. Розрахунок електрохромної ефективності за формулою (1.1) показав, що за гальваностатичної зміни струму її значення $30 \text{ см}^2\text{Кл}^{-1}$ ($\lambda=650 \text{ нм}$). В об'ємному триоксиді вольфраму такі значення електрохромної ефективності приходяться на інфрачервоне світло ($\lambda=700\text{--}750 \text{ нм}$) [13]. Співставлення швидкодії циклювання вольфрамату вісмуту та триоксиду вольфраму показало також однакові результати: швидкодія складає 10–12 с.

Циклювання NiWO_4 (рис. 8) показало, що за гальваностатичної зміни струму +0,7 до -0,7 $\text{мА}/\text{см}^2$ ефективність також складала $5 \text{ см}^2\text{Кл}^{-1}$ при $\lambda=500 \text{ нм}$, а швидкодія циклювання – 100 с.

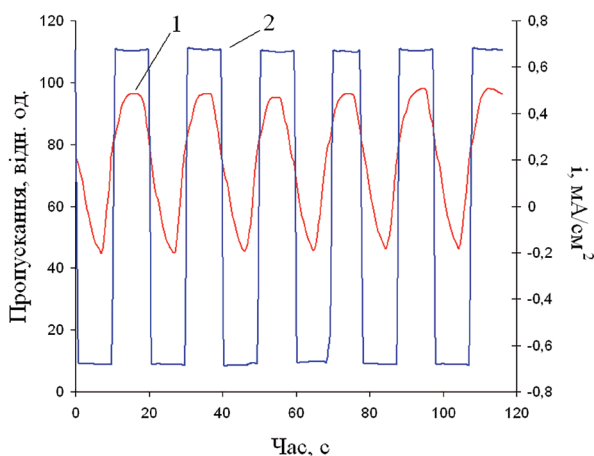


Рис. 7 Циклічні залежності для плівки вольфрамату вісмуту, де крива 1 – пропускання світла при 650 нм, крива 2 – зміна струму (mA/cm^2)

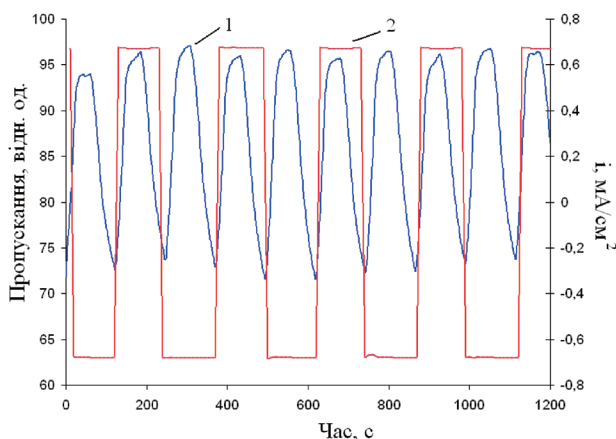


Рис. 8 Циклічні залежності для плівки NiWO_4 , де крива 1 – пропускання світла при 650 нм, крива 2 – зміна струму (mA/cm^2)

ВИСНОВКИ. З аналізу структури та електрохромних властивостей плівок на основі NiWO_4 та Bi_2WO_6 встановлено, що для отримання чистих плівок вольфраматів аморфної структури більшою мірою підходить електрохімічний синтез. Формування плівок на основі аморфних структур вольфраматів нікелю та вісмуту електрохімічним осадженням із використанням пере-

кисно-кислих електролітів сприяє високому контрасту поглинання та ефективності їхнього електрохромного забарвлення у видимій області спектру за рахунок утворення більшої кількості центрів забарвлення W^{5+} із поглинанням, характерним для $\lambda=450\text{--}650$ нм.



Цю публікацію було виконано в рамках проекту No 0118U003903 Національної Академії Наук України.

PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FILMS BASED ON BISMUTH AND COPPER VANADATES

Smilyk V. O.^{1}, Fomaniyk S. S., Kolbasov G. I., Rysetskiy I. A.*

¹*Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, akademika Palladina av., 32/34, Kyiv 03142, Ukraine*

**e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

Films of bismuth and nickel tungstates were obtained by chemical and electrochemical synthesis. Bismuth tungstate was obtained by ionic layering and electrochemical deposition. Nickel tungstate (NiWO_4) was obtained by combined synthesis methods: 1st - electrochemical synthesis and 2nd - combined electrochemical and thermochemical synthesis. The obtained materials have good adhesion with an optically transparent SnO_2 substrate. It is shown that the mechanism of electrochemical formation

of Bi_2WO_6 and NiWO_4 films is similar to the processes of WO_3 formation as a result of electroreduction of peroxide-complex compounds based on tungstate ions, which were studied in detail in. From the data of coloring kinetics the speed, efficiency and stability of electrochromic material depending on its cycling time are estimated. It is shown that tungstates can cycle for a long time with galvanostatic current change and different potentials. Comparison of electrochromic properties of nickel and bismuth tungstate films obtained by ionic stratification, electrodeposition and combined electrochemical and thermochemical methods showed that polycrystalline films have a lower color contrast compared to films obtained by electrodeposition. Using X-ray phase analysis, it was found that the structure of the obtained materials depended on the method of production. Comparison of X-ray diffraction data for chemically and electrochemically obtained Bi_2WO_6 showed that the films obtained by electrochemical deposition have more amorphous structure, possibly with inclusions of orthorhombic Bi_2WO_6 and hexagonal WO_3 crystallites, while the films obtained by ionic layering have a layer of polycrystals, indicates the fine-grained obtained crystallites. The studied properties of Bi_2WO_6 and NiWO_4 meet the requirements for electrochromic materials in terms of providing high color contrast in the visible part of the spectrum.

Keywords: electrochromism, bismuth tungstate, nickel tungstate, injection, extraction.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A., Mlyuka N. R., Kr. mer S., Georen P.* Advances in chromogenic materials and devices // *Thin Solid Films*. – 2010. – № 518. – P. 3046–3053.
2. *Яковлева Д. С.* Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия // Автореферат дисертації. – 2015.
3. *Pereira L.* Electrochromic materials for smart devices // *EPOSS Annual Forum Lisbon*. – 2010. – URL: <http://www.smart-systemsintegration.org/public/documents/publications>.
4. *Granqvist C. G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. – Amsterdam. – 2002. P. 650.
5. *Dinh N. N., Ninh D. H., Thao T. T., Vo-Van T.* Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – 2012. P. 7.
6. *Wyckoff, R. W. G.* The Structure of Crystals // Interscience Publishers, Inc. – 1951. – 3. – C. 41–42.
7. *Kazemzadeha A., Eskandaria A., Goudarzia F.* Structural and Optical characterization Of Nickel Tungstate Nano Crystallites Synthesized Via Polyol Method // The 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4). – Kish Island, I.R. Iran. – 2012. P. 10.
8. *Meulenkamp E. A.* Mechanism of WO_3 electrodeposition from peroxy-tungstate solution // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – № 144. – P. 1664–1672.
9. *Васько А. Т., Пацюк Ф. Н., Шкаравский Ю. Ф.* Влияние условий электролиза на содержание вольфрама в гальва-

ническом осаде // Электрохимия вод. растворов. – Киев. – 1981. – С. 73–76.

10. Васько А. Т., Краснов Ю. С., Пацюк Ф. Н., Чумак С. М. Контроль осаждения оптически неоднородных пленок методом двухлучевой лазерной интерферометрии // Украинский химический журнал. – 1985. – 51. – № 2. – С. 152–157.
11. Пацюк Ф.Н. Электровосстановление вольфрама (VI) и исследование электрохимических свойств катодных осадков: автореф. дис. канд. хим. наук. – Киев. – 1984. – С. 20.
12. Сыч О. А., Краснов Ю. С., Васько А. Т., Пацюк Ф. Н., Ласточкина И. Е. Предельное перенапряжение реакции выделения водорода на электрохромных плёнках аморфного триоксида вольфрама // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57 – № 6. – С. 628–632.
13. Liang L., Zhang J., Zhou Y., Xie J. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ultrathin nanosheets // Scientific Reports. – 2013. – 3. – P. 11.
14. Krasnov Yu. S., Kolbasov G. Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 // Electrochimica Acta. – 2004. – 49. – №15. – P. 2425–2433.
15. Campos W. Ed., Nobre F. X., et. al. High Photocatalytic Activity under Visible Light for a New Morphology of Bi_2WO_6 Microcrystals // Catalysts. – 2019. – 9. – P. 667.
16. Mulik R.N., et al. Hydrothermal synthesis of tungsten oxide (WO_3) for the detection of NO_2 gas // 17th International Meeting on Chemical Sensors., IMCS 2018. – 2018. – P. 531– 532.

REFERENCES

1. Granqvist C.G., Green S., Niklasson G.A., Mlyuka N.R., Kr. mer S., Georen P. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*. 2010. **518**: 3046.
2. Yakovleva D. S. Electrochromic effect in hydrated vanadium pentoxide. *Avtoreferat disertacii*. 2015.
3. Pereira L. Electrochromic materials for smart devices. *EPOSS Annual Forum Lisbon*. 2010. URL: <http://www.smart-svstemsintegration.org/public/documents/publications>.
4. Granqvist C.G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. *Amsterdam*. 2002. **272**: 650.
5. Dinh N.N., Ninh D.H., Thao T.T., Vo-Van T. Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows. *Journal of Nanomaterials*. 2012. **2012**:7.
6. Wyckoff, R. W. G. The Structure of Crystals. *Interscience Publishers, Inc*. 1951. **3**: 41.
7. Kazemzadeha A., Eskandaria A., Goudarzia F. Structural and Optical characterization Of Nickel Tungstate Nano Crystallites Synthesized Via Polyol Method. *The 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)*. 2012. **26**: 10.
8. Meulenkamp E. A.. Mechanism of WO_3 electrodeposition from peroxy-tungstate solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997. **144**: 1664.
9. Vas'ko A. T., Pacyuk F. N., Shkaravskij YU. F. Influence of electrolysis conditions on the tungsten content in the galvanic deposit. *Elektrohimiya vodnyh rastvorov*. 1981. **117**: 73.

10. Vas'ko A. T., Krasnov YU. S., Pacyuk F. N., Chumak S. M. Control of the deposition of optically inhomogeneous films by the method of two-beam laser interferometry. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*. 1985. **51** (2): 152.
11. Patsyuk F.N. Electroreduction of wolfram (VI) and investigation of the electrochemical properties of cathode deposits: *avtoref. dis. kand. him. nauk*. 1984. **1**: 20.
12. Sych O. A., Krasnov YU. S., Vas'ko A. T., Pacyuk F. N., Lastochkina I. E. . Ultimate excitation overvoltage on electrochromic films of amorphous tungsten trioxide. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*. 1991. **57** (6): 628.
13. Liang L., Zhang J., Zhou Y., Xie J. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ultrathin nanosheets. *Scientific Reports*. 2013. **3**: 11.
14. Krasnov Yu. S., Kolbasov G. Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 . *Electrochimica Acta*. 2004. **49** (15): 2425.
15. Campos W. Ed., Nobre F. X. High Photocatalytic Activity under Visible Light for a New Morphology of Bi_2WO_6 Microcrystals. *Catalysts*. 2019. **9**: 667.
16. Mulik R.N., et al. Hydrothermal synthesis of tungsten oxide (WO_3) for the detection of NO_2 gas. *17th International Meeting on Chemical Sensors*. 2018. **17**: 531.

Стаття надійшла 21.12.2020

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$

Ю. В. Погоренко, А. А. Нагорний, А. О. Омельчук

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

*e-mail: pogorenkojulija@gmail.com

Встановлено, що в системі $\text{PbF}_2\text{-SmF}_3\text{-SnF}_2$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,15$), ізоструктурні $\beta\text{-PbSnF}_4$. Заміщення частини йонів свинцю йонами самарію сприяє підвищенню електропровідності порівняно з вихідною фазою $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$. Найбільші значення електропровідності та найменша енергія активації іонної провідності характерні для сполуки $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,1}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,1}$ ($\sigma_{373} = 1,08 \cdot 10^{-2}$ См/см). Методом поляризаційного насичення Хебба – Вагнера визначено, що електронна провідність зразків на 2 порядки менша за іонну, а числа переносу за йонами фтору складають 0,99 та не залежать від вмісту замісника.

Ключові слова: тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, нестехіометричні фториди, електропровідність.

ВСТУП. У зв'язку з поступовим зменшенням кількості літєвої сировини та складністю вторинного перероблення відпрацьованих літєвих джерел струму існує необхідність у розробленні хімічних джерел струму, що відповідатимуть вимогам сучасного ринку мікроелектроніки та матимуть низку переваг в експлуатаційних характеристиках перед аналогами. Необхідною умовою для цього є пошук і вдосконалення електродних та електролітних матеріалів, які матимуть в основі сполуки з більш ефективними в плані економічної та екологічної вигоди характеристиками [1, 2].

У цьому відношенні фторид-іонні батареї (ФІБ) можуть стати альтернативою літєвим джерелам струму [1, 3]. ФІБ можуть

забезпечити високу питому ємність, широке вікно електрохімічного потенціалу, високу надійність та тривалий термін служби. Завдяки великій реакційній здатності фтор утворює міцні сполуки з багатьма металами, для яких характерні великі значення енергії Гіббса $\Delta G_{\text{утв}}$, а отже, і електрорушійної сили утворення $\Delta E_{\text{утв}} = -\Delta G_{\text{утв}}/nF$. Беручи до уваги те, що деякі фториди металів уже за температур, близьких до кімнатних, мають високу ($1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ См/см) уніполярну електропровідність, яку забезпечують аніони фтору, та незначну електронну складову $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ См/см [4–6], вони привабливі для створення електродних та електролітних матеріалів хімічних джерел струму.

Однією з необхідних умов успішної реалізації фторидпровідних хімічних джерел струму є розроблення та пошук нових твердих електролітів, які забезпечують не лише швидкий зворотний перенос заряду між електродами, але й мають високу електрохімічну стійкість. Особливу увагу привертають до себе фторидпровідні фази на основі фторидів свинцю (II) та олова (II). Станом на сьогодні досить ретельно досліджено вплив на провідність $PbSnF_4$ заміщення частини катіонів свинцю катіонами тривалентних металів [7–9]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 мол. % йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) у структурі $PbSnF_4$ електропровідність твердих розчинів, які при цьому утворюються, є значно вищою порівняно з вихідним $PbSnF_4$. Максимальну провідність мають тверді розчини, що містять у своєму складі 10,0–15,0 % мол. трифториди неодиму, самарію або ітрію [7].

Відомо, що підвищити електропровідність фторидів можна не лише за рахунок введення замісників, а й шляхом відхилення від еквімолярного співвідношення вихідних компонентів [5]. Виходячи з того, що високорухливі аніони фтору у твердих розчинах системи $(1-x)PbF_2 - xSnF_2$ координують саме в площинах катіонної підґратки, де розміщено йони Sn^{2+} [9–12], то можна припустити, що збільшення кількості SnF_2 сприятиме підвищенню електропровідності сполук. Зокрема встановлено, що збільшення вмісту дифториду олова у системі PbF_2-SnF_2 з утворенням нестехіометричної фази $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ дозволяє за $T > 450$ К підвищити провідність майже на порядок величини порівняно зі сполукою $\beta-PbSnF_4$ [9]. Одночасне замі-

щення частини йонів свинцю йонами рубідію у цій нестехіометричній фазі сприяє утворенню твердих розчинів гетеровалентного заміщення $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ при $0 < x \leq 0,2$ ($M=Rb$), електропровідність яких значно вища порівняно з вихідним твердим розчином та $\beta-PbSnF_4$. Найвищу провідність мають зразки при $x \geq 0,15$ ($\sigma_{573} = 0,34 - 0,41$ См/см, $E_a = 0,16$ еВ та $\sigma_{373} = (5,34 - 8,16) \cdot 10^{-2}$ См/см, $E_a = 0,48 - 0,51$ еВ відповідно) [13]. При цьому введення одновалентного йона в катіонну підґратку збільшує кількість вакансій аніонів фтору.

Оскільки серед твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) зі структурою $\beta-PbSnF_4$ найвищу провідність мають сполуки з трифторидами неодиму, самарію або ітрію, то дослідження впливу заміщення в катіонній підґратці нестехіометричної фази $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ наведеними йонами на електропровідність отриманих фторидів викликає певний інтерес. Введення йонів Ln^{3+} повинно сприяти збільшенню концентрації міжвузлових аніонів фтору, а отже, й електропровідності. Тому з метою цілеспрямованого пошуку високпровідних матеріалів як електролітів для хімічних джерел струму було синтезовано низку складних фторидів на основі нестехіометричної фази $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ при гетеровалентному заміщенні частини йонів Pb^{2+} катіонами Sm^{3+} та досліджено електропровідні властивості синтезованих фторидів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез полікристалічних зразків фторидпровідних фаз у системі $0,86(xSmF_3 - (1-x)PbF_2) - 1,14SnF_2$ проводили методом плавлення. Попередньо висушені вихідні фториди (SmF_3, PbF_2 і SnF_2 , «х. ч.»)

зважували у необхідних кількостях, ретельно перетирали в агатовій ступці та переміщували у платиновий тигель. Синтез проводили в інтервалі температур 773–823 К в атмосфері аргону упродовж 20 хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та оброблення дифрактограм використовували базу даних ICDD і комп'ютерні програми Match! і UnitCell.

Електропровідні властивості синтезованих зразків фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу із застосуванням двоелектродної схеми за допомогою електрохімічного модуля «Autolab» (Ecochemie) та частотного аналізатора «FRA» (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-1} – 10^6 Гц (за амплітуди вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц із використанням двоелектродної схеми. Для досліджень брали пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмопідводами до зразків слугували гладенькі поліровані платинові пластини. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298–773 К після термостатування в режимі охолодження. Для нівелювання вкладу пористості зразків таблетки виготовляли в одних і тих самих прес-формах із дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більше 60 мкм під тиском 150 атм.

Питому провідність розраховували за рівнянням $\sigma = l / s \cdot R$, де l – товщина циліндричного зразка, s – площа контакту, R – активний опір.

Електронну складову провідності досліджували поляризаційним методом Хебба – Вагнера [14, 15] в електрохімічній комірці $(-)\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{ТЕЛ} | \text{Pt}(+)$, де $\text{Ni} + \text{NiF}_2$ – оборотний відносно аніонів фтору електрод, Pt – блокуючий електрод. Катод виготовляли із суміші порошоків нікелю, фторидів нікелю та кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1 відповідно. Фторид кальцію використовували для усунення електродної поляризації, нікелевий порошок виконував функцію електроннопровідного матеріалу. Термостатовану комірку поляризували джерелом постійного струму Б5–43, ступінчасто збільшуючи потенціал із кроком 0,1 В в інтервалі потенціалів 0,0 ÷ 2,5 В. Струм, що протікає через комірку, вимірювали цифровим вольтметром «АВМ-4307».

Методом РФА встановлено, що при заміщенні частини іонів Pb^{2+} катіонами Sm^{3+} однофазні тверді розчини $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ зі структурою $\beta\text{-PbSnF}_4$ (тетрагональна сингонія) утворюють при $x \leq 0,15$. При $x > 0,16$ на рентгенівських дифрактограмах фіксують роздвоєння основного піку (інтенсивність 100 %) зі збереженням структури $\beta\text{-PbSnF}_4$. Це може свідчити про утворення двох твердих розчинів наведеної структури з дещо відмінним складом.

Слід зазначити, що на рентгенівських дифрактограмах всіх синтезованих зразків за кутів $\sim 24,3$ та $27,6$ град. реєструють піки, що не відповідають жодній з вихідних речовин (PbF_2 , SmF_3 , SnF_2) чи їхнім оксидам або оксифторидам. Розраховані параметри кристалічної ґратки не суперечать правилам Веґарда і Ретгерса [16], їх представлено в таблиці 1.

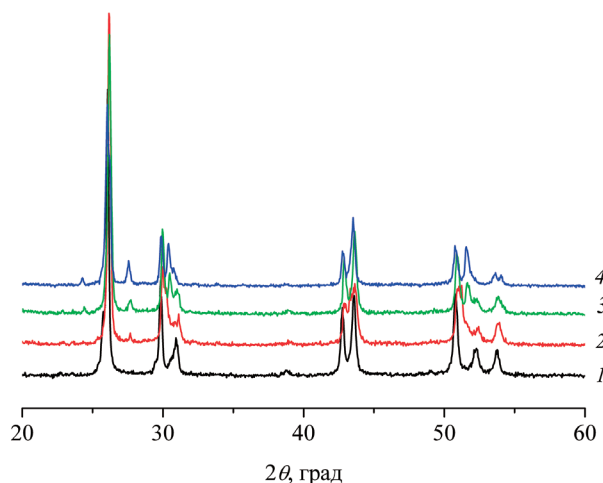


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків складних фторидів при заміщенні йонів Pb^{2+} за вмісту SmF_3 , x : 1 – 0,0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,15

Таблиця 1.

