

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

К. В. Тереміленко, В. О. Зозуля, І. І. Токменко, М. С. Слободяник
СКЛАДНООКСИДНІ СПОЛУКИ ГАДОЛІНІЮ(III), ОДЕРЖАНІ
З МОЛІБДАТНО-ФОСФАТНИХ РОЗПЛАВІВ 59

О. А. Коваленко
ВПЛИВ СКЛАДУ ПРЕКУРСУРУ НА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ
ТИТАНАТУ БАРІЮ. 66

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

М. Д. Кошель, С. А. Кошель, С. В. Корпач
МЕТОД ОЦІНЮВАННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ
В ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛАХ 79

О. В. Ліночева, К. Д. Першина
КОРЕЛЯЦІЯ ПОВЕРХНЕВОЇ СТРУКТУРИ ПЛІВОК RuO_2/Ti і TiO_2/Ti
З ДАНИМИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ 97

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

S.V. Terebilenko, V.O. Zozuliia, I.I. Tokmenko, M.S. Slobodyanik

GADOLINIUM(III) COMPLEX OXIDE COMPOUNDS OF OBTAINED FROM
MOLYBDATE-PHOSPHATE MOLTEN SALT 59

Olha A. Kovalenko

THE INFLUENCE OF THE PRECURSOR COMPOSITION ON THE PECULIARITIES
OF THE BARIUM TITANATE FORMATION. 66

PHYSICAL CHEMISTRY

M.D. Koshel, S.A. Koshel, S.V. Korpach

METHOD OF EVALUATION OF TRANSFER NUMBERS IN ION-EXCHANGE MATERIALS 79

O. Linucheva, K. Pershina

CORRELATION OF THE SURFACE STRUCTURE OF THE RuO_2/Ti AND TiO_2/Ti FILMS
WITH ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE DATA 97

СКЛАДНООКСИДНІ СПОЛУКИ ГАДОЛІНІЮ(III), ОДЕРЖАНІ З МОЛІБДАТНО-ФОСФАТНИХ РОЗПЛАВІВ

К. В. Терєбіленко^{1*}, В. О. Зозуля¹, І. І. Токменко², М. С. Слободяник¹

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

² Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця,
б-р Тараса Шевченка, 13, Київ 01601, Україна

*e-mail: kterebylenko@gmail.com

Досліджено особливості вирощування монокристалів $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ із комбінованих фосфатно-молібдатних розплавів. Встановлено області утворення $GdPO_4$, $KGd(MoO_4)_2$ та їхні межі співкристалізації зі змішано-аніонною сполукою калію-гадолінію. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що в усіх сполуках молібден та фосфор знаходяться в тетраедричному оточенні, а фазовий склад підтверджено рентгенографією порошку. Кристалізацію цільової сполуки $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ спостерігаємо у псевдобінарному розрізі $K_2Mo_2O_7$ - KPO_3 . Запропоновані кристалохімічні критерії формування шаруватих каркасів змішано-аніонного типу, острівцевих структур і тривимірних каркасів на основі змішаних фосфатно-молібдатних систем і рідкісноземельних елементів.

Ключові слова: гадоліній, молібден, фосфат, розплав, поле кристалізації.

ВСТУП. Встановлення закономірностей синтезу оксидних сполук в умовах кристалізації з розчинів у розплаві та твердофазній взаємодії дозволяє не тільки оптимізувати умови одержання функціональних матеріалів, а й керовано модифікувати їхні властивості [1]. Яскравими представниками таких матеріалів є змішано-аніонні сполуки $K_2Ln(PO_4)(MO_4)$ ($Ln = La-Lu, Y$; $M = Mo, W$), для яких показано можливість керованого впливу на люмінесцентні [2–3] та фотокаталітичні [4] властивості шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення в катіонній або аніонній підґратці шаруватого каркасу.

Визначення умов утворення твердих розчинів у таких каркасах має як фундаментальне, так і практичне значення для розроблення сучасних люмінофорів. Із кристалохімічної точки зору каркас $K_2Ln(PO_4)(MO_4)$ складається з ланцюжків LnO_8 , які зв'язуються у мереживні сітки завдяки фосфатним групам, а молібдатні або вольфраматні тетраедри разом із катіонами калію знаходяться у міжшаровому просторі [5–6]. Такий характер розміщення тетраедричних груп відкриває перспективи контролюваного впливу на відстань між сітками $[LnPO_4]$, тобто розмір $MO_4(M = Mo, W)$

відповідатиме за можливий перенос збудження між найближчими центрами люмінесценції. Крім цього, серед уже вивчених люмінесцентних систем наведеного складу показано ізовалентний механізм заміщення у разі легування рідкісноземельними катіонами [7–8].

Серед найбільш ефективних підходів до покращення люмінесцентних властивостей таких змішано-аніонних сполук є контрольоване заміщення на рідкісноземельні йони, яке реалізують як твердофазною, так і розчин-розплавною взаємодією оксидних компонентів. Для успішного легування таких складно-оксидних сполук люмінесцентними домішками із розплавів необхідно визначити області їхньої кристалізації у чистому вигляді та оптимізувати температурний інтервал їхнього формування.

Метою цього дослідження є встановлення області кристалізації $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ із комбінованих сольових розплавів K-Gd-Mo-P-O, визначення кристалохімічних передумов формування таких сполук та поля кристалізації суміжних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні реагенти використовували: Gd_2O_3 (х.ч.), MoO_3 (х.ч.), K_2CO_3 (х.ч.) та KH_2PO_4 (х.ч.) без попереднього очищення. Вихідні суміші готували із вказаних компонентів відповідно до запису псевдопотрійної системи $xK_2O-yP_2O_5-zMoO_3$, що містить 5 % мол. Gd_2O_3 . Суміш карбонату калію, фосфатів калію та оксиду молібдену(VI), що відповідає певній точці розплаву $xK_2O-yP_2O_5-zMoO_3$, поміщали в платиновий тигель та поступово нагрівали до 1100 °С. За цієї температури в одержаний розплав вносили розраховану кількість оксиду гадолінію при перемішуванні.

Оскільки його розчинення є лімітуючою стадією гомогенізації, то залежно від складу вихідного розплаву його витримували 1–2 год за 1100 °С. Отриманий розчин у розплаві охолоджували до 550–650 °С зі швидкістю 70–80°/год. На фінальній стадії залишки розплаву декантували на мідний лист, а отримані кристали відмивали від плаву у гарячій воді або розчині розбавленої сульфатної кислоти.

Кристалічний залишок досліджували ІЧ-спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000 у режимі відбиття від ретельно перетертих та запресованих у алюмінієву кювету полікристалічних зразків (випромінювання $CuK\alpha$ з $\lambda = 1,54178$ Å; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ 2\theta/\text{хв}$; діапазон кутів 2θ від $5,0$ до $60,0^\circ$; графітовий монохроматор перед детектором). ІЧ-спектри записано на приладі Perkin Elmer Spectrum BX у таблетках KBr для діапазону частот від 400 до 1200 см^{-1} .

Закономірності формування кристалічних фаз для бінарних розрізів $KPO_3-K_2Mo_2O_7$ та $K_4P_2O_7-K_2Mo_2O_7$, що містили Gd_2O_3 , нами досліджено в інтервалі температур 1100–550°С. Попередньо було встановлено, що розчинність оксиду гадолінію досить низька і потребує значного часу для процесу гомогенізації. Важливо відмітити, що у димолібдатних системах процеси формування гомогенного скла відбувалися значно швидше (до 1 год).

У результаті проведення процесів повільного охолодження з розчинів у розплаві зафіксовано формування сполук чо-

тирьох типів: GdPO_4 , $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ та $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ (рис. 1).

