

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

# УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 07

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN  
**CHEMISTRY**  
JOURNAL

## Зміст

### ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А. А.-А. Еннан, Р. М. Длубовський, Р. Є. Хома

НЕТКАНІ ІОНООБМІННІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ В САНІТАРНОМУ  
ОЧИЩЕННІ ПОВІТРЯ ..... 3

Т. А. Мирна, Г. Г. Яремчук, Д. В. Биліна

МЕЗОФАЗО- ТА СКЛОУТВОРЕННЯ В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ АЛКАНОАТІВ ЦЕЗІЮ  
ТА БАРІЮ ..... 25

В. С. Кублановський, О. Л. Берсірова

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ. ОГЛЯД  
НАПРАЦЮВАНЬ СПІВРОБІТНИКІВ ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАНУ ..... 32

### НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. З. Янчевський, О. І. В'юнов, Т. О. Плутенко

МЕТОД ОТРИМАННЯ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ІЗ КАРБОНАТНОГО ПРЕКУРСОРА ..... 47

# Contents

## PHYSICAL CHEMISTRY

**A. A.-A. Ennan, R. M. Dlubovskii, R. E. Khoma**

NON-WOVEN ION-EXCHANGE FIBROUS MATERIALS IN AIR SANITARY CLEANING..... 3

**T. A. Mirnaya, G. G. Yaremchuk, D. V. Bylina**

MESOPHASE AND GLASS FORMATION IN BINARY SYSTEMS CESIUM AND BARIUM

ALKANOATES ..... 25

**V.S. Kublanovski, O.L. Bersirova**

ELECTRO DEPOSITION OF METALS AND ALLOYS FROM AQUEOUS SOLUTIONS.

REVIEW OF WORK OF EMPLOYEES FROM V.I. VERNADSKY NASU..... 32

## INORGANIC CHEMISTRY

**O.Z. Yanchevskii, O.I. V'yunov, T.O. Plutenko**

CARBONATE PRECURSOR ROUTE FOR PREPARATION OF  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ..... 47

# NON-WOVEN ION-EXCHANGE FIBROUS MATERIALS IN AIR SANITARY CLEANING

A. A.-A. Ennan<sup>1</sup>, R. M. Dlubovskii<sup>1</sup>, R. E. Khoma<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>*Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa 65082, Ukraine*

<sup>2</sup>*Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa 65082, Ukraine*

\*e-mail: rek@onu.edu.ua, eksvar@ukr.net

The review is devoted to non-woven sorption-filtering materials (NSFM) widely used equipment for gas cleaning from toxic gaseous and vaporous substances. The use of ion-exchange fibrous materials (IFM) as NSFM and the peculiarities of their preparation and structure have been analyzed. A lot of attention is paid to the mechanisms of chemisorption processes using IFM and to the role of water in their successful implementation. Individual options and some regularities of fibrous anionites, cationites, and polyampholytes interaction due to exchange reactions, neutralization, reduction-oxidation, complexation and precipitation with gaseous and vaporous substances are considered on specific examples.

**Key words:** ion-exchange fibers, chemisorption, toxic gases and vapors.

**INTRODUCTION.** Among the wide variety of adsorbents used in devices for sanitary purification of air from gaseous toxicants, a special place is occupied by nonwoven sorption-filtering materials (NSFM). Due to the short time to achieve sorption equilibrium in the case of NSFM, the rate of sorption of harmful components from gaseous media is several times higher than the rate of similar processes on granular adsorbents, which allows to purify air using thin layers of material. Due to the low resistance to air flow, such materials are used to equip gas cleaning equipment, including respirators – personal respiratory protective equipment (PRPE) from toxic gases [1–18].

**FEATURES OF STRUCTURE, METHODS OF PRODUCTION AND APPLICATION OF NSFM IN GAS PURIFICATION.** One of the kinds of NSFM is the so-called ion-exchange fibrous materials (IFM), the fibers of which are spatially crosslinked three-dimensional structures consisting of certain oriented macromolecules containing chemically active functional groups [3, 9, 14, 16]. By their nature, IFMs are divided into cation-exchange resins (containing acid groups), anion-exchange resins (containing basic groups) and ampholytes (containing both acid and basic groups) [5–11, 14, 16, 18]. Now the main methods of obtaining ion-exchange chemisorption fibers are:

- graft copolymerization of chemically active copolymer with finished fiber;
- polymeranalogical transformations in the finished fiber;
- formation of fibers from copolymers containing ionic groups.

For the synthesis of most ion-exchange fibrous materials are used: cellulose-viscose fiber (VF), polyacrylonitrile (PAN), polycaproamide (PCA) and polypropylene (PP) fibers, etc. [12–20].

In the post-Soviet space, the main producers of IFM are the Russian Federation and the Republic of Belarus [14, 18]. Abroad, little attention is paid to ion-exchange fibrous materials, except for China, where CATALON materials are produced [18] (similar in properties to the Belarusian PANION), and Japan – IONEX [7, 21]. In addition, the United States [6], Japan [22, 23], South Korea [24], Iran [25], Uzbeki-

stan [15, 26], Ukraine [1, 3, 4, 8, 9, 12, 27] and others, develop methods for producing IFMs, modifying them and study their physicochemical properties.

The modification of PAN fibers is carried out with ammonia, carbamide, phenylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, mono-, di- and triethanolamines, N,N-dimethylethanolamine, diethylamine, triethylamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, aminoethylpiperazine and some other compounds, and fibrous chemisorbents containing  $-NH_2$ ,  $-NH-$  and  $-C(NH_2)=NH$ , functional groups and having high parameters of sorption capacity and chemical resistance are obtained [13–16, 26, 28, 29].

Characteristics of the main brands of ion-exchange fibrous materials produced by industry are given in Table 1.

Table 1

### Gas-absorbing IFMs manufactured in industrial batches.

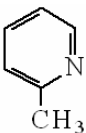
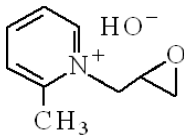
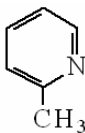
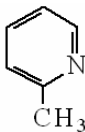
| № | Chemical characteristic                                                                  | Trade brand                                      | Functional groups                                                                   | Static exchange capacity, mg-eq/g | Reference                       |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2                                                                                        | 3                                                | 4                                                                                   | 5                                 | 6                               |
| 1 | Weakly acidic cation-exchanger based on the hydrated and saponified PAN fibers           | MION K-5<br>FIBAN K-5<br>PANION-110<br>VION KN-1 | $-COOH$                                                                             | 3–7<br>5–7***                     | [30]<br>[14, 19]<br>[30]<br>[7] |
| 2 | Weakly acidic cation-exchanger based on PP fibers and polyacrylic acid                   | FIBAN K-4                                        | $-COOH$                                                                             | 5,0***                            | [14, 16]                        |
| 3 | Strongly acidic cation-exchanger based on PAN fibers                                     | FIBAN K-1<br>VION KS-2                           | $-SO_3H$                                                                            | 3,0***<br>0,8–1,0***              | [14, 16, 19]                    |
| 4 | Weakly basic anion-exchanger. Copolymer of PAN fibers and polymethylvinylpyridine (PMVP) | VION AN-1                                        |  | 2–2,5*                            | [7, 19, 31]                     |

Table 1

| 1  | 2                                                                                                                     | 3                                      | 4                                                                                 | 5                                                | 6                        |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|
|    |                                                                                                                       |                                        |  |                                                  |                          |
| 5  | Polyfunctional anion-exchanger. Copolymer of PAN fibers and PMVP alkylated with epichlorohydrin (ECH)                 | VION AS-1                              |  | 2-2,5*<br>1,0-1,2**                              | [7]                      |
| 6  | Weakly basic cellulose anion-exchanger. Copolymer of VF and PMVP                                                      | CM-A1                                  |  | до 3                                             | [4]                      |
| 8  | Strongly basic anion-exchanger based on PAN fibers                                                                    | PANION-320                             | $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$                                                      | 1,5-2,5**                                        | [30]                     |
| 9  | Strongly basic anion-exchanger based on PAN fibers                                                                    | FIBAN A-1                              | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$                                                        | 0,8-1,5*                                         |                          |
| 10 | Amphoteric ionite based on PAN fibers                                                                                 | FIBAN A-5                              | $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                                      | 2,5-3,2*                                         | [14, 16]                 |
| 11 | Amphoteric ionite based on PAN fibers                                                                                 | FIBAN A-5                              | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$<br>$=\text{NH}$<br>$-\text{COOH}$                      | 4,2*<br>0,5***                                   | [14, 16]                 |
| 12 | Strongly basic anion-exchanger based on PAN fibers                                                                    | FIBAN A-6                              | $\equiv \text{N}^+$<br>$=\text{NH}$                                               | 2,0*<br>0,8*                                     | [14, 16]                 |
| 13 | Amphoteric ionite. Copolymer of PAN fibers, methyl acrylate and itaconic acid (followed by treatment with polyamines) | PANION-220                             | $-\text{COOH}$<br>$\equiv \text{N}^+$<br>$=\text{NH}$<br>$-\text{NH}_2$           | 3,5-7,0***<br>0,5-1,5*                           | [30]                     |
| 14 | Amphoteric ionite. Copolymer of PAN fibers, methyl acrylate and itaconic acid (followed by treatment with polyamines) | FIBAN AK-22<br>PANION-210<br>VION AN-3 | $-\text{COOH}$<br>$=\text{NH}$<br>$-\text{NH}_2$                                  | 3,5-7,0***<br>1,0-3,0***<br>0,5-1,5*<br>1,5-7,0* | [14, 16]<br>[30]<br>[32] |
| 14 | Medium basic anion-exchanger based on PAN fibers                                                                      | PANION-310                             | $=\text{NH}$<br>$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2$                                       | 4-5*                                             | [30]                     |

\* Static exchange capacity, measured relative to 0.1N HCl; \*\* Static exchange capacity measured relative to 0.1N NaCl.

\*\*\* Static exchange capacity, measured relative to 0.1N NaOH

The most wide use of IFMs was in the manufacture of replaceable gas mask elements (RGME) for the equipment of lightweight PRPE. High speed and efficiency of air purification at insignificant aerodynamic resistance in combination with physical and mechanical structure of the IFM acceptable for “embed-

ding” RGMEs in the respirator mask space of respirators allowed to create a light and comfortable gas-dust respirator type “Snowball” (with 3–4 times smaller weight and 2–2.5 times lower initial resistance to respiration compared to the standard cartridge respirator RU-60M) Table 2 [3, 9, 33].

**Light filtering gas and dust respirators equipped with IFM [33].** Table 2

| Name, type, class of respirator (compliance), technical conditions for production                                |                                                 | Protective function                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>TU U 33.1-01530125-025 2009 | “Snowball” FMA1P2<br>(DSTU EN 1827–2001)        | Vapors of organic compounds with a boiling point above 65 °C; aerodisperse particles                                                            |
|                                                                                                                  | “Snowball” FMB1P2<br>(DSTU EN 1827–2001)        | Chlorine, hydrogen sulfide, hydrogen cyanide; aerodisperse particles                                                                            |
|                                                                                                                  | “Snowball” FME1P2<br>(DSTU EN 1827–2001)        | Acid gases and acid vapors; aerodisperse particles                                                                                              |
|                                                                                                                  | “Snowball” FMK1P2<br>(DSTU EN 1827–2001)        | Ammonia and vapors of nitrogen-containing organic bases; aerodisperse particles                                                                 |
|                                                                                                                  | “Snowball” FMFa32P2(III)<br>(DSTU EN 1827–2001) | Acid gases and acid vapors, ammonia and vapors of nitrogen-containing organic bases, ozone, vapors of organic compounds; aerodisperse particles |

IFMs are also used to equip gas treatment plants with a capacity of up to 100,000 m<sup>3</sup>/h. for the capture of acidic (SO<sub>2</sub>, HF, SiF<sub>4</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) or basic (NH<sub>3</sub>) gases, as well as mists of acids and other compounds; to make protective cavers, counteracting the ingress of toxicants released from the surface of electrolysis baths [30, 34], in submerged arc welding and the production of fused fluxes [9, 35], etc. In this case, the 90–98% degree of purification of gases is reached. Gases with a toxic impurity content of 0.1 to 500 mg/m<sup>3</sup> at a temperature of +1 to +70 °C and a relative humidity of 30–100% lend themselves to purification. The cost of purification of 1000 m<sup>3</sup> of air from SO<sub>2</sub> to

MPC is an order of magnitude lower compared to purification with granular sorbents [5, 36].

The use of IFMs for individual gas protection is not limited to the manufacture of RGME respirators. They are also used for the manufacture means of skin protection for workers employed in industries with particularly harmful working conditions: air and moisture-proof workwear with IFM is proof against toxic substances, and sufficient mechanical strength and chemical resistance formed their ability for multiple regeneration [6, 13–16, 18, 37–39].

*CHEMISORPTION PROCESSES USING IFMS.* IFMs, as a special type of chemical reagents, can enter into reactions of addition, de-

composition or displacement, with the participation of ionic groups, with gases, vapors and liquid aerosols [9, 13, 14, 17, 31, 40]. In this case, the processes of metabolism, neutralization, oxidation-reduction, complexation and precipitation are possible not only on the surface of the ionite fiber, but also in its entire volume. In most cases, the interaction product is chemically bound to the ionite. The absorption of gases is also partly due to their dissolution in water contained in the swellable ion-exchanger.

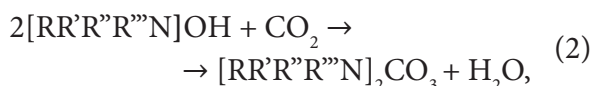
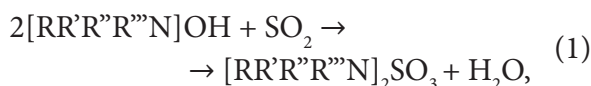
Stretching of the matrix during the swelling of the IFM in water vapor promotes the rapid penetration of sorbate gas molecules into the ion-exchanger phase and the exit of reaction products from it. Therefore, the presence of moisture in the system not only does not poison such sorbents (unlike activated carbon, zeolites, silicagels, etc.), but also promotes gas and vapor absorption. In some cases, water is one of the components involved in the gas absorption reaction. The high affinity of ion-exchangers for water can be successfully used for the efficient dehumidification of various gases and their mixtures. With the help of IFM it is possible to absorb gaseous and vaporous substances not only of acidic ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) or basic ( $\text{NH}_3$ , organic amines), but also neutral gases ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Hg}$ ), vapors and aerosols [2–17, 19, 32, 35–38, 41, 42].

Below, on specific examples of greatest interest for practice, some options and some patterns of interaction of IFM with gaseous systems of different nature are considered.

**CHEMISORPTION OF ACID GASEOUS SUBSTANCES.** The gases, vapors and aerosols with acid properties are the most numerous objects of chemisorption on IFMs. Their absorption in most cases is carried out by reac-

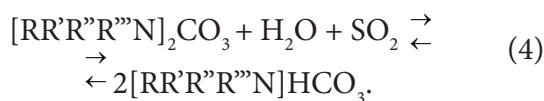
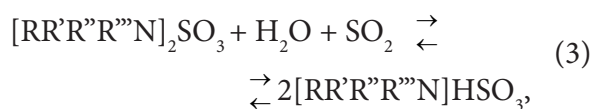
tions of neutralization of the hydroxyl or carbonate form of strongly basic anion-exchange resins or formation of “ammonium” salts with primary, secondary or tertiary amino groups of weakly basic IFMs. The mechanisms of the processes that take place in this case are not the same for all chemisorbed substances and are sometimes quite complex.

**SORPTION OF ANHYDRIDES OF OXYGEN-CONTAINING ACIDS.** Of the gases that are anhydrides of oxygen-containing acids, oxides of sulfur (IV), carbon (IV) and nitrogen (IV), as well as mists of the corresponding acids are of most practical interests. Oxides of sulfur (IV) and carbon (IV) are effectively absorbed by hydroxyl [2, 11, 13, 14, 41] and chloride [11] forms of strongly basic fibrous anion-exchangers. This process is greatly facilitated by the presence of water in the gas phase. At the beginning of the process the following reactions occur:



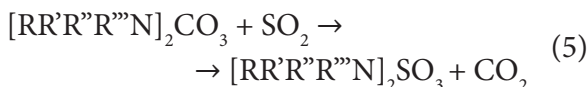
where R – the matrix of the anion-exchange resin; R', R'' and R''' are a hydrocarbon radical or other radical.

The separated water causes the possibility of further absorption of gases due to the transition of the anion-exchange resin into the form of an acidic anion of the corresponding acid:

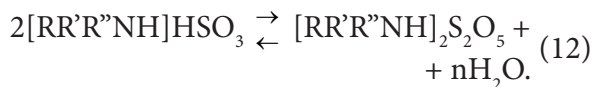
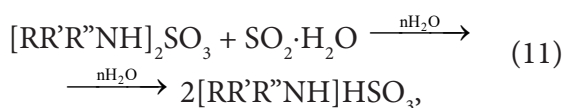
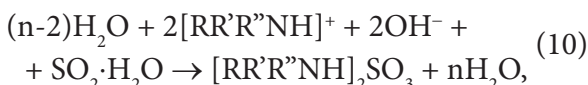
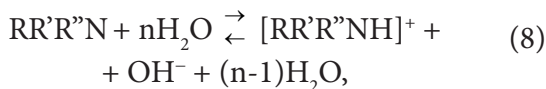
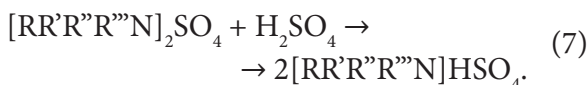
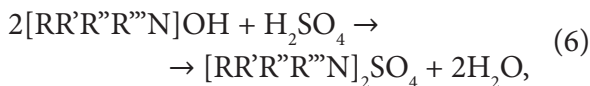


The reactions of the above type are reversible. When heated, the middle form is formed again with the release of water and the corresponding anhydride. It should be noted that the thermal removal of chemisorbed sulfur (IV) oxide from anion-exchangers is not always possible due to the fact that in the phase of strongly basic anion-exchangers, absorbed  $\text{SO}_2$  is extremely rapidly oxidized by oxygen of the purified air stream [13, 43].

It is also possible to absorb sulfur (IV) oxide by the carbonate or hydrocarbonate form of strongly basic anion-exchangers by reaction (5) with subsequent binding of  $\text{SO}_2$  by reaction (4) [2, 13, 43]:

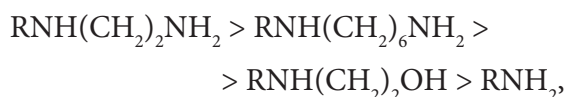


According to reactions similar to those discussed above, the absorption of mists of sulfuric and other acids with strongly basic anion-exchangers is carried out [2, 3, 9]:



As follows from equations (1), (3), (8) – (12), water is not only a reaction medium in which mass transfer and chemisorption processes take place, but also an essential participant in these processes, which is confirmed by data [45]. We found something similar in the study of  $\text{SO}_2$  capture by impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) under static and dynamic conditions [46, 47].

For granular macroporous anion-exchangers with different functional groups, the chemisorption capacity of sulfur (IV) oxide varies in the following sequence:



which the author of [48] attributes to the basicity of functional groups. In this case, the thermal regeneration of the anion-exchange resin  $\text{RNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  is difficult, and in the case of  $\text{RNH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , a weaker bond is formed under interacting with  $\text{SO}_2$ , which provides ease of thermal regeneration for practice. In our opinion, this is due to the formation of sulfite compounds by the interaction of  $\text{SO}_2$  with an anion-exchanger based on monoethanolamine (MEA), while for anion-exchange resin based on ethylenediamine (EDA) thermally and hydrolytically stable sulfates are formed [44, 49].

EDA-based fibrous anion-exchange resin has a lower sorption capacity for  $\text{SO}_2$  compared to N,N-dimethylpropylenediamine (DMPDA)-based anion-exchange resin [29, 50], although EDA ( $\text{pK}_{a1} = 7.49$ ;  $\text{pK}_{a2} = 10.17$  [51]) is more basic than DMPDA ( $\text{pK}_{a1} = 7.67$ ;  $\text{pK}_{a2} = 9.91$  [52]). The authors of [29, 50] based only on

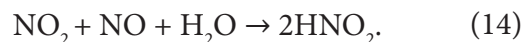
quantum chemical calculations conclude that the processes of  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ionization and sulf-oxidation on the surface of PAN-EDA fibers are unlikely. This contradicts the experimental data from the study of interaction products in the systems  $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  [44, 49]. In addition, nothing is said about the effect of the PAN matrix on the chemisorption of sulfur (IV) oxide by fibrous anion-exchangers [29, 50]. Obviously, the participation of the primary and secondary amino groups of EDA in the formation of strong  $\text{N-H} \cdots \text{O}=\text{C}$  hydrogen bonds creates a steric hindrance to their further protonation, which contributes to the above [29, 50].

The sorption capacity and the efficiency of absorption of sulfur (IV) oxide from the air are impacted by several factors of different directions [32]. With increasing content of quaternary amino groups, i.e. with increasing basicity of functional groups, anion-exchange resins containing tertiary amino groups are able to operate in the lower range of relative humidity of the gas stream. At the same time, the low dynamic capacity of strongly basic fibrous anion-exchangers limits the possibility of their use in fine air filters, where periodic regeneration of sorbents during operation is not provided. The absorption of  $\text{SO}_2$  from the air is carried out in the presence of two or more water molecules near the amino group of the anion-exchanger. Moreover, for each ion-exchanger there is an optimal range of relative air humidity, within which its dynamic activity for sulfur oxide is a maximum.

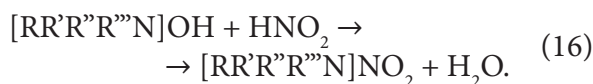
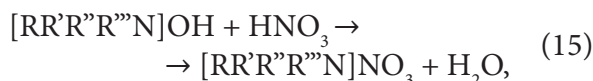
As the content of cation-exchange groups in the ion-exchanger increases, the sorption efficiency of  $\text{SO}_2$  decreases, and for polyampholites, the sorption capacity may not be realized at all. The sorption capacity of anion-exchange

resins with tertiary groups increases both with an increase in their total anion-exchange capacity and with a change in the nature of functional groups, in particular, with the presence of additional secondary amino groups in their composition.