Параметри комірок кристалічних ґраток твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$

Зразок	$a(\pm 0.0006)$, Å	$c(\pm 0.0023)$, Å	$V(\pm 0.060)$, Å ³
$Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$	4,2295	11,5518	206,6
$Pb_{0,83}Sm_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	4.1982	11.6049	204.5
$Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	4.2095	11.5711	205.0
$Pb_{0,79}Sm_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	4.2098	11.5357	204.4
$Pb_{0,76}Sm_{0,1}Sn_{1,14}F_{4,1}$	4.2161	11.5540	205.4
$Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	4.2194	11.6773	207.9
$Pb_{0,71}Sm_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	4.2213	11.6585	206.0

Залежності електропровідності всіх синтезованих та досліджених зразків твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$ від температури (рис. 1) умовно можна розділити на дві області: низькотемпературну та високотемпературну. Перехід між ними реєструють в інтервалі температур 430÷470 К.

Як у високотемпературній області, так і в області низьких температур ці залежності задовільно апроксимують рівнянням Арреніуса – Френкеля (пряма в координатах $\lg \sigma T - 1/T$).

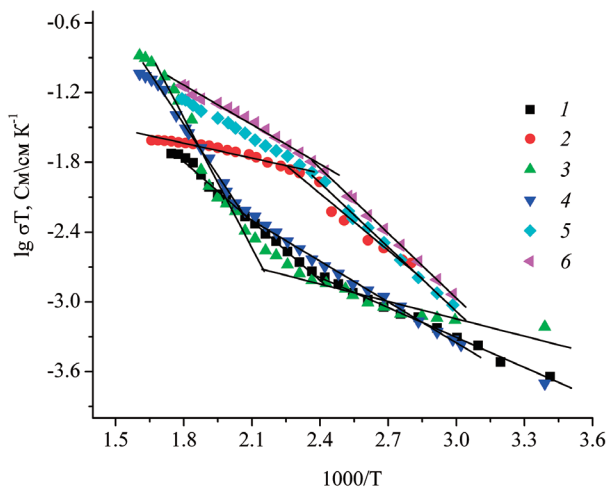


Рис. 2. – Температурні залежності електропровідності твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$ та вихідних сполук: 1 – β - $PbSnF_4$; 2 – $Pb_{0,86}Sm_{0,03}Sn_{1,14}F_4$; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,10; 6 – 0,13 мол. часток SmF_3

Введення SmF_3 при $x \leq 0,08$ у вихідну структуру сприяє зменшенню електропровідності отриманих зразків в усьому температурному інтервалі порівняно з $Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$ (табл. 2, рис. 2), наближаючи їх до значень електропровідності β - $PbSnF_4$. Проте за температур, вищих за 520 К, електропровідність твердих розчинів майже втричі вища за значення для β - $PbSnF_4$ ($\sigma_{553} = 0,054$ та $0,017$ См/см відповідно) та у два рази вища за електропровідність вихідної фази $Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$ ($\sigma_{553} = 0,054$ та $0,023$ См/см відповідно). Подальше збільшення концентрації йонів Sm^{3+} у структурі вихідного фториду $Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$ призводить до збільшення електропровідності в усьому

інтервалі температур. Найбільш суттєво вплив гетеровалентного замісника проявляється за температур, вищих за 420 К. Так, наприклад, значення електропровідності для твердих розчинів $Pb_{0,76}Sm_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$ та $Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$ при $T=500$ К становить 0,038 та 0,046 См/см відповідно, тоді як для сполуки $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ вона складає 0,02 См/см. Отже, заміщення частини іонів Pb^{2+} іонами Sm^{3+} у фторидпровідній фазі $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ сприяє підвищенню електропровідності майже на порядок величини порівняно з вихідною фазою (табл. 2): $\sigma_{373}=0,0108$ та $0,0029$ См/см, $\sigma_{573}=0,12$ та $0,0241$ См/см для твердого розчину $Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$ та $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ відповідно.

Таблиця 2.

**Параметри електропровідності
твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$**

Зразок	ΔE_a , eV	σ , См/см	T, К
$Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$	0,28	$2,9 \cdot 10^{-3}$	373
	0,1	$2,41 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,83}Sm_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	0,13	$7,85 \cdot 10^{-4}$	373
	0,81	$3,21 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	0,14	$9,07 \cdot 10^{-4}$	373
	0,83	$4,03 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,79}Sm_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	0,27	$1,1 \cdot 10^{-3}$	373
	0,68	$6,71 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,76}Sm_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$	0,16	$1,08 \cdot 10^{-2}$	373
	0,3	0,12	573
$Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	0,31	$2,84 \cdot 10^{-3}$	373
	0,43	$9,27 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,71}Sm_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	0,19	$4,18 \cdot 10^{-3}$	373
	0,46	$9,52 \cdot 10^{-2}$	573

У загальному випадку заміщення частини йонів Pb^{2+} йонами Sm^{3+} у структурі $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ призводить до збільшення електропровідності у високотемператур-

ній області порівняно з вихідною фазою $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$.

Енергія активації іонної провідності зі збільшенням вмісту SmF_3 в низькотемпературній області в загальному випадку зростає, а за температур, вищих за 430 К, навпаки, зменшується. При цьому введення трифториду самарію ($x \leq 0,05$) при $T < 400$ К призводить до зменшення енергії активації іонної провідності майже вдвічі (0,14 та 0,28 eV для твердого розчину $Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$ та $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ відповідно), тоді як вище цієї температури спостерігають різке збільшення E_a (0,83 та 0,1 eV для твердого розчину $Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$ та $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ відповідно). Із подальшим збільшенням концентрації трифториду самарію енергія активації в низькотемпературній області зростає, а у високотемпературній зменшується. Можна відмітити, що як і для твердих розчинів $Pb_{1-x}Sm_xSnF_{4+x}$, залежність електропровідності твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$ проходить через максимум при $x=0,1$ (рис. 3) [7].

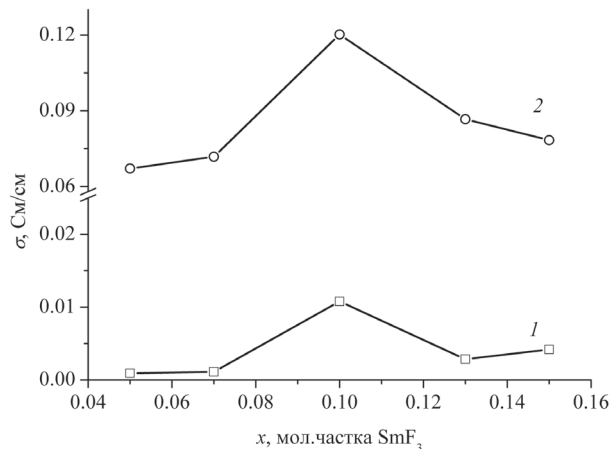


Рис. 3. Залежність електропровідності твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$ від вмісту трифториду самарію за різних температур: 1 – 373 К; 2 – 573 К

Вклад електронної провідності синтезованих фторидпровідних фаз визначали методом Хейбба – Вагнера з вольтамперних характеристик електрохімічної комірки $Ni+NiF_2+CaF_2$ | електроліт | Pt [14]. При накладанні потенціалу на електрохімічну комірку з кроком 0,2 В на залежності $I_s = f(E)$ за певних значень потенціалів спостерігають область, в якій струм досягає певних стаціонарних значень I_s (рис. 4).

Оцінку електронної провідності та чисел переносу іонів фтору у синтезованих зразках твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$ проводили за рівняннями:

$$\sigma_{en} = \frac{I_s Fl}{RTS} \quad \text{та} \quad t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma}$$

де σ_{en} – електронна провідність, I_s – струм насичення, T – температура в К, R – універсальна газова стала, S – площа контакту, F – постійна Фарадея, l – товщина електроліту. Отримані результати наведено в табл. 3.

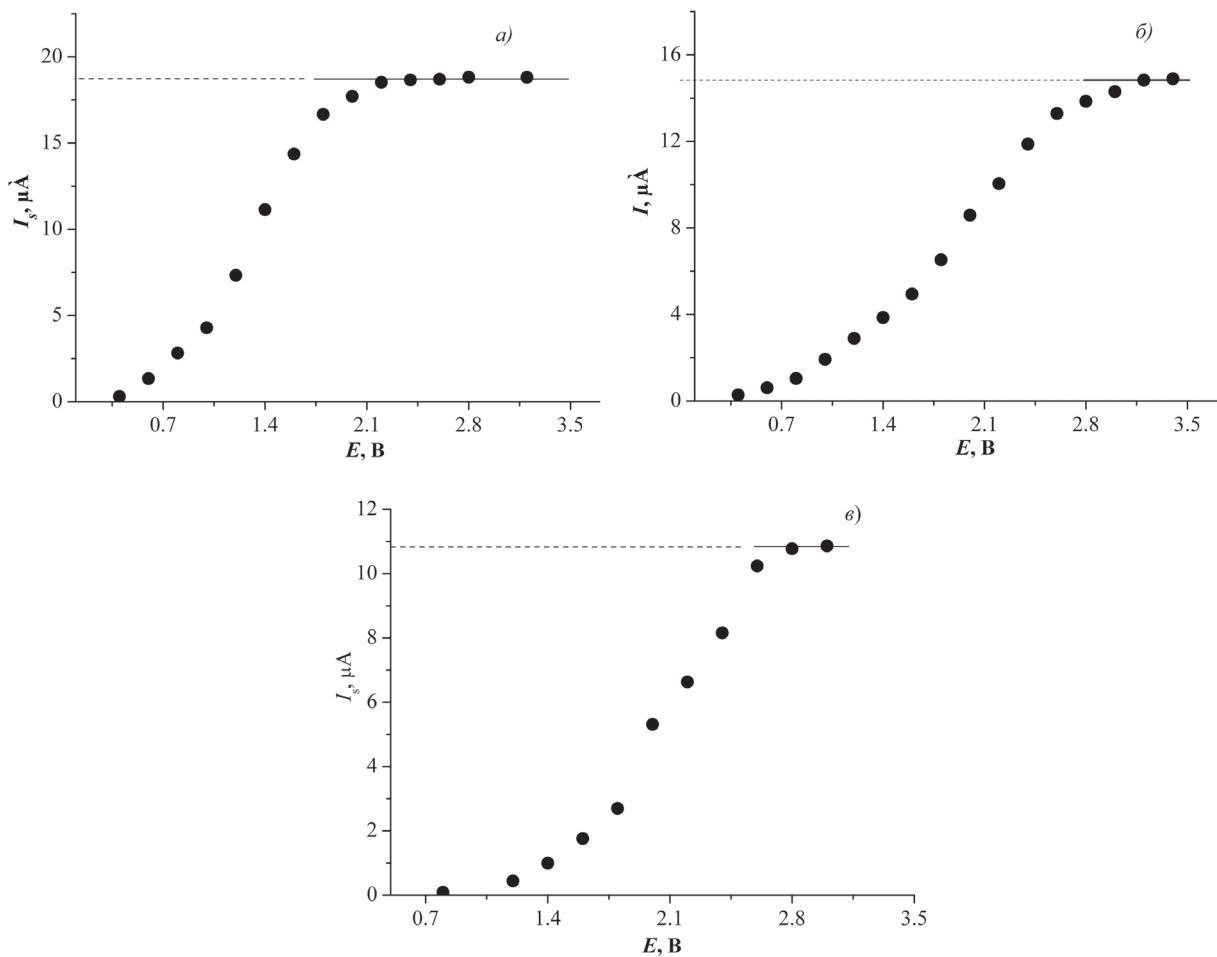


Рис. 4. Залежність сили струму, що проходить через комірку $Ni+NiF_2+CaF_2$ | $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$ | Pt, від прикладеної напруги за 373 К для x : а – 0,05; б – 0,07; в – 0,1

Таблиця 3.
Електронна провідність та числа
переносу твердих розчинів
 $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ за 373 К

Зразок	$I_s, \mu\text{A}$	$\sigma_{ep}, \text{Cm/cm}$	t_{F^-}
$\text{Pb}_{0,81}\text{Sm}_{0,05}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,05}$	18,7	$8,57 \cdot 10^{-5}$	0,99
$\text{Pb}_{0,79}\text{Sm}_{0,07}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,07}$	14,9	$2,17 \cdot 10^{-5}$	0,99
$\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$	10,8	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,99
$\text{Pb}_{0,73}\text{Sm}_{0,13}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,13}$	5,8	$5,37 \cdot 10^{-5}$	0,99

ВИСНОВКИ. При заміщенні частини іонів Pb^{2+} іонами Sm^{3+} ($x \leq 0,15$) у фторид-провідній фазі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ утворюються однофазні тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою $\beta\text{-PbSnF}_4$, параметри комірок кристалічної ґратки яких задовільно описують правила Вегарда та Ретгерса.

Зі збільшенням вмісту іонів Sm^{3+} у складі твердих розчинів їхня електропровідність зростає у всьому інтервалі температур, досягаючи максимальних значень при $x=0,1$. При цьому найбільшу електропровідність та найменшу енергію активації мають фази $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$ ($\sigma_{373} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{Cm/cm}$). Заміщення частини іонів Pb^{2+} іонами Sm^{3+} у фторидпровідній фазі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ сприяє підвищенню електропровідності майже на порядок величини порівняно з вихідною фазою.

Методом поляризаційного насичення Хебба – Вагнера визначено, що електронна провідність зразків на 2 порядки менша за іонну, а числа переносу за іонами фтору складають 0,99 та не залежать від вмісту замісника.



Роботу виконано в рамках проекту
№ 0119U001824 за фінансової під-
тримки НАН України.

CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS

$\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$

*Yu. V. Pohorenko**, *A. A. Nagornyi*,
A. O. Omel'chuk

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Prospekt Palladina 32/34, Kyiv 03142, Ukraine

*e-mail: *pogorenkoyulija@gmail.com*

In the $\text{PbF}_2 - \text{SmF}_3 - \text{SnF}_2$ system, heterovalent substitution solid solutions $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.15$) with the structure $\beta\text{-PbSnF}_4$ are formed. The unit cell parameters of solid solutions are satisfactorily described by Vegard's rules. The electrical conductivity of the obtained samples decreases in the entire temperature range compared to $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ due to the introduction of SmF_3 (at $x \leq 0.08$) in the initial structure. It brings them closer to the values of the electrical conductivity of $\beta\text{-PbSnF}_4$. However, at temperatures above 520 K, the electrical conductivity of solid solutions is almost twice higher than that of the initial phase $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ ($\sigma_{553} = 0.054$ and 0.023 S/cm , respectively). The electrical conductivity of solid solutions increases with the Sm^{3+} content, reaching maximum values at $x=0.1$. The $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$ phases have the highest electrical conductivity and the lowest

activation energy ($\sigma_{373} = 1.08 \cdot 10^{-2}$ S/cm). The substitution of Pb^{2+} ions by Sm^{3+} ions in the fluoride-conducting phase $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ helps to increase the electrical conductivity by almost an order of magnitude compared to the initial phase and by two orders of magnitude compared to $\beta\text{-PbSnF}_4$. The ionic conductivity activation energy increases in the low-temperature region generally with increasing the SmF_3 content and decreases proportionally at temperatures above 430 K. The nature of the dependence of the activation energy on the concentration of the heterovalent substituent and its value indicate that the conductivity of the obtained samples is provided by highly mobile interstitial fluoride ions in the structure of solid solutions. The Hebb-Wagner polarization saturation method was used to determine the electronic conductivity of the samples. It is 2 orders of magnitude lower than the ionic one. The fluorine ion transfer numbers are 0.99 and do not depend on the substituent content.

Keywords: fluoride-conducting solid electrolytes, heterovalent substitution, non-stoichiometric fluorides, electrical conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion // Elsevier. – 2015. – P. 439. (ISBN: 978-0-12-800679-5)
2. Amatucci G. G., Pereira N. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – 1– 28, No. 4. – P. 243–262.
3. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmanna N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – 182. – P. 76–90.
4. Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты // Ю. Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
5. Укше Е. А. Твердые электролиты // Е. А. Укше, Н. Г. Букун. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
6. Сорокин Н. И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Неорганические материалы. – 1997. – 33, №1. – С. 5–16.
7. Pohorenko Yu. V., Pshenychnyi R. M., Omelchuk A. O., Trachevskii V. V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ (Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with $\beta\text{-PbSnF}_4$ structure // Solid State Ionics. – 2019. – 338. – P. 80–86. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
8. Pogorenko Yu. V., Pshenichnyi R. N., Omelchuk A. A. and Trachevskii V. V. Electric Conductivity of Heterovalent Substitution Solid Solutions of the $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ System // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – 52, No. 4. – P. 374–384. (Doi: 10.1134/S102319351604011X)
9. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. I. On PbSnF_4 : Relation between structure and conductivity // Solid State Ionics. – 1981. – 2. – P. 87–90.
10. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. II. On the binary

- system $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ // *Solid State Ionics*. – 1981. – 2. – P. 91–94.
- Lagassie P., Grannec J., Re'au J.M. Etude comparative des proprietes electriques des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{2+}\text{F}_2$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{4+}\text{F}_{2+2x}$ ET $\text{Pb}_{1-x}(\text{Sn}_{0.5}^{2+}\text{Sn}_{0.5}^{4+})\text{xF}_{2+x}$ // *Solid State Ionics*. – 1986. – 21. – P. 343–348.
 - Ito Y., Mukoyama T., Yoshikado S., Ashio K. et al. Ionic conduction and crystal structure of $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x \leq 0.3$) // *Solid State Ionics*. – 1998. – 106. – P. 291–299.
 - Погоренко Ю. В., Нагорний А. А., Пшенничний Р. М., Омельчук А. О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$ // *УХЖ*, 2019. – 85, № 5. – С. 60–68. (<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5.2019.60-68>)
 - Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung // *Zeitschrift für Elektrochemie*. – 1956. – 60. – P. 47.
 - Wagner J. B., Wagner C. Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides // *The Journal of Chemical Physics*. – 1957. – 26, Is. 6. – P. 1597–1601.
 - Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия: учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ. – 1987. – 275 с.
 - electrode materials for advanced energy storage devices. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2007. 128 (4): 243.
 - Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmanna N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. 182: 76.
 - Gurevich Yu. Ya. Solid electrolytes. (Moscow: Science, 1986) [in Russian]
 - Ukshe E. A., Bukun N. G. Solid electrolytes. (Moscow: Science, 1977) [in Russian]
 - Sorokin N.I. Superionic materials based on lead difluoride. *Inorganic materials*. 1997. 33 (1): 5.
 - Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskii V. V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ (Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with $\beta\text{-PbSnF}_4$ structure. *Solid State Ionics*. 2019. 338: 80. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
 - Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omelchuk A.A. and Trachevskii V.V. Electric Conductivity of Heterovalent Substitution Solid Solutions of the $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ System. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. 52 (4): 374. (Doi: 10.1134/S102319351604011X)
 - Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. I. On PbSnF_4 : Relation between structure and conductivity. *Solid State Ionics*. 1981. 2: 87.
 - Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. II. On the binary sys-

REFERENCES

- Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. *Elsevier*. 2015. (ISBN: 978-0-12-800679-5)
- Amatucci G.G., Pereira N. Fluoride based

- tem $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$. *Solid State Ionics*. 1981. **2**: 91.
11. Lagassie P., Grannec J., Re'au J.M. Etude comparative des proprietes electriques des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{2+}\text{F}_2$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{4+}\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Pb}_{1-x}(\text{Sn}_{0,5}^{2+}\text{Sn}_{0,5}^{4+})_x\text{F}_{2+x}$. *Solid State Ionics*. 1986. **21**: 343.
 12. Ito Y., Mukoyama T., Yoshikado S., Ashio K. et al. Ionic conduction and crystal structure of $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x \leq 0.3$). *Solid State Ionics*. 1998. **106**: 291.
 13. Pogorenko Yu.V., Nagorny A.A., Pshenichny R.M., Omelchuk A.O. Synthesis and electrical conductivity of solid solutions of systems $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. **85** (5): 60. (<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5.2019.60-68>)
 15. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1956. **60**: 4.
 15. Wagner J.B., Wagner C. Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides. *The Journal of Chemical Physics*. 1957. **26** (6): 1597.
 16. Urusov V.S. Theoretical crystal chemistry: A textbook. (M.: Publishing house of Moscow State University, 1987) [in Russian]

Статтю надіслано 18.12.2020.