GdPO_4 кристалізується у вигляді безбарвних призматичних кристалів розміром до 0,1 мм за максимального вмісту KPO_3 у розплаві, а також при співвідношенні $\text{K/P} = 0,20\text{--}0,50$ та при $\text{K}/(\text{Mo}+\text{P}) = 0,25\text{--}0,33$. Кристали не розчинні у воді, але гарно розчиняються в розчинах розбавлених кислот і розчині ЕДТА. ІЧ-спектр, см^{-1} : 1067 (с.), 1001 (пл.), 967 (пл.), 622 (с.), 584 (пл.), 540 (с.). Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 6,921(1) \text{ \AA}$, $b = 6,388(1) \text{ \AA}$, $c = 8,070(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98,04(3)^\circ$, $V = 289,167(1) \text{ \AA}^3$.

$\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ формується у вигляді безбарвних лусочок із характерними насічками неправильної форми за мінімального вмісту фосфатної компоненти P_2O_5 до 25 % мол. Кристали розтріскуються при кип'ятінні у воді і мутніють, легко розчиняються в кислотах (розбавлені HCl , H_3PO_4). ІЧ-спектр, см^{-1} : 860 (с.), 754(с.), 660 (с.), 516 (с.), 505 (сл.) Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. C2/c , $Z = 2$, $a = 7,554(4) \text{ \AA}$, $b = 7,554(3) \text{ \AA}$, $c = 7,8961(3) \text{ \AA}$, $\beta = 88,237^\circ$.

$\text{K}_2\text{Gd}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ кристалізуються у вигляді прозорих пластинок, які не розчинні у воді, але розчинні у кислотах при нагріванні. ІЧ-спектр, см^{-1} : 1100 (с.), 1080 (с.), 966 (с.), 622 (сл.), 572 (с.), 531 (сл.) Сполука кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. Ibca , $Z = 8$, $a = 19,694(4) \text{ \AA}$, $b = 12,260(3) \text{ \AA}$, $c = 6,961(3) \text{ \AA}$.

$\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується у вигляді безбарвних призматичних кристалів, які розчинні в кислотах при нагріванні. Умови одержання: співвідношення $\text{K/P} = 1,7\text{--}3,3$, що практично відповідає розрізу K_2MoO_4 –

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. ІЧ-спектр, см^{-1} : 1100 (с.), 1080 (с.), 982 (с.), 674 (сл.), 512 (с.), 531 (сл.) Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $\text{P2}_1/\text{m}$, $Z = 2$, $a = 5,6206(4) \text{ \AA}$, $b = 9,4450(3) \text{ \AA}$, $c = 7,4132(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,727^\circ$.

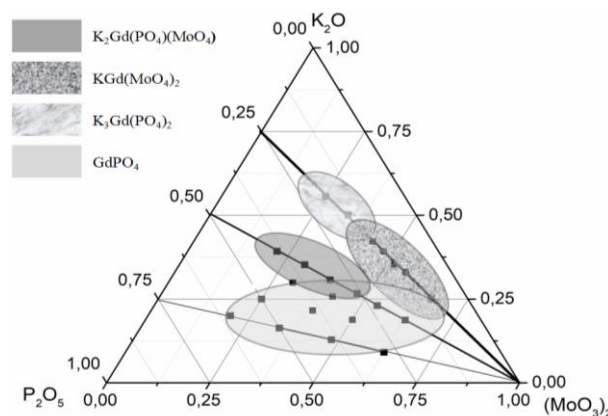


Рис. 1. Области кристалізації сполук у системі $\text{K} - \text{Gd} - \text{Mo} - \text{P} - \text{O}$, нанесені на діаграму складу вихідних розплавів

Детальний розгляд особливостей взаємодії у комбінованих фосфатно-молібдатних розплавах, що містять оксиди або фториди рідкісноземельних катіонів, виявив поля кристалізації таких сполук: GdPO_4 , $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ та подвійного молібдату (рис.1).

Як було продемонстровано у [9], молібдатні розплави як розчинники володіють низкою переваг для вирощування монокристалів різної природи: широкий діапазон можливих співвідношень, низькі температури плавлення та висока здатність до розчинення тугоплавких оксидів. Для вирощування монокристалів подвійного фосфату успішно використовують комбінований розчин-розплав у розрізі $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, до якого вносять розраховану кількість

Gd_2O_3 . Реакція проходить за схемою в присутності K_2MoO_4 :

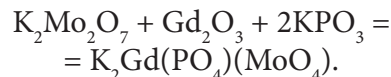


Шарувата структура $K_3Gd(PO_4)_2$ утворена шляхом поєднання ізольованих поліедрів GdO_7 , геометрія яких близька до одношапкового октаедра зв'язаних спільними вершинами і ребрами з ізольованими фосфатними групами. Найменша відстань між сусідніми Gd–Gd становить 4,9 Å. В структурі виділено два типи фосфатних тетраедрів: один тип має спільні кисневі вершини з одним поліедром GdO_7 , формуючи спільне ребро, а з іншими сусідніми GdO_7 групами тільки спільними вершинами [10].

Розглянемо детальніше роль молібдатної компоненти у таких розплавах, а саме: як співвідношення K/P та K/Mo впливають на склад отриманої кристалічної фази та характер зміни топології утвореного каркасу.

Для всіх лантаноїдів у розплавах бінарного розрізу KPO_3 – $K_2Mo_2O_7$ утворюються лише ортофосфати $LnPO_4$, які належать до одного з двох структурних типів: монацитовий (La–Gd, моноклинна сингонія, пр. гр. $P2_1/n$) та ксенотимовий (тетрагональна сингонія, пр. гр. $I4_1/amd$). Важливо відмітити, що молібдат не впливає на склад та симетрію отриманих фосфатів і виступає в ролі інертного розчинника. Якщо у розрізі KPO_3 – $K_2Mo_2O_7$ кристалізуються ортофосфати монацитового та ксенотимового ряду, то при переході до розрізу KPO_3 – $K_2Mo_2O_7$ (рис. 1) характер кристалювання значно змінюється. Для лантаноїдів ряду La–Nd зберігається тенденція до утворення $LnPO_4$ (монацитовий структурний тип), однак вже у випадку самарію додатково з'являється нова криста-

лічна фаза $K_2Sm(PO_4)(MoO_4)$ [11]. У системі K–Gd–Mo–P–O таку взаємодію відображає схема:



Проаналізувавши закономірності утворення змішано-аніонних сполук типу $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$, слід відзначити, що їхнє формування спостерігають для певного інтервалу іонних радіусів тривалентних елементів із $KЧ = 8$. Так, у ряду від La ($R_{\text{іон}} = 0,117$ нм) до Lu ($R_{\text{іон}} = 0,100$ нм) йонний радіус поступово зменшується. Поява змішано-аніонних сполук в умовах кристалізації з розчинів-розплавів для калій-вмісних систем відбувається лише для ряду Sm–Tm, що відповідає $R_{\text{іон}} = 0,110$ – $0,102$ нм, а співвідношення радіусів катіонів $R(K^+)/R(Ln) = 1,40$ – $1,52$ (рис. 2).

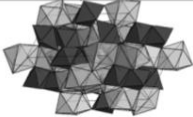
Співвідношення К/Мо у початковому розплаві			
A ^{III}	0,5 – 1,1	1,2 – 1,5	1,6 – 3,0
La		A ^{III} PO ₄	K ₃ A ^{III} (PO ₄)
Ce			
Pr			
Nd			
Sm			
Eu	A ^{III} PO ₄	K ₂ A ^{III} (PO ₄)(MoO ₄) + A ^{III} PO ₄	
Gd		K ₂ A ^{III} (PO ₄)(MoO ₄)	
Tb			
Dy			
Ho			
Er			
Tm			
Yb			
Lu			

Рис. 2. Схема зміни полів кристалізації у розчин-розплавах, що містять фосфат і молібдат калію

Такий висновок підтверджує формування за аналогічних умов синтезу також $K_2Y(PO_4)(MoO_4)$ [10] ($R_{\text{іон}}$ для Y становить

0,102 нм, а співвідношення йонних радіусів $R(K^+)/R(Ln) = 1,48$).