Nitrogen oxides are also almost completely absorbed by the hydroxyl form of strongly basic anion-exchangers via the stage of their dissolution in water [9, 11, 13, 40, 53]:



The formed nitric or nitrous acids are absorbed by a strongly basic anion-exchanger by neutralization reactions:



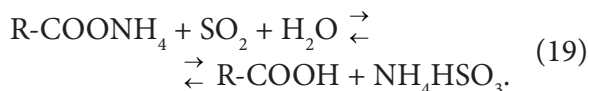
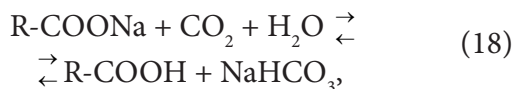
The good kinetics characteristics of strongly basic anion-exchangers cause a fairly rapid course of the process with nitrous acid having no time to decompose by the reaction:



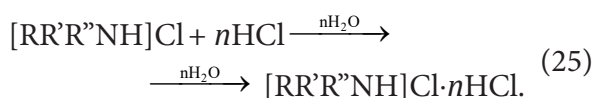
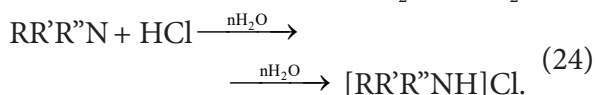
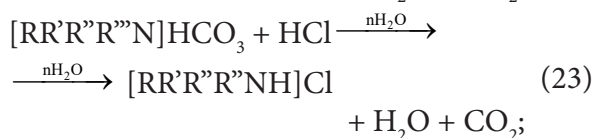
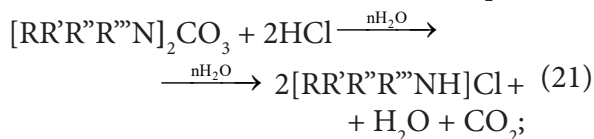
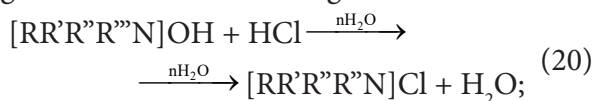
The above reaction partially occurs when using weakly basic anion-exchangers due to the relatively low rates of their neutralization. This is evidenced by the presence in the gas leaving the filter with an anion-exchanger, of one mole of nitric(II) oxide for every three moles of  $\text{NO}_2$ .

In addition to strongly basic and weakly basic anion-exchangers, weakly acidic cation-exchange resins in salt form and polyampholites can be used for the absorption of acid gases [9, 14, 40]. For example, oxides of carbon (IV) and

sulfur (IV) in the presence of moisture can be absorbed by the sodium or ammonium form of carboxyl cation-exchange resin according to the schemes:



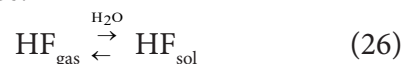
**SORPTION OF HYDROGEN HALIDES.** Fibrous anion-exchangers very efficiently absorb mists of hydrohalic acids by neutralizing the latter with hydroxyl, carbonate or hydrocarbonate forms of strongly basic anion-exchangers (reactions 20–23) and primary, secondary or tertiary amino groups of weakly basic anionites (reaction 24) [3, 4, 7, 13, 54–56]. The absorption process largely depends on the presence of moisture in the system, as water is a direct participant in the interaction of HCl with the functional groups of fibrous anion-exchange resins [13, 56]. When absorbing hydrogen chloride, the following reactions occur:



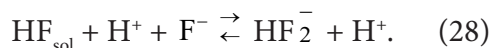
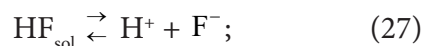
Processes (20) – (24) correspond to the stoichiometric addition of HCl to the main functional groups of ionite by the neutralization reaction. The amount of HCl absorbed by this mechanism may be less than or equal to the exchange capacity of the ion-exchanger; it depends on the basicity of the ionite, the concentration of HCl in the air and relative humidity [13, 56]. HCl sorbed by equation (25) can be defined as “overequivalent”. However, a clear distinction can be made between equivalent and overequivalent HCl only for strongly basic groups.

The mechanism of sorption of hydrogen fluoride by strongly basic anion-exchangers with nitrogen of the quaternary ammonium base can be described in the following stages [54, 55, 57–59]:

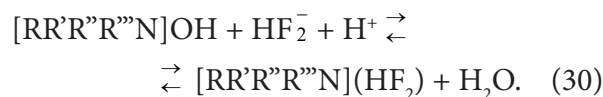
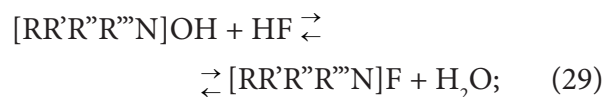
1. Dissolution of HF in water in the anion-exchanger phase:



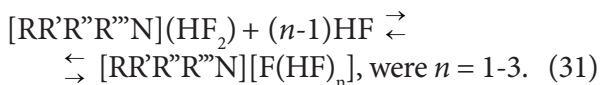
2. Dissociation and aquacomplexation of HF in solution:



3. Exchange sorption of fluoride-difluoride ions by anion-exchange resin in OH form:



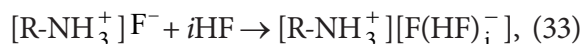
4. Sorption of additional HF due to complexation with nitrogen of the quaternary ammonium base or the formation of solvate shells around exchange sorbed  $\text{HF}_2^-$ :



On the example of a weakly basic anion-exchange resin, it was found that the total amount of absorbed HF consists of exchange- and non-exchange-sorbed hydrogen fluoride. The amount of HF sorbed by the ionite by the reaction:



practically does not depend on its concentration in the gas-air mixture (AM) and is 0.7-0.8 mmol/g. In addition, there is an invariant (equivalent) absorption of HF:



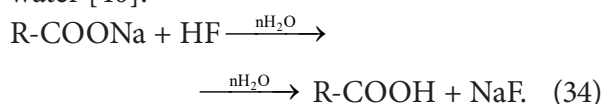
where  $i = 1, 2, 3$ .

The amount of non-exchange HF is proportional to its concentration in the GAM and is 1.3–3.5 mmol/g. Such absorption of HF is associated with the possibility of solvation of amino groups and counterions of ion-exchanger by HF molecules [57, 58]. This displaces water molecules and resolves the functional groups, so that there is an osmotic swelling of the ionite in HF as in a highly polar solvent. The amount of moisture in the GAM is markedly manifested only at very low values of relative humidity (<10%), which is also due to the high solvating ability of HF. Like water, exchange- and non-exchanged sorbed hydrogen fluoride in this case plays the role of a diffusion medium.

However, on HF – Am – H<sub>2</sub>O model systems, the authors of [60] showed that the interaction with highly basic amines ( $pK_a > 8$ ) takes place mainly by the Brønsted type with complete neutralization of hydrogen fluo-

ride and formation of monohydrofluorides  $[AmH]^+F^-$  as end products, which corresponds to reactions (29) and (32); interaction with medium-strength monoamines ( $pK_a < 7$ ) at concentrations exceeding the stoichiometric ratios of the reacting components relative to HF is accompanied by the formation of polyhydrofluorides of the total composition  $[AmH]^+[H_kF_k]^-$ , similar to reactions (30), (31) and (33).

Obviously, the difference in the behavior of strongly basic anion-exchangers [2] from highly basic monoamines [60] is due to the matrix effect of ion-exchange materials. The possibility of using carboxyl fibrous cationites for the sorption of hydrogen fluoride is based on the splitting reactions of salt forms of these cations as salts of weak acids ( $pK_a \sim 6$ ) by stronger acids formed by dissolving gases in “swelling” water [40]:



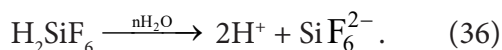
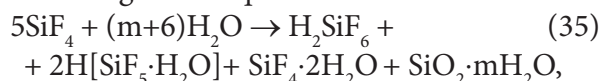
As can be seen from equation (29), when HF is captured by cationites in the Na-form, salts of the corresponding acids are formed and accumulate in the ion-exchanger phase and ultimately in the interfiber space of RGMEs with IFMs. To prevent their entrainment and entry into the respiratory system, it is necessary to shield the RGME with a layer of dust-collecting material, which leads to an increase in material and labor intensity, deterioration of economic and ergonomic characteristics of products.

The latter occurs due to increased respiratory resistance of PRPE. In the case of HF, the situation is not changed even by the fact that during the formation of NaF, the time of protective action of RGME increases due to the interaction of NaF and HF with the formation of NaHF<sub>2</sub> hydrofluoride. Therefore, the use

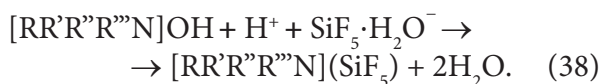
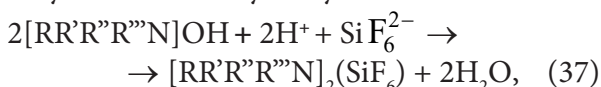
of cation-exchangers for the sorption of acid gases, including HF, is undesirable.

**SORPTION OF SILICON TETRAFLUORIDE.** In case of sorption of  $\text{SiF}_4$  with strongly basic fibrous anionites, the following mechanism can be proposed [2, 13, 35, 59, 61]:

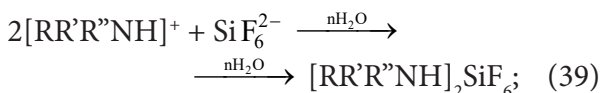
1. Dissolution of  $\text{SiF}_4$ , hydrolysis and complexation in the moisture of anion-exchanger according to the equation:



2. Exchange sorption of  $\text{SiF}_6^{2-}$  and  $\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$  – by ionite in the hydroxyl form:



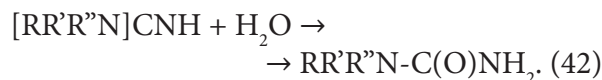
In addition, the processes of hydrolytic decomposition of hexafluorosilicate anions in the anion-exchange phase should not be neglected [35, 62]. Dried IFM practically does not sorb  $\text{SiF}_4$  from dehydrated GAM [59]. When sorbing  $\text{SiF}_4$  with weakly basic fibrous anion-exchange resins [2, 59, 61], the following mechanism can be proposed, which includes reactions (35), (36) and the following stage:



**SORPTION OF HYDROCYANIC ACID.** With strongly basic anion-exchange resins in the OH form, hydrocyanic acid vapors interact by the usual neutralization reaction [40, 63]:

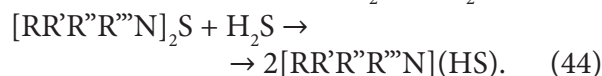
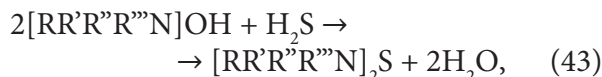


In the case of weakly basic anion-exchangers, the process is accompanied by the hydrolysis of the cyanide form with the formation of oxyamine:

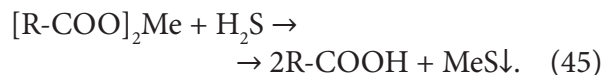


**SORPTION OF HYDROGEN SULFIDE.**

The sorption of hydrogen sulfide on anion-exchange resins in the OH-form follows the mechanism of the usual neutralization reaction [17]. The sulfide form thus formed can additionally absorb an equimolar amount of  $\text{H}_2\text{S}$  [40, 64]:



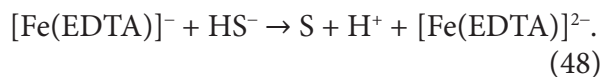
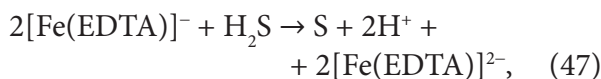
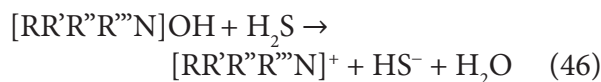
Weakly basic anion-exchangers under dynamic conditions practically do not absorb hydrogen sulfide, because its aqueous solution is a too weak acid ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 7.02$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 12.20 \div 15.00$  at  $25^\circ\text{C}$  [65]), so only strongly basic anion-exchangers are used. Hydrogen sulfide also be sorbed with strongly basic and weakly basic cation-exchangers in salt form with 3d metals (for example,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) [66], forming with it sparingly soluble sulfides, firmly held by the spatial matrix of chemisorbent:



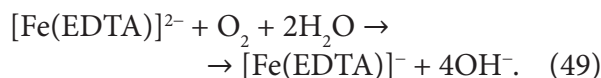
However, the sorption capacity of cation-exchange resins in salt forms is much lower than that of anion-exchangers under similar conditions. The formation of sediment in the ion-exchanger phase causes the blocking of active groups, sharply reducing the kinetic cha-

racteristics of the process, as well as complicating regeneration.

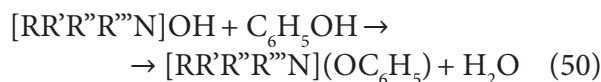
Non-woven materials based on anionite or polyampholyte fibers and Fe(III)-EDTA or Mn(III)-EDTA complexes capture  $H_2S$  [13, 17, 67–69]. Hydrogen sulfide absorbed by the liquid phase exists in the molecular and ionic forms, and during catalytic oxidation, changes into elemental sulfur:



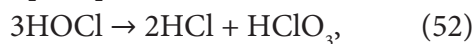
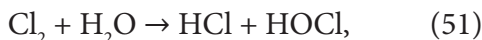
In parallel, the oxidative regeneration of the catalyst takes place:



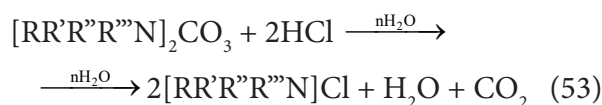
**SORPTION OF PHENOLS.** Phenol is well absorbed from gas mixtures by the hydroxyl form of strongly basic anion-exchangers [30, 40]. The sorption of phenols on ion-exchangers is inverted. Desorption is carried out by raising the temperature or treatment with organic solvents.



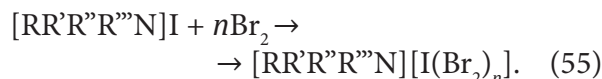
**SORPTION OF HALOGENS.** The absorption of molecular chlorine by strongly and weakly basic anion-exchangers proceeds through the successive stage of its dissolution and disproportionation in water of swelling of IFM [7, 9, 13, 16, 41]:



and then through the sorption of hydrochloric and hypochlorous acids by substitution reactions on the amino groups of the ion-exchanger.

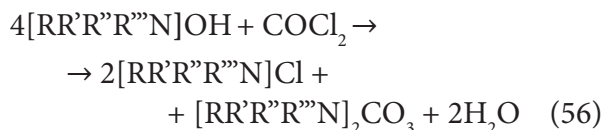


When halogens (chlorine, bromine and iodine) are absorbed by strongly basic anion-exchangers, a high specific capacity is also achieved by the direct use of the halide forms of the anion-exchanger of the same name. Sorption occurs due to the binding of halogens by all elements of the structure of the ion-exchanger: counterions, amino groups and the hydrocarbon matrix. With halide counterions, a complex polyhalide anion with a coordination number  $n$  of up to 4 is formed.

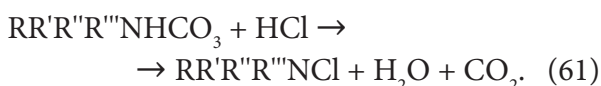
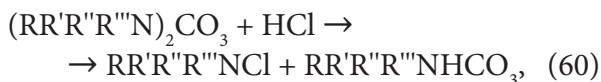


The formation of polyhalide complexes of the type  $[Cl(I_2)_n]^-$ ,  $[Cl(Br_2)_n]^-$ ,  $[Br(I_2)_n]^-$ , etc. is also possible

**SORPTION OF PHOSGENE.** Upon interaction with the hydroxyl form of the anion-exchange resin, phosgene is absorbed as anhydride of hydrochloric and carbonic acids [40]:

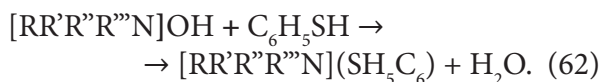


Presumably, the process proceeds in several stages: hydrolysis of sorbate (55); absorption of the formed acids by OH anion-exchanger (56), (57) and decomposition of its carbonate form (58, 1.59):

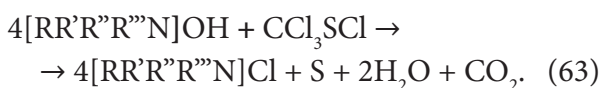


#### CHEMISORPTION OF NEUTRAL GASEOUS SUBSTANCES

**SORPTION OF MERCAPTANS.** Strongly basic anion-exchange resins in the OH form absorb mercaptans from various gas streams relatively well. For example, the sorption of thiophenol on a strongly basic anion-exchange resin follows the equation [30, 40]:



The catalytic decomposition of perchloromethylmercaptan takes place during its absorption:



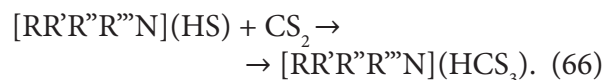
From gaseous hydrocarbon streams, mercaptans can be removed by molecular sorption on strongly basic anion-exchangers, from which the sorbed mercaptans are easily eluted with an excess of dilute alkali solution. On cation-exchange resins in the form of heavy metal ions (copper, silver) mercaptans are sorbed with the formation of mercaptides and easily eluted with alkali solutions.

**SORPTION OF CARBON DISULFIDE.** The absorption of carbon disulfide by anion-exchangers is based on its ability to exhibit the

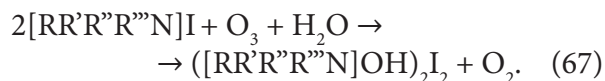
properties of thioanhydride and to easily react with bases. The products of this interaction are xanthates of different types [40, 70]:



The sorption effect does not depend on the basicity of the anion, but increases with increasing carbon disulfide concentration and temperature (by approximately 50% at 40 °C). The obtained xanthates are unstable compounds and decompose easily under the action of acid and at elevated temperatures. Anion-exchangers in the hydrosulfide form are able to absorb carbon disulfide with the formation of trithiocarbonate by the reaction:

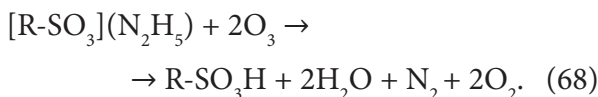


**SORPTION OF OZONE.** The high oxidizing properties of ozone allow it to be efficiently decomposed on anion-exchangers in the form of the corresponding reducing ions. The possibility of formation of undesirable toxic volatile products under the action of ozone must be taken into account when choosing ion-exchangers and their ionic forms for the decomposition of  $\text{O}_3$ . In principle, ozone can decompose on anion-exchangers in the form of any reducing ions. For example, anion-exchange resins in iodide form quantitatively decompose  $\text{O}_3$  with the release of an equimolar amount of free iodine, firmly held by the ion-exchanger phase [13, 40]:



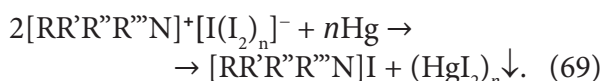
The reaction occurs with the absorption of water, which slightly complicates the deozoneation of dry or slightly wet gas streams. The most effective is the process of deozoneation

using the hydrazinium form of strongly acid cation-exchangers, decomposing  $O_3$  with the formation of non-toxic products [13]:

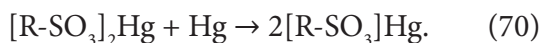


The release of water has a positive effect when there is a lack of moisture in the system. It is four times more effective than anion-exchangers in iodide form in terms of deozoning ability per one equivalent of the exchange capacity of cation-exchanger in hydrazine form. Compared with the latter, a number of other ionic forms are more effective (for example  $[RR'R''R''']HS$ ,  $[RR'R''R''']HSO_3$ ,  $[RR'R''R''']S_2O_3$ ,  $[RR'R''R''']HC_2O_4$ ) [40].

**SORPTION OF MERCURY.** The reducing property of mercury is used to absorb its vapors or aerosols on the ionites in the form of the corresponding oxidizing ions [13, 40, 71]. For example, iodinated strongly basic anion-exchangers (their halide forms saturated with free iodine) absorb from 10 to 40% of the initial mass of the chemisorbat as mercury, depending on its iodine content:



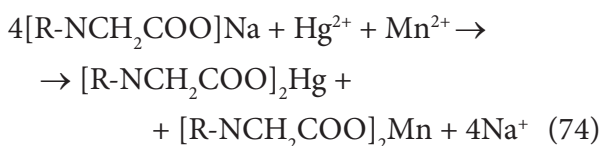
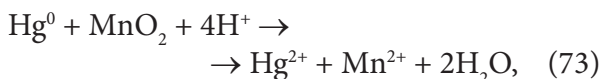
The formed precipitate of  $HgI_2$ , is very firmly held in the anion-exchanger phase. Due to the sharp color contrast and the linear-color dependence of the original anion-exchanger and its spent zone, this reaction is successfully used for the building of calibration curve in determination of mercury in air. To absorb vapors and aerosols of mercury disproportionation reaction on strongly acid cation-exchange resins in the form of mercury(I) can be used:



Mercury vapors and aerosols can be absorbed on strongly by acid cation-exchangers in silver form. The fine-grained metallic silver formed in the ion-exchanger phase additionally absorbs a significant amount of mercury due to the formation of amalgams, and the cation-exchanger acquires a characteristic mirror luster. The process occurs by the reactions:



Vaporous of mercury can be removed from flue gases or air by chelation with ion-exchange fibers dispersed with  $MnO_2$  nanoparticles [17]. The removal process involves the oxidation  $Hg^0 \rightarrow Hg^{2+}$  followed by selective binding on fibers containing iminodiacetate functional groups, according to the reactions:

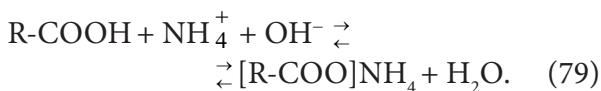
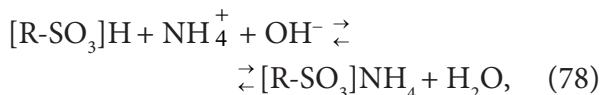
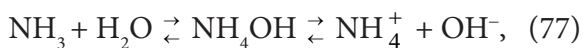


**CHEMISORPTION OF GASEOUS SUBSTANCES OF BASIC NATURE.** Of the gaseous substances of alkali nature, are absorbed by IFMs, of great practical interest is ammonia and other nitrogen-containing bases (aliphatic and aromatic amines), as well as aerosols of caustic alkalis. To absorb them, one can use neutralization reactions on H-cation exchange resins, complexation on cation-exchange resins in metal forms, as well as exchange (substitution) reactions on weakly basic anion exchange resins in salt form.