БУДОВА ІЗОТЕРМІЧНОГО ПЕРЕРІЗУ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1500 °С

О. А. Корнієнко*, О. І. Биков, А. В. Самелюк, О. Р. Андрієвська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ 03680, Україна

*e-mail: Kornienkooksana@ukr.net

За допомогою методів рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за температури 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) та моноклінної (В) модифікацій Gd_2O_3 , гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , тетрагональної (Т) модифікації ZrO_2 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту на основі ZrO_2 та упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $Zr_2Ln_2O_7$. Визначено границі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз.

Ключові слова: оксиди РЗЕ, фазові рівноваги, тверді розчини.

ВСТУП. Швидкий розвиток сучасної науки та технологій потребує створення нових матеріалів, чії механічні властивості вищі за ті, які вже використовують на сьогодні. Цирконати лантанодів $Ln_2Zr_2O_7$ характерні відсутністю фазових переходів у широкому інтервалі температур та концентрацій, високим коефіцієнтом температурного розширення та температурою плавлення, низькою теплопровідністю (порівняно з ZrO_2 , стабілізованим Y_2O_3), що дозволяє вважати їх перспективними матеріалами для використання як теплозахисні покриття. Матеріали на основі фаз зі структурою типу пірохлору мають хімічну та радіаційну стійкість, їх вважають пер-

спективними для іммобілізації високоактивних відходів ядерної енергетики [1–6]. Діаграми стану систем $ZrO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$ є фізико-хімічною основою для створення матеріалів термобар'єрних покриттів.

Обмежуючі подвійні системи $ZrO_2-La_2O_3$, $ZrO_2-Gd_2O_3$, $La_2O_3-Gd_2O_3$ вивчені у широкому інтервалі температур (1100–2700 °С) і концентрацій (0–100 %).

Фазові рівноваги в подвійних системах $La_2O_3-Ln_2O_3$, $ZrO_2-Ln_2O_3$ характеризують утворенням твердих розчинів заміщення на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Для оксидів рідкісноземельних елементів (Ln_2O_3) відомо від двох до п'яти поліморфних модифікацій:

низькотемпературна гексагональна (А, просторова група $P63/mmm$), моноклінна (В, просторова група $C2/m$), низькотемпературна кубічна (С, просторова група $Ia3$), високотемпературна гексагональна (Н, просторова група $P63/mmc$) та кубічна (Х, просторова група $Im3m$) [7–12]. Низькотемпературні модифікації оксидів РЗЕ стабілізують в залежності від іонного радіуса Ln^{3+} в інтервалі температур 1000–1800 °С. Для оксидів РЗЕ церієвої підгрупи характерні А- та В-форми, тоді як оксиди РЗЕ ітрієвої групи кристалізуються в С-формі. Поліморфні переходи в системах ряду $La_2O_3-Ln_2O_3$ можуть бути як зворотними ($C \rightleftharpoons H$), так і незворотними ($C \rightarrow A$, $C \rightarrow B$) в оксидах La, ..., Gd, що, на думку В. Б. Глушкової [10], зумовлено видаленням залишкових гідроксильних груп із ґратки оксидів. Таким чином будову діаграм стану систем на основі оксидів РЗЕ ускладнено поліморфізмом. Те, що деякі поліморфні форми існують тільки за високих температур, зумовлює методичні особливості дослідження цих систем [12, 13]. Поліморфізм вихідних компонентів визначають також стійкістю проміжних фаз у системах цього ряду. Інша особливість фазових рівноваг у подвійних системах на основі оксидів РЗЕ полягає в тому, що взаємну розчинність (повну або часткову) спостерігають між всіма компонентами. Взаємна розчинність компонентів або утворення проміжних фаз залежать від співвідношення іонних радіусів та відповідності типів кристалічної ґратки за певної температури [7–11, 14–16].

Фазові рівноваги та структура фаз, що утворюються в системі $La_2O_3-Gd_2O_3$, досліджено в [8, 17–22]. Встановлено, що у системі $La_2O_3-Gd_2O_3$ утворюються три типи

неперервних твердих розчинів на основі гексагональних (А і Н) і кубічної (Х) модифікацій оксидів РЗЕ. Обмежену область гомогенності знайдено на основі моноклінної (В) модифікації Gd_2O_3 . Максимальна температура існування твердого розчину на основі В- Gd_2O_3 становить 2080 °С, що відповідає температурі фазового перетворення $B \rightleftharpoons A$ чистого Gd_2O_3 . Розчинність La_2O_3 в В- Gd_2O_3 становить: 10 мол. % за 2020 °С, 20 мол. % за 1900 °С і 50 мол. % за 1580 °С [17]. Фазовий перехід $A \rightleftharpoons H$ у системі $La_2O_3-Gd_2O_3$ зафіксовано тільки за допомогою термічного аналізу за наявності екзотермічного ефекту на кривих охолодження. Система характерна мінімумом **поблизу складу** 60 мол. % La_2O_3 і ~2300 °С [17].

Взаємодію діоксиду цирконію з оксидом гадолінію досліджено в [23–30]. В [27] показано, що за температури 1140–1145 °С відбувається тетрагонально-моноклінне перетворення. В області утворення впорядкованої структури типу пірохлору спостерігають розрив розчинності фази типу флюориту. Фаза типу пірохлору стабільна до температури 1550 °С [28], далі розпадається і утворюється дефектна структура флюориту. Область гомогенності кубічної С-модифікації Gd_2O_3 існує в концентраційному інтервалі від 88 до 65 мол. % Gd_2O_3 . Згідно [29], в області з високим вмістом Gd_2O_3 утворюється вузьке поле твердих розчинів на основі моноклінної В-модифікації оксиду гадолінію. Максимальна розчинність ZrO_2 в В- Gd_2O_3 складає ~4 мол. % за 2050 °С. Ліквідус системи характеризують наявністю однієї евтектичної точки ($L \rightleftharpoons F+X$) із координатами 2160 °С, 24 мол. % ZrO_2 –76 мол. % Gd_2O_3 [23] і 2227 °С, 25 мол. % ZrO_2 –75 мол. % Gd_2O_3 [26].

Взаємодію діоксиду цирконію з оксидом лантану досліджено в [23, 31–32]. Найбільш достовірними прийнято враховувати дані, які представлено в [23]. Діаграму стану системи $ZrO_2-La_2O_3$ характеризують наявністю областей твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів: тетрагональної (Т) і кубічної (F) зі структурою типу флюориту модифікацій ZrO_2 , високотемпературної кубічної (X) та гексагональних (Н і А) модифікацій La_2O_3 , упорядкованої фази $La_2Zr_2O_7$ із кубічною структурою типу пірохлору (Ру). Згідно з [31] цирконат лантану плавиться конгруентно за 2340 °С. Ліквідус характеризують наявністю двох евтектичних точок із координатами 76 мол. % ZrO_2 , 2315 °С і 37 мол. % ZrO_2 , 1980 °С.

Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С у літературі відсутні.

Метою роботи є дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій та побудова відповідного ізотермічного перерізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні речовини використовували азотнокислу сіль цирконію $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, оксиди: La_2O_3 марки ЛаО-1, Gd_2O_3 марки ГдО-Г зі вмістом основного компонента 99,99 %. Оксиди перед зважуванням просушували в муфелі за 300 °С (2 год). Шихти готували з концентраційним кроком 1–5 мол %. Наважки оксидів розчиняли у HNO_3 (1:1), випарювали та прожарювали за 800 °С упродовж 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Для гомогенізації шихт обрано багатостадійний режим

термооброблення: прожарювання в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) за 1250 °С упродовж 2247 год, що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ($MoSi_2$) за 1500 °С упродовж 50 год у повітрі, в результаті чого відбувається дифузійно-контрольоване вирівнювання складу відповідно до діаграми стану системи.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконано за методом порошку на установці «ДРОН-3» за кімнатної температури (CuK α -випромінювання). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів із використанням програми LATTEC із похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Мікроструктури вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа «SUPERPROBE-733» («JEOL», Japan, «Palo Alto», CA) у зворотній відбитих електронах (BSE) на нетравлених шліфах відпалених зразків із напиленням шаром золота.

Для дослідження фазових рівноваг у потрійній системі приготовлено зразки, складу яких лежать на п'яти променях: ZrO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Gd_2O_3); ZrO_2 –(70 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3); ZrO_2 –(30 мол. % La_2O_3 –70 мол. % Gd_2O_3); Gd_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % La_2O_3); La_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % Gd_2O_3) та двох ізоконцентраціях 15 і 45 мол. % ZrO_2 .

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану

системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C (рис. 1). Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться у рівновазі за цієї температури, наведено у таблиці.

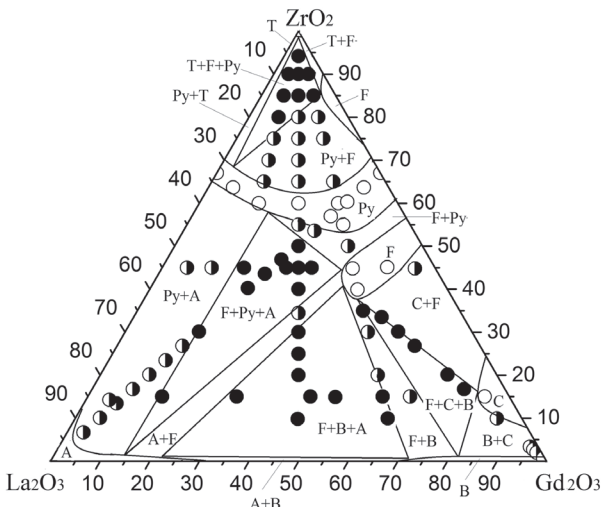


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C (● – трифазні; ◐ – двофазні; ○ – однофазні зразки)

У потрібній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем.

Встановлено, що в системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (C) та моноклінної (B) модифікації Gd_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 , тетрагональної (T) модифікації ZrO_2 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту $F-ZrO_2$ та упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Zr_2Ln_2O_7$.

Для визначення положення меж фазових полів, крім даних про фазовий склад зразків, використовували концентраційні

залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз (рис. 2–5).

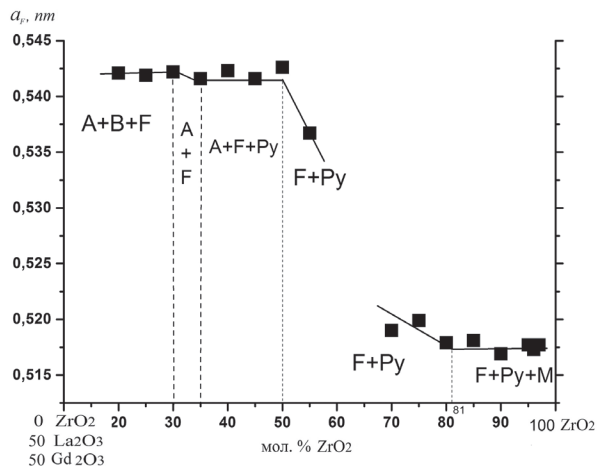


Рис. 2. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F) у перерізі $ZrO_2-(50 \text{ мол. \% } La_2O_3-50 \text{ мол. \% } Gd_2O_3)$ у системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ після випалу зразків за 1500 °C

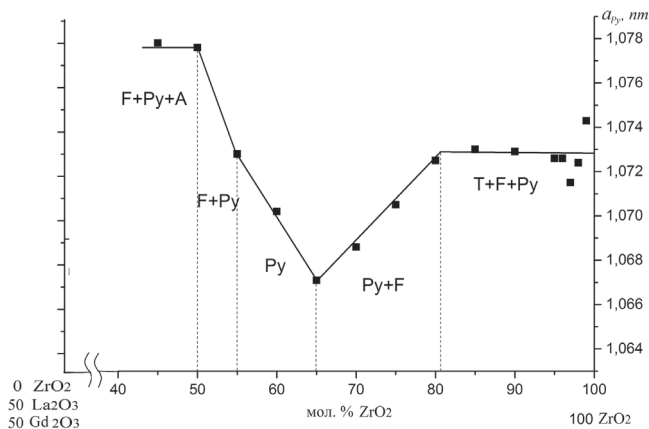


Рис. 3. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору (Py) за перерізом $ZrO_2-(50 \text{ мол. \% } La_2O_3-50 \text{ мол. \% } Gd_2O_3)$ у системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ після випалу зразків за 1500 °C

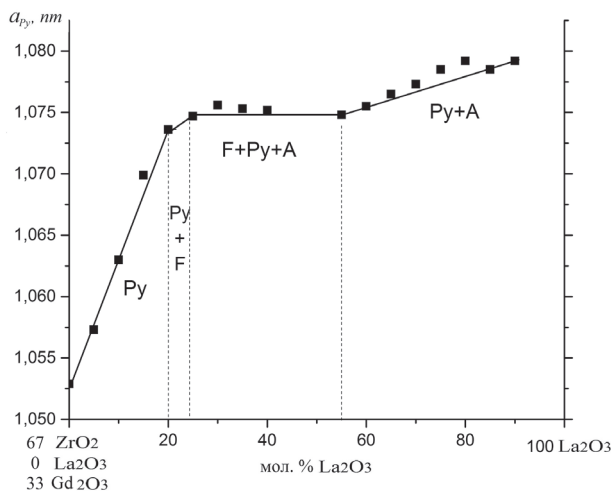


Рис. 4. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору (Py) у перерізі La_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 – 33 мол. % Gd_2O_3) у системі ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 після випалу зразків за 1500 °С

La_2O_3 в T-ZrO_2 є невеликою і складає ~ 0,5 мол. %, що підтверджено даними РФА та мікроструктурних досліджень. Тверді розчини на основі тетрагональної модифікації виявлено в двофазних (Py+T) та (F+T) та трифазній області (Py+F+T). Характерну мікроструктуру для трифазної області представлено на (рис. 6 г). Фази чітко розрізняються за контрастом. За даними якісного мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що світла фаза належить F-ZrO_2 , сіра – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а темну фазу відноситься до T-ZrO_2 .

Твердий розчин на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту перебуває в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в цій системі. Подібно до того, як у подвійній системі ZrO_2 – Gd_2O_3 спостерігали розрив розчинності фази F-ZrO_2 в області існування сполуки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, поле твердих розчинів на основі флюориту в потрійній системі теж зазнає розриву в області утворення упорядкованої фази типу пірохлору. Границі області гомогенності F-фази проходять від відповідних координат в обмежуючій системі ZrO_2 – Gd_2O_3 (49–43 мол. % Gd_2O_3 і 26–10 мол. % Gd_2O_3). Параметри елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F) змінюються від $a=0,5420$ нм для трифазного зразка (B+F+A) складу 10 мол. % ZrO_2 –45 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Gd_2O_3 до $a=0,5416$ нм для двофазного зразка (F+A) складу 35 мол. % ZrO_2 –32,5 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3 та до $a=0,5423$ нм для трифазного зразка (F+A+Py) складу 40 мол. % ZrO_2 –30 мол. % La_2O_3 –27,5 мол. % Gd_2O_3 і до $a=0,5367$ нм для двофазного зразка (F+Py) складу 55 мол. % ZrO_2 –22,5 мол. % La_2O_3 –22,5 мол. % Gd_2O_3 , а

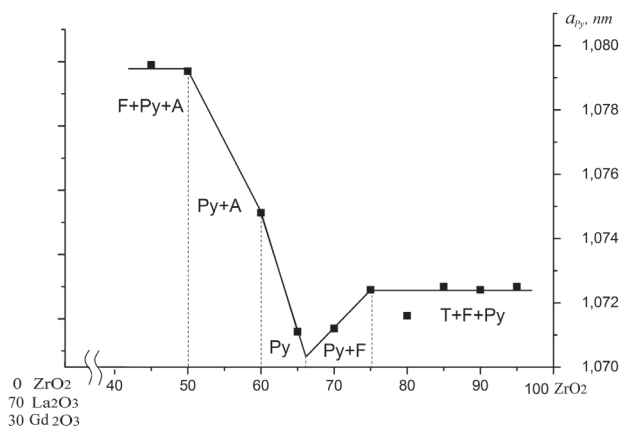


Рис. 5. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору (Py) за перерізом ZrO_2 –(70 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3) у системі ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 після випалу зразків за 1500 °С

В області з високим вмістом ZrO_2 утворюються тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 . Розчинність

також від $a=0.5192$ нм для двофазного зразка (F+Py) складу 65 мол. % ZrO_2 –17,5 мол. % La_2O_3 –17,5 мол. % Gd_2O_3 та до $a=0.5181$ нм для трифазного зразка (F+Py+T), що містить 85 мол. % ZrO_2 –7,5 мол. % La_2O_3 –7,5 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя ZrO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Gd_2O_3), (табл.). Максимальна розчинність оксиду лантану в твердому розчині на основі флюориту становить 20 мол. %. У невпорядкованій фазі F- ZrO_2 іони Zr^{4+} заміщуються іонами Gd^{3+} , а ті, своєю чергою, ізоморфно заміщуються іонами La^{3+} . Якщо концентрація La_2O_3 становить понад 20 мол. %, то частина твердого розчину упорядковується з утворенням фази зі структурою типу пірохлору. В області з більшою концентрацією оксиду цирконію спостерігають значно меншу область гомогенності F- ZrO_2 . Вздовж ізоконцентрації 85 мол. % ZrO_2 спостерігають упорядкування фази типу пірохлору при додаванні < 4 мол. % La_2O_3 . На дифрактограмах зразків, що характеризують дво- та трифазні області, чітко проявляються обидві фази кубічної симетрії, F- ZrO_2 та $Ln_2Zr_2O_7$, накладення піків двох фаз не є характерним для цієї системи. Границі області гомогенності твердих розчинів на основі F- ZrO_2 визначено за допомогою складів 40 мол. % ZrO_2 –18 мол. % La_2O_3 –42 мол. % Gd_2O_3 , 45 мол. % ZrO_2 –16,5 мол. % La_2O_3 –38,5 мол. % Gd_2O_3 , 45 мол. % ZrO_2 –10 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Gd_2O_3 (однофазні) та двофазних 45 мол. % ZrO_2 –5 мол. % La_2O_3 –55 мол. % Gd_2O_3 (C+F), 50 мол. % ZrO_2 –15 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Gd_2O_3 (Py+F), а також трифазного 35 мол. % ZrO_2 –19,5 мол. % La_2O_3 –45,5 мол. % Gd_2O_3 (B+C+F).

Мікроструктури, що характеризують тверді розчини зі структурою типу флюо-

риту, а також гетерогенні області на їхній основі, представлено на рис. 6 а – д, е. Зразок, що містить 25 мол. % ZrO_2 –37,5 мол. % La_2O_3 –37,5 мол. % Gd_2O_3 характеризують наявністю трьох складових, що чітко відрізняються за контрастом та морфологією. Матрицю складають тверді розчини F- ZrO_2 ; світла, більш крихка фаза – A- $La(OH)_3$; темна фаза характеризує впорядковані тверді розчини зі структурою типу пірохлору (рис. 6 а). Зі збільшенням концентрації ZrO_2 кількість фази зі структурою типу пірохлору збільшується (рис. 6 б) та складає матрицю, отримані результати узгоджують із даними рентгенофазового аналізу. Мікроструктури гетерогенної області (Py+F) характерні наявністю двох структурних складових, що відрізняються за морфологією. Фаза, яка характерна дрібнозернистою поруватою структурою, було ідентифіковано як упорядковану фазу зі структурою типу пірохлору; інша, майже безпориста структура належить F- ZrO_2 (рис. 6 в). Зразок складу 20 мол. % ZrO_2 –24 мол. % La_2O_3 –56 мол. % Gd_2O_3 характерний наявністю двох складових, що чітко відрізняються за контрастом. Матрицю складають тверді розчини B- Gd_2O_3 , темна фаза належить твердому розчину типу флюориту F- ZrO_2 (рис. 6 е).

Упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Ln_2Zr_2O_7$ (Py) утворює неперервний ряд твердих розчинів та знаходиться в рівновазі з усіма фазами, що існують у системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за температури 1500 °C. Збільшення області гомогенності зі сторони обмеженої подвійної системи $ZrO_2-Gd_2O_3$ пов'язано зі стійкістю цієї фази в цій подвійній системі. Параметри елементарних комірок $La_2Zr_2O_7$ (Py) змінюються від $a=1,0788$ нм для однофазного

зразка (Pu) складу 67 мол. % ZrO_2 -33 мол. % La_2O_3 -0 мол. % Gd_2O_3 до $a=1,0767$ нм для граничного твердого розчину складу 50 мол. % ZrO_2 -35 мол. % La_2O_3 -15 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя Gd_2O_3 -(67 мол. ZrO_2 %-33 мол. % La_2O_3) та від $a=1,0529$ нм для зразка складу 67 мол. % ZrO_2 -0 мол. % La_2O_3 -33 мол. % Gd_2O_3 до $a=1,0736$ нм для двофазного зразка (Pu+F) складу

53,6 мол. % ZrO_2 -20 мол. % La_2O_3 -26,4 мол. % Gd_2O_3 та до $a=1,0747$ нм для трифазного зразка (Pu+F+A) складу 50,25 мол. % ZrO_2 -25 мол. % La_2O_3 -24,74 мол. % Gd_2O_3 , а також до $a=1,0792$ нм для двофазного зразка (Pu+A), що містить 30,15 мол. % ZrO_2 -55 мол. % La_2O_3 -14,85 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя La_2O_3 -(67 мол. ZrO_2 %-33 мол. % Gd_2O_3).

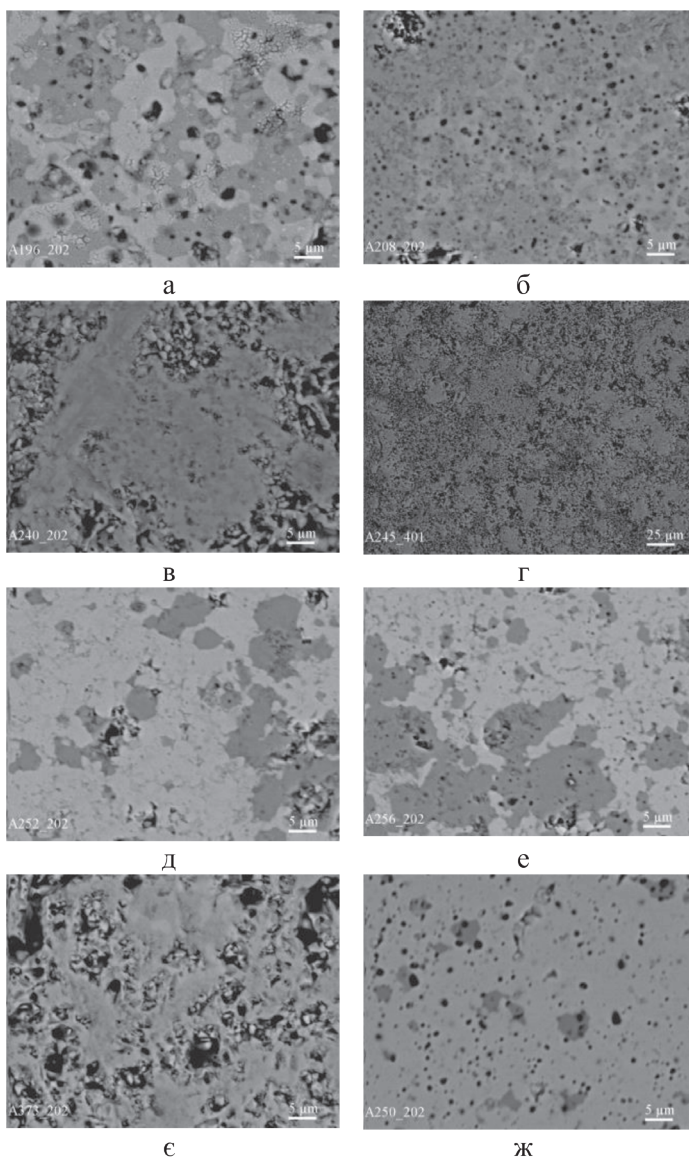


Рис. 6 – Мікроструктури зразків системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ після термооброблення зразків за 1600 °C:

а – 25 мол. % ZrO_2 -37.5 мол. % La_2O_3 -37.5 мол. % Gd_2O_3 , BSE×2000, (A+Pu+F);

б – 55 мол. % ZrO_2 -22,5 мол. % La_2O_3 -22,5 мол. % Gd_2O_3 , BSE×2000, (A+Pu+F) крихка – A_3 , сіра – Pu, темна – F, тут і далі чорне – пори;

в – 75 мол. % ZrO_2 -17.5 мол. % La_2O_3 -7.5 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 2000, (Pu+F) порувата – Pu, світла F;

г – 85 мол. % ZrO_2 -10.5 мол. % La_2O_3 -4.5 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 400, (T+F+Pu), світла – Pu, сіра – F, темна T;

д – 45 мол. % ZrO_2 -5 мол. % La_2O_3 -50 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 2000, (F+C);

е – 20 мол. % ZrO_2 -24 мол. % La_2O_3 -56 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 2000, (F+B) світла – B, темна – F;

є – 60.3 мол. % ZrO_2 -29.7 мол. % La_2O_3 -10 мол. % Gd_2O_3 , BSE × 2000, (Pu);

ж – 2,01 мол. % ZrO_2 -0.99 мол. % La_2O_3 -97 мол. % Gd_2O_3 , BSE×2000 (B+C) світла – C, темна – B.

Параметри елементарних комірок $La_2Zr_2O_7$ (Py) змінюються від $a=1,0778$ нм для трифазного зразка (Py+A+F) складу 45 мол. % ZrO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % Gd_2O_3 до $a=1,0728$ нм для двофазного зразка (Py+F) складу 55 мол. % ZrO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –22.5 мол. % Gd_2O_3 та до $a=1,0702$ нм для граничного твердого розчину складу 60 мол. % ZrO_2 –20 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Gd_2O_3 і до $a=1,0686$ нм для двофазного зразка (Py+F) складу 70 мол. % ZrO_2 –15 мол. % La_2O_3 –15 мол. % Gd_2O_3 , в також до $a=1,0730$ нм трифазного зразка складу 85 мол. % ZrO_2 –7.5 мол. % La_2O_3 –7.5 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя ZrO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Gd_2O_3) (рис. 3). У зв'язку з тим, що за зазначеної температури дослідження спостерігають утворення неперервного ряду твердого розчину на основі фази зі структурою типу пірохлору, в кристалічній ґратці відбувається заміщення іонів La^{3+} на іони Gd^{3+} і навпаки. Із представлених вище результатів слідує, що зі збільшенням концентрації ZrO_2 спостерігають зменшення параметра елементарної комірки, тобто відбувається насичення кристалічної ґратки упорядкованої фази типу пірохлору іонами Gd^{3+} . Однак при досягненні ~ 70 мол. % ZrO_2 параметри елементарної комірки дещо збільшуються, що, напевно, характеризує заміщення іонів Gd^{3+} іонами La^{3+} , тобто насичення кристалічної ґратки іонами більшого розміру (табл., рис. 3, 5). Гранична розчинність La_2O_3 в кристалічній ґратці впорядкованої фази $Gd_2Zr_2O_7$ становить 20 мол. % вздовж променя La_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % Gd_2O_3). Тоді як розчинність Gd_2O_3 в кристалічній ґратці впорядкованої фази $La_2Zr_2O_7$ становить 13 мол. % вздовж променя Gd_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % La_2O_3). Характерну мікроструктуру для твердих розчинів

упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору представлено на рис. 6 ж.

В області з великим вмістом оксиду гадолінію утворюються тверді розчини на основі моноклінної (B) та кубічної (C) модифікацій Gd_2O_3 . Достатньо протяжне поле B- Gd_2O_3 твердих розчинів витягнуто вздовж системи $La_2O_3-Gd_2O_3$ і проходить відповідно до границь у обмежуючих системах $La_2O_3-Gd_2O_3$ (70–100 мол. % Gd_2O_3) і $ZrO_2-Gd_2O_3$ (99–100 мол. % Gd_2O_3). Збільшення області гомогенності внаслідок додавання третього компонента не спостерігають. Моноклінна (B) модифікація Gd_2O_3 присутня у двофазних (A+B), (B+F), (B+C) і трифазних (F+C+B), (F+B+A) областях. Зразок складу 2.01 мол. % ZrO_2 –0.99 мол. % La_2O_3 –97 мол. % Gd_2O_3 відповідає двофазній області (B+C), (рис. 6 ж). Основу складає сіра матриця B- Gd_2O_3 , по поверхні шліфа якої рівномірно розподілено темну фазу, що належить C- Gd_2O_3 .

Область гомогенності твердих розчинів на основі кубічної модифікації C- Gd_2O_3 направлено в сторону збільшення кількості оксиду лантану. Такий напрямок області гомогенності C-фази свідчить про те, що переважає заміщення іонів Gd^{3+} на La^{3+} . Максимальна розчинність оксиду лантану в твердому розчині на основі C- Gd_2O_3 становить 6 мол. %.

В області, багатій на La_2O_3 , утворювалися тверді розчини на основі A- La_2O_3 , однак оксид лантану на повітрі гідратує і замість гексагональної фази La_2O_3 ми спостерігали утворення гідроксиду лантану. Тверді розчини A- La_2O_3 перебувають у рівновазі лише з твердими розчинами на основі B- Gd_2O_3 , $Ln_2Zr_2O_7$ (Py) та F- ZrO_2 та існують у двофазних (A+Py), (A+F), (A+B) та трифазних (A+B+Py), (F+Py+A) областях.

Таблиця 1

Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз після випалу зразків системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С, 50 год (за даними РФА та електронної мікроскопії)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)				
ZrO ₂	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃		<Py>	<M*>			
1	2	3	4	a	a	b	c	β
Переріз ZrO ₂ -(50 мол. % La ₂ O ₃ -50мол.% Gd ₂ O ₃)								
10	45	45	+<F> ($a = 0,5420$) +<A*>	-	-	-	-	-
20	40	40	+<F> ($a = 0,5421$) +<A*>	-	2,0625	0,4136	0,6788	118,57
25	37,5	37,5	+<F> ($a = 0,5419$) +<A*>	-	2,0615	0,4144	0,8787	118,83
30	35	35	+<F> ($a = 0,5422$) +<A*>	-	1,1489	0,3730	0,8847	103,66
35	32,5	32,5	<F> ($a = 0,5416$) +<A*>	-	-	-	-	-
40	30	30	<A*>+Py+<F> ($a = 0,5423$)	-	-	-	-	-
45	27,5	27,5	<A*>+Py+<F> ($a = 0,5416$)	1,0778	-	-	-	-
50	25	25	<A*>+Py+<F> ($a = 0,5426$)	1,0776	-	-	-	-
55	22,5	22,5	Py+<F> ($a = 0,5367$)	1,0728	-	-	-	-
60	20	20	Py	1,0702	-	-	-	-
65	17,5	17,5	Py	1,0671	-	-	-	-
70	15	15	Py+<F> ($a = 0,5190$)	1,0686	-	-	-	-
75	12,5	12,5	Py+<F> ($a = 0,5199$)	1,0705	-	-	-	-
80	10	10	Py+<F> ($a = 0,5179$)	1,0725	-	-	-	-
85	7.5	7,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5181$)	1,0730	-	-	-	-
90	5	5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5169$)	1,0729	0,5111	0,4659	0,6126	97,69
95	2,5	2,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5176$)	1,0726	0,5147	0,5259	0,5245	98,93
96	2	2	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5173$)	1,0726	0,5138	0,5246	0,5241	98,93
97	1,5	1,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5176$)	1,0715	0,5081	0,5099	0,5557	95,44
98	1	1	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5362$)	1,0724	0,5132	0,5255	0,5242	99,00
99	0,5	0,5	Py+<M**> +<F>	1,0743	0,5132	0,5224	0,5236	95,64
100	0	0	<M**>	-	0,5144	0,5578	0,5229	99,36
Переріз ZrO ₂ -(70 мол. % La ₂ O ₃ -30мол.% Gd ₂ O ₃)								
45	38,5	16,5	<A*> ($a = 0,6506$; $c = 0,3649$) +Py+<F> ($a = 0,5398$)	1,0794	-	-	-	-
96	2	2	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5173$)	1,0726	0,5138	0,5246	0,5241	98,93
97	1,5	1,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5176$)	1,0715	0,5081	0,5099	0,5557	95,44

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
98	1	1	$Py + \langle M^{**} \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5362$)	1,0724	0,5132	0,5255	0,5242	99,00
99	0,5	0,5	$Py + \langle M^{**} \rangle + \langle F \rangle$	1,0743	0,5132	0,5224	0,5236	95,64
100	0	0	$\langle M^{**} \rangle$	–	0,5144	0,5578	0,5229	99,36
Переріз ZrO_2 –(70 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3)								
45	38,5	16,5	$\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6506$; $c = 0,3649$) $+ Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5398$)	1,0794	–	–	–	–
50	35	15	$\langle A^* \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5397$)	1,0792	–	–	–	–
60	28	12	Py	1,0748	–	–	–	–
65	24,5	10,5	Py	1,0711	–	–	–	–
70	21	9	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5356$)	1,0712	–	–	–	–
75	17,5	7,5	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5362$)	1,0724	–	–	–	–
80	14	6	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5358$)	1,0716	0,5150	0,5592	0,5161	109,59
85	10,5	4,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5374$)	1,0725	0,5086	0,5198	0,5254	98,05
90	7	3	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5377$)	1,0724	0,5160	0,5196	0,5241	98,85
95	3,5	1,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5362$)	1,0725	0,5080	0,4788	0,5217	93,74
Переріз ZrO_2 –(30 мол. % La_2O_3 –70 мол. % Gd_2O_3)								
10	27	63	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5398$) + $\langle B \rangle + \langle A^* \rangle$	–	2,0418	0,4111	0,8706	118,60
15	25,5	59,5	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5386$) + $\langle B \rangle + \langle A^* \rangle$	–	2,0446	0,4103	0,8691	118,44
20	24	56	$\langle B \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5385$)	–	2,0446	0,4103	0,8692	118,44
30	21	49	$\langle B \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5384$)	–	1,3163	0,3657	0,8889	94,51
35	19,5	45,5	$\langle B \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5383$)	–	1,6248	0,3755	0,8344	105,22
40	18	42	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5359$)	–	–	–	–	–
45	16,5	38,5	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5370$)	–	–	–	–	–
45	16,5	38,5	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5370$)	–	–	–	–	–
50	15	35	$Py + \langle F \rangle$	1,0759	–	–	–	–
55	13,5	31,5	Py	1,0675	–	–	–	–
60	12	28	Py	1,0671	–	–	–	–
65	10,5	24,5	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5197$)	1,0625	–	–	–	–
70	9	21	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5200$)	1,0637	–	–	–	–
80	6	14	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5203$)	1,0679	–	–	–	–
85	4,5	10,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5185$)	1,0696	–	–	–	–
90	3	7	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5173$)	1,0696	0,5128	0,5287	0,5238	98,64
95	1,5	3,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5185$)	1,0697	0,5036	0,5242	0,5262	96,04
Переріз Gd_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % La_2O_3)								
67	33	0	Py	1,0788	–	–	–	–
63,65	31,35	5	Py	1,0739	–	–	–	–

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	35	15	Py	1,0767	-	-	-	-
33,5	16,5	50	+<C>+<F> (a = 0,5367)	-	-	-	-	-
30,15	14,85	55	+<C>+<F> (a = 0,5347)	-	-	-	-	-
26,8	13,2	60	+<C>+<F> (a = 0,5359)	-	-	-	-	-
20,1	9,9	70	+<C>+<F> (a = 0,5347)	-	-	-	-	-
16,75	8,25	75	+<C>+<F> (a = 0,5383)	-	-	-	-	-
13,4	6,6	80	+<C>	-	-	-	-	-
10,5	4,95	85	+<C>	-	-	-	-	-
3,35	1,65	95	+<C>	-	-	-	-	-
2,68	1,32	96	+<C>	-	-	-	-	-
2,01	0,99	97	+<C>	-	-	-	-	-
0,67	0,33	99		-	-	-	-	-
Переріз La ₂ O ₃ -(67 мол. % ZrO ₂ -33мол.% Gd ₂ O ₃)								
67	0	33	Py	1,0529	-	-	-	-
63,65	5	31,35	Py	1,0573	-	-	-	-
60,3	10	29,7	Py	1,0630	-	-	-	-
56,95	15	28,05	Py	1,0699	-	-	-	-
53,6	20	26,4	Py+<F>	1,0736	-	-	-	-
50,25	25	24,74	Py +<F>(a = 0,5382) +<A*>	1,0747	-	-	-	-
46,9	30	23,1	Py +<F>(a = 0,5382) +<A*>	1,0756	-	-	-	-
43,55	35	21,45	Py +<F>(a = 0,5393) +<A*>	1,0753	-	-	-	-
40,2	40	19,8	Py +<F>(a = 0,5390) +<A*> (a = 0,6477; c = 0,3725)	1,0752	-	-	-	-
30,15	55	14,85	Py+<A*> (a = 0,6487; c = 0,3787)	1,0748	-	-	-	-
26,8	60	13,2	Py+<A*> (a = 0,6483; c = 0,3776)	1,0755	-	-	-	-
23,45	65	11,55	Py+<A*>(a = 0,6492; c = 0,3815)	1,0765	-	-	-	-
20,1	70	9,9	Py+<A*> (a = 0,6493; c = 0,3818)	1,07783	-	-	-	-
16,75	75	8,25	Py+<A*> (a = 0,6500; c = 0,3821)	1,0785	-	-	-	-
13,4	80	6,6	Py+<A*> (a = 0,6508; c = 0,3835)	1,0792	-	-	-	-
10,05	85	4,95	Py+<A*> (a = 0,6510; c = 0,3840)	1,0785	-	-	-	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6,7	90	3,3	$Pu+\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6508$; $c = 0,3847$)	1,0792	–	–	–	–
3,35	95	1,65	$\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6513$; $c = 0,3847$)	–	–	–	–	–
Ізоконцентрація 15 мол. % ZrO_2								
15	80	5	$Pu+\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6511$; $c = 0,3839$)	1,0804	–	–	–	–
15	70	15	$Pu+\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6487$; $c = 0,3800$)	1,0796	–	–	–	–
15	55	30	$\langle B \rangle + \langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5393$)	–	–	–	–	–
15	40	45	$\langle B \rangle + \langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5410$)	–	–	–	–	–
15	35	50	$\langle B \rangle + \langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5400$)	–	–	–	–	–
15	20	65	$\langle B \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5357$)	–	–	–	–	–
15	5	80	$\langle C \rangle$	1,0615	–	–	–	–
Ізоконцентрація 45 мол. % ZrO_2								
45	50	5	$Pu+\langle A^* \rangle$	1,0786	–	–	–	–
45	45	10	$Pu+\langle A^* \rangle$	1,0796	–	–	–	–
45	30	25	$Pu+\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$	1,0784	–	–	–	–
45	25	30	$Pu+\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5404$)	1,0784	–	–	–	–
45	10	45	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5353$)	–	–	–	–	–
45	5	55	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5335$)	–	–	–	–	–
45	10	45	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5353$)	–	–	–	–	–
45	5	55	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5335$)	–	–	–	–	–
Ізоконцентрація 45 мол. % ZrO_2								
80	1	19	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5198$)	–	–	–	–	–
80	2	18	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5190$)	–	–	–	–	–
80	3	17	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5188$)	–	–	–	–	–
80	4	16	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5206$)	–	–	–	–	–
80	10	10	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5353$) + Pu	–	–	–	–	–
80	15	5	$\langle M^{**} \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5368$) + Pu	–	–	–	–	–

*) За заданих умов охолодження ($T=1500$ °C, 50 год, у повітрі) гексагональна А-модифікація La_2O_3 не зберігається; замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації $La(OH)_3$;

***) За заданих умов охолодження ($T=1500$ °C, 50 год, у повітрі) тетрагональна модифікація $T-ZrO_2$ не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації $M-ZrO_2$

Позначення фаз: $\langle B \rangle$ – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Gd_2O_3 ; $\langle C \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації Gd_2O_3 ; $\langle F \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту ZrO_2 ; $\langle A \rangle$ – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 ; Pu – упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Ln_2Zr_2O_7$.

ВИСНОВКИ. За допомогою методів рентгенофазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в потрійній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані дані рентгенофазового та мікроструктурного аналізів узгоджено між собою. Встановлено, що ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за $1500\text{ }^\circ\text{C}$ характерний присутністю областей твердих розчинів: на основі C- Gd_2O_3 , B- Gd_2O_3 , A- La_2O_3 , T- ZrO_2 , F- ZrO_2 , а також упорядкованої фази $Ln_2Zr_2O_7$ (Py). Для визначення положення границь фазових полів поряд із даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз. Із використанням попередніх досліджень [33] встановлено, що з пониженням температури від $1600\text{ }^\circ\text{C}$ до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігають зміни в будові ізотермічних перетинів за зазначених температур. На відміну від наведених результатів за $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [33] не спостерігають утворення неперервного рядка твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу пірохлору і водночас суттєво збільшується розчинність Gd_2O_3 у кристалічній ґратці $La_2Zr_2O_7$ та становить 33 мол.%. Крім цього за температури $1600\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігають утворення однієї області гомогенності на основі F-модифікації ZrO_2 , яку витягнуто вздовж обмежуючої подвійної системи $ZrO_2-Gd_2O_3$. Водночас значної зміни в протяжності областей гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної A-модифікації La_2O_3 та моноклінної B-модифікації Gd_2O_3 за зниження температури не спостерігають.