Таким чином, перехід до дифосфатного розрізу $K_4P_2O_7-K_2Mo_2O_7$ зумовлює появу домішкових фаз $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ (рис. 2) і для інших лантанідів $Ln = Ho-Tm$. Отже, при переході відметафосфатного розрізу до дифосфатного у випадку молібдатних розплавів спостерігають поступову зміну типу аніона кристалічної матриці за принципом: $LnPO_4 \rightarrow K_2Ln(PO_4)(MoO_4) \rightarrow KLn(MoO_4)_2$. Отримані закономірності розширюють уявлення про закономірності формування складно-оксидних сполук у комбінованих розчинах у розплаві.

ВИСНОВКИ. Встановлено область кристалізації $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ в умовах кристалізації з розчинів у розплавах. Ключовим фактором утворення складно-оксидних сполук рідкісноземельних елементів із комбінованих молібдатно-фосфатних розплавів є співвідношення K/Mo у вихідному розчині-розплаві: 1) при $K/Mo = 0,5-1,1$ формуються ортофосфати $LnPO_4$, що характеризуються каркасною структурою з мереживних сіток на основі конденсованих у тривимірний каркас поліедрів LnO_7/LnO_8 ; при $K/Mo = 1,2-1,5$ формуються змішано-аніонні сполуки складу $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ ($Ln = Gd-Tb$) із шаруватою будовою, де LnO_8 утворюють зигзагоподібні ланцюжки; 3) при $K/Mo = 1,6-3,0$ утворюються подвійні ортофосфати складу $K_3Ln(PO_4)_2$ з острівцевою структурою.



Дослідження проводили в рамках науково-дослідних робіт держбюджетної теми №21БФ037-01 Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

GADOLINIUM(III) COMPLEX OXIDE COMPOUNDS OF OBTAINED FROM MOLYBDATE-PHOSPHATE MOLTEN SALT.

**S.V. Terebilenko^{1*}, V.O. Zozuliia¹,
I.I. Tokmenko², M.S. Slobodyanik¹**

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine

²National Medical University O.O. Bogomolets,
13 b Taras Shevchenko, 01601 Kyiv, Ukraine

*e-mail: kterebylenko@gmail.com

Abstract. The peculiarities of $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ single crystal growth from combined phosphate-molybdate melts have been investigated. The formation regions of $GdPO_4$, $KGd(MoO_4)_2$ and their cocrystallization fields with the mixed anionic compound potassium – gadolinium have been established. IR spectroscopy showed that in all compounds molybdenum and phosphorus are in a tetrahedral environment, and the phase composition was confirmed by X-ray powder. Crystallization of the target compound $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ is observed in the pseudobinary section $K_2Mo_2O_7-KPO_3$ orthiorhombic system, space group $Ibca$, $Z = 8$, $a = 19,694(4) \text{ \AA}$, $b = 12,260(3) \text{ \AA}$, $c = 6,961(3) \text{ \AA}$. Double phosphate $K_3Gd(PO_4)_2$ crystallizes in the form of colorless prismatic crystals from the melts with the initial ratio $K/P = 1.7-3.3$, which practically corresponds to the section $K_2MoO_4 - K_4P_2O_7$. Phosphate $GdPO_4$ crystallizes in the form of colorless prismatic crystals up to 0.1 mm in size at the maximum KPO_3 content in the melt, which corresponds to K/P ratio = 0.20–0.50 and $K/(Mo+P) = 0.25-0.33$. Crystal-chemical criteria for the formation of

mixed-anion-type layered frameworks, island structures, and three-dimensional frameworks based on mixed phosphate-molybdate systems and rare earth elements are proposed. The key factor in the formation of complex oxide compounds of rare earth elements from combined molybdate-phosphate melts is the ratio of K/Mo in the initial solution - melt: 1) at $K/Mo = 0.5-1.1$, $LnPO_4$ orthophosphates are formed, which are characterized by a 3D framework on the basis of LnO_7/LnO_8 polyhedra condensed into a three-dimensional framework; at $K/Mo = 1.2-1.5$, mixed anionic compounds of the composition $K_2Ln(PO_4)(MoO_4)$ ($Ln - Gd - Tb$) with a layered structure are formed, where LnO_8 forms zigzag chains; 3) at $K/Mo = 1.6-3.0$, double orthophosphates of the composition $K_3Ln(PO_4)_2$ with an island structure are formed.

Keywords: gadolinium, molybdenum, phosphate, melt, crystallization field.

ЛІТЕРАТУРА

1. You L., Wang X., Zhang Q., Chi X., Yang P., Hu Y., Wang J. Self-Regulated Chemical Substitution in a Highly-Strained Perovskite Oxide // *Adv. Func. Mat.*, 2022. P. 2112463.
2. Jia Z., Zhang X., Hua X., Dong Y., Li H., Feng C., Wang, Y., Xia M. Engineering mixed polyanion red-emitting $Rb_2Bi(PO_4)(WO_4):Eu^{3+}$ phosphors with negligible thermal quenching and high quantum yield // *J. Alloys Compd.*, 2020. **844**. P.155875.
3. Terebilenko K.V., Chornii V.P., Zozulia V.O., Il'ya A., Shova S.G., Nedilko S.G., Slobodyanik M.S. Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ // *RSC Adv.*, 2022. **12(15)**. P. 8901–8907.
4. Huang H., Chen G., Wang S., Kang L., Lin Z., Zhang Y. A novel Bi-based phosphomolybdate photocatalyst $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$: Crystal structure, electronic structure and photocatalytic activity // *Mater. Res. Bull.*, 2014. **51**. P. 455–459.
5. Terebilenko K.V., Zatonovsky I.V., Baumer V. N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V. $K_2Ho(PO_4)(WO_4)$ // *Acta Crystallogr. E: Struc. Rep. On-line*, 2008. **64(11)**. P. i75–i75.
6. Han L., Zhao L., Zhang J., Wang Y., Guo L., Wang Y. Structure and luminescence properties of the novel multifunctional $K_2Y(WO_4)(PO_4):Ln^{3+}$ ($Ln=Tb, Eu, Yb, Er, Tm, Ho$) phosphors // *RSC Adv.*, 2013. **3(44)**. P. 21824–21831.
7. Guo Y., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Kim J.H. Multi-wavelength excited white-emitting $K_2Gd(1-x)(PO_4)(WO_4):xDy^{3+}$ phosphors with satisfactory thermal properties for UV-LEDs // *RSC Adv.*, 2017. **7(37)**. P. 23083–23092.
8. Fan G., Tian Z., Wang X., Tang S., Chen Y. High quantum efficiency red-emitting $K_2Gd(PO_4)(WO_4):Sm^{3+}$ phosphor: preparation, characterization and photoluminescence properties // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018. **29(20)**. P.17681–17688.
9. Terebilenko K. V., Kyselov D. V., Baumer V. N., Slobodyanik M. S., Petrenko O. V., Khomenko O. V., Dotsenko V. P. Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped $K_3La(PO_4)_2$ // *Cryst. Res. Technol.*, 2008. **53(10)**. P. 1800158.
10. Zhang X., Chen M., Zhang J., Qin X., Gong M. Photoluminescence studies of high-efficient red-emitting $K_2Y(WO_4)(PO_4):Eu^{3+}$ phosphor for NUV LED // *Mater. Res. Bull.*, 2016. **73**. P. 219–225.
11. Теребіленко К. В., Затівський І. В., Теребіленко Л. В., Слободяник М. С. Синтез $M_2^I Ln(PO_4)(M^{VI}O_4)(M^I - Na, K; M^{VI} - Mo, W)$ в умовах кристалізації з розчинів-розплавів // *Доп. Нац. акад. наук України*, 2011. **8**. С. 117–122.