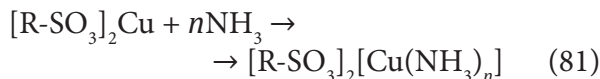
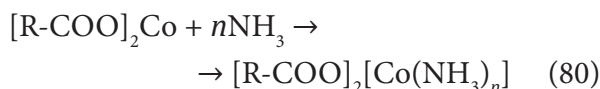
**SORPTION OF AMMONIA.** For the absorption of ammonia, one can use the H-form and some metal forms of strongly acid and weakly acid cation-exchangers, as well as salt forms of weakly basic anion-exchangers. The absorption efficiency depends on the presence of moisture in the ionite or gas. In dry cation-exchanger, the direct addition of ammonia by hydrogen forms of strongly acid and weakly acid cation-exchangers by reactions [9, 13, 72, 73]:



is extremely complicated. When sorbing ammonia by fibrous sulfonic cation-exchanger, the decrease in sorption occurs at the relative humidity  $P/P_s < 0.07$ ; within  $P/P_s = 0.07-1.0$ , the moisture content has practically no effect on the equilibrium state or the interaction kinetics [73]. We found something similar in the capture of  $\text{NH}_3$  by IFCs based on complex compounds of 3d metals [74, 75]. That is, water is necessary not only to improve the kinetic characteristics of the process, but also is one of the components involved in the reaction that proceeds by the ionic mechanism:

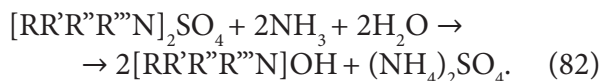


The absorption efficiency of  $\text{NH}_3$  can be significantly increased by using cation-exchange resins in the form of salts of 3d metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), which are complexing agents for ammonia [13, 40].



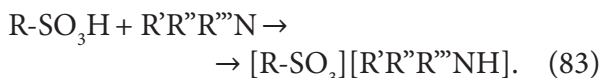
where  $n = 1-4$ . The sorption of ammonia by various ionic forms of sulfonic cation-exchanger increases in this order:  $\text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+}$  [13].

The absorption of ammonia by salt forms of anion-exchangers is also possible, for example, the interaction of ammonia with the sulfate form of the strongly basic anion-exchange resin follows the equation:



The reaction also requires water in the ionite or gas stream.

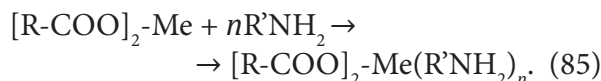
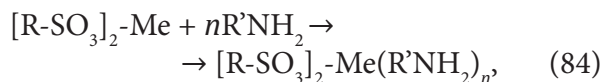
**SORPTION OF AMINES.** The processes of interaction of aliphatic and aromatic amines with cation-exchangers [76-78] due to their chemical similarity to ammonia are similar to those described above. For example, on strongly acid cation-exchangers the chemisorption of aliphatic and aromatic amines is carried out by fixing them on exchange centers by the reaction:



where  $\text{R}'$  is a hydrocarbon radical;  $\text{R}''$  and  $\text{R}'''$  are H or a hydrocarbon radical. In the case of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , in contrast to  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , the protective properties of strongly acidic fibrous cation-exchanger do not depend on the moisture content [76]. The sorption of  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  from the GAM with carboxylic fibrous cation-exchanger depends on humidity, which is due to kinetic

and diffusion barriers to the interaction of incompletely swollen cation-exchanger with amines [76]. Strong acid and weak acid cations in the form of salts of d metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) can be used for the chemisorption of amines [40].

The process, as in the absorption of ammonia, is a complexation reaction, in which amine plays the role of a ligand:



**SORPTION OF HYDRAZINE.** Among nitrogen hydrogens, hydrazine and its symmetric or asymmetric alkyl- and aryl-substituted derivatives occupy a special place in the absorption with ion-exchange chemisorbents. The tendency to complex formation and the properties of weak bases, peculiarly in aqueous solutions, allows chemisorption of these compounds from the gas phase, like amines, on metal forms of cation-exchangers and salt forms weakly basic anion-exchangers. The easy oxidation of hydrazine is the basis for the decomposition of its vapors on anion-exchange resins containing free iodine. The process is reduced to the oxidation of hydrazine by iodine [40]:



**CONCLUSIONS.** Non-woven ion-exchange fibrous materials, having several advantages over granular adsorbents, are widely used to equip gas cleaning equipment for removing toxic gases and vapors. The literature describes the chemisorption of fibrous ion-exchangers  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{NR}'\text{H}_{3-n}$  ( $\text{R}' -$

$\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n = 1 \div 3$ ), which allows the a priori choice of IFMs in the capture of these toxicants.

The chemisorption of gases, vapors, and aerosols of acidic nature is carried out by reactions of neutralization of hydroxyl or carbonate form of strongly basic anion-exchangers or formation of “ammonium” salts with primary, secondary, or tertiary amino groups of weakly basic IFMs. Low-acid cation-exchangers in salt form could be used for absorbing acid gases. Chemisorption of gaseous ammonia, aliphatic and aromatic amines, as well as aerosols of caustic alkalis, occurs on cation-exchangers in H- and metal forms, as well as anion-exchangers in salt form. The peculiarity of chemisorption of gaseous substances with acidic and alkaline properties by fibrous IFMs is the neediness of water to improve the kinetic characteristics of processes, and water direct participation in the reactions that occur by the ionic mechanism.



**ACKNOWLEDGMENTS.** The study was done within the state budget theme “Theoretical principles of creating highly efficient sorption-filtering materials and respirators based on them”, the state registration number: 0119U002103.

**НЕТКАНИ ІОНООБМІННІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ В САНІТАРНОМУ ОЧИЩЕННІ ПОВІТРЯ**

**А. А.-А. Еннан<sup>1</sup>, Р. М. Длубовський<sup>1</sup>,  
Р. Є. Хома<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса 65082;

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса 65082

\*e-mail: rek@onu.edu.ua

Огляд присвячено аналізу особливостей функціонування нетканих сорбційно-фільтруючих матеріалів (НСФМ), які широко використовують для спорядження газоочищувального устаткування, зокрема респіраторів – засобів індивідуального захисту органів дихання від токсичних газів та пароподібних речовин. Проаналізовано використання НСФМ, зокрема іонообмінних волокнистих матеріалів (ІВМ), особливості їхнього отримання та будови; наведено дані щодо виробників таких матеріалів. Велику увагу приділено механізмам процесів хемосорбції при використанні ІВМ та ролі води в їхньому успішному здійсненні. На конкретних прикладах, що являють найбільший інтерес для практики, розглянуто окремі варіанти і деякі закономірності взаємодії волокнистих аніонітів, катіонітів та поліамфолітів за рахунок реакцій обміну, нейтралізації, окислення – відновлення, комплексоутворення і осадження з газів та пароподібними речовинами. Детально описано хемосорбцію іоногенними гру-

пами ІВМ токсикантів кислотної (оксидів сірки (IV), вуглецю (IV), азоту (IV), тетрафториду кремнію, хлористого водню, фтористого водню, тетрафториду кремнію, синильної кислоти, сірководню, фенолів, галогенів, фосгену), основної (аміаку, різноманітних амінів та гідразинів) природи, а також нейтральних сполук (меркаптанів, сірковуглецю, озону та ртуті).

Поглинання газів, випарів та аерозолів кислотного характеру здійснюється за реакціями нейтралізації гідроксильної або карбонатної форми сильноосновних аніонітів або утворення «амонійових» солей з первинними, вторинними або третинними аміногрупами слабоосновних ІВМ. Крім сильноосновних і слабоосновних аніонітів для поглинання кислих газів можна використовувати слабкокислотні катіоніти у сольовій формі. Хемосорбція газоподібних аміаку, аліфатичних та ароматичних амінів, а також аерозолів їдких лугів відбувається на катіонітах в Н- та метал-формах, а також аніонітах в сольовій формі.

**Ключові слова:** іонообмінні волокна, хемосорбція, токсичні гази та пари.

**REFERENCES**

1. Kurylenko O.D., Ennan A.A., Nekrjach Je.F., Blinder V.I. Ionoobminni voloknisti materialy na osnovi celjulozy v gazoochystci. *Visnyk AN URSSR*. 1975. **39**(7): 37–45. (*In Ukrainian*).
2. Zverev M.P. Chemisorption fibers. Moscow, Khimia, 1981. 191 p. (*In Russian*)
3. Ennan A.A. Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivanja, nejtralizacii i utilizacii sva-

- rochnykh ajerozolej. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference "Protection of Environment, Health, and Safety in Welding", Odessa, Astroprint, 2002. P. 10–37. (*In Russian*).
4. Ennan A.A., Asaulova T.A. Razrabotka, proizvodstvo i vnedrenie ionoobmennyykh voloknistykh materialov na osnove celljulozy i polikaproamida. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference "Protection of Environment, Health, and Safety in Welding", Odessa, Astroprint, 2002. P. 286–295. (*In Russian*).
  5. Zverev M.P., Zakharov S.V. Hemosorbcionnye volokna – materialy dlja zashhity sredy obitanija ot vrednykh vybrosov. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference "Protection of Environment, Health, and Safety in Welding", Odessa, Astroprint, 2002. P. 296–304. (*In Russian*).
  6. Economy J., Dominguez L., Mangu C.L. Polymeric Ion-Exchange Fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; **41**: 6436–6442. doi: 10.1021/ie0204641
  7. Zverev M.P. Fibre Chemisorbents – Material for Environmental Protection. A Review. *Fibre Chemistry*. 2002; **34**: 456–465. doi: 10.1023/A:1022972511231
  8. Baidenko V.I., Ennan A.A., Zakharenko Yu.S. Razrabotka i primenienie voloknistykh hemosorbentov v praktike individual'noj protivogazovoj zashhity. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2003; **8**(7): 24–39. (*In Russian*).
  9. Ennan A.A., Baidenko V.I. Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor). *Ekotekhnologii i resursosberezhenie*. 2004; (5): 43–54. (*In Russian*).
  10. Druzhinina T.V., Kobrakov K.I., Abaldu-eva E.V., Zhigalov I.B. Chemisorption Fibers for Sorption of Metal ions and Acid Gases. *Bezopasnost Zhiznedeyatel'nosti*. 2004; (11): 31–34. (*In Russian*).
  11. Kim Y.-S., Hwang T.-S., Lee H.-K., Park J.-W., Kim S.-M. Removal of Toxic Gases on Strong/and Weak-Base Anion Exchange Fibers. *J. Ind. Eng. Chem.* 2004; **10**(4): 504–510.
  12. Ennan A.A., Asaulova T.A., Baidenko V.I. The Production of Nonwoven Needle-Punched Sorbtion and Filtering Materials from Ion Exchange Fibrous Wastes. *Jenergotekhnologii i resursosberezhenie*. 2010; (2): 42–46. (*In Russian*).
  13. Soldatov V.S., Kosandrovich E.H. Ion Exchangers for Air Purification. *Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances*. CRC Press. 2011; **20**: 45–115. doi: 10.1201/b10813-3
  14. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers. *Ion Exchange Technology I. Theory and Materials*. Springer. 2012; **22**: 299–371. doi: 10.1007/978-94-007-1700-8\_9
  15. Rustamov M.K., Gafurova D.A., Karimov M.M., Rustamova N.M., Bekchonov D.Zh., Mukhamediev M.G. Application of ion-exchange materials with high specific surface area for solving environmental problems. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014; **84**(13): 2545–2551. doi: 10.1134/s1070363214130106
  16. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachev V.I., Medyak G.V. FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017; **87**(6): 1418–1427. doi: 10.1134/S1070363217060457
  17. SenGupta A.K. Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology. Wiley.

2017. 550 p. doi: 10.1002/9781119421252
18. Genis A.V., Kuznetsov A.V. Perspective Developments In The Production Of Fibrous Polymeric Sorbents. *Rossiiskij Himicheskij Zhurnal*. 2019; **63**(1): 27–45. doi: 10.6060/rcj.2019631.2 (In Russian).
19. Perepelkin K.E. Chemical Fibers with Specific Properties for Industrial Application and Personnel Protection. *J. Ind. Textiles*. 2001; **31**(2): 87–102. doi: 10.1106/xu8h-c5j5-8blt-2eao
20. Chen W. Synthesis of Polypropylene Strong Acid Cationic Exchange Fiber. *Adv. Mater. Res.*, 2015; **1088**: 434–438. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1088.434
21. Henmi M., Yoshioka T. Studies of ion-exchange fiber “IONEX” for precoating material. *Desalination*. 1993; **91**(3): 319–332. doi: 10.1016/0011-9164(93)80068-x
22. Matsumoto H., Wakamatsu Y., Minagawa M., Tanioka A. Preparation of ion-exchange fiber fabrics by electrospray deposition. *J. Colloid Interface Sci.* 2006; **293**(1): 143–150. doi: 10.1016/j.jcis.2005.06.022
23. Lee C.H., Kang S.K., Lim J.A., Kwark Y.-J., Lim H.S., Kim J., Cho J.H. Counterions-exchangeable, multifunctional polyelectrolyte fabrics. *J. Mater. Chem.* 2012; **22**(29): 14656. doi: 10.1039/c2jm31718d
24. Park H.-J., Na C.-K. Preparation of anion exchanger by amination of acrylic acid grafted polypropylene nonwoven fiber and its ion-exchange property. *J. Colloid Interface Sci.* 2006; **301**(1): 46–54. doi: 10.1016/j.jcis.2006.05.003
25. Zargaran M., Shoushtari A.M., Abdouss M. Diametric swelling and hydrophilic characteristics of fibrous acrylic ion exchanger. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008; **110**(6): 3843–3847. doi: 10.1002/app.28497
26. Gafurova D.A. Physico-chemical characteristic of formation, properties of anion exchangers and polycomplexones on the basis of acrylic fiber. Abstract of Doctor's degree dissertation, 02.00.04, 02.00.06. Tashkent, 2014, 70 p.
27. Toropin V.M., Kremenchutskiy G.M., Burmistrov K.S., Shunkevich O.A., Polikarpov O.P. Synthesis and antibacterial properties of 4-aminophenylsulfonamide immobilized on the polymeric carrier. *Pharm. Rev.* 2017; (1): 5–10. (In Ukrainian).
28. Kosandrovich E.G., Shachenkova L.N., Nesteronok P.V., Yakubel V.N., Soldatov V.S. Synthesis and Properties of the New Fibrous Anion Exchanger with Aminoethylpiperazine Functional Groups. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2016; **52**(4): 16–23. (In Russian).
29. Kosandrovich E.G. Physical chemical processes during the sorption of gaseous acids and bases by ion exchangers. Abstract of Doctor's degree dissertation, 02.00.04. Minsk, 2020, 43 p. (In Russian).
30. IMT – Ion-exchange Materials and Technologies. Available at <http://imt-filter.com>
31. Kopylova V.D., Bychkovskaya G.I., Zverev O.M. Statics and kinetics of interaction of acids and alkalis with VION AN-1 fibrous pyridine-containing chemisorbent. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008; **82**(3): 410–414. doi: 10.1134/S0036024408030151
32. Medyak G.V., Shunkevich A.A., Polikarpov A.P., Pansevich V.V., Akulich Z.I. Evaluation of factors affecting the sorption of sulfur dioxide by FIBAN fibrous anion exchangers. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2021; **57**(1): 101–108. doi: 10.29235/1561-8331-2021-57-1-101-108 (In Russian).

33. Ennan A.A., Abramova N.N., Khoma R.E. *Katalog vigotovljaemih zasobiv individuaľnogo zahistu. Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine*. Ed. by A.A. Ennan. Odesa, Astroprint, 2017. 52 p. (in Ukrainian).
34. Air filters and dust eliminators. Gas Phase filtration. Available at <http://airff.cz>
35. Ennan A.A., Gelmboldt V.O. Silicon tetrafluoride in reactions with organic bases. Odessa, Ecology, 2005. 160 p. (In Russian)
36. Ashirov A. Ion exchange purification of wastewater, solution and gases. Leningrad, Khimiya, 1983. 295 p. (In Russian).
37. Hwang T.-S., Kim Y.-S., Park J.-W., Lee H.-K. Adsorption properties of SO<sub>2</sub> on PAN-based fibrous ion exchanger and its potential for air purification. *J. Ind. Eng. Chem.* 2004; **10**(1): 139–145.
38. Wasag H., Soldatov V., Kosandrovich E., Sobczuk H. Odour Control By Fibrous Ion Exchangers. *Chem. Eng. Trans.* 2008; **35**(3): 293–304.
39. Arakeljan I.A. Himzashhitnyj material na osnove neuglerodnyh sorbentov dlja fil'trujushhej zashhitnoj odezhdy. Abstract of Ph.D dissertation, 05.19.01. Kazan, 2009, 20 p. (In Russian).
40. Chikin G.A., Myagkoy O.N. Ion Exchange Methods for Purification of Substances, Voronezh, Voronezh State University, 1984. 372 p. (In Russian).
41. Garipov I., Khaydarov R., Gapurova O., Khaydarov R., Evgrafova S. The Application of Fiber Ion Exchange Sorbents for Wastewater Treatment and Purification of Gas Mixtures. *J. Energ. Env. Chem. Eng.* 2020; **5**(1): 10–13. doi: 10.11648/j.jeece.20200501.12
42. Marinina O.N., Burkhanova R.A., Marinin N.A. Investigation into the Regularities of Hydrogen Fluoride Collection by the Developed Fibrous Ion-Exchange Material Under Dynamic and Static Conditions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021; **1079**(5): 052081. doi: 10.1088/1757-899x/1079/5/052081
43. Japar S.M., Brachaczek W.W. Artifact sulfate formation from SO<sub>2</sub> on nylon filters. *Atmos. Environ.* 1984; **18**(11): P. 2479–2482. doi: 10.1016/0004-6981(84)90018-0
44. Khoma R.E. Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions. Abstract of Doctor's degree dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 50 p. (In Ukrainian).
45. Kosandrovich E.G., Doroshkevich O.N. Fibrous amino carboxylic sorbent for air purification from sulfur dioxide. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2014; **50**(1): 91–95. (In Russian).
46. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Impregnated Fibrous Chemosorbents of Acid Gases for Respiratory Purpose. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2017; **22**(4): 53–68. doi: 10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924 (In Ukrainian).
47. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Y.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2020; **25**(4): 56–73. doi: 10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927 (In Russian).
48. Kiselev A.V. Intermolecular Interactions in Adsorption and Chromatography.

- Moscow, Vysshaya Shkola, 1986. 360 p. (In Russian).
49. Khoma R.E., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N., Koksharova T.V., Mazepa A.V. Onium salts of sulfur-containing oxyanions resulting from reaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of 1,2-diamines and morpholine. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017; **62**(6): 751–760. doi: 10.1134/S0036023617060109
50. Kosandrovich E.G., Pushkarchuk A.L., Bezyazychnaya T.V., Soldatov V.S. Peculiarities of sulfur dioxide sorption from air by weak base anion exchangers. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2020; **56**(3): 263–270. doi: 10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270 (In Russian).
51. Christensen J.J., Izatt R.M., Wrathall D.P., Hansen L.D. Thermodynamics of proton ionization in dilute aqueous solution. Part XI.  $pK$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  values for proton ionization from protonated amines at 25°. *J. Chem. Soc.* 1969; **A0**(0): 1212–1223. doi: 10.1039/j19690001212
52. Nielsen E., Ladefoged O., Soborg I. Evaluation of health hazards by exposure to N,N-Dimethyl-1,3-propanediamine and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Copenhagen. 2013. Available at <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/08/978-87-93026-33-9.pdf>
53. Abdulkhakova Z.Z., Sochilin V.E., Zverev M.P. Capture of nitrogen oxides with a fibre chemisorbent. *Fibre Chem.* 2000; **32**(5): 374–376. doi: 10.1007/bf02360646
54. Asaulova T.A., Ennan A.A., Zhibankov R.G., Alimov I.F. Study of products of interaction of hydrogen fluoride with a polycapraamide-based fibrous sorbent. *Zhurnal Prikladnoi Khimii.* 1989; **62**(8): 1896–1899. (In Russian).
55. Asaulova T.A., Baidenko V.I., Ennan A.A. Hydrogen fluoride absorption under static conditions by a polycapraamide-based fibrous anion-exchange resin. *Zhurnal Prikladnoi Khimii.* 1991; **64**(6): 1359–1361. (In Russian).
56. Korshunova T.A., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Hydrogen Chloride Absorption FROM THE Air with the Fibrous Ion Exchangers FIBAN. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010; **83**(7): 1159–1169. doi: 10.1134/s1070427210070013
57. Elinson I.S., Tsygankov V.I., Martynovich V.I., Soldatov V.S. Air purification from hydrogen fluoride by FIBAN ion-exchange fibers. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference “Protection of Environment, Health, and Safety in Welding”, Odessa, Astroprint, 2002. P. 377–383. (In Russian).
58. Song R., Zhang A. Study on dynamic adsorption of HF gas by ion-exchange fiber. *J. Hyg. Res.* 2002; **31**(5): 382–384.
59. Ennan A.A., Baidenko V.I. Mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. I. Role of water. *Issues of Chemistry and Chemical Technology.* 2005; (6): 64–68. (In Russian).
60. Chebotarev A.N., Cachan S.V. Potentiometric titration of HF dilute aqueous solutions by nitrogen-containing organic bases. I. Monoamines. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 1991; **65**(3): 682–687. (In Russian).
61. Baidenko V.I., Ennan A.A. On mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. 2. Composition of the interaction products. *Issues of Chemistry and Chemical Technology.* 2005; (11): 50–53. (In Russian).