Надані результати можна використати для вибору оптимальних складів та розроб-

лення нових функціональних матеріалів із покращеними характеристиками.



Роботу виконано за бюджетною тематикою III-12-20 «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розроблення багатфункціональних керамічних матеріалів на їхній основі».

ISOTHERMAL SECTION STRUCTURE THE $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ SYSTEM AT $1500\text{ }^\circ\text{C}$

O. A. Kornienko*, O. I. Bykov, A. V. Sameliuk, E. R. Andrievskaya

I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine

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

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, scanning electron microscopy analyses) phase equilibria were firstly investigated in the ternary system $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ system at $1500\text{ }^\circ\text{C}$. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on hexagonal (A) modification of La_2O_3 and cubic with fluorite-type structure (F) and tetragonal (T) modification ZrO_2 , cubic (C) and monoclinic (M) modification Gd_2O_3 and ordered intermediate phase with pyrochlore-type structure lanthanum zirconate $La_2Zr_2O_7$ (Py). No new phases were found. The refined lattice parameters of the unit cells for solid solutions for the systems were determined.

In the zirconia-rich corner, the solid solutions based on tetragonal modification of ZrO_2 are formed. The phase field T- ZrO_2 is narrow and elongated (0–18 mol% CeO_2) along the

ZrO_2-CeO_2 side of the binary system. The solubility of La_2O_3 in the T- ZrO_2 is low and amounts to ~ 0.5 mol%, as evidenced by XRD analysis results. It is worth noting that the solid solutions based on tetragonal modification of zirconia cannot be quenched from high temperatures due to low stability of T- ZrO_2 under cooling with furnace conditions. The diffraction patterns recorded at room temperatures included the peaks of monoclinic phase M- ZrO_2 .

The homogeneity field of solid solution based on A- La_2O_3 extends to 31 mol% Gd_2O_3 and 12 mol% ZrO_2 in the corresponding binary systems and locates near the composition 6,7 mol % ZrO_2-90 mol% $La_2O_3-3.3$ mol% Gd_2O_3 on the section $La_2O_3-(67$ mol % ZrO_2-33 mol % $Gd_2O_3)$. It should be noted that the samples with a higher lanthanum oxide content after annealing and cooling rapidly absorb water in humid air and become hydrated. Hence, according to XRD, the hexagonal A- $La(OH)_3$ modification forms instead of the hexagonal A- La_2O_3 phase. The lattice parameters for A- $La(OH)_3$ phase vary from $a = 0.6513$ nm, $c = 0.3847$ nm the sample containing 3.35 mol % ZrO_2-95 mol % $La_2O_3-1.65$ mol % Gd_2O_3 to $a = 0.6508$ nm, $c = 0.3847$ nm in the two-phase sample (Py+A) containing 6.7 mol % ZrO_2-90 mol % $La_2O_3-3.3$ mol % Gd_2O_3 and to $a = 0.6477$ nm, $c = 0.3725$ nm in the three-phase sample (Py+F+A) containing 40.2 mol % ZrO_2-40 mol % $La_2O_3-19.8$ mol % Gd_2O_3 .

The isothermal section of the $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ system at 1500°C contains four three-phase regions (F+Py+A, F+B+A, F+C+B, T+F+Py) and ten two-phase regions (Py+A, A+F, A+B, F+B, B+C, C+F, F+Py, Py+T, T+F, Py+F).

Keywords: Phase equilibrium, Lattice parameter, solid solutions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sakharov K. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate, // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 735 – pp. 2348–2355.
2. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J. K. Seongwon Preparation of Suspension in $La_2O_3-Gd_2O_3-ZrO_2$ System via Planetary Mill and Characteristics of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Coatings Fabricated via Suspension Plasma Spray // J. of Kor. Powd. Metall. Instit. – 2013. – 20. – P. 453–459.
3. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J., Seongwon K. Phase Evolution and Thermal Conductivities of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Oxides for Thermal Barrier Coatings // J. of Kor. Pow. Metall. Instit. – 2012. – 19. – P. 429–434.
4. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., J. Byung-Koog, Seongwon K. Structure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings in Lanthanum / Gadolinium Zirconate System Fabricated via Suspension Plasma Spray // J. of the Kor. Inst. of Surf. Engin. – 2014. – 47. – P. 316–322.
5. Andrievskaya E. R., Gerasimiyuk G. I., Kornienko O. A., Samelyuk A. V., Lopato L. M., Red'ko V. P. Phase equilibria in the system $HfO_2-ZrO_2-CeO_2$ at 1500 °C // Powd. Metall. and Met. Ceram. – 2006. – 45. – P. 448–456.
6. Korniienko O.A., Bykov, A.I. Andrievskaya E.R. Phase Equilibria in the $ZrO_2-La_2O_3-Sm_2O_3$ System at 1100°C // Powder Metall

- Met Ceram. 2020 – **59**. – P. 224–231.
7. *Yoshimura M., Xiao-Zheng R.* Various solid solutions in the systems $Y_2O_3-R_2O_3$ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature // *J. of Mater. Sci. Lett.* – 1997. – **16**. – P. 1961–1963.
 8. *Zinkevich M.* Thermodynamics of rare earth sesquioxides // *Progress Mater. Sci.* – 2007. – **52**. – P. 597–647.
 9. *Глушкова В. Б.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. – Л.: Наука, 1967. – 134 с.
 10. *Andrievskaya E. R.* Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // *J. of the European Ceram. Soc.* – 2008. – **28**, No. 12. – P. 2363–2388.
 11. *Traverse J. P.* Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares: These. – Grenoble, 1971. – 150 с.
 12. *Лопато Л. М., Шевченко А. В., Куцевский А. К., Тресвятский С. Г.* Полиморфные превращения окислов РЗЭ при высоких температурах // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1974. – **10**, № 8. – С. 1481–1484.
 13. *Shevchenko A. V, Lopato L. M.* TA method application to the highest refractory oxide systems investigation // *Thermochim Acta.* – 1985. – **93**. – P. 537–540.
 14. *Ahrens L. H.* Use of ionization potentials I ionic radii of the elements // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1952. – No. 2. – P. 155–158.
 15. *Shannon R. D., Prewitt C. T.* Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, // *Acta Cryst. B.* – 1969. – **25**. – P. 925–946.
 16. *Bharathy M., Fox A. H., Mugavero S. J.* Crystal growth of inter-lanthanide $LaLn'O_3$ ($Ln' = Y, Ho-Lu$) perovskites from hydroxide fluxes // *Solid State Sci.* – 2009. – **11**. – P. 651–654.
 17. *Торопов С. А.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. – Л.: Наука, 1987.
 18. *Zhang Y.* Thermodynamic Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxide// Supervisor: Prof In-ho Jung McGill University, Montreal, QC, Canada, Montreal. – 2016.
 19. *Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M.* Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400\text{ }^\circ\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$) // *J. Solid State Chem.* – 1976. – **17**, No. 1–2. – P. 171–182.
 20. *Hory'n R., Bukowska E., Sikora A.* Phase relations in $La_2O_3-Gd_2O_3-CuO$ system at $950\text{ }^\circ\text{C}$ // *J. of All. and Comp.* – 2006. – **416** – p. 209–213.
 21. *Schneider S. J., Roth R. S.* Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part II. Solid State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems // *Journal of research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry.* – 1960. – **4** – P. 317–332.
 22. *Андрієвська О. Р., Корнієнко О. А., Биков О. І.* Взаємодія оксидів лантану та гадолінію при температурі $1100\text{ }^\circ\text{C}$ // *Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины.* – 2017. – **26**. – С. 23–30.
 23. *Rouanet A.* Contribution a l'etude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* – 1971. – **8**, № 2. – P. 161–180.

24. Wang Ch., Zinkevich M., Fabrichnaya O., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic modeling in the $ZrO_2-GdO_{1.5}$ system // In Calphad XXXIII Program and Abstracts. – 2004. – P. 88.
25. Grover V., Tyagi A. K. Phase relations studies in the $CeO_2-Gd_2O_3-ZrO_2$ system // Solid State Chemistry. – 2004. – 177. – P. 4197–4204.
26. Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics // Pure Appl. Chem. – 2007. – 79, №. 10. – P. 1731–1753.
27. Negro A., Amato I. An investigation of the zirconia-gadolinia system // Journal of The Less-Common Metals – 1972 – 2, №1. – P. 81–88.
28. Van Dijk T., De Vries K. J., Burggraf F.J. Electrical conductivity of fluorite and pyrochlore $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($Ln = Gd, Nd$) Solid Solutions // Phys. Stat. Sol. – 1980. – 58 (a). – P. 115–125.
29. Feighery A., Zheng J. Phase Relations at 1500°C in the Ternary System $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$ / Feighery A. J., J. T. S. Irvine, C. // J. of Sol. Stat. Chem. – 2001 – 160. – P. 302–306.
30. Андриєвська Е. Р., Корниєнко О. А. Взаємодія оксиду гадолінія з оксидом цирконія при температурі 1500 °C // Сборник научных трудов ОАО УкрНИИ огнеупоров им. А. С. Бережного, Харьков. – 2009. – 109. – С. 117–125.
31. Андриєвська Е. Р., Лопато Л. М. Аппроксимация поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы $ZrO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ приведенными полиномами // Порошковая металлургия. – 2000. – 9/10. – С. 28–33.
32. Bastide B., Odier P., Coutures J.P Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – 71, № 6. – P. 449–453.
33. Андриєвська Е., Корниєнко О., Быков А. Phase Equilibria in the $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ System at 1600°C // Powder Metall Met Ceram. – 2020 <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>

REFERENCES

1. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sakharov K. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate // *J. Alloys Compd.* 2018, **735**: 2348.
2. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J. K. Seongwon Preparation of Suspension in $La_2O_3-Gd_2O_3-ZrO_2$ System via Planetary Mill and Characteristics of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Coatings Fabricated via Suspension Plasma Spray // *J. of Kor. Powd. Metall. Instit.* 2013, **20**: 453
3. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J., Seongwon K. Phase Evolution and Thermal Conductivities of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Oxides for Thermal Barrier Coatings // *J. of Kor. Pow. Metall. Instit.* 2012, **19**: 429.
4. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., J. Byung-Koog, Seongwon K. Structure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings in Lanthanum/Gadolinium Zirconate System Fabricated via Suspension Plasma Spray // *J. of the Kor. Inst. of Surf. Engin.* 2014, **47**: 316.

5. Andrievskaya E. R., Gerasimiyuk G. I., Kornienko O. A., Samelyuk A. V., Lopato L. M., Red'ko V. P. Phase equilibria in the system $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ at 1500 °C // *Powd. Metall. and Met. Ceram.* 2006, **45**: 448.
6. Kornienko O.A., Bykov, A.I. Andrievskaya E.R. Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ System at 1100°C // *Powder Metall Met Ceram.* 2020, **59**: 224.
7. Yoshimura M., Xiao-Zheng R. Various solid solutions in the systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature // *J. of Mater. Sci. Lett.* 1997, **16**: 1961.
8. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides // *Progress Mater. Sci.* 2007, **52**: 597.
9. Glushkova V. B. Polymorphism of rare-earth oxides, L. Nauka, 1967, 134.
10. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // *J. of the European Ceram. Soc.* 2008, **28**: 2363.
11. Traverse J. P. Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares: These. Grenoble, 1971, 150.
12. Lopato L. M., Shevchenko A. V., Kuschevskiy A. K., Tresvyatskiy S. G. Polimorfnyie prevrascheniya okislov RZE pri vyisokih temperaturah // *Izv. AN SSSR. Neorgan. Material.* 1974, **10**, № 8: 1481.
13. Shevchenko A. V, Lopato L. M. TA method application to the highest refractory oxide systems investigation // *Thermochim Acta.* 1985, **93**: 537.
14. Ahrens L. H. Use of ionization potentials I ionic radii of the elements // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1952, **2**: 155.
15. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, // *Acta Cryst. B.* 1969. **25**: 925.
16. Bharathy M., Fox A. H., Mugavero S. J. Crystal growth of inter-lanthanide $\text{LaLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Y, Ho-Lu}$) perovskites from hydroxide fluxes // *Solid State Sci.* 2009, **11**: 651.
17. Toropov S. A. Phase Diagrams of the Refractory Oxide Systems, Binary systems. chapter 3, L, Nauka, 1987.
18. Zhang Y. Thermodynamic Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxide // *Supervisor: Prof In-ho Jung McGill University, Montreal, QC, Canada, Montreal, 2016.*
19. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400\text{ °C} < T < T_{\text{Liquide}}$) // *J. Solid State Chem.* 1976, **17**: 171.
20. Hory'n R., Bukowska E., Sikora A. Phase relations in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ system at 950 °C // *J. of All. and Comp.* 2006, **416**: 209.
21. Schneider S. J., Roth R. S. Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part II. Solid State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems // *J. of research of the Nat. Bureau of Standards-A. Phys. and Chem.* 1960, **4**: 317.
22. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov O.I. VzaEmodIya oksidIv lantanu ta gadolInIyu pri temperaturI 1100 °C // *Sovremennyye problemy fizicheskogo materialovedeniya, IPM NAN Ukrain.* 2017, **26**: 23.
23. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* 1971, **8**, № 2: 161.

24. Wang Ch., Zinkevich M., Fabrichnaya O., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic modeling in the $ZrO_2-GdO_{1.5}$ system // *In Calphad XXXIII Program and Abstracts*. 2004: 88.
25. Grover V., Tyagi A. K. Phase relations studies in the $CeO_2-Gd_2O_3-ZrO_2$ system // *Sol. State Chem*. 2004, **177**: 4197.
26. Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics // *Pure Appl. Chem*. 2007, **79**. №. 10: 1731.
27. Negro A. Amato I. An investigation of the zirconia-gadolinia system // *J. of The Less-Common Met*. 1972, **2**. №1: 81.
28. Van Dijk T., De Vries K. J., Burggaf F.J. Electrical conductivity of fluorite and pyrochlore $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($Ln = Gd, Nd$) Solid Solutions // *Phys. Stat. Sol.* – 1980, **58 (a)**: 115.
29. Feighery A., Zheng J. Phase Relations at 1500°C in the Ternary System $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$ / Feighery A. J., J. T. S. Irvine, C. // *J. of Sol. Stat. Chem*. 2001, **160**: 302.
30. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A. Vza-imodeystvie oksida gadoliniya s oksidom tsirkoniya pri temperature 1500 °C // *Sbornik nauchnyih trudov OAO UkrNII ogneuporov imeni A.S. Berezhnogo Har-kov*, 2009, **109**: 117.
31. Andrievskaya E. R., Lopato L. M. Approk-simatsiya poverhnosti likvidusa diagram-myi sostoyaniya sistemyi $ZrO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ privedennyimi polinomami // *Poroshkovaya metallurgiya*. 2000, **9/10**: 28.
32. Bastide B., Odier P., Coutures J.P Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia // *J. Am. Ceram. Soc*. 1988, **71**. № 6: 449.
33. Andrievskaya E., Kornienko O., Bykov A. Phase Equilibria in the $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ System at 1600 °C // *Powder Metall Met Ceram*. 2020 <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>

Стаття надійшла 28.05.2020.

ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ МЕТОДУ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ В УКРАЇНІ

О. М. Кордубан, В. М. Огенко, Т. В. Крищук

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

**e-mail: akord.ignc@gmail.com*

Статтю присвячено проблемам розвитку методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС/XPS) в Україні. Метод РФС є сучасним методом дослідження електронної структури атомів. Метод використовують на всіх етапах синтезу та дослідження матеріалів, функціональні властивості яких визначаються станом поверхні, зарядовими станами атомів, типом функціональних груп або процесами деградації матеріалів. Об'єктами дослідження є каталізатори, покриття, хімічні сенсори, сорбенти, координаційні та металоорганічні сполуки (хімія, матеріалознавство, фармацевтика), стан та склад поверхні (мікроелектроніка), тонкі плівки (оптика), сплави (авіаційна і космічна промисловість), нанопорошки, наноплівки (нанотехнології). Метод є актуальним для реалізації цілеспрямованого синтезу матеріалів. У світі метод XPS є широко поширеним, його інтегровано в інноваційні сектори науки і техніки, а XPS-приладобудування є високотехнологічний бізнесом. В Україні метод практично не представлено, конкуренція в галузі приладобудування відсутня. У статті запропоновано створення на базі НАН України парку унітарних, якісних і доступних за ціною вітчизняних XPS-спектрометрів. Метод XPS потрібен більшості інститутів НАН України з відділень хімії, фізики та астрономії, фізико-технічних проблем матеріалознавства, наук про Землю та всім профільним кафедрам державних університетів. Загалом для України потрібно, як мінімум, 50 спектрометрів. Механізмом реалізації проекту може бути формування державного замовлення на розроблення і виготовлення на основі імпортних і вітчизняних комплектуючих (50:50) партії XPS-спектрометрів і залучення в проект бізнесу. Створення мережі вітчизняних XPS-спектрометрів дозволяє отримати різке збільшення ефективності наукових досліджень у галузі хімії, фізики, матеріалознавства і є однією з умов переходу України до інноваційної економіки.

Ключові слова: Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, РФС, ЕСХА, енергоаналізатор, спектрометр.

ВСТУП. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) є одним з основних фізичних методів дослідження поверхні твердого тіла. Авторська назва методу (К. Siegbahn із групою співавторів, Нобелівська премія 1981 р.) – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) [1], сучасна англійська назва – X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Метод XPS у базовому варіанті є сучасним потужним аналітичним методом дослідження, дозволяє отримувати інформацію про зарядові стани атомів при утворенні хімічного зв'язку, проводити кількісний аналіз поверхні, визначати типи функціональних груп, природу хімічного зв'язку [2]. Глибина аналізу методом XPS – 3–7 нм, що робить його актуальним на всіх етапах синтезу або дослідження об'єктів, функціональні властивості яких визначаються станом поверхні, станом міжфазових границь, розподілом фаз та функціональних груп або процесами деградації цих характеристик. Це каталізатори, покриття, хімічні сенсори, сорбенти, координаційні та металлоорганічні сполуки (хімія, матеріалознавство, фармацевтика), стан поверхні (мікроелектроніка), тонкі плівки (оптика), шліфи сплавів (авіаційна та космічна промисловість), нанопорошки, наноплівки, нанотрубки, графени (нанотехнології). В Україні метод XPS практично не представлено.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нижче як зразок можливостей методу XPS наведено фрагмент результатів синтезу та досліджень паладієвих каталізаторів в ІЗНХ НАН України. Метою синтезу була іммобілізація на поверхні нанооб'єктів металевого (Pd^0) паладію. На рис. 1 представлено спектри Pd3d – внутрішніх рівнів атомів паладію на поверхні

вуглецевих нанотрубок (рис. 1, 1) та на поверхні композитних нанопорошків $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ за трьох режимів синтезу (рис. 1, 2/1–2/3) та двох режимів відновлення паладію (рис. 1, 3/1–3/2).

Рис. 1, 1. Синтез каталізаторів CNT/Pd

За даними XPS, за синтезу на поверхні вуглецевих нанотрубок паладій іммобілізовано в формі PdO_2 . На Pd3d-спектрі PdO_2 відповідає компонента **d** з $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 337.4 \text{ eV}$ [2–4]. Є необхідність відновлення каталізатора з подальшим контролем XPS.

Рис. 1, 2/1–2/3. Синтез каталізаторів n- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Pd}$

Максимальний відносний вміст металевого паладію на поверхні нанопорошків вдалося отримати в режимі 2/1 (рис.1, 2/1, компонента **a**, $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 335.1 \text{ eV}$ [3]). Але в основному паладій іммобілізовано на поверхні в формі PdO (рис.1, 2/1, компонента **b** ($E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 336.1 \text{ eV}$)) [2–4]. У режимі 2/2 вклад PdO відносно Pd^0 зростає. В режимі 2/3 паладій іммобілізовано на поверхні тільки як PdO_{1+x} (рис.1, 2/3, компонента **c** ($E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 336.6 \text{ eV}$)) та PdO_2 (комп. **d**.) [2–4]. В усіх випадках є необхідність відновлення паладію на поверхні каталізатора з подальшим контролем XPS.