REFERENCES

1. You L., Wang X., Zhang Q., Chi X., Yang P., Hu Y., Wang J. Self-Regulated Chemical Substitution in a Highly-Strained Perovskite Oxide. *Advanced Functional Materials*. 2022. 2112463.
2. Jia Z., Zhang X., Hua X., Dong Y., Li H., Feng C., Wang Y., Xia M. Engineering mixed polyanion red-emitting $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphors with negligible thermal quenching and high quantum yield. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **844**: 155875.
3. Tereshenko K.V., Chornii V.P., Zozulia V.O., Il'ya A., Shova S.G., Nedilko S.G., Slobodyanik M.S. Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$. *RSC Advances*. 2022. **12(15)**: 8901–8907.
4. Huang H., Chen G., Wang S., Kang L., Lin Z., Zhang Y. A novel Bi-based phosphomolybdate photocatalyst $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$: Crystal structure, electronic structure and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*. 2014. **51**: 455–459.
5. Tereshenko K.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V. $\text{K}_2\text{Ho}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2008. **64(11)**: 75–i75.
6. Han L., Zhao L., Zhang J., Wang Y., Guo L., Wang Y. Structure and luminescence properties of the novel multifunctional $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$) phosphors. *RSC Advances*. 2013. **3(44)**: 21824–21831.
7. Guo Y., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Kim J.H. Multi-wavelength excited white-emitting $\text{K}_2\text{Gd}(1-x)(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):x\text{Dy}^{3+}$ phosphors with satisfactory thermal properties for UV-LEDs. *RSC Advances*. 2017. **7(37)**: 23083–23092.
8. Fan G., Tian Z., Wang X., Tang S., Chen Y. High quantum efficiency red-emitting $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Sm}^{3+}$ phosphor: preparation, characterization and photoluminescence properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. **29(20)**: 17681–17688.
9. Tereshenko K. V., Kyselov D. V., Baumer V. N., Slobodyanik M. S., Petrenko O. V., Khomenko O. V., Dotsenko V. P. Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$. *Crystal Research and Technology*. 2008. **53(10)**: 1800158.
10. Zhang X., Chen M., Zhang J., Qin X., Gong M. Photoluminescence studies of high-efficient red-emitting $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphor for NUV LED. *Materials Research Bulletin*. 2016. **73**: 219–225.
11. Tereshenko K.V., Zatovsky I.V., Tereshenko L.V., Slobodyanik M.S. Synthesis of $\text{M}_2\text{Ln}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{I}}-\text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{VI}}-\text{Mo}, \text{W})$ from molten salts. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2011. **8**: 117–122.

Стаття надійшла 05.10.2022.

ВПЛИВ СКЛАДУ ПРЕКУРСУРУ НА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТИТАНАТУ БАРІЮ

О. А. Коваленко

*Кафедра фізики, хімії та технології наноструктурної кераміки та нанокомпозитних матеріалів, Інститут проблем матеріалознавства імені Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ 03142, Україна
e-mail: olgiuskovalenko@gmail.com*

У процесі отриманні титанату барію методом Печіні встановлено зв'язок між умовами осадження комплексів та характером їхнього термічного розкладу. Рентгенофазовий аналіз термічно розкладених прекурсорів показав, що утворення однофазної системи на основі титанату барію можна досягнути в діапазоні співвідношення Ва/Ti 0.96–1.01 за умови високої S реагентів та низького рН розчину в процесі осадження прекурсуру. На основі термогравіметричного аналізу зроблено припущення щодо можливого механізму розкладу прекурсуру та його складу. Показано, що кількість гідроксильних груп у структурі впливає на механізм кристалізації, загальну втрату маси та кількість адсорбованої на поверхні води. Зокрема, зразки, отримані за низького рН розчину, мають мінімальну кількість гідроксильних груп і розкладаються за типовим чотириступінчастим механізмом термічного розкладу титанілоксалату барію. Інші зразки містять гідро- та карбо- групи, що призводить до підвищення кінцевої температури розкладу понад 770 °C та багатостадійності процесу розкладу через різницю в енергії активації зародкоутворення різних фаз. Це, своєю чергою, може зумовлювати домінування процесу зародкоутворення над ростом та зародженням кристалітів меншого розміру порівняно з продуктом розкладу чистого оксалату. З одного боку, високий вміст хлорид-іонів при найнижчому рН розчину сприяє кристалізації продукту та утворенню додаткових центрів зародження з фази аморфного діоксиду титану. З іншого боку, утворення більш дрібних кристалітів відбувається через відсутність значних зіткнень частинок в умовах низької концентрації реагентів у розчині. На основі термогравіметричного аналізу показано, що за високої концентрації реагентів титанілоксалат барію розкладається переважно за механізмом утворення проміжних оксикарбонатів, а не карбонату барію та діоксиду титану. Таким чином, оптимізація параметрів осадження прекурсуру та дослідження механізму формування титанат барію дозволяють краще регулювати склад та розміри кінцевого продукту.

Ключові слова: титанат барію, оксалатний метод, стехіометрія, наночастинки.

ВСТУП. Титанат барію, який має унікальні сегнетоелектричні та діелектричні властивості, широко використовують у конденсаторах [1]. Застосування нанорозмірних частинок титанату барію (BaTiO_3) дозволяє отримати кераміку високої щільності, а отже, покращує властивості продукту. Крім цього, зменшення розміру частинок BaTiO_3 у полімерному композиті дозволяє збільшити значення діелектричної проникності [1]. Також для отримання тонкого керамічного шару діелектрика BaTiO_3 є необхідною висока стехіометрія (співвідношення Ba/Ti в межах 0.99–1.01), кристалічність і дисперсні характеристики в суспензії [2]. Таким чином, контроль розвитку та складу кристалітів, які утворюють наночастинки BaTiO_3 , являє собою особливе поле для досліджень і потребує підбору відповідного методу синтезу, а також ретельного налаштування параметрів синтезу.

Серед таких існуючих методів отримання наночастинок BaTiO_3 як високотемпературний твердофазний [3], золь-гель [4–6], гідротермальний [7, 8] найбільш зручним хімічним методом із точки зору високого виходу та низьких витрат на виробництво стехіометричного нанопорошку з вузьким розподілом за розмірами, мінімізацією вторинних фаз, можливістю одержання широкого різноманіття нанопорошків за стандартних умов є оксалатний метод (або метод Печіні) [9–12], який включає етап осадження органічного комплексу на основі металу з колоїдних розчинів із наступним термічним розкладом отриманого прекурсору до кінцевого продукту.