62. Chebotaryov A.N., Rakhlickaya E.M., Khoma R.E., Kachan S.V. Potentiometric Investigation of the Acid-Basic Equilibria IN System "Hexafluorosilicic Acid – Water – Nitrogen-Containing Organic Base". *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2005; **10**(8): 121–130. (In Russian).
63. Polyakov V.A., Barash A.N., Zverev M.P., Viglin V.E., Belenkov E.M., Alikberova L.Y., Kostina T.F., Sycheva N.A. Method of cleaning air from cyanic components. Patent SU, no 1338876, 23.09.1987. (In Russian).
64. Barash A.N., Zverev M.P. Malinovskii E.K., Kalyanova N.F. Sorption of hydrogen sulfide by VION anion-exchange fibres. *Fibre Chem.* 1989; **20**(6): 372–374. doi: 10.1007/BF00547139
65. Li Q., Lancaster J.R. Chemical foundations of hydrogen sulfide biology. *Nitric Oxide*, 2013; **35**: 21–34. doi:10.1016/j.niox.2013.07.001
66. Voronova L.V., Gorlenko L.E., Emel'janova G.I., Zverev M.P., Lunin V.V. Method of gas scrubbing from hydrogen sulfide. Patent RU, no 2048865, 27.11.1995. (In Russian).
67. Egiazarov Yu.G., Potapova L.L., Radkevich V.Z., Soldatov V.S., Shunkevich A.A., Cherches B.Kh. New catalytic systems based on fibrous ion exchangers. *Chemistry for Sustainable Development*. 2001; **9**(3): 417–431. (In Russian).
68. Soldatov V.S., Kashinskii A.V., Martinovich V.I. Catalytic removal of hydrogen sulfide from air using FIBAN ion-exchange fibers. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010; **44**(4): 623–627. doi: 10.1134/s0040579510040482
69. Wasag H. Removal of Hydrogen Sulphide from Air by Means of Fibrous Ion Exchangers. *Int. J. Environ. Ecol. Eng.* 2012; **6**(4): 219–223. doi: 10.5281/zenodo.1070999
70. Grachek V.I., Shunkevich A.A., Isakov O.I., Marstynkevich R.V., Pansevich V.V. Synthesis and properties of new N,S-containing fibrous ion exchangers. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013; **86**(11): 1707–1712. doi: 10.1134/s1070427213110128
71. Miller M.B., Dunham-Cheatham S.M., Gustin M.S., Edwards G.C. Evaluation of cation exchange membrane performance under exposure to high  $\text{Hg}^0$  and  $\text{HgBr}_2$  concentrations. *Atmos. Meas. Tech.* 2019; **12**(2): 1207–1217. doi: 10.5194/amt-12-1207-2019
72. Wasag H., Pawłowski L., Soldatov V., Kosandrovich E. Removal of ammonia from air by fibrous ion exchangers. *Chem. Eng. Trans.* 2009; **35**(3): 387–394.
73. Kosandrovich E.G. Sorption of ammonia and sulfur dioxide by fibrous ion exchangers. Abstract of Ph.D dissertation, 02.00.04. Minsk, 2005, 20 p. (In Russian).
74. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyaev V.V., Mikhaylova T.V. Fibrous Chemisorbent of Sulfur Dioxide Based on the Complex Compounds of Cooper (II) Sulphate and Polyethylenepolyamine. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2018; **23**(2): 95–105. doi: 10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053 (In Russian).
75. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Mikhaylova T.V. Fibrous Chemisorbent-Amfolite Based on the Complex Compounds of Nickel (II) Chloride and Ethylenediamine. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2019; **24**(3): 90–102. doi: 10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739 (In Russian).
76. Kosandrovich E.G. Sorption of ethyl-

- amines from air by fibrous ion exchangers. 1. Fiban K-1, a strong acid cation exchanger. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2014; **50**(4): 11–15. (*In Russian*).
77. Doroshkevich O.N., Kosandrovich E.G., Kashinskii A.V., Shachenkova L.N., Zelenkovskii V.M. Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 2. FIBAN K-4, a weak acid cation exchanger. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2014; **50**(4): 16–20. (*In Russian*).
78. Kosandrovich E.G., Shachenkova L.N., Pushkarchuk A.L., Bez'yazychnaya T.V., Soldatov V.S. Mathematical description of ethylamine sorption from air by fibrous cation exchangers under conditions of limited sorbate permeability. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2020; **56**(1): 7–14. doi: 10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14 (*In Russian*).

Стаття надійшла 08.07.2021.

## МЕЗОФАЗО- ТА СКЛОУТВОРЕННЯ В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ АЛКАНОАТІВ ЦЕЗІЮ ТА БАРІЮ

Т. А. Мирна\*, Г. Г. Яремчук, Д. В. Біліна

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

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

За допомогою методів диференційного термічного аналізу та поляризаційної політермічної мікроскопії в температурному інтервалі від 20 до 400 °С досліджено фазові рівноваги в бінарних системах, які складаються з індивідуально немезоморфних компонентів: пропіонатів, ізобутиратів, бутиратів і валератів цезію та барію. У всіх системах встановлено утворення проміжних рідкокристалічних розчинів смектичної модифікації (тип А). Визначено температурно-концентраційні інтервали утворення іонних рідких кристалів і стекло.

**Ключові слова:** іонні рідкі кристали, мезофаза, алканоати металів, мезоморфне скло.

**ВСТУП.** Алканоати металів характеризуються здатністю утворювати широкий спектр іонних рідкокристалічних (РК) фаз різного типу. Вони формують каламатичні та дискотичні мезофази, можуть утворювати термотропні і ліотропні РК-фази, а також переохолоджуватися і склуватися [1].

Аналогічно з молекулярними сполуками, в бінарних системах алканоатів металів, які складаються з індивідуально немезоморфних компонентів, також є можливою індукція рідких кристалів [1–6]. Вона відбувається за умов наявності потенційного мезоморфізму у одного або двох компонентів за рахунок зниження температур плавлення суміші нижче значень латентної температури просвітлювання або через

утворення в системі мезоморфної сполуки, яка плавиться конгруентно.

Для низки бінарних бутиратних систем з асиметричною будовою, таких як бутирати одно- та двовалентних металів, досліджено вплив другого компонента (бутирату двовалентного металу) на генерацію проміжних РК-розчинів, зумовленої латентним мезоморфізмом бутирату цезію [1–6]. Вивчення впливу розміру довжини ланцюга алканоат-аніону на індукцію РК-фаз в алканоатних системах вищеописаного типу не проводила.

У цій роботі з метою визначення температурних і концентраційних інтервалів утворення рідкокристалічної фази і мезоморфних стекло, а також встановлення

впливу довжини алканоат-аніону на індукцію рідких кристалів вивчено фазові рівноваги в бінарних системах алканоатів цезію з алканоатами барію, тобто пропіонатів, ізобутиратів, бутиратів і валератів цезію та барію.

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Алканоати цезію отримували за описаною в літературі методикою [3–6]. Для синтезу алканоатів цезію використовували карбонат цезію, алканові кислоти і розчинники (Fluka, puriss grade). Реакцію взаємодії алканової кислоти з надлишком карбонату металу ( $\approx 10\%$  відносно стехіометрії) проводили в метиловому спирті. Реакційну суміш в реакторі зі зворотним холодильником помірно нагрівали протягом кількох годин до завершення реакції при постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Потім розчин фільтрували, фільтрат випаровували до появи кристалів. Продукт синтезу перекристалізовували з метилового спирту. Солі висушували у вакуумній нагрівальній шафі за температури  $120^\circ\text{C}$  упродовж 48 годин.

Алканоати барію отримували за методиками, описаними в [6–8]. Для синтезу використовували карбонат барію, алканові кислоти і розчинники (Fluka, puriss grade). Реакційну суміш у метиловому спирті з невеликим надлишком алканової кислоти ( $5\%$  відносно стехіометрії) кип'ятили кілька годин при постійному перемішуванні в реакторі зі зворотним холодильником, потім розчин фільтрували, фільтрат випаровували до появи кристалів. Продукт промивали ацетоном і перекристалізовували з метилового спирту. Солі висушували у вакуумній нагрівальній шафі за температури  $120^\circ\text{C}$  упродовж 48 годин.

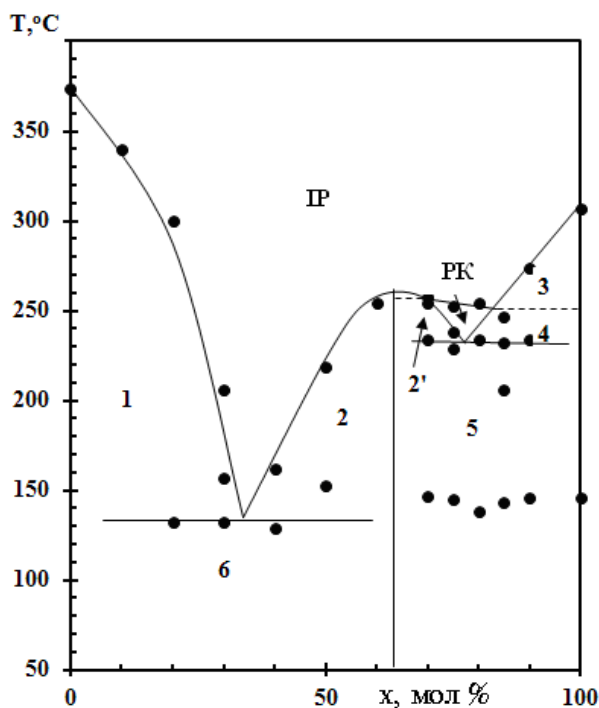


Рис. 1. Діаграма фазових станів бінарної системи  $\{xC_2H_5COOCs + (100-x)(C_2H_5COO)_2Ba\}$ . IP, PK – однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (смектик А). Цифрами позначено двофазні області співіснування: 1 – (PK +  $K_{Ba}$ ), 2 і 2' – (PK +  $K_D$ ), 3 – (PK +  $K_{Cs}$ ), 4 – ( $K_{Cs}$  + IЖ), 5 – ( $K_{Cs}$  +  $K_D$ ), 6 – ( $K_{Cs}$  +  $K_{Ba}$ ), де  $K_{Cs}$ ,  $K_{Ba}$  – тверді фази пропіонату цезію та барію, відповідно,  $K_D$  – тверда фаза сполуки, яка плавиться конгруентно.

Інфрачервоні спектри синтезованих солей свідчили про відсутність у них домішок води й кислоти. Солі зберігали у вакуумно-ексикаторі над  $P_2O_5$ .

Температури фазових рівноваг вивчено методами диференційного термічного аналізу (ДТА) та поляризаційної політермічної мікроскопії (ППМ). Використовували дериватограф «Паулік-Паулік-Ердей Q-1500 D» (Угорщина) з платина-платинородієвою термopарою, стандартна речовина –  $Al_2O_3$ .

(швидкість нагрівання для всіх експериментів складала 2,5 град/хв). Поляризаційний мікроскоп «Амплівал» із нагрівальним столиком використовували для ідентифікації мезофази, а також для визначення температур фазових рівноваг ізотропна рідина – кристалл ( $T_{пл}$ ) та ізотропна рідина – мезофаза ( $T_{пр}$ ).

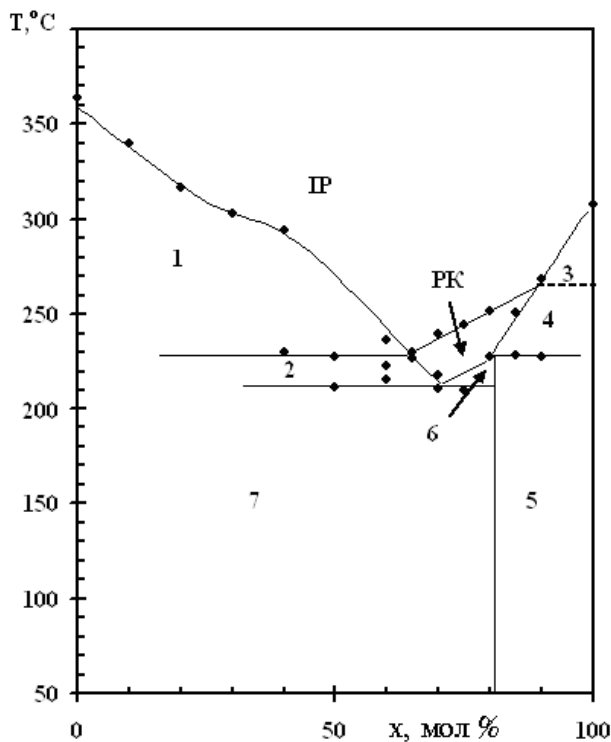


Рис. 2. Діаграма фазових станів бінарної системи  $\{x \text{ i-C}_3\text{H}_7\text{COOCs} + (100-x)(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ba}\}$ . IP, PK – однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (смектик А). Цифрами позначено двофазні області співіснування: 1 – (PK +  $K_{Ba}$ ), 2 – (IP +  $K_{Ba}$ ), 3 – (IP +  $K_{Cs}$ ), 4 – ( $K_{Cs}$  + PK), 5 – ( $K_{Cs}$  +  $K_p$ ), 6 – (PK +  $K_p$ ), 7 – ( $K_{Ba}$  +  $K_p$ ), де  $K_{Cs}$  та  $K_{Ba}$  – тверді фази ізобутиратів цезію та барію, відповідно,  $K_p$  – тверда фаза сполуки, яка плавиться інконгруентно.

$T, ^\circ\text{C}$

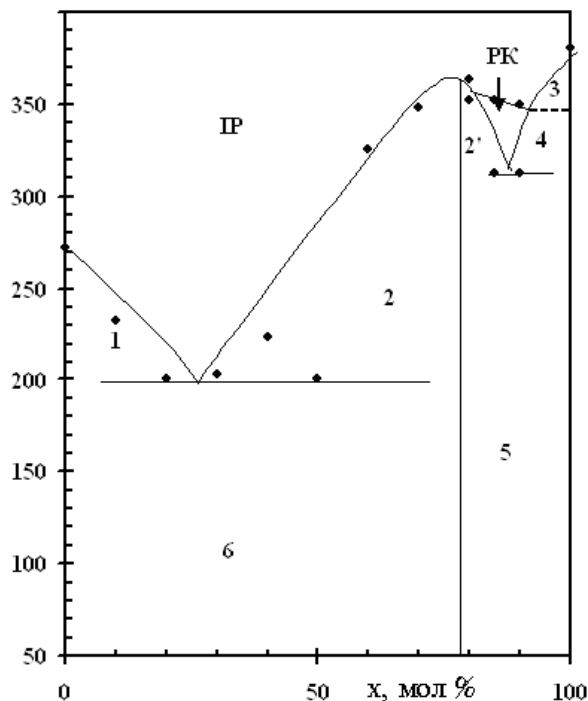


Рис. 3. Діаграма фазових станів бінарної системи  $\{xC_4H_9COOCs + (100-x)(C_4H_9COO)_2Ba\}$ . IP, PK – однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (смектик А). Цифрами позначено двофазні області співіснування: 1 – (PK +  $K_{Ba}$ ), 2 і 2' – (PK +  $K_D$ ), 3 – (IP +  $K_{Cs}$ ), 4 – ( $K_{Cs}$  + PK), 5 – ( $K_{Cs}$  +  $K_D$ ), 6 – ( $K_{Ba}$  +  $K_D$ ), де  $K_{Cs}$  та  $K_{Ba}$  – тверді фази валерату цезію та барію, відповідно,  $K_D$  – тверда фаза сполуки, яка плавиться конгруентно.

Температури фазових переходів синтезованих індивідуальних солей добре узгоджуються з літературними даними [3-8]. Визначено, що пропіонат цезію  $C_2H_5COOCs$  має твердофазні переходи за температури 41 °C та 146 °C і плавиться за температури 307 °C. Ізобутират цезію  $i-C_3H_7COOCs$  має три твердофазні переходи за температури 79 °C, 196 °C та 250 °C, температура плавлення – 307 °C. Для бутирату цезію  $C_3H_7COOCs$

температура тердофазного переходу складає 76 °С, а плавиться він за температури 353 °С. Валерат цезію  $C_4H_9COOCs$  плавиться за температури 381 °С. Пропіонат барію  $(C_2H_5COO)_2Ba$  виявляє два твердофазні переходи за 152 °С і 260 °С і плавиться за 374 °С. Бутират барію  $(C_3H_7COO)_2Ba$  плавиться за 313 °С, а ізобутират  $(i-C_3H_7COO)_2Ba$  за 381 °С. Валерат барію  $(C_4H_9COO)_2Ba$  має два твердофазні переходи за 178 °С та 194 °С і плавиться за 271 °С.

На рисунках 1–3 зображено фазові діаграми досліджених бінарних систем. У всіх системах виявлено існування рідкокристалічної фази віялової текстури, яка характерна для іонного смектика А [9].

#### Система

$\{xC_2H_5COOCs + (100-x)(C_2H_5COO)_2Ba\}$ .  
Лінія ліквідусу системи характеризується наступними інваріантними точками: дві евтектичні точки за 132 °С,  $x = 35$  мол.%, та 232 °С,  $x = 35$  мол.%, а також дистектична точка за 255 °С,  $x = 65$  мол.%. (рис. 1). Утворення граничного рідкокристалічного розчину смектичного А-типу відбувається за евтектичною реакцією між твердими фазами вихідних компонентів в інтервалі  $80 < x < 95$  мол. %. У системі спостерігаємо переохолодження з утворенням стекол у концентраційній області  $0 \leq x < 60$  мол.%.  
Система

$\{xi-C_3H_7COOCs + (100-x)(i-C_3H_7COO)_2Ba\}$ .  
У системі (рис. 2) утворюється проміжний рідкокристалічний розчин (смектик А) за евтектичною реакцією між вихідними компонентами в інтервалі  $70 < x < 90$  мол.%. Лінія ліквідусу має евтектичну точку за 211 °С,  $x = 72$  мол. %. Фазова діаграма системи свідчить про утворення сполуки, яка плавиться конгруентно з точкою дистектики за 229 °С,

$x = 80$  мол. %. Складання спостерігали в концентраційній області  $0 \leq x < 65$  мол.%.  
Система

$\{xC_3H_7COOCs + (100-x)(C_3H_7COO)_2Ba\}$ .  
Цю систему було вивчено та описано раніше [4]. Проміжний рідкокристалічний розчин смектичної А модифікації утворюється в концентраційному інтервалі  $44 < x < 88$  мол. %. Область склоутворення –  $0 \leq x < 80$  мол.%.  
Система

$\{xC_4H_9COOCs + (100-x)(C_4H_9COO)_2Ba\}$ .  
Проміжні рідкокристалічні розчини смектичної А модифікації утворюються за евтектичними реакціями між вихідними компонентами і сполукою еквімолярного складу (D), яка плавиться конгруентно в інтервалі  $80 < x < 90$  мол. На діаграмі є дві евтектичні точки за 202 °С,  $x = 26$  мол.%, і за 313 °С,  $x = 87$  мол.%. Переохолодження і утворення стекол спостерігали в концентраційному інтервалі  $0 \leq x < 65$  мол.%.  
ВИСНОВКИ.

Отже, проведені дослідження показали, що генерація проміжних рідкокристалічних розчинів у бінарних системах алканатів цезію та барію відбувається за рахунок латентного мезоморфізму алканату цезію через зниження температур ліквідусу при утворенні бінарної системи.

На термостабільність індукованої мезофази в системах розглянутого типу впливають такі чинники: ступінь впорядкованості розплаву, яка корелює з довжиною алкільного ланцюга алканат-аніону, і зниження температур лінії ліквідусу відносно латентної температури просвітлювання мезофази. Необхідно також враховувати і можливий вплив сполук, що утворюються в бінарних системах, які плавляться

конгруентно або інконгруентно. Виходячи з цього, можна зробити припущення про посилення анізотропії розплаву при збільшенні довжини алкільного залишку і, як наслідок, збільшення інтервалів існування проміжних РК-розчинів у системах  $\text{Cs, Ba}||\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ , де ( $2 \leq n \leq 5$ ). Однак експериментальні дані свідчать про найбільший температурно-концентраційний інтервал мезофази в бутиратній системі, де створюються найбільш сприятливі умови для реалізації проміжних рідкокристалічних розчинів. Такими умовами є найбільше в низці систем зниження температур ліквідусу відносно латентної точки просвітлювання, а також додаткове посилення термостабільності за рахунок утворення сполуки анізотричної будови, яка плавиться конгруентно [1].

Деяке посилення анізотропії в системі  $\text{Cs, Ba}||\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$  порівняно з  $\text{Cs, Ba}||\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$  системою нівелюється високими значеннями температур ліквідусу. В цій системі спостерігаємо найбільш вузьку область існування проміжної мезофази за рахунок її термічної дестабілізації.



**Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Фізико-неорганічна хімія функціонально орієнтованих наносистем, гетероструктур та композитив». Державний реєстраційний номер роботи – 0118U004559.**

## MESOPHASE AND GLASS FORMATION IN BINARY SYSTEMS CESIUM AND BARIUM ALKANOATES

*T. A. Mirnaya\*, G. G. Yaremchuk, D. V. Bylina*

*Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Akad. Palladin Avenue, 32–34, Kyiv 03680, Ukraine*

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

Phase equilibria in binary systems of individually non-mesomorphic components: propionates, isobutyrate, butyrate and valerate of cesium and barium at temperatures from 20 to 400 °C have been investigated by the methods of differential thermal analysis and polarization polythermal microscopy. In all systems, the formation of intermediate liquid-crystalline solutions of smectic modification (type A) was established. The temperature-concentration regions of the formation of ionic liquid crystals and glasses are determined. The studies carried out show that in binary systems of cesium and barium alkanoates intermediate liquid-crystal solutions are generated due to the latent mesomorphism of the corresponding cesium alkanoate and due to the eutectic decrease in liquidus temperatures in the binary systems. The thermal stability of the induced mesophase in the case of systems of the considered type is influenced by the following factors: the degree of ordering of the melt, which correlates with the length of the alkyl chain of the alkanoate anion, and a decrease in the temperatures of the liquidus line relative to the latent clearing temperature. The possible influence of compounds melting congruently or incongruently, formed in binary systems, should

also be taken into account. Experimental data indicate the largest temperature-concentration range of the mesophase in the butyrate system, where there are the most favorable conditions for the implementation of intermediate liquid crystal solutions. Such conditions are the largest decrease in liquidus temperatures in a series of systems relative to the latent clearing point, as well as an additional increase in thermal stability due to the formation of a congruently melting compound of anisometric structure. In the case of the valerate system, a certain increase in anisotropy in comparison with the butyrate system is leveled by high liquidus temperatures; here is the narrowest region of existence of the intermediate mesophase due to its thermal destabilization.

**Key words:** ionic liquid crystals, mesophase, metal alkanooates, mesomorphic glass.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Mirnaya T.A., Volkov S.V. Ionic liquid crystals as universal matrices (solvents) main criteria for ionic mesogenicity. Green industrial applications of ionic liquids. NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer Academic Publ., 2002. P. 439–456.
2. Мирная Т. А. О соотношении ионных параметров в мезогенных алканоатах металлов. *Украинский химический журнал*, 1997. **63** (3): 3–7.
3. Mirnaya T.A., Dradrah V.S., Yaremchuk G.G. Phase diagrams of binary systems from caesium and alkali earth metal butyrates. *Z. Naturforschung*, 1999. 54 a. P. 685–688.