Рис. 1, 3/1–3/2. Відновлення паладію на поверхні n- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Pd}$

Максимальний відносний вміст металевого паладію після відновлення поверхні каталізаторів зафіксовано у режимі 3/1 – Pd^0 (комп. **a**) та PdO_{1+x} (комп. **c**). Після відновлення в режимі 3/2 на Pd3d-спектрі з'являються додаткові сигнали від PdO (комп. **b**) та PdO_{1+x} (комп. **c**). На всіх спектрах присутні компоненти **e** ($E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 338.3 \text{ eV}$), які відповідають прекурсорі синтезу K_2PdCl_4 [2–4].

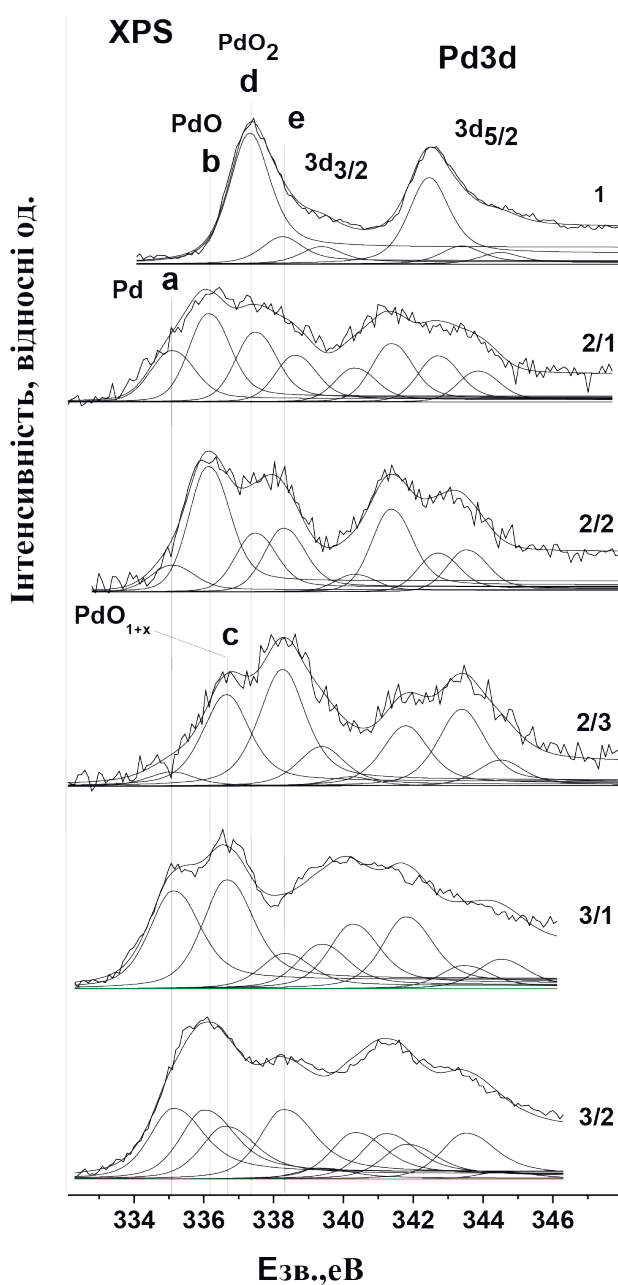


Рис.1 XPS-спектри Pd3d – внутрішніх рівнів атомів паладію на поверхні: вуглецевих нанотрубок (1), композитних нанопорошків Al₂O₃/C/Pd за різних режимів синтезу (2/1–2/3) та різних режимів відновлення паладію (3/1–3/2).

Із наведених даних видно (рис.1), що метод XPS дозволяє реалізацію цілеспрямованого синтезу.

У світі щорічно проводять маркетингові дослідження [5–7] методу XPS як високорібуткового бізнесу, в яких відображено поточний стан, політика та плани розвитку XPS, тенденції розвитку, конкурентний ландшафт, показники вартості, ціни, доходу та валової маржі, аналіз та стан розвитку ключових регіонів країн, структура витрат, імпорт/експорт обладнання, аналіз попиту послуг XPS, можливість здійснення нових інвестиційних проектів, вплив XPS на ВВП країн. Це є оцінкою методу XPS як безальтернативного для сучасного розвитку науки і промисловості.

На тлі зростання ролі XPS у світі в Україні цей метод практично не представлено. Це може призвести до втрати в середньостроковій перспективі сектору наукового матеріалознавства на міжнародному ринку розподілу праці. Адже метод XPS використовують в реальному часі для контролю всіх етапів за хімічного або фізичного синтезу, і ті наукові групи, які проводять синтези наосліп, у підсумку завжди програють тим, хто робить це на основі об'єктивних даних.

Однією з причин ситуації, що склалася в Україні, є відсутність парку відповідного обладнання. Переважна більшість молодих спеціалістів із методом XPS не знайома. Слід також врахувати і те, що виробники обладнання орієнтовані на ринки розвинутих країн, і мінімальна вартість сучасного базового варіанту XPS-спектрометра складає € 500–600 тис. При цьому сервісні центри в Україні відсутні, а обладнання не має технічної документації для ремонту

(принципові схеми та перелік комплектуючих не входять у комплектацію приладів). Ремонтні роботи проводять або переміщенням функціональних блоків у країну виробника, або відрядженням звідти спеціалістів, і через брак коштів у більшості випадків прилад вибуває з експлуатації на тривалий термін.

Вихід може бути в створенні парку однотипних, простих, якісних та доступних за ціною вітчизняних XPS-спектрометрів для первинного хімічного аналізу та в відкритті сервісного і навчального центрів. XPS потребують більшість інститутів НАН України з відділень хімії, фізики і астрономії, фізико-технічних проблем матеріалознавства, наук про Землю, профільні кафедри державних університетів. Як уже було зазначено, загалом для України потрібно, як мінімум, 50 спектрометрів. Механізмом реалізації проекту може бути формування держзамовлення на 20–30 сучасних і відносно дешевих XPS-спектрометрів для інститутів НАН України і провідних держуніверситетів та залучення до проекту вітчизняного бізнесу.

Ключова особливість проекту – збереження високих технічних характеристик приладу при зменшенні вартості. Це можливо, якщо врахувати, що якість спектральної інформації XPS-спектрометра визначається енергоаналізатором, який є аналогом диспергуючого елемента в оптиці. Таким чином, енергоаналізатор та частину комплектуючих можна імпортувати, а те, що належить до вакуумної системи (вакуумна та шлюзова камери, форвакуумні насоси, системи управління, охолодження, контроль вакууму, напуск інертних газів, відпал вакуумних камер, нагрівання в вакуумі

зразків і відповідні блоки живлення) можна виготовляти в Україні. Те ж саме стосується рентгенівської, іонної та електронної гармат.

Основні вимоги до проекту: високі технічні характеристики спектрометра, доступність за ціною, підвищена надійність електронних компонент через місцеві умови експлуатації (нестабільність живлення, несанкціоновані виключення, зміна фаз), уніфікація з метою зменшення витрат на ремонт, навчання персоналу, можливість виготовлення в Україні. Виконання проекту дозволяє отримати доступний та якісний вітчизняний XPS-спектрометр для первинного хімічного аналізу. При цьому з'являється можливість створення в Україні нового напрямку наукового приладобудування.

Розробка концепції XPS-спектрометра для первинного хімічного аналізу та великовузлове складання на першому етапі виконання проекту можливе на базі Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, де створено Центр колективного користування «ЦККНП „Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія РФС/ЕСХА”».

Співробітники Центру мають успішний досвід модернізації спектрометра «ЕС-2402» в ІМФ НАН України згідно розпорядження Президії НАН України від 17.04.2003 № 260 та від 06.03.2007 № 143. Після встановлення енергоаналізатора, рентгенівської, іонної та електронної гармат (SPECS) було отримано спектрометр із сучасними технічними характеристиками. За період роботи 2007–2015рр. із використанням модернізованого «ЕС-2402» було опубліковано 18 статей в іноземних журна-

лах, зокрема з ІЗНХ – 2 статті [22,29], ІХП – 11 статей [8, 13,14–15,17,19–20, 23–24,27–28], ДФТІ ім. Галкіна – 3 статті [11–12,16,] з іноземними авторами – 2 статті [9–10] та 29 статей у вітчизняних рецензованих журналах.

У 2017 р. у Центрі було виконано запуск модернізованого рентгенівського фотоелектронного спектрометра, зібраного зі списаних спектрометрів типу «ЕС-2402(03)». Всі роботи зі створення спектрометра виконано в короткий термін без залучення бюджетних коштів. На першому етапі модернізації було розроблено сучасну систему управління XPS-спектрометром із програмним забезпеченням і апаратними блоками та замінено енергоаналізатор. У вакуумній системі спектрометра паромасляні насоси було замінено на турбомолекулярні і магніторозрядні. На другому етапі було розроблено пристрій вводу зразків у вакуум та згідно постанови Бюро Президії НАН України від 04.07.2018 № 210 встановлено сучасні турбомолекулярні насоси, безмасляні форвакуумні насоси та прилади контролю вакууму (Agilent).

ВИСНОВКИ. Динаміка розвитку XPS у світі свідчить про високий ступінь інтеграції методу в сучасні технологічні процеси. Це є наслідком того, що розвиток і використання XPS у зазначених секторах науки і промисловості є конкурентною перевагою.

Механізмом вирішення проблем розвитку XPS в Україні може бути формування держзамовлення на виготовлення парку вітчизняних спектрометрів та створення умов для появи нового напрямку наукового приладобудування, тепер вже як високотехнологічного бізнесу. Створення мережі вітчизняних XPS-спектрометрів дозволяє

отримати різке збільшення ефективності наукових досліджень у багатьох галузях науки і техніки, що є одним із чинників переходу України до інноваційної економіки.



Написання статті стало можливим в рамках НДР 314Е «Фізико-неорганічна хімія функціонально-орієнтованих наносистем, гетероструктур та композитів».

PROBLEMS OF DEVELOPMENT OF THE METHOD OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY IN UKRAINE

**O. M. Korduban, V. M. Ogenko,
T. V. Kryshchuk**

*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, Akad. Pal-ladin Avenue, 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine
e-mail: akord.ignc@gmail.com

The article is devoted to the development problems of the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) method in Ukraine. XPS is a modern method for studying the electronic structure of atoms. The XPS method is used at all stages of the synthesis and study of materials, the functional properties of which are determined by the state of the surface or interphase boundaries, charge states of atoms and the type of functional groups, and material degradation processes. The objects of study are catalysts, coatings, chemical sensors, sorbents, coordination and organometallic

compounds (chemistry, materials science, pharmaceuticals), surface condition and composition (microelectronics), thin films (optics), alloys (aviation and space industry), nanopowders, nanofilms (nanotechnology). The method is relevant for the implementation of targeted synthesis of materials. In the world, the XPS method is widespread and integrated into innovative branches of science and technology, and XPS - instrumentation - is a high-tech business. In Ukraine, the method is practically not presented, there is no competition in this field of instrumentation. The article proposes the creation on the basis of the National Academy of Sciences of Ukraine a park of unitary, high-quality and affordable domestic XPS-spectrometers and the opening of a service center. The XPS method is necessary for most of the institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine from the departments of chemistry, physics and astronomy, physical and technical problems of materials science, earth sciences and all specialized faculties of state universities. In general, for Ukraine, this is at least 50 spectrometers. The mechanism for the implementation of the project can be the formation of a state order for the development and manufacture of a batch of XPS spectrometers on the basis of imported and domestic components (50:50) and attracting business to the project. Creation of a network of Domestic XPS-spectrometers allows to obtain a sharp increase in the efficiency of scientific research in chemistry, physics, materials science and is one of the conditions for Ukraine's transition to an innovative economy.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCA, energy analyzer, spectrometer.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Siegbahn, K.* ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy; pres. to the Royal Society of Sciences of Uppsala, Dec. 3rd, 1965 // *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis.* – 1967.
2. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – Москва // *Химия.* – 1984.
3. *D. Briggs, M. P. Seach,* Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy // Chichester – New York, John Wiley & Sons Ltd. – 1983.
4. *C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // New York, Perkin-Elmer Corporation. – 1979.
5. World X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Market Research Report 2022 <https://www.egypt-business.com/Ticker/details/1805-World-X-ray-Photoelectron-Spectroscopy-XPS-Market-Research-Report-2022/212473>
6. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Market Analysis & Trends to 2025: Kratos Analytical, Thermo Fisher Scientific, ULVAC and Other <http://www.digitaljournal.com/pr/4157778>
7. X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) Market: Rising Medical and Pharmaceutical Applications to Bolster Growth Prospects <https://www.prnewswire.com/news-releases/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-market-rising-medical-and-pharmaceutical-applications-to-bolster-growth-prospects-619818163.html>
8. *Sulim I. Y., Borysenko M. V., Korduban O. M., Gun'ko V. M.* Influence of silica matrix

- morphology on characteristics of grafted nanozirconia // *Applied Surface Science*. – 2009. – **255**, 17. – P. 7818.
9. *Caricato A. P., Luches A., Martino M., Valerini D., Kudryavtsev Y. V., Korduban A. M., Mulenko S. A., Gorbachuk N. T.* Deposition of chromium oxide thin films with large thermoelectromotive force coefficient by reactive pulsed laser ablation // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2010. – **12**, 3. – P. 427.
 10. *Caricato A. P., Gorbachuk N. T., Korduban A. M., Leggieri G., Luchesm A., Mengucci P., Mulenko S. A., Valerini D.* Structural, electrical, and optical characterizations of laser deposited nanometric iron oxide films // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 2010. – **28**, 2. – P. 295.
 11. *Yashchishyn I. A., Korduban A. M., Konstantinova T. E., Danilenko I. A., Volkova G. K., Glazunova V. A., Kandyba V. O.* Structure and surface characterization of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 system // *Applied Surface Science*. – 2010. – **256**, 23. – P. 7175.
 12. *Yashchishyn I. A., Trachevsky V. V., Korduban A. M., Konstantinova T. E., Danilenko I. A., Volkova G. K., Nosolev I. K.* State Peculiarities of Hydrate Shell on the Surface of Nanoparticles of ZrO_2 - Y_2O_3 under Cr Doping // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2010. – **11**, 1. – P.181.
 13. *Gun'ko V. M., Bogatyrev V. M., Borysenko M. V., Galaburda M. V., Sulim I. Y., Petrus L. V., Korduban O. M., Polshin E. V., Zauychynny Ya. V.* Morphological, structural and adsorption features of oxide composites with silica and titania matrices // *Applied Surface Science*. – 2010. – **256**, 17. – P. 5263.
 14. *Socol G., Gnatyuk Yu., Stefan N., Smirnova N., Korduban O., Djokić V., Sutan C.* Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO_2 thin films in N_2 , O_2 and CH_4 // *Thin Solid Films*. – 2010. – **518**, 16. – P. 46–48.
 15. *Gnatyuk Y., Smirnova N., Korduban O., & Eremenko A.* Effect of zirconium incorporation on the stabilization of TiO_2 mesoporous structure // *Surface and Interface Analysis*. – 2010. – **42**, 6–7. – P. 1276.
 16. *Yashchishyn I. A., Korduban A. M., Trachevsky V. V., Konstantinova T. E., Danilenko I. A., Volkova G. K., Nosolev I. K.* XPS and ESP spectroscopy of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 nanopowders // *Functional Materials*. – 2010. – **17**, 3. – P. 306.
 17. *Eremenko A., Smirnova N., Gnatiuk Yu., Linnik O., Vityuk N., Mukha Yu., Korduban A.* Silver and gold nanoparticles on sol-gel TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 surfaces: optical spectra, photocatalytic activity, bactericide properties // *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. – 2011. – **3**. – P. 52.
 18. *Krasnyakova T. V., Zhikharev I. V., Mitchenko R. S., Burkhovetski V. I., Korduban A. M., Kryshchuk T. V., Mitchenko S. A.* Acetylene catalytic hydrochlorination over mechanically pre-activated K_2PdCl_4 salt: A study of the reaction mechanism // *Journal of Catalysis*. – 2012. – **288**. – P. 33.
 19. *Linnik O., Petrik I., Smirnova N., Kandyba V., Korduban O., Eremenko A., Socol G., Stefan N., Ristoscu C., Mihailescu I. N., Ssutan C., Malinovschi V., Djokic V., Janakovic D.* TiO_2/ZrO_2 thin films synthesized by PLD in low pressure N-, C- and/or O-containing gases: structural, optical and photocatalytic properties // *Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2012. – **7**, 3. – P.1343.
 20. *Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A.* Gold nanoparticles into $Ti_{1-x}Zn_xO_2$ Films: synthesis, structure and application //

- Materials Chemistry and Physics. – 2013. – **142**, 1. – P. 318–324.
21. Bykov I. P., Zagorodniy Y. A., Yurchenko L. P., Korduban A. M., Nejezchleb K., Trachevsky V. V., Dimza V., Jastrabik L., Dejneka A. Using the Methods of Radiospectroscopy (EPR, NMR) to Study the Nature of the Defect Structure of Solid Solutions Based on Lead Zirconate Titanate (PZT) // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2014. – **61**, 8. – P.1379.
22. Pirskey Yu., Murafa N., Korduban O. M., Subrt J. Nanostructured catalysts for oxygen electroreduction based on bimetallic monoethanolamine complexes of Co (III) and Ni(II) // Journal Applied Electrochemistry. – 2014. – **44**, 11. – P. 1193.
23. Linnik O., Shestopal N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Kandyba V., Kryshchuk T., Socol G., Stefan N., Popescu-Pelin G., Ristoscu C., Mihailescu I. N. Correlation between electronic structure and photocatalytic properties of non-metal doped TiO₂/ZrO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition method // Vacuum. – 2015. – **114**. – P. 166.
24. Pylypchuk I. V., Petranovskaya A. L., Gorbyk P. P., Korduban A. M., Markovsky P. E., Ivasishin O. M. Biomimetic Hydroxyapatite Growth on Functionalized Surfaces of Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb Alloys // Nanoscale Research Letters. – 2015. – **10**, 1. – P. 1.
25. Inshina O., Korduban A., Tel'biz G., Brei V. Synthesis and study of superacid ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ mixed oxide // Adsorption Science & Technology. – 2017. – **35**, 5–6. – P. 439.
26. Pylypchuk I. V., Gorbyk P. P., Petranovska A. L., Korduban O. M., Markovsky P. E. Formation of biomimetic hydroxyapatite coatings on the surface of titanium and Ti-containing alloys: Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb // Surface Chemistry of Nanobio-materials. – 2016. – P. 193–229.
27. Linnik O., Chorna N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Stefan N., Ristoscu C., Socol G., Miroiu M., Mihailescu I. Pulsed Laser-Deposited TiO₂-based Films: Synthesis, Electronic Structure and Photocatalytic Activity // Semiconductor Photocatalysis: Materials, Mechanisms and Applications. – 2016.
28. Galaguz V., Korduban O., Panov E., Malovanyi S. The use of Raman and XPS-spectroscopy to study the cathode material of LiFePO₄/C // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2020. – **0**. – P.11.

REFERENCES

1. Siegbahn, K. ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy; pres. to the Royal Society of Sciences of Uppsala, Dec. 3rd, 1965. *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*. 1967.
2. Nefedov V. Y. Renthenoelektronnaia spektroskopiyia khymycheskykh soedynenyi. Moskva, Khymya. 1984.
3. Briggs D., Seach M. P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Chichester - New York, John Wiley & Sons Ltd*. 1983.
4. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M.. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. *New York, Perkin-Elmer Corporation*. 1979.