Дані літератури щодо впливу рН реакційного середовища на фазу осадженого

прекурсору є суперечливими. Незважаючи на можливість повного осадження металів з утворенням стехіометричної сполуки зі структурою перовськіт при рН вище 5–7 [13], оксалатний метод передбачає осадження оксалатного комплексу при нижчому рН, що є більш привабливим з точки зору високого виходу та простішої реалізації процесу. Відповідно до розрахунку констант рівноваги та добутку розчинності [14], оптимальне значення рН при концентрації реагентів понад 0.02М для повного осадження стабільного титанілоксалату барію становить 4–5 за рахунок утворення стабільного комплексу іонів Ba^{2+} з оксалат-іонами при рН вище 4, тоді як комплекс $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ утворюється в інтервалі рН 1–5 [14]. Однак дані щодо діапазону рН для забезпечення високої стехіометрії попередника змінюються від рН =2.5 [15] до рН вище 3 [14]. Коли рН нижче 1, то осаджується суміш оксалатів металів, а також іони TiO^{2+} та $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Сполука $\text{TiO}(\text{OH})_2$ продовжує осаджуватися при рН вище 3 [16], а за надлишку оксалат-іонів осаджуються сполуки $\text{TiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ і $\text{TiOH}(\text{OH})_2$. При підвищенні рН понад 5 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ стає нестабільним, осаджуються сполуки $\text{TiO}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2$, TiO_2 , BaCO_3 , а також желеподібний $\text{BaTiO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$, який потребує вищої температури розкладу. За такого високого рН відбувається вилугування іонів Ba^{2+} та формування комплексу, збагаченого на Ti -іони [14, 16]. На діаграмі стану показано осадження TiOC_2O_4 , $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ і $\text{TiO}(\text{OH})_2$ при підвищенні рН від 1 до 3–4 і понад 5, відповідно [17]. BaTiO_3 , отриманий за допомогою модифікованого оксалатного методу з контролем рН і потоку O_2 , показує, що

нанопорошок, отриманий при рН 3 замість 1, призводить до осадження суміші карбонатів і оксалатів замість чистого оксалатного комплексу і дозволяє отримати монофазну систему на основі BaTiO_3 вже за 650–720 °С [18]. Типовий механізм розкладу осадженого $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ описаний в низці праць, де проміжними продуктами вважають $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3$, суміш BaO та TiOC_2O_4 [19], $\text{BaTiO}_2(\text{CO})_2$ [20]. Таким чином, питання складу осадженого комплексу за умов різного рН розчину та концентрації регантив, а також його впливу на характер термічного розкладу та характеристики кінцевого продукту потребують подальших досліджень.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нанопорошок BaTiO_3 було отримано шляхом термічного розкладу попередньо осадженого оксалатного комплексу на основі іонів Ba^{2+} та Ti^{4+} . Як вихідні реагенти використовували тетрахлорид титану (TiCl_4), хлорид барію (BaCl_2), розчин аміаку (NH_4OH , 25%), щавлеву кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), дистильовану воду (H_2O), етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Процес проводили в діапазоні концентрацій реагентів 0.1–1.5 М і рН розчину 1–6 за стандартних умов при постійному перемішуванні. Спочатку готували розчин щавлевої кислоти в етанолі. До розчину щавлевої кислоти у спирті при постійному перемішуванні на магнітній мішалці RCT basic (IKA) зі швидкістю 200 об/хв додавали по краплях водний розчин TiOCl_2 , в результаті чого утворювався комплекс $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Для осадження титанілоксалатного комплексу барію $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по краплях додавали розчин BaCl_2 . Для запобігання розчинення осаду за низьких рН

і підтримки повного осадження комплексу $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ рН розчину підтримували в діапазоні 4–6 шляхом додавання по краплях розчину аміаку NH_4OH . Кінцеву суспензію перемішували протягом 1 години за кімнатної температури з наступним витримуванням упродовж 20 хвилин для пептизації. Отриманий осад декантували за допомогою лійки Бюхнера, промивали хлоридним розчином і, нарешті, промивали етанолом для зневоднення прекурсору і зниження ступеня агломерації. Отриманий осад висушували за 100 °С протягом 12 год, охолоджували в ексікаторі та розтирали в агатовій ступці до однорідного стану.

Визначення стехіометрії прекурсору проводили за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу з використанням рентгенівського спектрометра Rigaku Primini. Диференціальний термічний аналіз (ДТА) прекурсорів оксалатів проводили за швидкості нагрівання 10 °С/хв на повітрі за допомогою дериватографа (Q–1000). Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі «ДРОН-3М» у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з нікелевим фільтром. Розмір кристалітів оцінювали за стандартною формулою Шеррера для розрахунку області когерентного розсіювання з використанням даних рентгеноструктурного аналізу для рефлексу (101). Хімічні формули сполук припущено на основі співвіднесення можливих хімічних реакцій розкладу прекурсору до втрати ваги на проміжних стадіях термічного розкладу прекурсору, який визначають наступним чином:

$$W_t = \sum W_i = \sum M_i \cdot N_i \cdot n_i,$$

де W_t – загальна вага; W – втрата ваги компонента i , що виділяється під час термо-

оброблення (H_2O , CO , CO_2). М, N і n, відповідно, молярна маса, кількість молекул у структурі комплексу та кількість речовини і.

Стехіометричну сполуку ($\text{Ba}/\text{Ti} = 1.00$) було отримано за умов найвищої концентрації реагентів (1.5 М) та найнижчого рН розчину (1) (рис. 1, таблиця 1). Співвідношення Ba/Ti зростає при збільшенні рН розчину (за умови $C = 0.5$ М), а концентрація реагентів зменшується (рис. 1). Тому оптимальні рН розчину та C реагентів для отримання стехіометричного BaTiO_3 становлять 4.3 і 1.2 М, відповідно. Відхилення від стехіометрії за низької концентрації реагентів та високого рН розчину можна

пояснити зниженням стабілізації іонів Ti^{4+} іонами хлору, тоді як гідроліз іонів Ba та Ti полегшується, що призводить до зміщення рівноваги до осадження гідроксид іонів Ti і Ba , а не оксалатного комплексу. Це призводить до утворення вторинної фази та прекурсорів зі складом, що відхиляється від формули $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Тому при рН 4.5 збільшення концентрації реагенту від 0.25 М до 1.5 М закономірно призводить до зміщення хімічної рівноваги в бік утворення барій-титанілоксалатного комплексу, що, своєю чергою, зумовлює високу стехіометрію осаджених сполук.

Табл. 1.

Умови осадження та характеристика отриманих продуктів

Table 1

Deposition conditions and characteristics of the obtained products.

рН	C, М	Ba/Ti	Кінцева температура розкладу, °C	Розмір кристалітів, нм	Фазовий склад
1	0.5	0.83	740	22	$\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2$ ам
4	0.5	0,96	720	24	$\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2$ ам
1	1.5	1,00	720	34	BaTiO_3
1	1.5	1,00	720	22	BaTiO_3
4.5	1	1,01	770	32	BaTiO_3
5	0.25	1,03		26	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4.5	0,5	1,04	970	26	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4.5	1,5	1.05	890	33	BaTiO_3
6	0,5	1,05		–	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4,5	0,75	1,05		25	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
5	0,5	1,06	>1000	26	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$
4,5	0,25	1,07		22	$\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3$

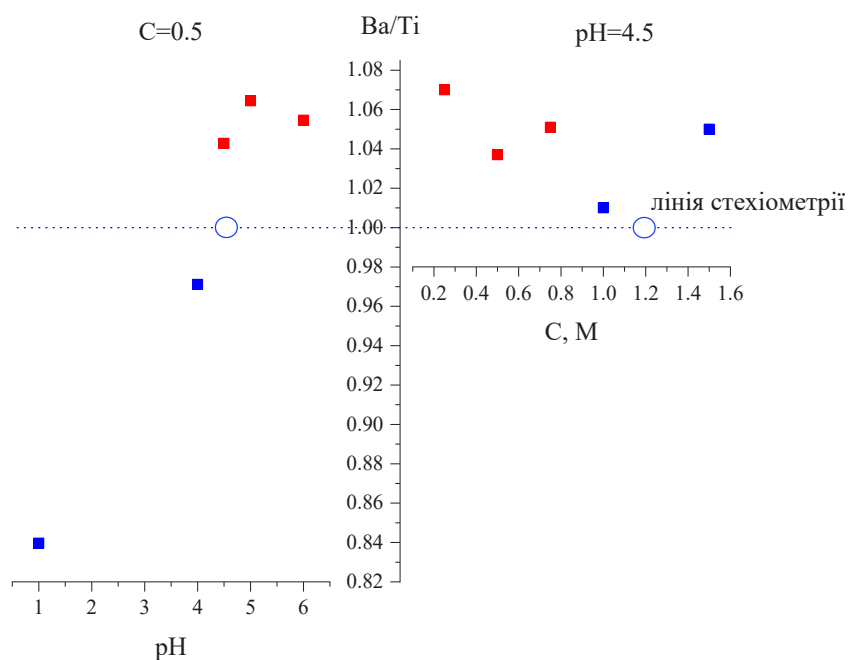


Рис. 1. Залежність співвідношення Ba/Ti від pH розчину та концентрації реагентів розчину
Fig. 1. Dependence of the Ba/Ti ratio on solution pH and reagent concentration.