4. Mirnaya T.A., Trachevski V.V., Dradrah V.S. and Bylina D.V. Phase diagram, Caesium – 133 NMR spectra and electrical conduction of the binary system of Caesium and Zinc butyrates. *Z. Naturforschung*, 2000. **55a**. P. 895–898.
5. Былина Д. В, Мирная Т. А Латентный мезоморфизм бутирата цезия и его проявление в бинарных системах с бутиратами щелочноземельных металлов. *Украинский химический журнал*, 2002. **68** (3–4). P. 53–54.
6. Mirnaya T.A., Bylina D.V. Peculiarities of phase diagrams of binary systems of caesium and alkali-earth metal butyrates with glass and mesophase formation / *Phase diagrams in materials science* (Proc. of VI Intern. School-Conference) /ed. by T.Velikanova. Stuttgart. Germany. 2004. P. 264–267.
7. Mirnaya T.A., Polishchuk A.P., Bereznitski Y.V., Ferloni P. Phase diagram of the binary system of barium and sodium n-butanoates. *J. Chem. Eng. Data*, 1996. **41** (6): 1337–1339.
8. Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L. and Franzosini P. Thermodynamic and transport properties of organic salts, IUPAC Chemical Data Series 28/ ed by P. Franzosini and M. Sanesi. Pergamon Press. Oxford 1980. 370 p.
9. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. Leipzig. 1980. 471 p.

### REFERENCES

1. Mirnaya T.A., Volkov S.V. Ionic liquid crystals as universal matrices (solvents) main criteria for ionic mesogenicity. Green

- industrial applications of ionic liquids. NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer Academic Publ. 2002. 439–456.
2. Mirnaya T.A. On the ratio of ionic parameters in mesogenic metal alkanoates. *Ukrainian Chemical Journal*. 1997. **63** (3): 3–7 (In Russian).
  3. Mirnaya T.A., Dradrah V.S., Yaremchuk G.G. Phase diagrams of binary systems from cesium and alkali earth metal butyrates. *Z. Naturforschung*. 1999. **54a**: 685–688.
  4. Mirnaya T.A., Trachevski V.V., Dradrah V.S. and Bylina D.V. Phase diagram, Caesium – <sup>133</sup>NMR spectra and electrical conduction of the binary system of Caesium and Zinc butyrates. *Z. Naturforschung*. 2000. **55a**: 895–898.
  5. Mirnaya T.A., Bylina D.V. Latent mesomorphism of cesium butyrate and its exhibition in binary systems with alkali-earth metal butyrates. *Ukrainian Chemical Journal*. 2002. 68 (3–4): 53–54 (In Russian).
  6. Mirnaya T.A., Bylina D.V., Proc. of VI Intern. School-Conference Phase diagrams in materials science. Peculiarities of phase diagrams of binary systems of cesium and alkali-earth metal butyrates with glass and mesophase formation. Stuttgart, Germany. 2004. 264–267.
  7. Mirnaya T.A., Polishchuk A.P., Bereznitski Y.V., Ferloni P. Phase diagram of the binary system of barium and sodium n-butanoates. *J. Chem. Eng. Data*. 1996. **41** (6): 1337–1339.
  8. Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L. and Franzosini P. Thermodynamic and transport properties of organic salts, IUPAC Chemical Data Series 28/ ed by P. Franzosini and M. Sanesi. Pergamon Press. Oxford. 1980. 370.
  9. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. Leipzig. 1980. 471.

Стаття надійшла 26.07.2021.

# ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ. ОГЛЯД НАПРАЦЮВАНЬ СПІВРОБІТНИКІВ ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАНУ

**В. С. Кублановський<sup>1</sup>, О. Л. Берсірова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна  
e-mail: kublan@ukr.net

Дослідження в галузі електрохімії водних розчинів, які проводили і проводять в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, внесли серйозний вклад в теоретичну і прикладну електрохімію: теорію електродних процесів, електрохімію комплексних сполук, електрохімічний масоперенос, хімічні джерела струму, електрокаталіз, електрохімічні пристрої, теоретичну і інженерну гальванотехніку, гідроелектрометалургію, електрохімічну екологію і низку інших напрямків сучасної хімії. В цій статті розглянуто питання, які пов'язані з дослідженнями в області електроосадження.

**Ключові слова:** електроосадження, метали, сплави, гальванотехніка, електрогідрометалургія, розвиток уявлень про електроосадження.

*ВСТУП. Теоретичні дослідження в області електроосадження*

Визначне місце в науці займають виконані в Інституті фундаментальні дослідження в області теорії електродних процесів, теорії електрохімічно активних комплексів, елементарного електрохімічного акту, хімічного і дифузійного масопереносу, фарадеївського імпедансу, перетворення енергії та інформації, методів дослідження електрохімічної кінетики, які було проведено науковцями Інституту.

Нижче наведено деякі визначні наукові здобутки вчених-електрохіміків, отриманих у різні роки:

– О. В. Городиський [1] теоретично і експериментально показав, що зростання поляризації призводить до досягнення нульової електрохімічної енергії активації, після чого концентраційна система стає такою, що не поляризується, і переходить у т. зв. *безактиваційну область*. Це значення було назване О. В. Городиським «граничною перенапругою», тому що після нього маємо спостерігати граничний струм, не пов'язаний з дифузійними обмеженнями. Розроблено теорію активаційного фарадеївського імпедансу для широкого діапазону частот і знайдено, що фарадеївський імпеданс завжди містить ємнісну провідність,

а подвійношаровий – активну. Обидві складові відображають той чи інший процес залежно від частоти поляризації і кінетичних параметрів. Показано, що концентраційний і активаційний імпеданс адитивні тільки поблизу рівноважного потенціалу електрода.

– Значну частину досліджень з електрохімічної кінетики В. С. Кублановський зі співробітниками [2–7] присвятив стаціонарним і нестаціонарним електродним процесам. Розвинено теорію, створено і доведено до рівня алгоритмів систему розрахунків розподілу концентрацій всіх іонів уздовж координати перенесення струму і на поверхні електрода. На підставі цього виведено рівняння, запропоновано метод розрахунку концентрацій в приелектродному шарі і на поверхні електрода за електролізу для практично важливих випадків: електролізу води, електровідлення металів, спільного розряду іонів водню і металів за присутності буфера і комплексоутворювачів [3]. Отримано теоретичну залежність омичного падіння потенціалу всередині дифузійного шару від густини струму і складу електроліту. Запропоновано метод розрахунку дифузійної поляризації, показано, що зі збільшенням концентрації ліганду внесок концентраційної поляризації зменшується [2].

Розроблено теорію електрохімічно активних комплексів (ЕАК) та експериментальні методи визначення складу ЕАК (комплексів, що безпосередньо реагують на електроді) та електрохімічно неактивних комплексів (ЕНАК), за потенціостатичних і гальваностатичних вимірів. Показано вплив комплексоутворення на кінетику і механізм електродних процесів розряду –

іонізації іонів для різного класу лігандів і металів. На основі дослідження макрокінетики розряду координаційних сполук, із використанням теорії визначення ЕАК вперше запропоновано узагальнені механізми електродних процесів на поверхні електрода та в приелектродних шарах при електроосажденні металів із комплексних електролітів.

– Слід відмітити теоретичні роботи, які провели в Інституті в області полярографії Ю. К. Делімарський, О. В. Городиський [8]. Ними дано узагальнене рівняння полярографічних кривих і запропоновано концепцію нестаціонарних полярографічних процесів. Зроблено значний внесок у теорію переміннострумової полярографії. Новий метод оброблення полярографічних кривих дає можливість визначати перенапругу і стандартну перенапругу з полярограм для незворотніх процесів. Удосконалено різні види полярографії: інтегральну, осцилографічну, переміннострумову. Це дало цінну інформацію про механізм і кінетику електродних процесів у розплавах, водних і неводних електролітах.

– Створено теорію масопереносу за електролізу в псевдозрідженому шарі електропровідних та неелектропровідних частинок, згідно з якою швидкість масопереносу визначають розміром частинок та їхньою густиною, конфігурацією електрода та швидкістю потоку розчину (М. О. Шваб, К. О. Каздобін [9–11]).

– В. С. Кублановським зі співробітниками [12] запропоновано метод і розраховано енергії активації всіх стадій електрохімічного процесу: енергії активації переходу, безбар'єрного та безактиваційного розряду, дифузії, реальної та ідеальної енергій

активації. Запропоновано метод аналізу вольтамперних залежностей в «маркусовських» координатах, який дозволив визначити повну енергію реорганізації при переносі заряду. Встановлено залежність повної енергії реорганізації системи від складу, рН і температури електроліту. Експериментально отримані результати для низки комплексонатів паладію(II) добре узгоджуються з розрахунковими даними на основі енергії активації реакції переходу та теплового ефекту реакції. Запропоновано метод оцінки енергії реорганізації розчинника та перебудови внутрішньої координаційної сфери електрохімічно активних комплексів при розряді координаційних сполук.

– А. Т. Васько і Н. Д. Іванова [13–18] розробили «плівкову» модель електроосадження металів і сплавів. Розряд іонів проходить при формуванні плівки, яка містить гідроксиди металів, на поверхні електроду, електрохімічне відновлення іонів металів проходить або всередині плівки з градієнтом металів різного стану окислення (А. Т. Васько), або по її різні сторони (Н. Д. Іванова).

*Електроосадження металів і сплавів.* Перші роботи в області електроосадження започаткували О. К. Кудра зі співробітниками [19–23]:

– Розглядаючи умови утворення катодних осадів різної структури, було запропоновано оригінальну теорію катодних процесів при виділенні металів, в якій було пов'язано утворення рихлих катодних осадів та електролітичного отримання металевих порошків із розрядом комплексних іонів. При електролізі металів було помічено ефект утворення чорні при високих густинах струму. Виявилось, що за певних

умов поява чорні наступала не одразу, а лише через декілька секунд після вмикання струму. Упродовж цих кількох секунд виділяється гладенький метал, після чого катод миттю весь чорніє. Більш уважні спостереження показали, що на час появи чорних осадів впливають такі фактори, як: концентрація, густина струму, температура, перемішування розчину, різноманітні домішки (як електролітів, так і неелектролітів), тобто якраз ті фактори, які загалом здійснюють великий вплив на характер катодних осадів. Виходячи з пропорційної залежності між градієнтом концентрації і густиною струму безпосередньо в прикатодному просторі, О. К. Кудра зі співробітниками встановив дуже просту математичну залежність між концентрацією ( $C$ ), густиною струму ( $j$ ) й часом появи чорні ( $\tau$ ):

$$C = aj\tau^{0.5}. \quad (1)$$

Добуток  $aj\tau^{0.5}$  зростає в усіх випадках із ростом концентрації розчину. Коефіцієнт  $a$  є сталою величиною, не залежить від природи катіона, а залежить від природи аніона. При вивченні впливу температури на ефект утворення чорних осадів виявлено дуже велике значення температурного коефіцієнта. Так, якщо припустити температурну сталість константи  $a$ , то концентрація, яку обчислено для різних температур, змінюється за запропонованим законом:

$$C_t = C_0 (1 + \alpha t), \quad (2)$$

де  $C_0$  – аналітична концентрація, яку віднесено до температури  $0^\circ\text{C}$ ,  $C_t$  – концентрація за цієї температури,  $\alpha$  – температурний коефіцієнт, який дорівнює 0,02156 і не залежить ні від концентрації, ні від природи досліджуваних солей.

Встановлені закономірності в утворенні чорних осадів свідчать про наявність тісного зв'язку між причинами їхньої появи та їхньою структурою й складом, з одного боку, та природою розчину, з другого. Справедливість виведеної формули підтверджено експериментально для численних різноманітних солей металів. Таким чином було встановлено своєрідну закономірність електроосадження металів за високих густин струму [19–23].

Подальші дослідження в галузі електроосадження та гальванотехніки в Інституті були тісно пов'язані з електрохімією координаційних сполук:

– В. С. Кублановський [3] вперше сформулював і експериментально обґрунтував основні принципи визначення та утворення електрохімічно активних комплексів і електрохімічно неактивних комплексів на електроді; ця теорія створила умови управління електрохімічним процесом осаження металів із прогнозованими функціональними властивостями. Запропоновано нові кінетичні функції – електрохімічна закомплексованість і середнє координаційне число іона, що розряджається на електроді. Ці функції дозволяють прогнозувати і визначати іони, які безпосередньо реагують на електроді, і прогнозувати перенапругу реакції, тобто характеризують електрохімічну реакційну здатність електроліту. Вони безпосередньо пов'язані з електрохімічною енергією активації процесу і дозволяють управляти перенапругою як у сторону збільшення, так і в бік зменшення, обчислювати константи швидкості процесу для кожної форми (наприклад, при  $j = \text{const}$ ):

$$\frac{\alpha z F}{RT} \times \frac{\partial E_j}{\partial \ln[X]} - \frac{z F}{RT} \times \frac{\partial E_{j=0}}{\partial \ln[X]} = k \quad (3)$$

$$\frac{\alpha z F}{RT} \times \frac{\partial E_{j=0}}{\partial \ln[X]} - \frac{\alpha z F}{RT} \times \frac{\partial \Delta E}{\partial \ln[X]} + n = k, \quad (4)$$

де  $n$  – середнє координаційне число іона, що превалює в об'ємі розчину,  $k$  – середнє координаційне число іона, що розряджається на електроді, інші – загальновідомі.

Вперше систематизовано типи реакцій утворення ЕАК, показано, що з гальмуванням утворення ЕАК пов'язано фізико-хімічні характеристики покриття металами, що дозволяє управляти властивостями одержуваних покриттів [3, 6–7].

Саме ці наукові ідеї стали вагомим підґрунтям та знайшли розвиток у більш широкому розумінні процесів **керованого електроосадження**.

– Введено поняття електрохімічного опору системи ( $\partial E / \partial j$ ), знайдено нову закономірність – стійкі коливання системи мінімальні при струмі поляризації в діапазоні половини граничного струму і не залежать від природи комплексного іону. Стійкий режим електрохімічного опору дорівнює  $4RT / \alpha n F j_{\text{гп}}$ , де  $j_{\text{гп}}$  – граничний струм (О. Л. Берсірова) [7].

На підставі досліджень висунуто, теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено умови динамічно стійкого режиму процесу функціонального електроосадження металів. Показано, що стійкі коливання похідної  $\partial E / \partial j$  (електрохімічного опору системи) мінімальні при струмі поляризації в області половини граничного струму і не залежать від природи комплексного іона. За цих умов (найбільш сприятлива енергетика росту граней кристалів

для формування чітко визначеної структури металу) формуються функціональні покриття зі стабільним набором необхідних фізико-хімічних, механічних, електричних і інших характеристик (стійкий режим електрохімічного опору складає  $4RT/anFj_{gr}$  при поляризації в точці  $j=1/2j_{gr}$ ). Природа комплексного іона, в основному, впливає на величину рівноважного потенціалу (за-

лежність від константи утворення) і специфічну адсорбцію комплексу на електроді (залежність від його будови). В цьому діапазоні отримано структури, де стабільно мінімальний: розмір зерен покриття; шорсткість осадів; внутрішні мікронапруги та стабільно високі значення мікротвердості, корозійної стійкості, електропровідності, міцності мікрозварних з'єднань (рис.1).

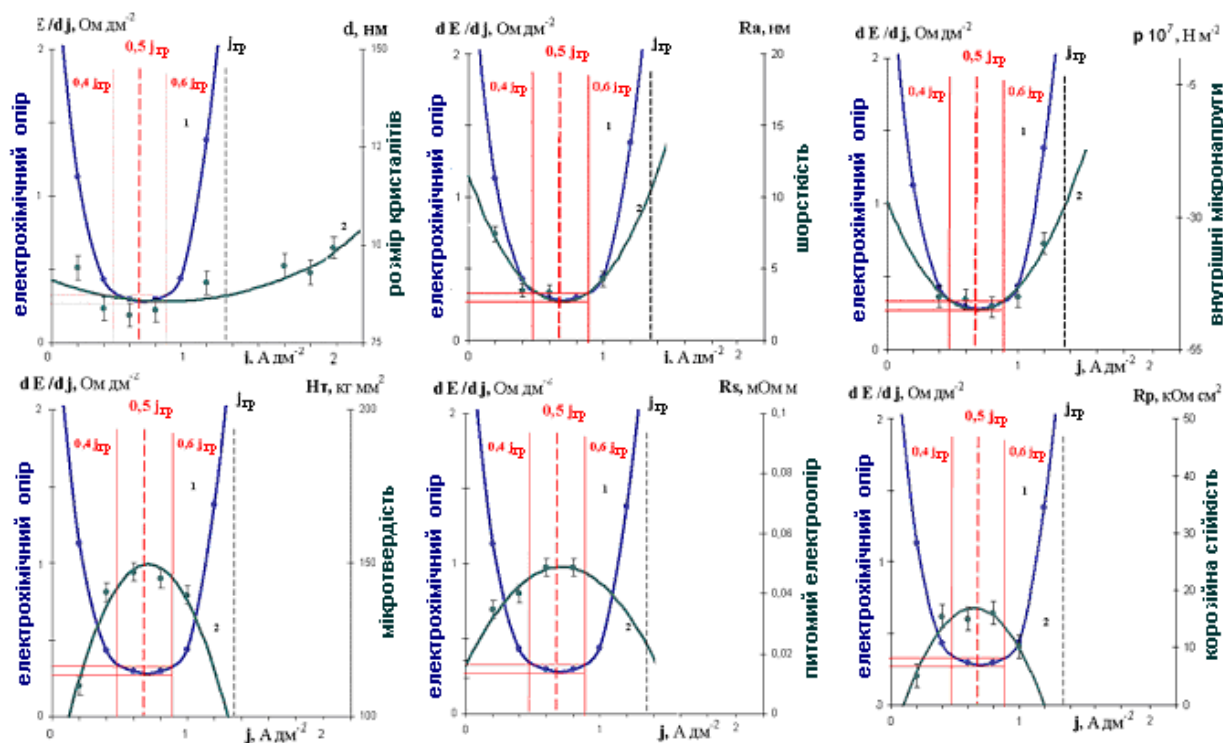


Рис. 1. Залежність електрохімічного опору системи від густини струму. Режим динамічної стійкості електрохімічної системи для одержання функціональних покриттів

– Вперше сформульовано на теоретичній основі та здійснено на практиці деякі принципи направленого підбору компонентів електроліту та режиму електроосадження, що дозволили розробити нові ефективні комплексні системи для електрохімічного виділення дорогоцінних металів (В. С. Кублановський, О. Л. Берсірова) [6–7].

– Узагальнено дані про взаємозв'язок між електрохімічною кінетикою (швидкістю, потенціалом і перенапругою) та електроосадженням (структурою та морфологією). Ці роботи є продовженням робіт Кудри О.К., яким було встановлено радіальні зони густини струму для отримання того чи іншого виду катодного осаду (рис. 2).

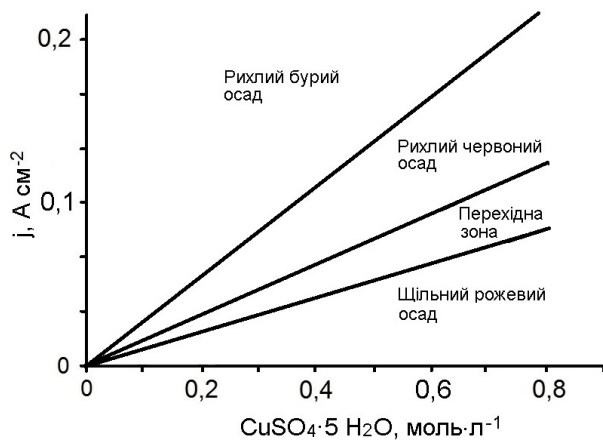


Рис. 2. Розподіл зон на діаграмі між різними видами катодних осадів міді з сірчаноокислих електролітів.

Розмір кристалічного зерна як головна структурна характеристика осаду знаходиться в прямій залежності від кінетики електровідновлення ЕАК. Нанокристалічні функціональні покриття срібла та золота формуються лише в умовах змішаної кінетики (рис. 3). Запропоновано класифікацію форм росту полікристалічних осадів металів, в основу якої покладено залежність форми, кристалографічної орієнтації субструктурних складових реального кристала осаду від параметрів електролізу, тобто від перенапруги реакції, електрохімічного опору системи та густини струму (О. Л. Берсірова) [7].

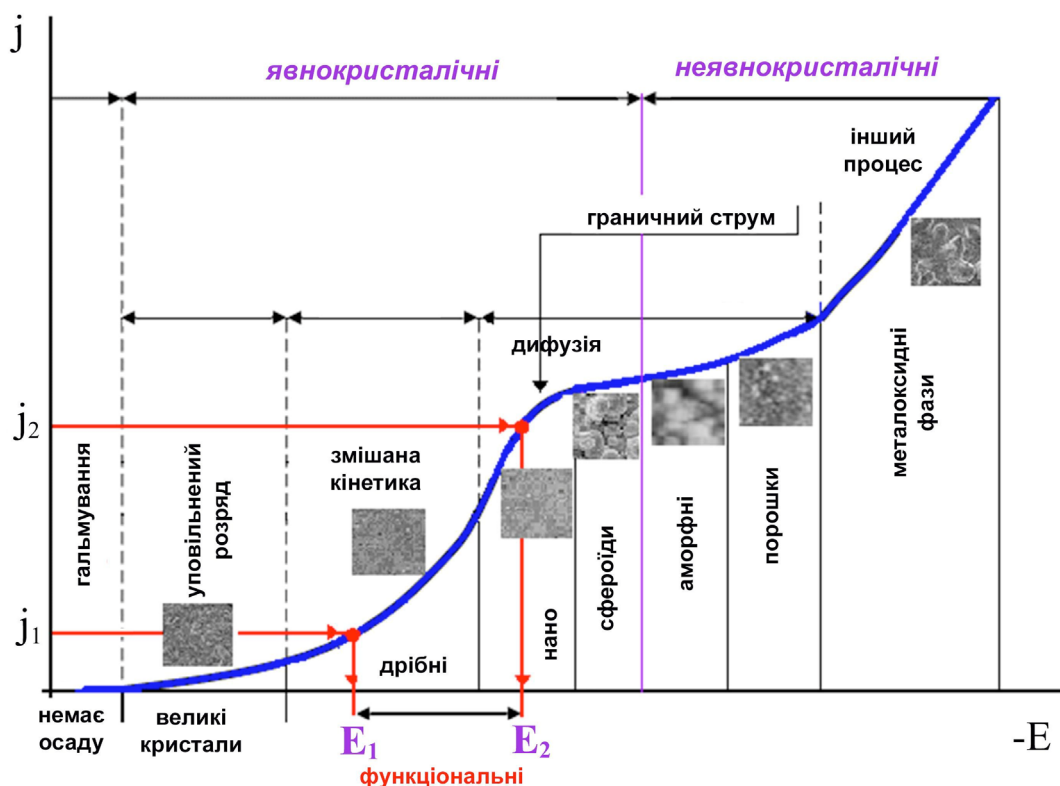


Рис. 3. Взаємозв'язок кінетичних ділянок і структури покриття

– Е. М. Натансон зі співробітниками [21–23] запропонував оригінальний метод одержання колоїдних металів електролізом із двошарових ванн. Це надало широкі можливості для отримання композиційних покриттів на основі полімерів, металів, неметалів (Ю. Ф. Дейнега). Використовуючи принцип спільного одночасного електрофоретичного осадження полімерних частинок із розчинів електролітів і електрохімічного виділення колоїдних металів, Ю. І. Химченко та Т. М. Швець розробили нові електрофорезо- і електрохімічні методи отримання композиційних металополімерних покриттів.