5. World X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Market Research Report 2022 <https://www.egypt-business.com/Ticker/details/1805-World-X-ray-Photoelectron-Spectroscopy-XPS-Market-Research-Report-2022/212473>
6. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Market Analysis & Trends to 2025: Kratos Analytical, Thermo Fisher Scientific, ULVAC and Other <http://www.digitaljournal.com/pr/4157778>
7. X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) Market: Rising Medical and Pharmaceutical Applications to Bolster Growth Prospects <https://www.prnewswire.com/news-releases/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-market-rising-medical-and-pharmaceutical-applications-to-bolster-growth-prospects-619818163.html>
8. Sulim I. Y., Borysenko M. V., Korduban O. M., Gun'ko V. M. Influence of silica matrix morphology on characteristics of grafted nanozirconia. *Applied Surface Science*. 2009. **255** (17):7818.
9. Caricato A. P., Luches A., Martino M., Valerini D., Kudryavtsev Y. V., Korduban A. M., Mulenko S. A., Gorbachuk N. T. Deposition of chromium oxide thin films with large thermoelectromotive force coefficient by reactive pulsed laser ablation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2010. **12**(3):427.
10. Caricato A.P., Gorbachuk N.T., Korduban A.M., Leggieri G., Luches A., Mengucci P., Mulenko S.A., Valerini D.. Structural, electrical, and optical characterizations of laser deposited nanometric iron oxide films. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 2010. **28**(2):295.
11. Yashchishyn I.A., Korduban A.M., Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Volkova G.K., Glazunova V.A., Kandyba V.O. Structure and surface characterization of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 system. *Applied Surface Science*. 2010. **256**(23):7175.
12. Yashchishyn I.A., Trachevsky V.V., Korduban A.M., Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Volkova G.K., Nosolev I.K.. State Peculiarities of Hydrate Shell on the Surface of Nanoparticles of ZrO_2 - Y_2O_3 under Cr Doping. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2010. **11**(1):181.
13. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Borysenko M.V., Galaburda M.V., Sulim I.Y., Petrus L.V., Korduban O.M., Polshin E.V., Zaulychnyy Ya.V.. Morphological, structural and adsorption features of oxide composites with silica and titania matrices. *Applied Surface Science*. 2010. **256**(17):5263.
14. Socol G., Gnatyuk Yu., Stefan N., Smirnova N., Korduban O., Djokić V., Sutan C.. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO_2 thin films in N_2 , O_2 and CH_4 . *Thin Solid Films*. 2010. **518**(16), 4648.
15. Gnatyuk, Y., Smirnova, N., Korduban, O., & Eremenko, A. Effect of zirconium incorporation on the stabilization of TiO_2 mesoporous structure. *Surface and Interface Analysis*. 2010. **42**(6-7):1276.
16. Yashchishyn I.A., Korduban A.M., Trachevsky V.V., Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Volkova G.K., Nosolev I.K.. XPS and ESP spectroscopy of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 nanopowders. *Functional Materials*. 2010. **17**(3): 306.
17. Eremenko A., Smirnova N., Gnatiuk Yu., Linnik O., Vityuk N., Mukha Yu., Korduban A.. Silver and gold nanoparticles on sol-gel TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 surfaces: optical spectra, photocatalytic activity, bactericide

- properties. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. 2011. **3**:52.
18. Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A.. Acetylene catalytic hydrochlorination over mechanically pre-activated K_2PdCl_4 salt: A study of the reaction mechanism. *Journal of Catalysis*. 2012. **288**: 33.
 19. Linnik O., Petrik I., Smirnova N., Kandyba V., Korduban O., Eremenko A., Socol G., Stefan N., Ristoscu C., Mihailescu I.N., Ssutan C., Malinovschi V., Djokic V., Janakovic D.. TiO_2/ZrO_2 thin films synthesized by PLD in low pressure N-, C- and/or O-containing gases: structural, optical and photocatalytic properties. *Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2012. **7**(3):1343.
 20. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A.. Gold nanoparticles into $Ti_{1-x}Zn_xO_2$ Films: synthesis, structure and application. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. **142**(1):318.
 21. Bykov I.P., Zagorodniy Y.A., Yurchenko L.P., Korduban A.M., Nejezchleb K., Trachevsky V. V., Dimza V., Jastrabik L., Dejneka A.. Using the Methods of Radio-spectroscopy (EPR, NMR) to Study the Nature of the Defect Structure of Solid Solutions Based on Lead Zirconate Titanate (PZT). *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. 2014. **61**(8):1379.
 22. Pirskey Yu., Murafa N., Korduban O.M., Subrt J.. Nanostructured catalysts for oxygen electroreduction based on bimetallic monoethanolamine complexes of Co(III) and Ni(II). *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014. **44**(11):1193.
 23. Linnik O., Shestopal N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Kandyba V., Kryshchuk T., Socol G., Stefan N., Popescu-Pelin G., Ristoscu C., Mihailescu I.N.. Correlation between electronic structure and photocatalytic properties of non-metal doped TiO_2/ZrO_2 thin films obtained by pulsed laser deposition method. *Vacuum*. 2015. **114**:166.
 24. Pylypchuk I.V., Petranovskaya A.L., Gorbyk P. P., Korduban A. M., Markovsky P. E., Ivasishin O.M.. Biomimetic Hydroxyapatite Growth on Functionalized Surfaces of Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb Alloys. *Nanoscale Research Letters*. 2015. **10**(1):1.
 25. Inshina O., Korduban A., Tel'biz G., Brei V.. Synthesis and study of superacid $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ mixed oxide. *Adsorption Science & Technology*. 2017. **35**(5-6): 439.
 26. Pylypchuk I.V., Gorbyk P.P., Petranovska A.L., Korduban O.M., Markovsky P.E. Formation of biomimetic hydroxyapatite coatings on the surface of titanium and Ti-containing alloys: Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb. *Surface Chemistry of Nanobiomaterials*. 2016. 193.
 27. Linnik O., Chorna N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Stefan N., Ristoscu C., Socol G., Miroiu M., Mihailescu I. Pulsed Laser-Deposited TiO_2 -based Films: Synthesis, Electronic Structure and Photocatalytic Activity. *Semiconductor Photocatalysis: Materials, Mechanisms and Applications*. 2016. 135.
 28. Galaguz V., Korduban O., Panov E., Malovanyi S. The use of Raman and XPS spectroscopy to study the cathode material of $LiFePO_4/C$. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2020. **0**:11.

Стаття надійшла 10.12.2020

STUDYING THE REACTION ROUTE OF α , β -DIBROMO KETONE AT PRESENCES OF SOME AMINES

I. G. Mamedov^{a*}, I. M. Shikhaliyeva^a, Y. V. Mamedova^a

^aBaku State University, Faculty of Chemistry, akad. Z. Khalilov street 23, Baku, Azerbaijan, bsu.nmrlab@mail.ru

α -Bromo-chalcone with containing thiene ring by the reaction of selective dehydrobromination of α , β -dibromo ketone at presences of different amines in benzene solution and α -ethoxy- β -bromo-ketone in ethanolic solution in good yields were prepared. α , β -Dibromo ketone with the reaction of thiosemicarbazide lead to the formation of new pyrazole derivative.

Keywords: acetophenone, chalcone, α , β -dibromo ketone, pyrazole.

INTRODUCTION. The acetophenones, their chalcone, α , β -dibromo ketone derivatives are important compounds in chemistry and are valuable synthetic building blocks in synthesis of various heterocyclic compounds. α , β -Dibromo ketones are useful synthons in the synthesis of a large number of pyrazolines, pyrazolines, isoxazoles etc [1–11].

Due to their different functionality these compounds confer biological activities, such as antimicrobial, antibacterial, antifungal, anticancer, antitubercular, antiviral, antiinflammatory, antihyperglycemic, and etc [12–17].

This work the reaction route of α , β -dibromo ketone at the presence of some amines had been studied.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF RESULTS. All the chemicals were obtained from commercial sources (Aldrich) and used as received.

NMR experiments have been performed on a BRUKER FT NMR spectrometer (UltraShield™ Magnet) AVANCE 300 (300.130 MHz for ^1H and 75.468 MHz for ^{13}C) with a BVT 3200 variable temperature unit in 5 mm sample tubes using Bruker Standard software (TopSpin 3.1). The ^1H and ^{13}C chemical shifts were referenced to internal tetramethylsilane (TMS); the experimental parameters for ^1H : digital resolution = 0.23 Hz, SWH = 7530 Hz, TD = 32 K, SI = 16 K, 90° pulse-length = 10 μs , PL1 = 3 dB, ns = 1, ds = 0, d1 = 1 s; for ^{13}C : digital resolution = 0.27 Hz, SWH = 17985 Hz, TD = 64 K, SI = 32 K, 90° pulse-length = 9 μs , PL1 = 1.5 dB, ns = 100, ds = 2, d1 = 3 s (Figure S1–S5). NMR-grade DMSO-d_6 (99.7 %, containing 0.3% H_2O) and CDCl_3 were used for the solutions of 3–7.

The purity of the synthesized compounds was confirmed by thin-layer chromatography

(TLC) on commercial aluminum-backed plates of silica gel (60 F254), iodine vapor was used as visualizing agent, eluent- 5:2 hexane/ethyl acetate.

Melting points were measured on an Electrothermal 9100 apparatus without correction.

The procedure for syntheses of chalcone

To a solution of thiophene-2-carboxaldehyde (**1**) (5 mmol) and 4-bromoacetophenone (**2**) (5 mmol) in EtOH (20 ml), an aqueous solution of sodium hydroxide (NaOH) (5%, 5 ml) was added. The temperature was kept at 25 °C and the mixture was stirred vigorously for 3–4 h. Then, it was neutralized with aqueous HCl. The mixture was added to 50 g ice. The solid product was separated by filtration and the residue purified by crystallization from mixture of carbon-4-chloride and hexane 1:1.

(*E*)-1-(4-Bromophenyl)-3-(thien-2-yl)prop-2-en-1-one (**3**). Yellow crystals, yield 87%, mp 133–135 °C [10].

The procedure for syntheses of α,β -dibromo ketone

To a stirred solution of chalcone (**3**) 5 mmol in 25 ml of CH_2Cl_2 was added solution of bromine (5 mmol) in 5 ml of CH_2Cl_2 at 25 °C. The mixture was stirred for 1-2 h at room temperature. The solid product was separated by filtration and purified by crystallization from a mixture of of carbon-4-chloride and hexane 1:1.

2,3-Dibromo-1-(4-bromophenyl)-3-(thiophen-2-yl)propan-1-one (**4**). Colorless crystals, yield, 77%, mp 138–139 °C [11].

The procedure for syntheses of α -ethoxy- β -bromo-ketone and α -bromo chalcone

a) To a solution of dibromo chalcone (**4**) (1 mmol) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (20 ml) was added triethylamine (1 mmol) and ethylenediamine (1 mmol). The mixture was stirred at the reflux temperature of ethanol for 3 h. After comple-

tion of the reaction, the mixture was added to 50 g ice, the solid product was separated by filtration and the residue purified by crystallization from a mixture of carbon-4-chloride and hexane 1:1.

(2*E*)-2-bromo-1-(4-bromophenyl)-3-ethoxy-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one (**5**). Yellow crystals, yield 87%, mp 165–168 °C (diastereomeric mixture). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ_{H} 6.89-7.3 (3H, m, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.56 and 7.9 (4H, d, C_6H_4 , J 9.0 Hz), 5.24 (1H, d, J 9.0 Hz, CH), 5.09 (1H, d, J 9.0 Hz, CH), 3.50 (2H, k, J 6.0 Hz, CH_2), 1.04 (3H, t, J 6.0 Hz, CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ_{C} 191.55, 133.33, 132.16, 131.86, 130.07, 129.08, 127.78, 126.59, 126.08, 65.41, 48.02, 14.99.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ_{H} 6.89-7.3 (3H, m, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.56 and 7.66 (4H, d, C_6H_4), 5.34 (1H, d, J 9.0 Hz, CH), 5.18 (1H, d, J 9.0 Hz, CH), 3.50 (2H, k, J 6.0 Hz, CH_2), 1.29 (3H, t, J 6.0 Hz, CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ_{C} 192.02, 133.90, 132.16, 131.96, 130.34, 129.23, 128.06, 127.05, 126.13, 65.89, 49.28, 15.03.

b) To a solution of dibromo chalcone (**4**) (1 mmol) in benzene (20 ml) was added triethylamine (1 mmol) and ethylenediamine (1 mmol). The mixture was stirred at the reflux temperature of benzene for 3 h. After completed of reaction the mixture was added to 50 g ice, the solid product was separated by filtration and the residue purified by crystallization from a mixture of carbon-4-chloride and hexane 1:1.

(*Z*)-2-bromo-1-(4-methylphenyl)-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one (**6**). Yellow crystals, yield 77%, mp 173 °C. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz). δ_{H} 8.26 (1H, s, =CH), 8.04 (1H, d, J 6.0 Hz, CH), 7.83 (1H, d, J 6.0 Hz, CH), 7.76 (2H, d, J 8.2 Hz, arom.), 7.67 (2H, d, J 8.2 Hz, arom.), 7.28 (1H, t, J 6.0 Hz, CH). ^{13}C NMR

(CDCl₃, 75 MHz). δ_C 189.86, 139.06, 138.46, 137.30, 136.22, 134.16, 132.22, 131.69, 128.24, 126.75, 119.51.

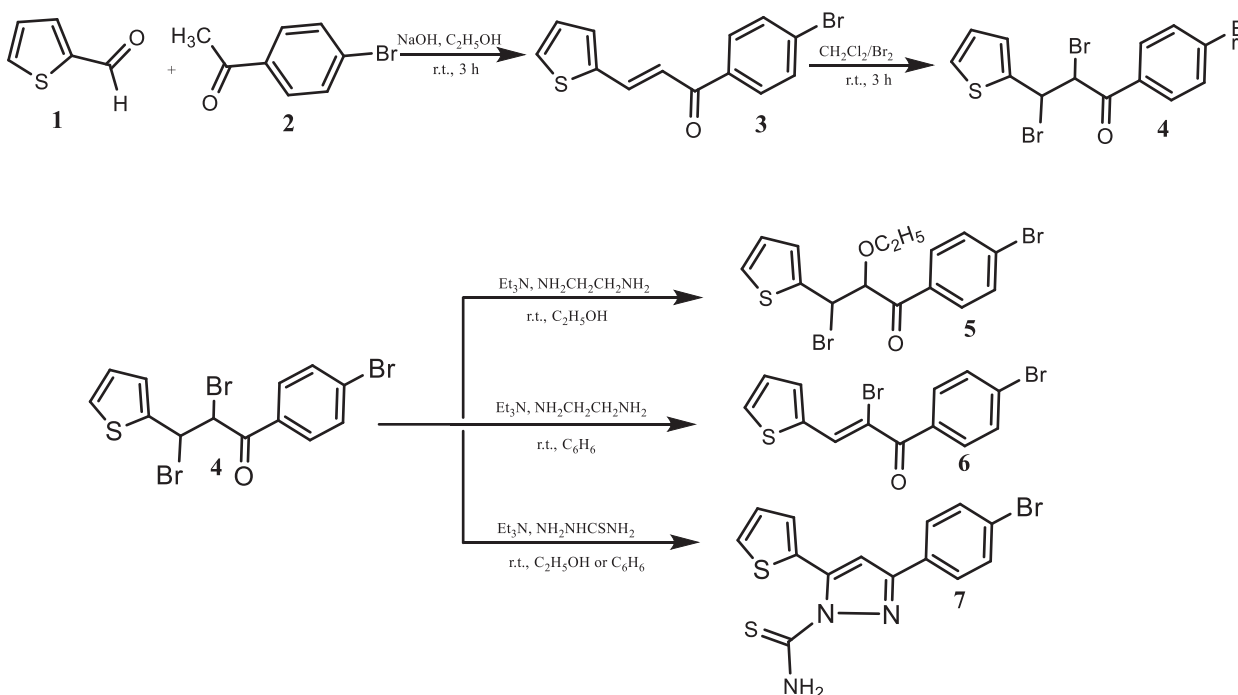
The procedure for syntheses of pyrazole

To a solution of dibromo chalcone (**4**) (1 mmol) in CH₃CH₂OH (20 ml) was added triethylamine (1 mmol) and thiosemicarbazide (1 mmol). The mixture was stirred at the reflux temperature of ethanol for 3 h. After completion of the reaction, the mixture was added to 50 g ice, the solid product was separated by filtration and the residue purified by crystallization from a mixture of carbon-4-chloride and hexane 1:1.

3-(4-bromophenyl)-5-(thiophen-2-yl)-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**7**). Colorless crystals, yield 63%, mp 188 °C. ¹H NMR (DM-SO-*d*₆, 300 MHz). δ_H 8.04 (2H, d, J 8.2 Hz, arom.), 7.94 (1H, d, J 15.0 Hz, NH), 7.82 (1H,

d, J 6.0 Hz, CH), 7.77 (2H, d, J=8.2 Hz, arom.), 7.76 (1H, t, J 6.0 Hz, CH), 7.71 (1H, d, J 6.0 Hz, CH), 7.55 (1H, d, J 15.0 Hz, NH), 7.20 (1H, =CH).

DISCUSSION OF THE RESULTS. Firstly, the chalcone derivatives **3** and **4** were synthesized by using literature methods [10, 11]. As a result of the reactions of the thiophene-2-carboxaldehyde **1** with 4-bromoacetophenone **2** in ethanolic NaOH were obtained chalcone derivative **3** with good yield. Brominating of thienyl chalcone (**3**) with bromine in CH₂Cl₂ at room temperature resulted in selective formation of the α , β -dibromo chalcone derivative **4**. Despite that thiene ring is sensitive to electrophilic substitution at its 4 and 5 positions, the brominated product of the thiene ring doesn't detect in this reaction (Scheme).



Scheme. The synthesis route of compounds **37**

The structures of known compounds (**3** and **4**) were established based on spectral data and comparison with literature data [10, 11].

At next stage of this work, the reaction of α , β -dibromo ketone **4** with equivalence amount of triethylamine, ethylenediamine mixture in refluxing temperature of ethanol and benzene have been carried out. In ethanolic solution interaction of solvent with the α , β -dibromo ketone gave to α -ethoxy- β -bromo-ketone **5** (fig. 1 and 2), in benzene solution the formation of regioselective α -bromo-chalcone **6** observed (fig. 3 and 4). It is important to note, the presences of asymmetric centers in the compo-

und of **5** lead to a doubling of the signals in ^1H , ^{13}C spectra, which it is very interesting in terms of NMR spectroscopy (fig. 1 and 2).

At the final stage of this study, the reaction of α , β -dibromo ketone **4** with equivalence amount of triethylamine, thiosemicarbazone mixture in refluxing temperature of ethanol (or benzene) lead to new pyrazole derivative **7** (fig. 5).

The formation of pyrazole derivatives by refluxing of α , β -dibromo ketone **4** with the phenyl hydrazine or 2,4-dinitrophenylhydrazine in ethanolic and benzene solutions wasn't observed.

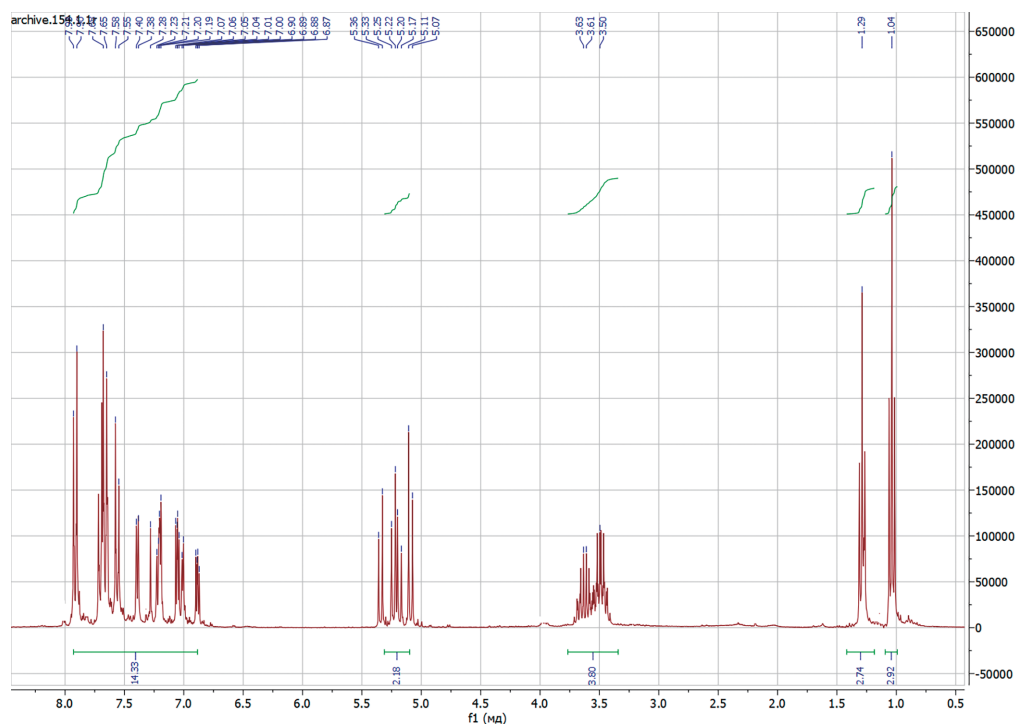


Fig. 1. ^1H NMR contour plot of **5** in CDCl_3 .