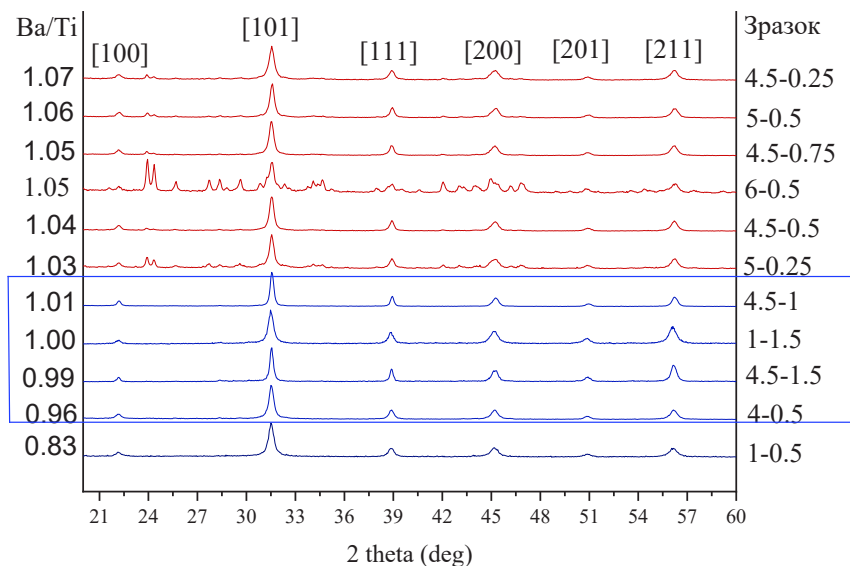


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма нанопорошку BaTiO₃. Індеси Міллера відповідають кубічній фазі BaTiO₃.

Fig. 2. X-ray diffractogram of BaTiO₃ nanopowder. The Miller indices correspond to the cubic phase of BaTiO₃.

Рентгеноструктурний аналіз термічно розкладених прекурсорів за швидкості нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ показав, що утворення однофазної системи на основі BaTiO_3 можна досягнути в діапазоні співвідношення Ba/Ti 0.96–1.01 (рис. 2) за високої концентрації реагентів та низького рН розчину. Відхилення від цього діапазону призводить до утворення фази BaCO_3 або аморфного TiO_2 .

Криві втрати маси зразків 1–1.5, 1–0.5 і 4–0.5 (рис. 3) з 4 чіткими ділянками відпо-

відають типовим стадіям розкладу титанілоксалату барію. Криві ТГ у всьому діапазоні температур, а також криві ДТА за температур понад $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ для згаданих зразків подібні, що свідчить про осадження комплексу зі схожою структурою та механізмом розкладу. Інші зразки розкладаються за більш високих температур (понад $770\text{ }^{\circ}\text{C}$), причому процес розкладу включає понад 4 стадії, що свідчить про складність процесів розкладу системи через наявність гідрата карбогруп.

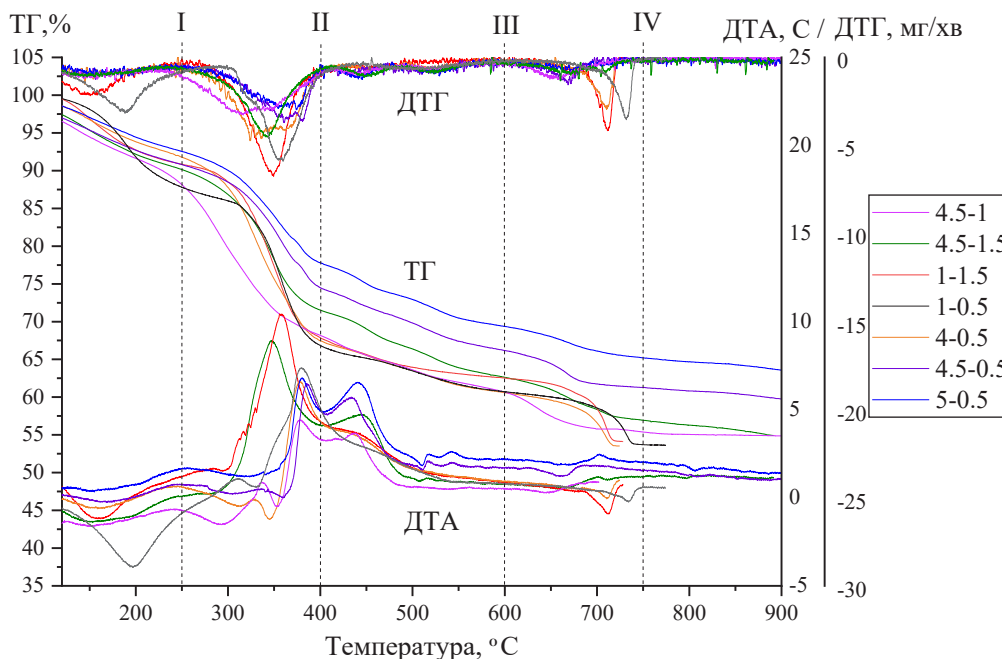


Рис. 3. Криві ТГ/ДТА/ДТГ зразків. Штрихові лінії позначають етапи розкладу.

Fig. 3. TG/DTA/DTG curves of the samples. The dashed lines indicate the decomposition stages.

За температури $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається процес дегідратації прекурсору (ендотермічний пік за $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3), що супроводжується втратою маси 8–11 % (рис. 3, табл. 2). На наступній стадії (діапазон температур $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3) залежно від

складу осаду відбувається руйнування органічного комплексу з виділенням H_2O (ендотермічний пік за $300\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3), CO та CO_2 (екзотермічні піки за 330 і $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3). Втрата маси цього процесу варіюється в межах 13–21 % (табл. 2). Втрата ваги

5 % добре узгоджується з кількістю CO_2 , що виділяється під час ступінчастого розкладу $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ через утворення проміжного оксикарбонату [21][22][23]. На наступно-

му етапі відбуваються екзотермічні реакції кристалізації $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$, а також десорбції CO_2 з поверхні з подальшою втратою ваги на 8–11 %.

Табл. 2.

Втрата маси в процесі термогравіметричного аналізу

Table 2

Mass loss in the process of thermogravimetric analysis.

Діапазон температури, °C	5–0.5	4.5–0.5	4.5–1	4.5–1.5	4–0.5	1–1.5	1–0.5
100–200	9	12	12	12	11	11	13
200–400	13	14	18	16	21	21	20
400–600	9	9	10	11	10	8	7
600–1000	2	3	4	4	4	6	6
	2	2	1	2	–	–	–
Загальна втрата маси, %	36	40	45	45	46	46	46
Кількість води	1.9	2.5	2.8	2.8	25	2.5	3.2
Кінцева температура розкладу, °C	>1000	970	770	890	720	720	740

Кінцевою стадією є утворення BaTiO_3 , починаючи з температури 600 °C за рахунок ендотермічних реакцій карбонату барію з діоксидом титану, а також розкладу $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$, де втрата маси становить 4–6 % (Табл. 2). Понад 720–740 °C для зразків 1–1.5, 1–0.5 і 4–0.5 жодні ефекти або втрати ваги не спостерігають, що вказує на повноту кристалізації BaTiO_3 для цих зразків. Водночас для завершення кристалізації BaTiO_3 інших зразків потрібна температура понад 770 °C. Загальна втрата маси кожного зразка в інтервалі температур 100–1000 °C становить 36–46 %.