– Проблема виділення дисперсних металів при електролізі, яку в Україні з успіхом вивчали в лабораторіях Інституту загальної та неорганічної хімії та в Інституті металокераміки і спеціальних сплавів під керівництвом академіка І. М. Францевича [21–23], набула великого значення у зв'язку з швидким розвитком нової на той час галузі промисловості – порошкової металургії, а на сьогодні є особливо важливою для матеріалів 3D-принтерів, нанотехнологій та спеціальних нановиробів.

– А. Т. Васько зі співробітниками [13–15] розглянув деякі питання співосадження тугоплавких металів із металами тріади заліза і висловив припущення, що механізм процесу полягає в утворенні приповерхневої плівки в процесі електровиділення сплавів. Приповерхневу модель електровиділення тугоплавких металів у сплав здійснюють у чотири основних етапи: електрохімічне генерування реакційноздатних утворень іонів металу родини заліза; утворення з цих частинок гетерополісполук тугоплавких металів і формування плівки на поверхні

катоду; електрохімічне відновлення іонів металів всередині плівки до різного стану окислення та остаточне відновлення всіх іонів на межі плівка – сплав.

– При розгляді утворення «нестехіометричних» сполук при розряді – іонізації іонів, Н. Д. Іванова [16–18] запропонувала інший варіант плівкової моделі електроосадження. Його суть полягала в тому, що на поверхні електрода реалізується т. зв. *біфункціональна* плівка, яка має різну електронну та іонну провідність у різних частинах по товщині. Практичним результатом цих досліджень було розроблення нових гальванічних покриттів сполуками нестехіометричного складу.

– Розглядаючи електрохімічний процес як електролізер – джерело живлення, співробітники інституту запропонували багато рішень для удосконалення електрохімічних виробництв, які узагальнено в низці статей і монографій [4–5, 25]. На основі вивчення кінетики розряду – іонізації комплексних іонів та нових прийомів імпульсного та програмного електролізу було розроблено ефективні безціаністі функціональні електроліти для потреб гальванотехніки.

– В останні роки в Інституті успішно розробляли методологію ефективного високошвидкісного електрохімічного синтезу мультифункціональних (електрокаталітичних, корозійно- та зносостійких, магнітних) щільних плівок наноструктурованих бінарних та тернарних сплавів  $M_1M_2$  та  $M_1M_2M_2$  (де  $M_1$  – метали підгрупи заліза (Ni, Co, Fe),  $M_2$  – тугоплавкі Mo, W, Re) з різних типів комплексних водних електролітів, із контрольованим складом і відтворюваною структурою (О. Л. Берсірова, В. С. Кублановський) [7, 26–27].

*Електрогідрометалургія.* Треба відмітити славні традиції в розвитку цього електрохімічного напрямку, закладеного в Інституті, та продовженого в роки Другої світової війни, коли співробітники ІЗНХ, незважаючи на несприятливі умови, виконали низку завдань, пов'язаних із допомогою фронту: одержання міді з бідних мідних руд (О. К. Кудра), електрохімічне одержання пероксиду водню, анодне полірування металів (Д. П. Зосимович), електрохімічне вилучення кобальту (М. С. Фортунатов, О. К. Кудра) [21–24].

Надалі важливе практичне значення мали дослідження електролітичних методів одержання чистих та особливо чистих металів (І. А. Шека, Д. П. Зосимович, М. О. Шваб, Л. Х. Козін та інші):

– Було досліджено електродні процеси під час виділення та розчинення цинку, кадмію, міді, марганцю, хрому, заліза, нікелю, кобальту. Ці дослідження стали основою для розроблення технологічних схем електрохімічного одержання чистих та особливо чистих металів. Розроблені методи дають можливість одержувати метали з чистотою відносно домішок, що контролюються, порядку 10–5% і вмістом основного металу 99,9999%. Запропоновано електроліти та умови одержання елементарного телуру високої чистоти. (Л. Х. Козін) [28].

– І. А. Шека зі співробітниками [21–24] в ІЗНХ розробив та впровадив у промисловість: амальгамний спосіб одержання індію, який дав можливість збільшити виробництво цього цінного металу з кількох кілограмів до десятків тонн на рік, методи рафінування індію від кадмію, олова, міді, кальцію та інших домішок. Низку робіт

було присвячено вивченню амальгамних систем, практичним результатом цих досліджень було розроблення технологічних схем електрохімічного одержання галію, індію, талію, германію.

– Д. П. Зосимович зі співробітниками [21–24] розробив процеси одержання марганцю з феромарганцю і хрому з ферохрому, показав, що можна переробляти вторинну сировину чорної металургії, яку мало використовують, і одержувати чисті метали за рентабельною технологією. Розроблено схему та виконано техніко-економічне обґрунтування будівництва цеху з виробництва електролітичного марганцю з супутного металу та хрому з квасців. На підставі цього в м. Костянтинівка на заводі «Укрцинк» було спроектовано та збудовано промислові цехи з одержання марганцю і хрому продуктивністю 500 тонн металу щорічно.

– У результаті дослідження окисно-відновлюваних процесів було розроблено технологію вилучення іонів заліза від титану при переробленні ільменітової сировини для одержання пігментного діоксиду титану. Цей метод було впроваджено у виробництво (Я. Г. Горощенко, С. П. Антонов) [21–24].

– Розроблено теорію електролізу в псевдозрідженому шарі електропровідних і неелектропровідних частинок, яка послужила основою для створення технології та апаратури для регенерації кольорових і благородних металів із розбавлених розплавів (рис. 4). На основі запропонованої теорії масопереносу та встановлення законів електрокристалізації металів в умовах псевдозрідження неелектропровідних частинок було розроблено принци-

пи конструювання електролізерів псевдозрідженого шару, які дозволили створити оригінальні базові конструкції промислових реакторів та налагодити їхній випуск. Розроблено та впроваджено технології та обладнання для вилучення і осадження низки кольорових та дорогоцінних металів із техногенних розчинів (М. О. Шваб, К. О. Каздобін) [9–11].

– Великий обсяг робіт проведено в плані економії золота при виготовленні інтегральних схем, мікропроцесорів та інших деталей для потреб мікроелектронної промисловості, було запропоновано як нові електроліти золотіння та альтернативні покриття, що замінюють золото, так і прогресивні методи їхнього нанесення (В. С. Кублановський, О. Л. Берсірова) [6–7].

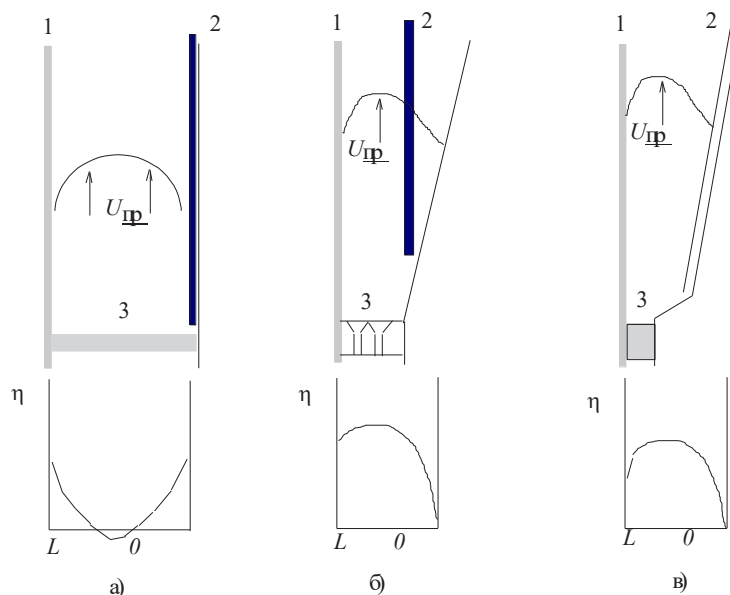


Рис. 4. Порівняльні характеристики розподілу швидкості потоку та поляризації металічної фази ПЗЕ (катодна поляризація) у конструкціях: а) з рівномірним зрідженням; б) з нахиленою стінкою робочого простору; в) зі струменевим зрідженням. 1 – діафрагма, 2 – струмозбірник, 3 – розподілювач потоку

*Роботи в галузі корозії та антикорозійних покриттів.* Вперше в Україні дослідження корозії металів було проведено в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР М. М. Граціанським. У 1936 році було засновано першу дослідницьку лабораторію корозії та захисту металів:

– М. М. Граціанський зі співробітниками [21–24] вивчали питання корозійної стійкості металів та методи нанесення ан-

тикорозійних покриттів. Велику увагу вони приділяли дослідженням корозійних процесів залежно від поверхневих явищ, які протікають на поверхні поділу метал – агресивне корозійне середовище. М. М. Граціанський першим запропонував шкалу корозійної стійкості та розробив теорію, яка пояснювала стійкість поверхневих сплавів, що утворюються.

– На підставі досліджень анодних елект-

родних процесів за великих густин струму було розроблено теорію електрополірування металів та сплавів (Г. П. Майтак, І. Д. Вдовенко) [21–24]. Було розроблено умови електролітичного одержання корозійностійких покриттів зі сплавів і запропоновано прогресивні методи електролітичного полірування металів і сплавів, які було впроваджено на багатьох підприємствах. Теоретичні та експериментальні дослідження І. Д. Вдовенко зі співробітниками дозволили одержати нові дані і з'ясувати важливі характеристики процесу анодного розчинення за електрохімічного оброблення металів. Розроблено високо-ефективні електроліти і технологічні процеси полірування неіржавіючих, вуглецевих, високовуглецевих інструментальних сталей, сплавів хрому, міді, алюмінію, перевага котрих полягає у тому, що їх характеризують великим терміном служби, вони не містять токсичних сполук хрому, покращують якість полірування. Вивчено кінетику і механізм розчинення продуктів високо-температурного окиснення неіржавіючих сталей, вплив комплексоутворення на швидкість розчинення окалини. Створено спеціальні конструкції виносних електродів для електрохімічного оброблення зварних швів, видалення окалини і нанесення захисних гальванічних покриттів в інтенсифікованих режимах. Перевага розроблених методів полягає у тому, що процес оброблення проводять за високої густини струму без занурення оброблюваних виробів у ванну на основі нетоксичних дешевих електролітів. У результаті фізико-хімічних досліджень запропоновано нові електродні матеріали і розроблено безвідходну технологію травлення кольорових металів у

виробництві друкарських плат, що не має аналогів у нашій країні [21–24].

– Ці напрацювання знайшли розвиток у роботах А. О. Омельчука зі співробітниками [29]. Науковці Інституту розробили метод електрохімічного вилучення радіонуклідного забруднення з поверхонь ехнологічного обладнання атомних електростанцій. Суть електрохімічної дезактивації полягає у руйнуванні поверхневого шару забрудненого обладнання під дією електричного струму (постійного, змінного струму та змінної полярності) та переведенні елементів, які його утворюють, у сполуки, що накопичуються в розчинах, за допомогою яких виконують цю операцію. Метод пройшов успішну апробацію на Чорнобильській атомній електростанції та Дослідницькому ядерному реакторі Інституту ядерних досліджень НАН України. За підсумками випробувань створено пристрій для електрохімічної дезактивації металевих поверхонь обладнання у нестаціонарних умовах і розроблено конструкторсько-технологічну документацію для його серійного виготовлення.

– Дослідження закономірностей інгібіторної дії органічних речовин на корозію металів дали можливість розробити і впровадити на промислових підприємствах ефективний спосіб виведення накипу з теплообмінної апаратури і зняття окалини з поверхні технологічного обладнання за допомогою спеціально розроблених для цього паст.

– На основі запропонованої теорії масопереносу та встановлення закономірностей електрокристалізації металів в умовах псевдозрідження неелектропровідних частинок. (М. О. Шваб, К. О. Каздобін)

було розроблено принципи конструювання електролізерів псевдозрідженого шару, які дозволили створити оригінальні базові конструкції промислових реакторів та налагодити їхній випуск. Розроблено та впроваджено технології та обладнання для виділення і осадження низки кольорових та дорогоцінних металів із техногенних розчинів [9–11].

– Велику кількість робіт було проведено з приводу розроблення нетоксичних електролітів для нанесення антикорозійних, захисних та функціональних покриттів металами та сплавами (В. С. Кублановський, Н. Д. Іванова, А. Т. Васько). Розроблено технологічні процеси: товстошарового кадмування, товстошарового цинкування, селективного мідніння плат друкованого монтажу, пластичного хімічного мідніння, золотіння, нікелювання, лудіння, марганцювання, чорного та світлого хромування і цинкування, покриття сплавами олово – вісмут, кобальт – ванадій, нікель – ванадій, нікель – олово, нікель – індій, магнітних сплавів на основі кобальту, анодного лакування, твердого анодування алюмінію [21–24].

– В останні часи в Інституті В. С. Кублановський зі співробітниками розробляють жароміцні, корозійностійкі сплави на основі Ni, Co і Fe, які призначено для роботи в екстремальних температурно-силових режимах за одночасного впливу агресивного середовища. Вони проявляють високу міцність і окислостійкість за підвищених температур, при цьому зберігаючи функціональні властивості [26–27].

**ВИСНОВОК.** У підсумку можна відзначити, що було досягнуто значні успіхи в області електродних процесів, електро-

осадження, функціональної і інженерної гальванотехніки та гідроелектрометалургії. Роботи науковців ІЗНХ широко відомі в країнах близького та далекого зарубіжжя. Їх неодноразово демонстрували на різних виставках і ці роботи нагороджено 15-ма медалями та дипломами різних ступенів, багато робіт відмічено міжнародними та державними відзнаками, дипломами ВХТ ім. Д. І. Менделєєва, Президії НАН України, захищено близько двома сотнями авторських свідоцтв і патентів.



**Роботу виконано в рамках Цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», проект № 7–21, 2021.**

#### **ELECTRO DEPOSITION OF METALS AND ALLOYS FROM AQUEOUS SOLUTIONS. REVIEW OF WORK OF EMPLOYEES FROM V.I. VERNADSKY NASU.**

**V.S. Kublanovski<sup>1</sup>, O.L. Bersirova<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Akad. Palladin Avenue, 32–34, Kyiv 03680, Ukraine  
e-mail: kublan@ukr.net*

The article examines in a historical perspective the issues that have been associated with the theory and practice of electrochemical deposition over the years of existence of the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine.

Research in the field of electrochemistry of aqueous solutions, which was and is being carried out at the Institute, made a significant contribution to theoretical and applied electrochemistry: the theory of electrode processes, electrochemistry of complex compounds, mass transfer, chemical power sources, electrocatalysis, electrochemical devices, theoretical and engineering electroplating, hydroelectrometallurgy, electrochemical ecology and a number of other areas of modern chemistry. This article highlights issues related to research in the field of electrodeposition, namely: theoretical research in the field of electrodeposition, electrodeposition of metals and alloys, hydroelectrometallurgy, corrosion and anti-corrosion coatings. It is proved the effect of complexation leads to the formation of electrochemically active and inactive coordination ions, a mechanism for the discharge of ions during the formation of a film on the electrode surface is also proposed. The regularities leading to the formation of powders and black deposits of metals are analyzed. The conditions for a stable electrolysis regime were identified, the concept of the electrochemical resistance of the system was introduced, and the relationship between the kinetic parameters of electrolysis and the structure of the coatings was shown. The works in the field of hydroelectrometallurgy, corrosion-resistant and protective coatings are analyzed. It is noted that the scientific achievements of the Institute's scientists are widely known around the world.

**Keywords:** electrodeposition, metals, alloys, electroplating, electrohydrometallurgy, development of the idea of electrodeposition.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Городынский А. В. Вольтамперметрия. Кинетика стационарного электролиза. Киев: Наукова думка, 1988. 176 с.
2. Кублановский В. С., Городынский А. В., Белинский В. Н., Глушак Т. С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Киев: Наук. думка, 1978. 212 с.
3. Кублановский В. С., Макрокинетика разряда комплексных ионов : диссерт. ... доктора хим. н.: 02.00.05. Киев, 1981. 416 с.
4. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Киев: Наук. думка, 1989. 168 с.
5. Костин Н. А., Кублановский В. С. Импульсный электролиз сплавов. Киев: Наукова думка, 1996. 206 с.
6. Берсірова О. Л., Бык С. В., Кублановский В. С. Электроосаждение серебра: монография. Киев: МИЦ Мединформ, 2013. 168 с.
7. Берсірова О. Л., Електрохімічне формування функціональних покриттів для мікроелектроніки: дисерт. ... доктора техн. н.: 05.17.03. Дніпропетровськ: ДВНЗ Український держ. хім.-технолог. уні-т, 2011. 40 с.
8. Делимарский Ю. К., Городынский А. В. Электродные процессы и методы исследования в полярографии. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 294 с.
9. Городынский А. В., Шваб Н. А., Каздобин К. А. Массоперенос к ПОЭ. Электрохимия, 1986. 22. № 2. С. 147–151.
10. Каздобин К. А. Распределение поляризации по высоте ПОЭ. Укр. хим. ж., 1981. 47. № 6. С. 690–692.

11. Шваб Н. А. Собкевич В. А., Каздобин К. А. Извлечение металлов из растворов на ПОЭ. *ЖПХ*, 1983, № 5. С. 1070–1074.
12. Кублановский В. С., Никитенко В. Н., Руденко К. П. Энергия реорганизации при разряде гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II). *Доповіді Національної академії наук України*, 2014. № 3. С. 126–132.
13. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наук. думка, 1977. 170 с.
14. Васько А. Т., Ковач С. К. Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. 160 с.
15. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама. Киев: Техніка, 1969, 164 с.
16. Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И. Соединения фтора в гальванотехнике. Киев: Наукова думка, 1986. 240 с.
17. Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И. Фторсодержащие растворы для осаждения сплавов и обработки материалов. Киев: Наук. думка, 1987. 160 с.
18. Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И. Гальванотехника. Фторсодержащие электролиты и растворы: справочник. Киев: Наук. думка, 1993. 445 с.
19. Кудра О. К., Гитман Е. Б. Электролитическое получение металлических порошков. Киев: Изд-во АН УССР, 1952. 144 с.
20. Кудра О. К. Дослідження в галузі електродних процесів. Записки Інституту хімії Академії наук УРСР, 1947. т. IX. в. 3. С. 364–380.
21. Думанський А. В., Делімарський Ю. К. Історія інституту загальної та неорганічної хімії Академії наук УРСР, Записки Інституту хімії Академії наук УРСР, 1947. т. IX. в. 3. С. 295–314.
22. Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського АН України, Київ: Наукова думка, 1971. 40 с.; 1980, 120 с.; 1993, 72 с.
23. Развитие неорганической химии на Украине. Киев: Наукова думка, 1987. 224 с.
24. Делімарський Ю. К., Заєць А. І. Розвиток електрохімії на Україні. Київ: Вид-во АН УРСР, 1967. 49 с.
25. Черненко В. И., Литовченко К. И., Папанова И. И. Прогрессивные импульсные и переменнотокковые режимы электролиза, Киев: Наук. Думка, 1986. 176 с.
26. Колбасов Г. Я., Кублановський В. С., Берсірова О. Л., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Кунтий О. І., Решетняк О. В., Посудієвський О. Ю., Електрохімія функціональних матеріалів. *Український хімічний журнал*, 2021. v. 87. № 3–4. Р. 61–76.
27. Tsyntsar, N., Dikumar, A., Cesiulis, H., Yu. Yaponseva, Bersirova, O., Kublanovskii, V., Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009. 48(7–8). Р. 419–428.
28. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 464 с.
29. Omelchuk A.O. How to isolate radionuclides? On the electrochemical purification of technological equipment from radionuclide contamination – development by chemists of the academy. *Ukrainian Chemical Journal*, 2021. v. 87. № 3–4. Р. 111–116.