CONCLUSIONS. In summary, a new α -ethoxy- β -bromo-ketone, α -bromo chalcone and pyrazole derivatives have been prepared in good yields by the reactions of α , β -dibromo ketone with triethylamine, ethylenediamine or triethylamine thiosemicarbazone mixture in different reaction conditions.

We would like to note that the reported results have never been presented before.

ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЇ α , β -ДИБРОМКЕТОНУ В ПРИСУТНІСТІ ДЕЯКИХ АМІНІВ

І. Г. Мамедов ^{а*}, **І. М. Шихалієва** ^а,
Ю. В. Мамедова

Бакинський державний університет, хімічний факультет, вул. Акад. З. Халілова 23, Баку, Азербайджан

У результаті реакцій α , β -дибромкетону з сумішшю триетиламіну, етилендіаміну або триетиламіну тиосемікарбазону за різними реакційними умовами було отримано з добрими виходами нові α -етокси- β -бромокетон, α -бромхалкон та похідні піразолу. Селективна реакція дегідробімування α , β -дибромкетону в присутності різних амінів у розчині бензолу та α -етокси- β -бромкетону в етанолі дозволила отримати значну кількість α -бромхалкону зі вмістом тієнового кільця. Методами ЯМР встановлено, що реакція α , β -дибромкетону з тиосемікарбазидом призводить до утворення нового похідного піразолу.

Ключові слова: ацетофенон, халкон, α , β -дибромкетон, піразол.

REFERENCES

1. Saikia I., Borah A.J., Phukan P. Use of bromine and bromo-organic compounds in organic synthesis. *Jour. Chem. Rev.*, 2016. **12**: 6837.
2. Abdel-Rahman A.A.-H., Abdel-Megied A.E.-S., Hawata M.A.-M., Kasem E.R., Shabaan M.T. Synthesis and antimicrobial evaluation of some chalcones and their derived pyrazoles, pyrazolines, isoxazolines, and 5,6-dihydropyrimidine-2-(1H)-thiones. *Monatshefte fur Chemie*. 2017. **138**: 889.
3. Samshuddin S., Butcher R. J., Akkurt M., Narayana B., Yathirajan H. S., Sarojini B. K. 1,3-Bis(4-fluorophenyl)-N,N'-(propane-1,3-diylidene)dihydroxylamine. *Acta Crystallogr Sect E*. 2011. E67: O1954.
4. Mamedov I.G., Mamedova Y.V., Khrustalev V.N, Bayramov M.R, Maharramov A.M. Dependence of biological activities of some chalcone derivatives from the molecular structure. *Ind. J. Chem.*, 2017. **56B**: 192.
5. Mamedov I.G., Maharramov A.M., Bairamov M.R, Mamedova Y.V. Investigation of the molecular dynamics of some phenols and their acetyl isomers in solutions by NMR relaxation. *Russ. Jour. Phys. Chem*. 2010. **12**: 2182.
6. Mamedov I.G., Bayramov M.R., Mamedova Y.V., Maharramov A.M. Molecular dynamics of 6-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-chromen-4-one and 6-methyl-2-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydro-4H-chromen-4-one (flavanone) derivatives in a solution studied by NMR spectroscopy. *Jour. Magn. Reson. Chem*. 2013. **53**: 234.
7. Budak Y., Ceylan M. Synthesis and

- characterization of α - bromo chalcone derivatives. *Chine. Jour. Chem.* 2009. **8**: 1575.
8. Parveen H., Prince Firdoos Iqbal P.F., Azam A. Synthesis and characterization of a new series of hydroxy pyrazolines. *Jour. Synt. Commun.*, 2008. **38**: 3973.
 9. Ray J. Butcher R.J., Yathirajan H. S., Anilkumar H. G., Sarojinic B. K., Narayanad B. 2-Bromo-1-(4-methylphenyl)-3-[4-(methylsulfanyl)phenyl]prop-2-en-1-one. *Acta Crystallogr Sect E.* 2006. **62**: o1659.
 10. Zheng C.J., Jiang S.M., Chen Z.H., Ye B.J., Piao H.R. Synthesis and antibacterial activity of some heterocyclic chalcone derivatives bearing thiofuran, furan, and quinoline moieties. *Jour. Arch. Pharm. Chem.*, 2011. **344**: 689.
 11. Roman G. Critical assessment of two classical synthetic methods for preparation of thiophene-substituted isoxazoles. *Jour. Res. Chem. Intermed.* 2013. **40**: 2039.
 12. Karthikeyan M.S., Holla B.S., Kumari N.S. Synthesis and antimicrobial studies on novel chloro-fluorine containing hydroxy pyrazolines. *Eur. J. Med. Chem.* 2007. **42**: 30.
 13. Sarojini B.K., Vidyagayatri M., Darshanraj C.G., Bharath B.R., Manjunatha H. DPPH scavenging assay of novel 1,3-disubstituted-1H-pyrazol-5-ols and their in-silico studies on some proteins involved in alzheimers disease signaling cascade. *Jour. Lett. Drug Des. Disc.* 2010. **7**: 214.
 14. Amir M., Kumar H., Khan S. A. Synthesis and pharmacological evaluation of pyrazoline derivatives as new anti-Inflammatory and analgesic agents. *Jour. Bioorg. And Med. Chem. Lett.*, 2008. **3**: 918.
 15. Karthikeyan M. S., Holla B. S., Kumari N. S. Synthesis and antimicrobial studies on novel chloro-fluorine containing hydroxy pyrazolines. *Jour. Eur. J. Med. Chem.*, 2007. **42**: 30.
 16. Manna F., Chimenti F., Fioravanti R., Bolasco A., Secci D., Chimenti P., Ferlini C., Scambia G. Synthesis of some pyrazole derivatives and preliminary investigation of their affinity binding to P-glycoprotein. *Jour. Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005. **15**: 4632.
 17. Antúnez M.M.C., LGonzález M.L., Razo-Hernández R.S., Alvarez L. Design, synthesis and QSAR study of 2'-hydroxy-4'-alkoxy chalcone derivatives that exert cytotoxic activity by the mitochondrial apoptotic pathway. *Jour. Bioorg. Med. Chem.*, 2019. **1**: 43.

Стаття надійшла 05.02.2020.

ОСНОВНІ ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ НАУКОВИХ СТАТЕЙ В «УКРАЇНСЬКОМУ ХІМІЧНОМУ ЖУРНАЛІ»

Фундаментальні і прикладні аспекти неорганічної хімії, фізичної хімії та електрохімії, органічної хімії та хімії полімерів є основними цілями досліджень українських вчених-хіміків, які знайшли своє відображення на сторінках «Українського хімічного журналу».

Рукописи всіх статей, що надходять до редакції, перевіряють на наявність плагіату за допомогою відповідних програм. Якщо під час перевірки буде виявлено запозичення без посилань на відповідні літературні джерела у списку використаної літератури, то науковий редактор знімає рукопис із розгляду і автор отримує повідомлення про наявність плагіату.

Згідно з останніми вимогами наших міжнародних партнерів до оформлення наукового апарату статті автор (-и) мають зазначити ідентифікатор ORCID (у разі відсутності необхідно його оформити).

Наукові статті у нашому журналі виходять друком українською та англійською мовами (стаття українською мовою + анотація англійською не менше (!) 1800 друк. зн.; стаття англійською мовою + анотація українською мовою у звичайному обсязі).

У редакцію журналу статті надають лише через сайт журналу у шаблоні (темплаті). Для цього потрібно зайти на сайт ucj.org.ua; зареєструватися як автор, тобто заповнити необхідну форму даних про авторів та завантажити статтю на сайт журналу. Ця процедура необхідна для встановлення дати подання та нумерації наданої статті.

Щодо рецензування – воно на сьогодні залишається найдієвішим способом оцінити дослідницьку працю. Редакція журналу застосовує т. зв. «подвійне сліпе рецензування» (double-blind review). У разі такого підходу до рецензування анонімності притримуються і автор, і рецензент. Такий стан речей дозволяє зберегти чесність та унеможливити будь-які упередження. Вибір рецензентів зі списку рецензентів відповідних напрямів у хімічній науці здійснює науковий редактор із подальшим затвердженням його головним редактором журналу. Рецензентами є діючі науковці з h-індексом не менше 4-х.

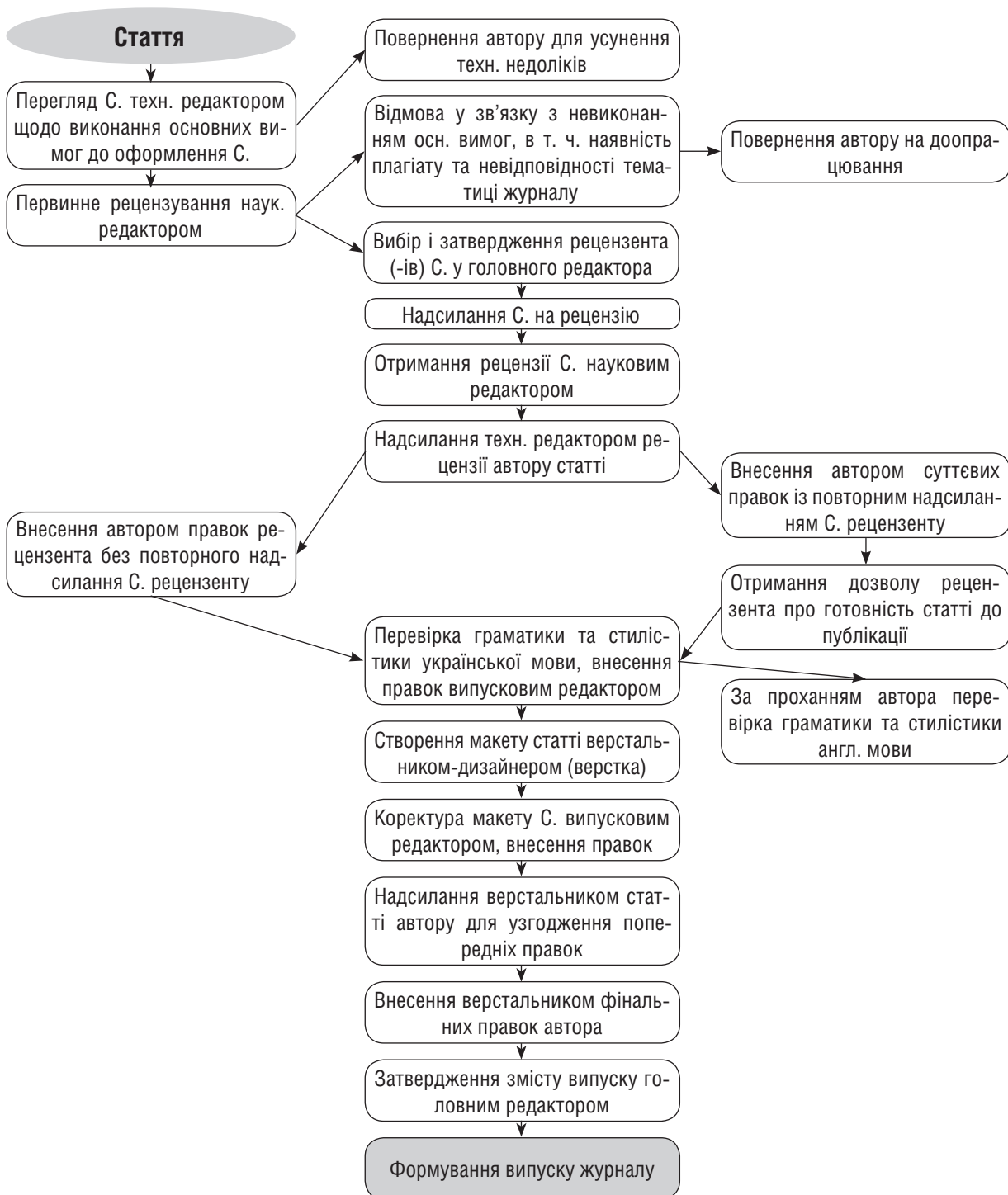
Метою процедури рецензування є усунення випадків недоброякісної практики наукових досліджень та забезпечення узгодження й додержання балансу інтересів авторів, читачів, редакційної колегії, рецензентів та установи, у якій виконували дослідження.

У разі незгоди з думкою рецензентів автори статті мають право надати аргументовану відповідь до редакції журналу. Остаточне рішення щодо можливості та доцільності публікації приймає головний редактор (або за його дорученням – член (члени) редакційної колегії), який може направити таку статтю на повторне рецензування до інших рецензентів.

Після макетування прийнятої до друку статті її надсилають відповідальному автору електронною поштою для остаточного узгодження. Автор має надіслати свої можливі виправлення впродовж двох робочих днів із дати відправлення листа редакцією «УХЖ». Якщо редакція не отримує відповіді автора впродовж зазначеного терміну, то статтю друкують без змін. Після цього жодні подальші виправлення у науковій праці з боку автора є неможливими.

Структура статті. Матеріал статті повинен відповідати профілю журналу, представляти нові результати досліджень, виклад матеріалу (особливо анотації) має бути лаконічним і виразним. Стаття повинна містити розділи «Вступ», «ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ», «ВИСНОВКИ».

Алгоритм підготовки редакцією наукової статті до друку



Обсяг статті (включаючи текст, вихідні дані (назва, прізвища, адреси), анотацію і ключові слова (не більше 5-ти) українською мовою; назва, П. І. Б. (згідно з паспортом); анотацію і ключові слова англійською мовою; список цитованої літератури, таблиці, підписи до малюнків, примітки і посилання) не повинен перевищувати 20 друк. стор., короткого повідомлення – 5 друк. стор.

Оформлення. Текст потрібно набирати у форматі MS Word.doc шрифтом Times New Roman, розміром 12 pt, через 1,5 інтервали, на сторінці формату А4. Поля: нижнє, верхнє, лівє, правє – 20 мм.

Набір формул і буквених позначень. Складні формули мають бути набраними тільки в редакторі MathType з використанням лише латинських та грецьких літер. Не дозволено використовувати літери кирилиці, зокрема в індексах. Кожну формулу набираємо як один об'єкт (full – 11 pt; subscript – 8 pt; sub-subscript/superscript – 6 pt, symbol – 10 pt). Прямо набирають: грецькі та українські літери; математичні символи (sin, lg); символи хімічних елементів (Cl, I, CHCl₃); цифри (римські і арабські); вектори; індекси (верхні і нижні), що є скороченнями слів. Курсивом набирають латинські букви – змінні, символи фізичних величин (у т. ч. і в індексі). Для позначення змінних у тексті не можна використовувати редактор формул за винятком випадків, де це необхідно (наприклад, змінна з водночас верхнім та нижнім індексами). Жирним шрифтом набирають вектори (стрілки зверху не ставлять).

Фізичні величини, крім загальноживаних винятків, необхідно наводити в одиницях СІ.

Усі рисунки та фотографії мають бути чіткими й контрастними, їх потрібно додавати в електронному вигляді у форматі tif або jpg, із роздільною здатністю 300 і більше dpi. Нумерація ілюстративних матеріалів має бути наскрізна і послідовна, без пропусків та повторень.

Із нововведень: після тексту статті має бути зазначено інформацію про джерела фінансування наукових розроблень або подяка за фінансову підтримку спонсорів. Як приклад:

1. Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем», державний реєстраційний номер: 0120U102184.
2. Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проекту 0120U100301.

У статтях англійською мовою цю інформацію надають, відповідно, англійською. За проханням наших авторів статті чи лише анотації можна перекласти англійською мовою – до Ваших послуг 2 фахових редактори.

Список літератури відтепер оформлюємо за вимогами Національного стандарту України «Інформація та документація. Бібліографічні посилання. Загальні положення та правила складання» ДСТУ 8302:2015. Список літературних джерел повинен містити перелік праць за останні 5 років і лише в окремих випадках – більш ранні публікації. Як правило, оригінальні роботи містять не більше 10 джерел, огляди – не більше 25. На всі джерела літератури обов'язково потрібно робити цифрові посилання в тексті у квадратних дужках. Посилання на неопубліковані матеріали є неприпустимими.

Для оформлення в списку використаних джерел бібліографічного посилання на **статтю в журналі** слід наводити такі параметри: автор та назва статті, назва видання (журналу), у якому статтю опубліковано, рік видання, номер тому і номер випуску (за наявності), а також сторінки у випуску, на яких розташовано статтю.

1. Ivakha N.B., Berezhnyska O.S., Trunova O.K., Rusakova N.V., Smola S.S., Zheleznova L.I. New β -dicarbonyl complexes Nd, Er, Yb emitting in the IR region. *Ukrainian Chemical Journal*. 2015. **81** (12): 104–110. [in Ukrainian]
2. Бзовська І. С., Мриглод І. М. Моделювання кінетики хімічних реакцій при гетерогенному каталізі на прикладі реакції окислення монооксиду вуглецю. *Моделі квантово-статистичного опису*

каталітичних процесів на металевих підкладах : монографія / за заг. ред. Костробія П. П. Львів, 2012. С. 226–257.

3. Adamska-Sałaciak A. Issues in compiling bilingual dictionaries. *The Bloomsbury companion to lexicography* / ed. by H. Jackson. London, 2013. P. 213–231.
4. Відстійник з гідрофобним фільтром для очищення зворотних пластових вод : пат. 112504 Україна : C02F 1/40, B01D 17/022, B01D 17/028, C02F 101/32. № а 2015 07709 ; заявл. 03.08.2015 ; опубл. 12.09.2016, Бюл. № 17 (кн. 1). 1 с.

Щодо References. Згідно з новими правилами, які враховують вимоги міжнародних систем цитування, автори статей повинні надавати список літератури в двох варіантах: один на мові оригіналу, і окремим блоком той самий список літератури (References) у романському алфавіті (harvard reference system), повторюючи в ньому в тому ж самому порядку всі джерела літератури, незалежно від того, чи є серед них іноземні). Тобто джерела українською, російською мовами тощо дублюємо латиницею. За наявності офіційного перекладу назви журналу та назви статті англійською мовою чи статті, написаною англійською мовою, транслітерація не потрібна, у References ці джерела можна зазначати англійською. Практичну допомогу у здійсненні української онлайн-транслітерації Вам надасть, напр., сайт ukrlit.org; російської – translit.ru.

Якщо оригінальне джерело не англійське, то наприкінці його опису у дужках курсивом зазначають мову публікації: (in Ukrainian), (in Polish), (in Russian), (in German) тощо. Наприкінці посилання слід наводити індекс DOI (якщо існує). Якщо доступ до джерела здійснено онлайн, слід також наводити ідентифікатор DOI або URL-адресу.

1. Comby S, Bünzli J C G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 2007. 37: 235.
2. Louër D, Louër M. Méthode d'essais et erreurs pour l'indexation automatique des diagrammes de poudre [A trial-and-error method for automatic indexing of powder diagrams]. *J Appl Crystallogr.* 1972; 5: 271–275. (in French). doi: 10.1107/S0021889872009483.
3. Hindorff L. A., MacArthur J., Morales J., Junkins H. A., Hall P. N., Klemm A. K., Manolio T. A. A Catalog of Published Genome-Wide Association Studies. Available at <http://www.genome.gov/gwastudies> (accessed, September, 2012).
4. Maksymchuk OV, Bezdobna LK, Sidorik LL, Kiseleva OK, Chaschyn MO. Cytochrome P450 2E1 expression in mice liver under exposure of continuous and acute γ -radiation. *Ukr Biokhim Zhurn.* 2008; 80(4): 59–65. (In Ukrainian).
5. Parkhomenko YuM, Pilipchuk SYu, Chernysh IYu, Chehovskaya LI, Stepanenko SP, Donchenko GV. / Proc. Intern. Symp. "The active forms of oxygen, nitrogen and chlorine in the regulation of cell functions under normal and pathological conditions". Grodno, Belarus, 2006. P. 50–55. (In Russian).
6. Lugovskoy EV. The Molecular Mechanisms of Fibrin Formation and Fibrinolysis. K.: Nauk. Dumka, 2003. 219 p. (In Russian).

Не слід використовувати такі прийоми форматування, як колонтитули, варіант переносу, обтікання текстом (малюнків і таблиць) тощо, а також робити спроби вносити фінальні правки у макет статті у PDF. Такі правки потрібно робити в окремому файлі з класичним позначенням потрібної стор., абзацу (знизу-зверху), рядка із зазначенням речення (слова, рисунка, формули), яке потрібно виправити та, власне, правки, яку потрібно зробити. Потрібні правки може вносити лише верстальник, який робив макет статті.

Адреса редакції «УХЖ»:

м. Київ 03142, просп. Палладіна, 32/34, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського; 2-й поверх, каб. 238.
Конт. телефони редакції: (+38044) 225-30-21; моб. (+38067) 442-98-78 (Viber).