Зразки, осаджені за умов найвищої концентрації реагентів, тобто 1.5 М (1–1.5 і 4.5–1.5), показують сильний одиничний екзотермічний пік за 350 °C, що стосується

вивільнення CO і CO_2 ($\text{CO} > \text{CO}_2$), а також окислення CO до CO_2 . Разом із високим значенням втрати маси це може свідчити про пріоритетність розкладу титанілоксалату барію через утворення проміжних оксикарбонатів (а не окислення попередника до BaCO_3 і TiO_2) [22]. Більш високий екзотермічний пік гідроксокомплексу (4.5–1.5, 4.5–1, 4.5–0.5, 5–0.5) порівняно з низьким порогом оксалатного комплексу (1–1.5, 1–0.5 і 4–0.5) за 450 °C означає подовження процесу виділення газу.

Коли концентрація реагентів нижча 1 М (зразок 4.5–0.5, 4.5–1), то одиничний пік за 350 °C розділяється на 2 екзотермічні піки за 330 °C і 380 °C, водночас із появою ендотермічного піку за 300–380 °C, що вказує на утворення гідроксооксалатного комплексу з зі-

мічною формулою $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2-x/2}$ або $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$. Аналіз ДТГ демонструє виділення більшої кількості оксалату в зразку, отриманому при рН розчину 4, тоді як більше гідроксиду в суміші комплексів є при рН розчину 4.5–5. Коли рН розчину досягає значення 5 (С реагентів 0.5 М), наявний лише ендотермічний пік за 300–350 °С, що означає утворення гідроксидного комплексу $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$.

Таким чином, зразки містять різну кількість гідроксильних груп у структурі, що, своєю чергою, визначає механізм кристалізації, загальну втрату маси та кількість адсорбованої на поверхні води (Табл. 3). Таким чином, ТГ-, ДТГ-, ДТ-аналізи свідчать про різну структуру осажденного комплексу (табл. 3–4) та різні схеми розкладу зразків, отриманих за різних умов синтезу (Табл. 3).

Табл. 3.

Механізм розкладу прекурсору різної структури

Table 3

The mechanism of decomposition of a precursor of different structure.

Назва структури	Можливий механізм розкладу	Теоретична загальна втрата маси за різної кількості води, %			
		1	2	3	4
A	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{nH}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	41.00	43.57	45.93	48.10
B	$\text{BaTi}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (\text{n} + 1)\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	43.57	45.93	48.10	50.10
C	$\text{BaTiO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (\text{n} + 1)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	31.66	35.09	38.19	41.01
D	$\text{BaC}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (\text{n} + 2)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	35.09	38.19	41.01	43.58

Табл. 4.

Хімічна формула сполук

Table 4

Chemical formula of compounds.

Зразок		Структура	Розмір кристаліту, нм
1–0.5 / 1–1.5	A	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O}$	22 / 29
4–0.5	B	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{2-2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{nH}_2\text{O} (x=0-1)$	24
4.5–0.5	C	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{4-2x}\text{C}_2\text{O}_4\text{nH}_2\text{O} (x=0-1)$	26
4.5–1 / 4.5–1.5	D	$\text{BaTi}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{3-x/2}\text{nH}_2\text{O} (x=2-4)$	32 / 33

Коли вміст ОН у структурі збільшується, то кристалізація BaTiO_3 починається за нижчої температури, але більш розширена в часі порівняно з чистим оксалатним комплексом, що призводить до багатоступінчастого процесу кристалізації, викликаного різною температурою розкладу та енергією активації зародкоутворення різних фаз. Це, своєю чергою, призводить до нижчої температури кристалізації BaTiO_3 з багатофазної системи та утворення кристалітів меншого розміру через конкуренцію між зародженням різних фаз та пригніченням росту кристалів.

Розмір кристалітів BaTiO_3 демонструє пряму залежність від Ba/Ti та температури розкладу. Коли концентрація реагентів нижча 1 М при рН розчину 4.5, то структура комплексу відхиляється від стехіометрії (Ba/Ti вище 1), що призводить до утворення BaCO_3 як вторинної фази. У цьому випадку розмір кристаліту визначають переважно конкуренцією між зародкоутворенням та ростом у багатофазній системі, а не температурою розкладу. Зокрема, утворений BaCO_3 пригнічує ріст BaTiO_3 , а середній розмір кристалітів BaTiO_3 становить 26 нм.

Таким чином, найдрібніші кристаліти BaTiO_3 отримано з оксалатного комплексу (Табл. 4). З одного боку, високий вміст іонів Cl^- при найнижчому рН (1) полегшує кристалізацію продукту та формування додаткових центрів зародження з аморфної фази TiO_2 . З іншого боку, формування дрібніших частинок зумовлено відсутністю значних зіткнень частинок за умов низької концентрації реагентів у розчині (0.5 М).

ВИСНОВКИ. Показано, що стехіометричний BaTiO_3 ($\text{Ba}/\text{Ti} = 1$) можна отримати при концентрації реагентів 1.5 М і рН розчину 1 із чистого оксалату. Утворення багатофазної системи, особливо за умови $\text{Ba}/\text{Ti} < 1$, призводить до утворення кристалітів меншого розміру порівняно зі сполуками монофазної системи. Температура розкладу зразків із $\text{Ba}/\text{Ti} < 1$ становить 720–740 °С, тоді як зразки гідроксиду та карбонату з $\text{Ba}/\text{Ti} > 1$ розкладаються за температури понад 770 °С. За найвищої концентрації реагентів (1.5 М) розклад титанілоксалату барію відбувається через утворення проміжних оксикарбонатів, а не через окислення прекурсору до BaCO_3 і TiO_2 .



Висловлюємо подяку Рагулі А. В. з Інституту проблем матеріалознавства ім. Францевича (ІПМ) НАН України за загальну консультацію, Колесніченку В. Г. з ІПМ за консультації щодо проведення термогравіметричного та рентген-флуоресцентного аналізу, Широкову О. В. з ІПМ за дані РФА та покращення тексту.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Кінетичні закономірності ущільнення і структуроутворення ансамблів наночастинок у процесах колоїдного формування під впливом зовнішніх полів», державний реєстраційний номер: 0115U002109.

THE INFLUENCE OF THE PRECURSOR COMPOSITION ON THE PECULIARITIES OF THE BARIUM TITANATE FORMATION

Olha A. Kovalenko

Department of Physics, Chemistry and Technology of Nanostructured Ceramics and Nanocomposite Materials, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine,

3 Krzhizhanovsky str., 03142 Kyiv, Ukraine

E-mail: olgiuskovalenko@gmail.com

In the process of obtaining barium titanate by the Pechini method, a connection between the conditions of complexes precipitation and the nature of their thermal decomposition was established. X-ray phase analysis of thermally decomposed precursors showed that the formation of a single-phase system based on barium titanate can be achieved in the range of Ba/Ti ratio 0.96-1.01 at high reagent concentration and low solution pH during the precursor deposition process. On the basis of thermogravimetric analysis, a possible mechanism of precursor decomposition and its composition is assumed. It is shown that the number of hydroxide groups in the structure affects the crystallization mechanism, total mass loss, and the amount of water adsorbed on the surface. In particular, samples obtained at low solution pH have a minimal amount of hydroxyl groups and decompose according to a typical four-step mechanism of thermal decomposition of barium titanyl oxalate. Other samples contain hydro and carbo groups, which leads to an increase in the final decomposition temperature above 770 °C and a multistage decomposition

process due to the difference in the activation energy of the nucleation of different phases. This, in turn, may determine the dominance of the nucleation process over the growth and nucleation of smaller crystallites, compared to the product of pure oxalate decomposition. On the one hand, the high content of chloride ions at the lowest pH promotes the crystallization of the product and the formation of additional nucleation centers from the phase of amorphous titanium dioxide. On the other hand, the formation of smaller crystallites occurs due to the absence of significant particle collisions in conditions of low concentration of the solution. On the basis of thermogravimetric analysis, it is shown that at high concentration, barium titanyl oxalate decomposes mainly by the mechanism of formation of intermediate oxy-carbonates, rather than barium carbonate and titanium dioxide. Thus, the optimization of the precursor precipitation parameters and the study of the barium titanate formation mechanism allow for better regulation of the composition and crystallite size of the final product.