## REFERENCES

1. Gorodyiskiy A.V. Voltampermetriya. Kinetika statsionarnogo elektroliza. Kiev: Naukova dumka. 1988. 176 p. [in Russian]
2. Kublanovskiy V.S., Gorodyiskiy A.V., Belinskiy V.N., Gluschk T.S. Kонтсентрацiонные изменения в приелектродных слоях в протессе электрoлиза. Kiev: Nauk. Dumka. 1978. 212 p. [in Russian].
3. Kublanovskiy V.S. Makrokinetika razryada kompleksnykh ionov. Doctor dissertatsiya : 02.00.05. Kiev. 1981. 416 p. [in Russian].
4. Kostin N.A., Kublanovskiy V.S., Zabludovskiy V.A. Impul'snyy elektroliz. Kiev: Nauk. Dumka. 1989. 168 p. [in Russian]
5. N.A. Kostin, V.S. Kublanovskiy. Impul'snyy elektroliz splavov. Kiev: Naukova dumka. 1996. 206p. [in Russian].
6. Bersirova O.L., Byik S.V., Kublanovskiy V.S. Elektroosazhdenie serebra: Monografiya. Kiev: MITs Medinform. 2013. 168 p. [in Russian].
7. Bersirova O.L. Elektrohimične formuvannya funktsionalnih pokriviv dlya mikroelektroniki. Doctor disertatsiya: 05.17.03. Dnepropetrovsk : Ukrayinskiy derzhavniy himiko-tehnologichniy universitet. 2011. 40 p. [in Russian].
8. Delimarskiy Yu.K., Gorodyiskiy A.V. Elektrodnye protsessy i metody issledovaniya v polyarografii. Kiev: Izd-vo AN USSR. 1960. 294 p. [in Russian].
9. Gorodyiskiy A.V., Shvab N.A., Kazdobin K.A. Massoperenos k POE. *Elektrohimiya*. 1986. 22(2): 147–151. [in Russian].
10. Kazdobin K.A. Raspreделение polyarizatsii po vyisote POE. *Ukr. him.zh.* 1981. 47(6): 690–692. [in Russian].
11. Shvab N.A. Sobkevich V.A., Kazdobin K.A. Izvlechenie metallov iz rastvorov na POE. *ZhPH*. 1983. 5: 1070–1074. [in Russian].
12. Kublanovskiy V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P., Energiya reorganizatsii pri razryade gidroksietiliminodiatsetatnykh kompleksov palladiya (II). *Dopovidi natsionalnoyi akademiyi nauk Ukrayini*. 2014. 3: 126–132. [in Russian].
13. Vasko A. T. Elektrohimiya molibdena i volframa. Kiev: Nauk. dumka. 1977. 170 p. [in Russian].
14. Vasko A. T., Kovach S. K. Elektrohimiya tugoplavki metallov. Kiev: Tehnika. 1983. 160 p. [in Russian].
15. Vasko A.T. Elektrohimiya volframa. Kiev: Tehnika. 1969. 164 p. [in Russian].
16. Ivanova N. D., Ivanov S. V., Boldyirev E. I. Soedineniya ftora v galvanotehnike. Kiev: Naukova dumka. 1986. 240 p. [in Russian]
17. Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyirev E.I. Ftorsoderzhaschie rastvoryi dlya osazhdeniya splavov i obrabotki materialov. Kiev: Nauk. Dumka. 1987. 160 p. [in Russian].
18. Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyirev E.I. Galvanotehnika. Ftorsoderzhaschie elektrolityi i rastvoryi: Spravochnik. Kiev: Nauk. dumka. 1993. 445 p. [in Russian].
19. Kudra O.K., Gitman E.B. Elektroliticheskoe poluchenie metallicheskiy poroshkov. Kiev: Izd-vo AN USSR. 1952. 144 p. [in Russian].
20. Kudra O.K. Doslidzhennia v haluzi elektrodnykh protsesiv. *Zapysky Instytutu khimii Akademii nauk URSS*. 1947. 4(3): 364–380.
21. Dumanskiy A.V., Delimarskiy Yu.K.. Istoriia instytutu zahalnoi ta neorhanichnoi khimii Akademii nauk URSS. *Zapysky Instytutu khimii Akademii nauk URSS*. 1947.4(3): 295–314.

22. Instytut zahalnoi ta neorhanichnoi khimii im. V.I. Vernadskoho AN Ukrainy. Kyiv: *Naukova dumka*. 1971. 40p.
23. Razvitie neorganicheskoy khimii na Ukraine. Kiev: Naukova dumka. 1987. 224 p. [in Russian].
24. Delimarskiy Yu.K., ZaEts A.I. Rozvitok elektrohimiyi na Ukrayini. Kiiiv: Vid-vo AN URSR. 1967. 49 p. [in Russian]
25. Chernenko V.I., Litovchenko K.I., Papanova I.I. Progressivnyie impulsnyie i peremennotokovyie rezhimy elektroliza. Kiev: Nauk. dumka. 1986. 176 p. [in Russian].
26. Kolbasov H.Ia., Kublanovskiy V.S., Bersirova O.L., Sakhnenko M.D., Ved M.V., Kuntiy O. I., Reshetniak O.V., Posudievskiy O.Iu., Elektrokhiimiia funktsionalnykh materialiv. Ukrainskiy khimichnyi zhurnal. 2021. v. 87. № 3–4. P. 61–76.
27. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. **48**(7–8): 419–428.
28. Kozin L.F. Elektroosazhdenie i rastvorenie mnogovalentnyih metallov. Kiev: Naukova dumka. 1989. 464 p. [in Russian].
29. Omelchuk A.O. How to isolate radionuclides? On the electrochemical purification of technological equipment from radionuclide contamination – development by chemists of the academy. *Ukrainian Chemical Journal*. 2021. **87**(3–4): 111–116.

Стаття надійшла 15.07.2021.

# CARBONATE PRECURSOR ROUTE FOR PREPARATION OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

*O.Z. Yanchevskii, O.I. V'yunov\*, T.O. Plutenko*

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry*

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

A simple  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  synthesis method by carbonate precipitation has been developed, which is not inferior to the known methods of precipitation from solutions. The optimum temperatures for the synthesis of powder (850 °C) and sintering of ceramics (1080 °C) have been found. The CCTO ceramic prepared has stable and fine electrical properties. In the frequency range of 1 kHz to 1 MHz, the  $\epsilon'$  value always is higher  $10^4$  with the dielectric losses,  $\tan \delta \sim 0.05\text{--}0.08$ . Such CCTO ceramic prepared by the carbonate co-precipitation method with good electric properties should find applications in electric devices.

**Keywords:** calcium-copper titanate, high dielectric constant, co-precipitation, carbonate precursor.

**INTRODUCTION.** In recent decades, calcium-copper titanate,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) has attracted the attention of researchers as a material with a high dielectric constant ( $\epsilon' \sim 10^4\text{--}10^5$ ), low dielectric losses ( $\tan \delta \leq 0.15$ ), photocatalytic and sensory activity in a wide temperature range (100–600 K). These facts make it possible to consider CCTO as a material with a wide potential for practical application as supercapacitors, dielectric resonators, chemical and photocatalytic sensors [1–5]. CCTO has a pseudocubic  $\text{ABO}_3$  perovskite structure with space group  $\text{Im}\bar{3}$  [6]. The  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions are located in A sublattice of the crystal lattice, but occupy the positions with different coordination numbers (4 for  $\text{Cu}^{2+}$  and 12 for  $\text{Ca}^{2+}$ ) due to the inclination of  $\text{TiO}_6$  oxygen octahedra.

Various CCTO preparation methods with their advantages and disadvantages are known. The method of solid-phase reactions has been widely used industrially [6–8]. The disadvantages of this method are the contamination during grinding, several stages of grinding, and prolonged high-temperature heat treatments. Wet (or soft) chemistry methods are of interest because of greater purity, better granulometric characteristics, higher reactivity of synthesized powders, and as a result, significantly lower temperatures of ceramic sintering. Among wet methods, namely hydrothermal method [9, 10], combustion synthesis techniques [11, 12], sol-gel [13–16], and co-precipitation [17–21], the last one is the most economical and effective method.

The characteristics of CCTO ceramics synthesized by co-precipitation methods (Table 1) show the mainly used precipitants (oxalate and hydroxide ions); significant differences in the conditions of heat treatment, dielectric losses, and dielectric constants. So, the particularity

of carbonates impact on properties of such ceramics has a great interest and formed the purpose of these studies – to develop a method for the synthesis of CCTO by precipitation using carbonates.

Table 1

**Heat-treatment conditions and dielectric characteristics at room temperature for  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics sintered from powders deposited by various methods.**

| Precursor-precipitant            | Temperature/<br>duration of<br>synthesis, °C/h | Temperature/<br>duration of<br>sintering, °C/h | $\varepsilon'$<br>(1 kHz) | $\tan \delta$<br>(1 kHz) | Year and<br>reference |
|----------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 900/10                                         | 1050/24                                        | 23000                     | 0.12                     | 2006 [17]             |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 700/-                                          | 1000/-<br>(spark plasma)                       | 20000                     | 0.20                     | 2009 [18]             |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 950/10                                         | 1100/24                                        | 115000                    | 0.20                     | 2009 [19]             |
| NaOH                             | 850/2                                          | 1050/4                                         | 10700                     | 0.15                     | 2011 [20]             |
| $\text{NH}_4\text{OH}$           | 850/2                                          | 1050/2                                         | 3100                      | 0.05                     | 2015 [21]             |

**EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS.** Pure  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  and analytical grade  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KOH,  $\text{TiCl}_4$ , and  $\text{HNO}_3$  were used as starting reagents. The aqueous solution of titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) was prepared.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  were dissolved in dilute  $\text{HNO}_3$  to form solutions of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , respectively. Solutions of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{TiCl}_4$  were mixed in the stoichiometric ratio  $\text{Ca} : \text{Cu} : \text{Ti} = 1 : 3 : 4$ . Aqueous solutions of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and KOH were used as precipitants. Precipitation was carried out in a reactor with a magnetic stirrer. Solution of precipitant and  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ -cations-containing solutions were added at a constant rate. The flow rate of KOH solution was controlled to maintain  $\text{pH} = 10$ , and prevent the formation of partially soluble calcium bicarbonate. After precipitation, the precipitate was heated

with stirring to 60–70 °C and left for 24 hours for stabilization. The suspension was filtered, and the precipitate was washed free of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ions by double distilled water with an amount of water 5 l for 0.04 mol  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . The content of  $\text{K}^+$  ions in the washed water was controlled by a photoelectric flame photometer and did not exceed  $1 \cdot 10^{-5}$  g/l. The precipitate was a green paste of the general composition  $\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . This paste was dried at 110 °C to form a dispersed powder. Powder of CCTO precursor was synthesized at 750–900 °C for 4 h. The synthesized powders were ground in an agate mortar with a pestle, mixed with a 5 % aqueous solution of polyvinyl alcohol and passed through a 150 mesh nylon sieve. Disc-shaped specimens with a diameter of 8.5 mm and a thickness of 2 mm were pressed under a pressure of 120 MPa.

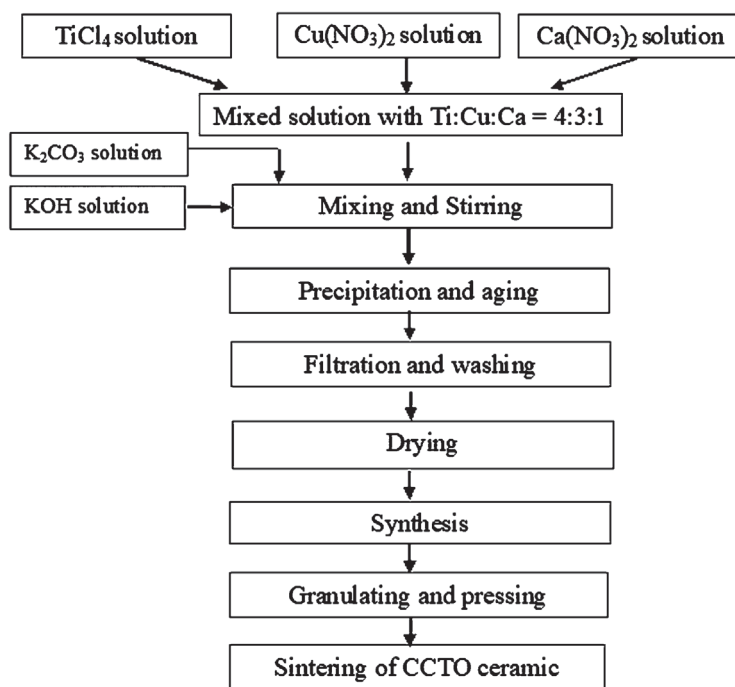


Fig. 1. The process of CCTO preparation.

Ceramics were sintered at 1080–1100 °C for 10 h. Fig. 1 shows a schematic diagram of the process for CCTO fabrication. The phase composition of the products was determined by X-ray diffractometry (XRD) on a DRON-4-07 diffractometer (40 kV, 20 mA) using CuK $\alpha$  radiation and Ni filter. Certified standards, NIST SRM640e-SiO<sub>2</sub> (2 $\theta$  standard) and NIST SRM1976-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (intensity standard) were used. The relative X-ray impulse counting error did not exceed 0.5 %. The unit cell parameters of the samples were determined using FullProf software by the whole-pattern profile-matching Le Bail procedure [22]. The crystallite sizes of etched ceramic samples were studied using a scanning electron microscope JEM 10CX II (JEOL). The average grain diameters were measured by at least 50 grains from 3 different areas using ImageJ software

[23]. The density of ceramics was determined by Archimedes principle. To deposit the silver electrodes on polished ceramic samples, Ag-containing paste was burned at 600 °C for 0.5 h. The complex impedance of the samples with a diameter of 7.3 mm and a thickness of 1.6 mm was investigated using a 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). The measurements were carried out in a dry atmosphere to avoid the contribution of water vapour [30]. The equivalent circuit and the value of its components were determined using the ZView® software (Scribner Associates Inc., USA). Measurement error for  $\epsilon$  and  $\tan \delta$  in the frequency range 10<sup>3</sup>–10<sup>5</sup> Hz does not exceed 2 %.

Fig. 2 shows the diffraction patterns of the precipitated CCTO precursor after drying at 100 °C and after heat treatment at 750–1100 °C.

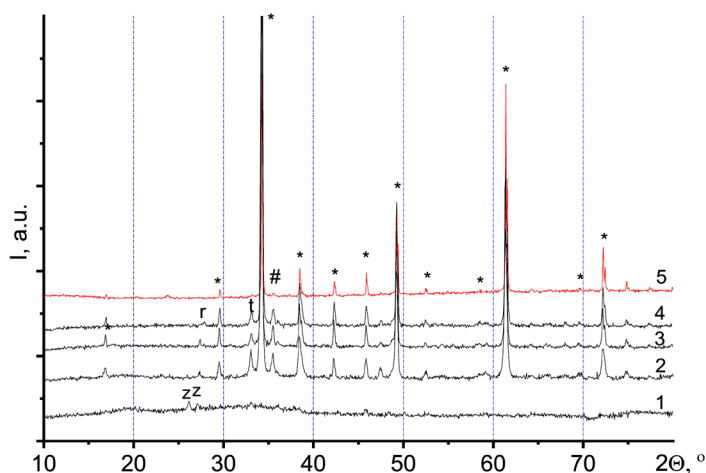


Fig. 2. Powder diffraction patterns of CCTO precursor dried at 100 °C (1) and synthesized at temperatures of 750 (2), 800 (3), 850 °C (4) and CCTO ceramic sintered at 1100 °C (5). Second phases: \* =  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , z =  $\text{CaCO}_3$ , r =  $\text{TiO}_2$ , t =  $\text{CaTiO}_3$ , # =  $\text{CuO}$ .

Fig. 2 shows that in the precipitate dried at 100 °C, copper and titanium compounds are in an X-ray amorphous state and only weak reflections of  $\text{CaCO}_3$  (ICDD PDF-2, card № 76-0606) are observed. At 750 °C, perovskite phase,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  becomes the dominant phase (№ 75-2188), and a trace amount of intermediate phases  $\text{CaTiO}_3$  (№ 78-1013),  $\text{CuO}$  (№ 89-5899) and  $\text{TiO}_2$  (№ 21-1276) are observed. At 1100 °C, single-phase CCTO ceramics were sintered: all diffraction reflections indexed in  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  space group with the parameter of the cubic unit cell  $a = 7.3939(1)$  Å; unit

cell volume  $V = 404.23(1)$  Å<sup>3</sup> was determined.

To determine the optimal mode of heat treatment, the temperatures of powder synthesis and CCTO ceramic sintering were varied (Table 2). Table 2 shows that the relative density of ceramics depends on the synthesis temperature. The sample 800/1080 synthesized at 800 °C and sintered at 1080 °C has the maximum density (93%). The decrease in ceramic density with an increase in synthesis temperatures can be explained by the loss of powder activity and the improvement of the particles crystal lattice.

Table 2

**Influence of temperature regime on the density of polycrystalline CCTO samples.**

| Sample designation | Synthesis, °C/h | Sintering, °C/h | Apparent density, g/cm <sup>3</sup> | Relative density, % |
|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------|
| 750/1080           | 750/4           | 1080/10         | 4.46(3)                             | 88(3)               |
| 800/1080           | 800/4           | 1080/10         | 4.71(8)                             | 93(2)               |
| 850/1080           | 850/4           | 1080/10         | 4.43(8)                             | 89(2)               |
| 900/1080           | 900/4           | 1080/10         | 4.30(5)                             | 85(3)               |
| 800/1100           | 800/4           | 1100/10         | 4.62(8)                             | 91(2)               |
| 900/1100           | 900/4           | 1100/10         | 4.15(9)                             | 82(2)               |

SEM microstructure of ceramic samples 800/1080, 900/1080, 800/1100, and 900/1100 are shown in Fig. 3. Fig. 3 shows that the smallest grains ( $5 \pm 3 \mu\text{m}$ ) occur at the synthesis temperature of 800 °C. With an increase in the synthesis temperature to 900 °C, the grain size increases to  $7 \pm 3 \mu\text{m}$ . Large grains have

a smaller surface area, closed porosity remains at the sintering stage, which leads to a decrease in the apparent density of polycrystalline samples. Thus, the optimal synthesis and sintering temperatures of the CCTO ceramics should not exceed 850 and 1080 °C, respectively.

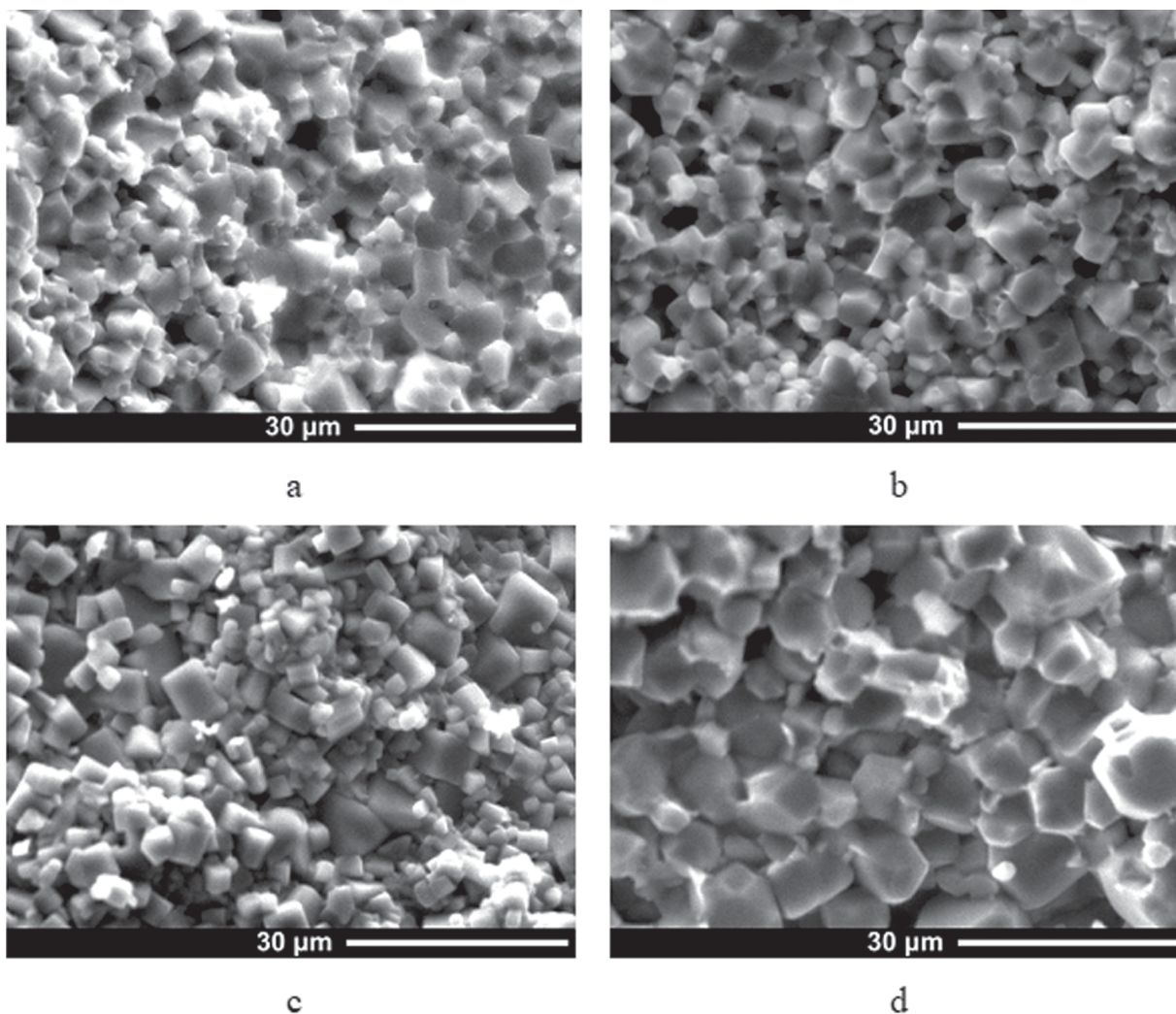


Fig. 3. SEM microstructure of the CCTO ceramics at different synthesis and sintering temperatures, °C: 800/1080 (a); 800/1100 (b); 900/1080 (c); 900/1100 (d).

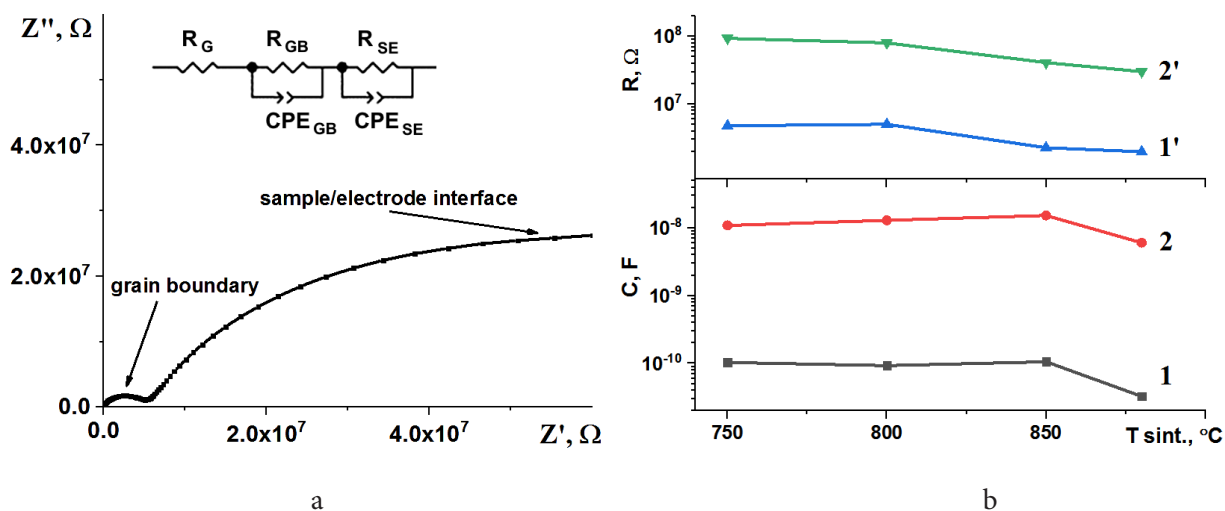


Fig. 4. a – Complex impedance diagrams at room temperature and an equivalent circuit (insert) for  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic sample 850/1080 °C.  $R$  and  $\text{CPE}$  are resistance and constant phase element. Subscripts indicate grain (G), grain boundary (GB) and the interface between sample and electrode (SE).

b – Capacity and resistance of grain boundary (1, 1') and sample/electrode interface (2, 2') depending on synthesis temperature.

CCTO ceramics are electrically heterogeneous with low grain and high grain boundary resistance [24, 25]. Fig. 4a shows a room-temperature complex impedance diagram of CCTO ceramic synthesized at 850 °C and sintered 1080 °C. As can be seen from Fig. 4a, the dependence  $Z'' = f(Z')$  is described by two semicircles, that indicates the presence of two relaxation mechanism in the structure. These two mechanisms are also observed on the dependencies  $\varepsilon'(f)$  and  $\tan \delta(f)$  (Fig. 5). The equivalent circuit for the complex impedance of CCTO ceramics (Fig. 4a, insert) is composed of  $R_G$  (resistance of grain),  $R_{GB}$  and  $\text{CPE}_{GB}$  (resistance and constant phase element of grain boundary),  $R_{SE}$  and  $\text{CPE}_{SE}$  (resistance and constant phase element of interface between sample and electrode) [26, 27]. As can be seen in Fig. 4b, with an increase in the synthesis temperature, the

grain boundary resistance and the sample-electrode resistance of the samples almost does not change, while the capacitance at the grain boundary and the sample-electrode area passes through a maximum. The maximum value of capacity is observed for the sample synthesized at 850 °C and sintered 1080 °C.

Fig. 5 shows the results of frequency measurements  $\varepsilon'(f)$  and  $\tan \delta(f)$  at room temperature of the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by deposition methods in this work and the works of other authors. As can be seen from Fig. 5a, the  $\varepsilon'(f)$  dependence of synthesized in this work ceramic (curve 1) demonstrates a decrease with frequency and is 11400 at 1 kHz. The sample synthesized in this work is characterized by a low dielectric loss tangent ( $\tan \delta \leq 0.2$ ) in a frequency range  $10^3$ – $10^5$  Hz and a high dielectric constant  $\varepsilon > 10^4$  in a wide frequency

range  $10^2$ – $10^6$  Hz. These characteristics agreed well with the data of Ref. [20] (curve 4), exceed values shown in Ref. [21] (curve 5) and lower than that showed in Refs [17, 18] (curves 2 and 3). In a frequency range of 0.1–100 kHz, CCTO ceramics with the lowest dielectric losses,  $\tan \delta \sim 0.05$ – $0.08$ , are demonstrated the low-

est dielectric constant, 2500–3000 (curve 5). At frequencies above 10 kHz, the dielectric loss of the investigated ceramic ( $\tan \delta \sim 0.11 \div 0.14$ ) exceeds the analogous (curves 2 and 4) and becomes close to the data in curves 3 and 5. Above 1 MHz, dielectric losses increase sharply.

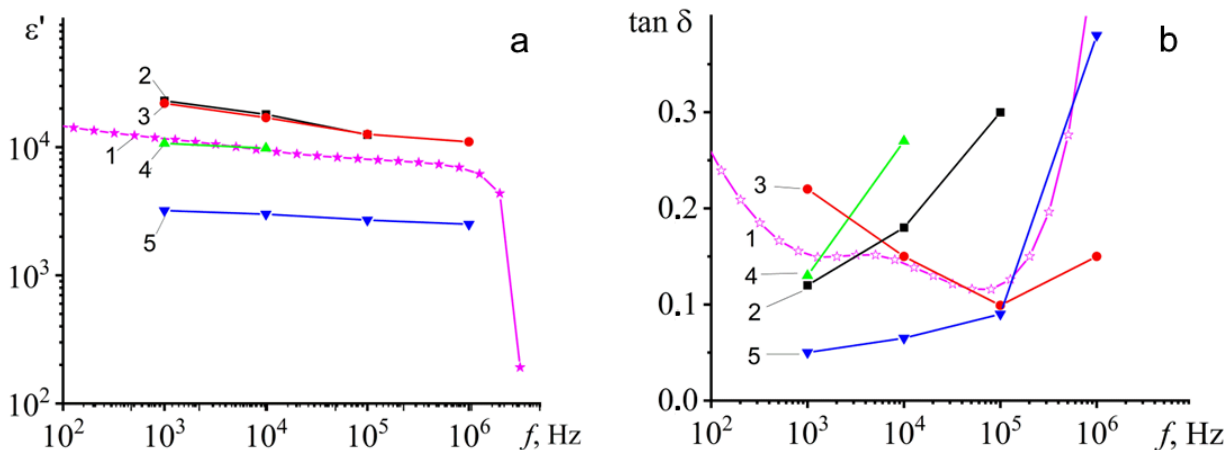


Fig. 5. Frequency dependences of  $\epsilon'$  (a) and  $\tan \delta$  (b) of CCTO ceramics at room temperature: this work, synthesized at 850 °C and sintered 1080 °C (1) and Refs [17] (2), [18] (3), [20] (4), [21] (5).

Dielectric parameters obtained are characteristic of the CCTO prepared by deposition methods (Table 1) and are mainly explained by the small size of the ceramics grains and consequently a larger number of interfaces between grains [15, 28]. Namely, according to the model of internal barrier layer capacitor (IBLC) structure, the effective dielectric constant ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ) can be estimated by the following equation [29]:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{gb}} (d_{\text{g}} + d_{\text{gb}}) / d_{\text{gb}}$$

where  $\epsilon_{\text{gb}}$  is the dielectric constant of the grain boundary,  $d_{\text{g}}$  is the average grain size, and  $d_{\text{gb}}$  is the thickness of the grain boundary layer. This

equation shows that the value of  $\epsilon_{\text{eff}}$  is determined by the ratio of  $(d_{\text{g}} + d_{\text{gb}}) / d_{\text{gb}}$ . Therefore, the increase in grain size and the thickness of the grain boundary layer increases the  $\epsilon_{\text{eff}}$  value of CCTO ceramics.

**CONCLUSIONS.** Carbonate precursor can be successfully used to synthesize  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders by precipitation from solutions. The sample synthesized at 800 °C and sintered at 1080 °C for 10 h has the maximum density (93%). The smallest grains ( $5 \pm 3 \mu\text{m}$ ) occur at the synthesis temperature of 800 °C and increases to  $7 \pm 3 \mu\text{m}$  at 900 °C. The optimal synthesis and sintering temperatures of the CCTO ceramics should not exceed 850 and 1080 °C,

respectively. The complex impedance diagrams of CCTO ceramic indicate the presence of two relaxation mechanisms in the structure. These two mechanisms appear due to the difference in electrical properties of grain boundaries and interfaces between ceramic sample and electrode. With an increase in the synthesis temperature, the resistances of grain boundaries and the sample-electrode interfaces almost do not change, while their capacitances pass through a maximum. The maximum value of capacity is observed for the sample synthesized at 850 °C and sintered 1080 °C. The sample synthesized is characterized by a low dielectric loss ( $\tan \delta \leq 0.2$ ) and a high dielectric constant ( $\epsilon' > 10^4$ ) in a frequency range of 1–100 kHz.



**ACKNOWLEDGEMENTS.** The work was supported by the Research program of the Ukrainian National Academy of Sciences “New functional substances and materials for chemical production” (Fine Chemicals), project № 0119U101351.

### МЕТОД ОТРИМАННЯ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ІЗ КАРБОНАТНОГО ПРЕКУРСОРА

**О. З. Янчевський, О. І. В'юнов \*,  
Т. О. Плутенко**

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

Титанат кальцію-міді  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО) має значний потенціал практичного застосування для створення суперконденсаторів, резонаторів, хімічних і фотокаталітичних сенсорів. Співосадження є одним із найбільш економічних і доступних методів «вологої хімії» отримання ССТО, який забезпечує високу чистоту, дисперсність і зниження як температур синтезу порошку, так і спікання кераміки. Для отримання ССТО методом співосадження як вихідні використовували  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{TiCl}_4$  і  $\text{HNO}_3$ . Після розчинення  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{HNO}_3$  розчини  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  і розчин  $\text{TiCl}_4$  змішували в стехіометричному співвідношенні  $\text{Ca}:\text{Cu}:\text{Ti} = 1:3:4$ . Осадження проводили за постійного  $\text{pH} = 10$  з одночасною подачею при перемішуванні в реактор нітратно-хлоридного розчину і розчинів осаджувачів –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і  $\text{KOH}$ . Осад зеленого кольору, що відповідає загальній формулі  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 4\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ретельно промивали, сушили і синтезували за 750–900 °C упродовж 4 год. За 750 °C домінуючою фазою була  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  із мінімальною кількістю проміжних фаз  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CuO}$  і  $\text{TiO}_2$ . Спечена за 1060–1100 °C / 10 год. кераміка ССТО була однофазною (пр. гр.  $\text{Im}3\text{m}$ ). Відносна щільність кераміки суттєво залежала від температури синтезу. Максимальну щільність (93%) продемонстрував зразок, синтезований за 800 °C і спечений за 1080 °C. При цьому кераміка мала дрібні ( $5 \pm 3$  мкм) зерна. При підвищенні температури синтезу до 900 °C розмір зерен збільшується до  $7 \pm 3$  мкм, а уявна густина кераміки знижується до 87 % відповідно. Залежність комплексного імпедансу  $Z'' = f(Z')$  отриманої кераміки ССТО

можна описати двома напівколами, що вказує на наявність у структурі двох релаксацийних механізмів. Дослідження залежностей  $\varepsilon'(f)$  і  $\tan \delta(f)$  за кімнатної температури показало, що  $\varepsilon'$  знижується з частотою (11380 за 1 кГц та 8050 за 100 кГц), а  $\tan \delta$  становить 0,11–0,14 за частот  $f \geq 10$  кГц; із підвищенням частоти до 1 МГц діелектричні втрати різко зростають. Отримані діелектричні параметри є характерними для ССТО кераміки, отриманої методами осадження і пояснюються, в першу чергу, малими розмірами її зерен і великою кількістю границь розділу зерен.

**Ключові слова:** титанат кальцію-міді, висока діелектрична проникність, спільне осадження, карбонатний попередник.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ahmadipour M., Ain M. F., Ahmad Z. A., A short review on copper calcium titanate (CCTO) electroceramic: synthesis, dielectric properties, film deposition, and sensing application. *Nano-micro letters*. 2016, 8(4). P. 291–311. <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0089-1>.
2. Kretly L. C., Almeida A. F. L., De Oliveira R. S., Sasaki J. M., Sombra A. S. B., Electrical and optical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) substrates for microwave devices and antennas. *Microwave and Optical Technology Letters*. 2003, 39(2). P. 145–150. <https://doi.org/10.1002/mop.11152>.
3. Löhnert R., Bartsch H., Schmidt R., Capraro B., Töpfer J., Microstructure and electric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  multilayer capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015, 98(1). P. 141–147. <https://doi.org/10.1111/jace.13260>.
4. Ponce M. A., Ramirez M. A., Schipani F., Joanni E., Tomba J. P., Castro M. S., Electrical behavior analysis of n-type  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thick films exposed to different atmospheres. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(1). P. 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2014.08.041>.
5. Kushwaha H. S., Madhar N. A., Ilahi B., Thomas P., Halder A., Vaish R., Efficient solar energy conversion using  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  photoanode for photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Scientific reports*. 2016, 6(1). P. 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep18557>.
6. Subramanian M. A., Li D., Duan N., Reinsner B. A., Sleight A. W., High dielectric constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000, 151(2). P. 323–325. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8703>.
7. Shao S.-F., Zhang J. L., Zheng P., Zhong W. L., Wang C.-L., Microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Applied Physics*. 2006, 99(8). P. 084106–084111. <https://doi.org/10.1063/1.2191447>.
8. В'юнов О. І., Кончус Б. А., Янчевський О. З., Білоус А. Г., Синтез, властивості  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  з колосальною величиною діелектричної проникності. *Український хімічний журнал*. 2019, 85(6). P. 77–86. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.6.2019.77-86>.
9. Tang H., Zhou Z., Bowland C. C., Sodano H. A., Synthesis of calcium copper titanate ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) nanowires with

- insulating  $\text{SiO}_2$  barrier for low loss high dielectric constant nanocomposites. *Nano Energy*. 2015, 17. P. 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.09.002>.
10. Masingboon C., Rungruang S. In *Synthesis of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by modified Sol-gel method with Hydrothermal process*, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing: 2017; P. 012101. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/901/1/012101>.
  11. Liu J., Smith R. W., Mei W.-N., Synthesis of the giant dielectric constant material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by wet-chemistry methods. *Chemistry of Materials*. 2007, 19(24). P. 6020–6024. <https://doi.org/10.1021/cm0716553>.
  12. Lopera A., Ramirez M. A., Garcia C., Paucar C., Marín J., Influence of  $\text{Sm}^{3+}$  doping on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics synthesized via autocombustion. *Inorganic Chemistry Communications*. 2014, 40. P. 5–7. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.11.025>.
  13. Li Y., Liang P., Chao X., Yang Z., Preparation of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics with low dielectric loss and giant dielectric constant by the sol-gel technique. *Ceramics International*. 2013, 39(7). P. 7879–7889. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.049>.
  14. Singh L., Rai U. S., Singh N. B., Lee Y., Mahato D. K., Bhardwaj D., Mandal K. D. In *Dielectric properties of  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.20$  and  $0.50$ ) material synthesized by the semi-wet route for energy storage capacitor*, Smart Biomedical and Physiological Sensor Technology XVI, International Society for Optics and Photonics: 2019; P. 1102002. <https://doi.org/10.1117/12.2515634>.
  15. Mao P., Wang J., Liu S., Zhang L., Zhao Y., He L., Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by the sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 778. P. 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.200>.
  16. Liu L., Fan H., Fang P., Chen X., Sol-gel derived  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: synthesis, characterization and electrical properties. *Materials Research Bulletin*. 2008, 43(7). P. 1800–1807. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.012>.
  17. Guillemet-Fritsch S., Lebey T., Boulos M., Durand B., Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  based multiphased ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006, 26(7). P. 1245–1257. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.055>.
  18. Zhu B. P., Wang Z. Y., Zhang Y., Yu Z. S., Shi J., Xiong R., Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, 113(2–3). P. 746–748. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.037>.
  19. Barbier B., Combettes C., Guillemet-Fritsch S., Chartier T., Rossignol F., Rumeau A., Lebey T., Dutarde E.,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, 29(4). P. 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.042>.
  20. Lu J., Wang D., Zhao C.,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from basic co-precipitation (BCP) method: Fabrication and properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509(6).

- P. 3103–3107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.010>.
21. Thomazini D., Gelfuso M. V., Volpi G. M. S., Eiras J. A., Conventional and Microwave-Assisted Sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics Obtained from Coprecipitated Powders. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015, 12. P. E73–E81. <https://doi.org/10.1111/ijac.12235>.
  22. Le Bail A., Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*. 2005, 20(4). P. 316–326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
  23. AENOR, ISO 13383-1:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Microstructural characterization - Part 1: Determination of grain size and size distribution (ISO 13383-1:2012). International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2016. P. 29.
  24. He L., Neaton J. B., Cohen M. H., Vanderbilt D., Homes C. C., First-principles study of the structure and lattice dielectric response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Physical Review B*. 2002, 65(21). P. 214112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214112>.
  25. Lunkenheimer P., Fichtl R., Ebbinghaus S. G., Loidl A., Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Physical Review B*. 2004, 70(17). P. 172102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.172102>.
  26. Pershina K. D., Kazdoba K. A., *Impedance spectroscopy of electrolytic materials*. Education of Ukraine: Kyiv. 2012. P. 223. ISBN 978-966-188-321-4.
  27. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S. G., Reller A., Loidl A., Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *The European Physical Journal-Special Topics*. 2010, 180(1). P. 61–89. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2010-01212-5>.
  28. Brizé V., Gruener G., Wolfman J., Fatyeyeva K., Tabellout M., Gervais M., Gervais F., Grain size effects on the dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Materials Science and Engineering: B*. 2006, 129(1–3). P. 135–138. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.01.004>.
  29. Prakash B. S., Varma K. B. R., Effect of sintering conditions on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: A comparative study. *Physica B: Condensed Matter*. 2006, 382(1–2). P. 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.03.005>.
  30. Pershina, E.D., Karpushin, N.A. & Kazdoba, K.A. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 46, 339–347 (2010). <https://doi.org/10.3103/S1068375510040083>

## REFERENCES

1. Ahmadipour M., Ain M. F., Ahmad Z. A., A short review on copper calcium titanate (CCTO) electroceramic: synthesis, dielectric properties, film deposition, and sensing application. *Nano-micro letters*. 2016. 8 (4): 291–311. <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0089-1>.
2. Kretly L. C., Almeida A. F. L., De Oliveira R. S., Sasaki J. M., Sombra A. S. B., Electrical and optical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) substrates for microwave devices and antennas. *Microwave and Optical*

- Technology Letters*. 2003. **39** (2): 145–150. <https://doi.org/10.1002/mop.11152>.
3. Löhnert R., Bartsch H., Schmidt R., Capraro B., Töpfer J., Microstructure and electric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  multilayer capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. **98** (1): 141–147. <https://doi.org/10.1111/jace.13260>.
  4. Ponce M. A., Ramirez M. A., Schipani F., Joanni E., Tomba J. P., Castro M. S., Electrical behavior analysis of n-type  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thick films exposed to different atmospheres. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. **35** (1): 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.041>.
  5. Kushwaha H. S., Madhar N. A., Ilahi B., Thomas P., Halder A., Vaish R., Efficient solar energy conversion using  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  photoanode for photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Scientific reports*. 2016. **6** (1): 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep18557>.
  6. Subramanian M. A., Li D., Duan N., Reinsner B. A., Sleight A. W., High dielectric constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. **151** (2): 323–325. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8703>.
  7. Shao S.-F., Zhang J. L., Zheng P., Zhong W. L., Wang C.-L., Microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Applied Physics*. 2006. **99** (8): 084106–084111. <https://doi.org/10.1063/1.2191447>.
  8. V'yunov O. I., Konchus B. A., Yanchevskiy O. Z., Belous A. G., Synthesis, properties  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  with colossal value of the dielectric permittivity. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85** (6): 77–86. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.6.2019.77-86>.
  9. Tang H., Zhou Z., Bowland C. C., Sodano H. A., Synthesis of calcium copper titanate ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) nanowires with insulating  $\text{SiO}_2$  barrier for low loss high dielectric constant nanocomposites. *Nano Energy*. 2015. **17**: 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.09.002>.
  10. Masingboon C., Rungruang S. In *Synthesis of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by modified Sol-gel method with Hydrothermal process*, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing: 2017; p 012101. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/901/1/012101>.
  11. Liu J., Smith R. W., Mei W.-N., Synthesis of the giant dielectric constant material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by wet-chemistry methods. *Chemistry of Materials*. 2007. **19** (24): 6020–6024. <https://doi.org/10.1021/cm0716553>.
  12. Lopera A., Ramirez M. A., Garcia C., Paucar C., Marin J., Influence of  $\text{Sm}^{3+}$  doping on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics synthesized via autocombustion. *Inorganic Chemistry Communications*. 2014. **40**: 5–7. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.11.025>.
  13. Li Y., Liang P., Chao X., Yang Z., Preparation of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics with low dielectric loss and giant dielectric constant by the sol-gel technique. *Ceramics International*. 2013. **39** (7): 7879–7889. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.049>.
  14. Singh L., Rai U. S., Singh N. B., Lee Y., Mahato D. K., Bhardwaj D., Mandal K. D. In *Dielectric properties of  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.20$  and  $0.50$ ) material synthesized by the semi-wet route for energy storage capacitor*, Smart Biomedical and Physiological Sen-

- sor Technology XVI, International Society for Optics and Photonics: 2019, p. 1102002. <https://doi.org/10.1117/12.2515634>.
15. Mao P., Wang J., Liu S., Zhang L., Zhao Y., He L., Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by the sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **778**: 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.200>.
  16. Liu L., Fan H., Fang P., Chen X., Sol-gel derived  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: synthesis, characterization and electrical properties. *Materials Research Bulletin*. 2008. **43** (7): 1800–1807. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.012>.
  17. Guillemet-Fritsch S., Lebey T., Boulos M., Durand B., Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  based multiphased ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. **26** (7): 1245–1257. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.055>.
  18. Zhu B. P., Wang Z. Y., Zhang Y., Yu Z. S., Shi J., Xiong R., Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. **113** (2–3): 746–748. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.037>.
  19. Barbier B., Combettes C., Guillemet-Fritsch S., Chartier T., Rossignol F., Rumeau A., Lebey T., Dutarde E.,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. **29** (4): 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.042>.
  20. Lu J., Wang D., Zhao C.,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from basic co-precipitation (BCP) method: Fabrication and properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. **509** (6): 3103–3107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.010>.
  21. Thomazini D., Gelfuso M. V., Volpi G. M. S., Eiras J. A., Conventional and Microwave-Assisted Sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics Obtained from Coprecipitated Powders. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015. **12**: E73–E81. <https://doi.org/10.1111/ijac.12235>.
  22. Le Bail A., Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*. 2005. **20** (4): 316–326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
  23. AENOR, ISO 13383-1:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Microstructural characterization - Part 1: Determination of grain size and size distribution (ISO 13383-1:2012). International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2016. p 29.
  24. He L., Neaton J. B., Cohen M. H., Vanderbilt D., Homes C. C., First-principles study of the structure and lattice dielectric response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Physical Review B*. 2002. **65** (21): 214112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214112>.
  25. Lunkenheimer P., Fichtl R., Ebbinghaus S. G., Loidl A., Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Physical Review B*. 2004. **70** (17): 172102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.172102>.
  26. Pershina K. D., Kazdobin K. A., *Impedance spectroscopy of electrolytic materials*. Education of Ukraine: Kyiv, 2012; p 223. ISBN 978-966-188-321-4.

27. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S. G., Reller A., Loidl A., Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *The European Physical Journal-Special Topics*. 2010. **180** (1): 61–89. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2010-01212-5>.
28. Brizé V., Gruener G., Wolfman J., Fatyeyeva K., Tabellout M., Gervais M., Gervais F., Grain size effects on the dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Materials Science and Engineering: B*. 2006. **129** (1–3): 135–138. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.01.004>.
29. Prakash B. S., Varma K. B. R., Effect of sintering conditions on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: A comparative study. *Physica B: Condensed Matter*. 2006. **382** (1–2): 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.03.005>.
30. Pershina, E.D., Karpushin, N.A. & Kazdobin, K.A. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 46, 339–347 (2010). <https://doi.org/10.3103/S1068375510040083>.

Стаття надійшла 01.07.2021.