Key words: barium titanate, oxalate method, stoichiometry, nanoparticles.

ЛІТЕРАТУРА

- 1 Basturk S. B., Dancer C. EJ., McNally T. Dielectric performance of composites of BaTiO₃ and polymers for capacitor applications under microwave frequency. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021 **138** (22). P. 1–14. doi: 10.1002/app.50521.
- 2 Chen J., Liu X., Shen Z., G. Chu. High-gravity reactive precipitation process for the preparation of barium titanate powders: пат. 8715614 США: B82Y30/00. № 10/624, 944; заявл. 07.21.2003; опубл. 05.06.2014. P. 1–10.

- 3 Kumar P., Singh S., Spah M., Juneja J.K., Prakash C., Raina K.K. Synthesis and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics. *J. Alloys Compd.* 2019. **489** (1). P. 59–63. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.024.
- 4 Panomsuwan G., Manuspiya H. Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO₃ particles synthesized by sol-gel method. *Mater. Res. Express.* 2019. **6**. P. 1–8. doi: 10.1088/2053-1591/ab101b.
- 5 Shi A. Preparation and characterization of nanometer-sized barium titanate powder by complex-precursor method. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2008. **15** (3). P. 334–338. doi: 10.1007/s11771-008-0063-2.
- 6 Hung K.M., Yang W.D., Huang C.C. Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. **23**. P. 1901–1910. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00431-4.
- 7 Xu H., Gao L. New evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Mater. Lett.* 2002. **57** (2). P. 490–494. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00817-0.
- 8 Guo L., Luo H., Gao J., Guo L., Yang J. Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *J. Mater. Lett.*, 2006. **60** (24). P. 3011–3014. doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.035.
- 9 Clabaugh W. S., Swiggard E.M., Gilchrist R. Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1956. **56** (5). P. 289–291.
- 10 Kimel R.A., Ganine V., Adair J.H. Double Injection Synthesis and Dispersion of Submicrometer Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. **84**. P. 1172–1174. doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00809.x.
- 11 Wada S., Hoshina T., Yasuno H., Nam S.M., Kakemoto H., Tsurumi T. Preparation of nm-sized BaTiO₃ crystallites by the 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate and their dielectric properties. *Key Eng. Mater.* 2003. **248**. P. 19–22. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.248.19.
- 12 Huang J., Chen K.L., Chiu P.H., Sze P.W., Wang Y.H. The novel formation of barium titanate nanodendrites. *J. Nanomater.* 2014. P. 1–6. doi: 10.1155/2014/718918.
- 13 Sahoo G.K. Synthesis and Characterization of Zr and Ca Modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics. *Докторська дисертація*. Індія, 2015. P. 1–183.
- 14 노태용; 김승원; 이철; Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1995. **16**. P. 1180–1184. doi: 10.5012/bkcs.1995.16.12.1180.
- 15 Prasadarao A.V., Suresh M., Komarneni S. pH dependent coprecipitated oxalate precursors—a thermal study of barium titanate. *Mater. Lett.* 1999. **39** (6). P. 359–363. doi: 10.1016/S0167-577X(99)00035-X.
- 16 Szepesi C. Synthesis and Processing of Sub-micron Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate. *Докторська дисертація*. Пенсильванія, 2004.
- 17 Schrey F. Effect of pH on the Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. **48** (8). P. 401–405. doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14776.x.
- 18 Jeon J. E., Han H.S., Park K. R., Hong Y.R., Bo Shim K., Mhin S. The effect of pH control on synthesis of Sr doped barium titanate nanopowder by oxalate precipitation method. *Ceram. Int.* 2018. **44**. P. 1420–1424. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.231.
- 19 Погибко В. М., Приседский В. В., Сидак И. Л. Механизм термического разложения оксалатного прекурсора титаната бария. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010. С. 96–101.
- 20 Gallagher P.K., Thomson J. Thermal Analysis of Some Barium and Strontium Titanyl Oxalates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965. **48**. P. 644–647. doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14697.x.
- 21 Vasylykiv O.O., Ragulya A. V., Skorokhod V. V.

- Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. II. Phase analysis of the decomposition products of barium titanyl-oxalate and the synthesis of barium titanate. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1997. **36** (5). P. 277–282. doi: 10.1007/BF02676217.
- 22 Vasylykiv O.O., Ragulya A. V., Klimenko V.P., Skorokhod V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. I. Control of dispersity of barium titanate during its synthesis from barium titanyl oxalate. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1997. **36** (3). P. 170–175. doi: 10.1007/BF02676141.
 - 23 Jung W.S., Min B.K., Park J., Yoon D.H. Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanyl oxalate. *Ceram. Int.* 2011. **37**. P. 669–672. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.09.056.
 - 5 Shi A. Preparation and characterization of nanometer-sized barium titanate powder by complex-precursor method. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2008. **15** (3): 334–338. doi: 10.1007/s11771-008-0063-2.
 - 6 Hung K.M., Yang W.D., Huang C.C. Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003. **23**: 1901–1910. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00431-4.
 - 7 Xu H. and Gao L. New evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Mater. Lett.*, 2002. **57** (2): 490–494. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00817-0.
 - 8 Guo L., Luo H., Gao J., Guo L., Yang J. Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *J. Mater. Lett.*, 2006. **60** (24): 2011–2014. doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.035.
 - 9 Clabaugh W.S., Swiggard E.M. and Gilchrist R. Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1956. **56** (5): 289–291.
 - 10 Kimel R.A., Ganine V., Adair J.H. Double Injection Synthesis and Dispersion of Submicrometer Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001. **84**: 1172–1174. doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00809.x.
 - 11 Wada S., Hoshina T., Yasuno S.M. Nam, Kakemoto H., Tsurumi T. Preparation of nm-sized BaTiO₃ crystallites by the 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate and their dielectric properties. *Key Eng. Mater.*, 2003. **248**: 19–22. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.248.19.
 - 12 Huang C.J., Chen K.L., Chiu P.H., Sze P.W., Wang Y.H. The novel formation of barium titanate nanodendrites. *J. Nanomater.*, 2014. 1–6. doi: 10.1155/2014/718918.
 - 13 Sahoo G.K. Synthesis and Characterization of Zr and Ca Modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics. PhD dissertation. India, 2015. 1–183.
 - 14 노태용; 김승원; 이철; Chemical Preparation

REFERENCES

- 1 Basturk S. B., Dancer C. E.J., McNally T. Dielectric performance of composites of BaTiO₃ and polymers for capacitor applications under microwave frequency. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021 **138** (22): 1–14. doi: 10.1002/app.50521.
- 2 Chen J., Liu X., Shen Z., Chu G. High-gravity reactive precipitation process for the preparation of barium titanate powders: pat. 8715614 US: B82Y30/00. № 10/624, 944; issued 6.05.2014: 1–10.
- 3 Kumar P., Singh S., Spah M., Juneja J.K., Prakash C., Raina K.K. Synthesis and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2019. **489** (1): 59–63. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.024.
- 4 Panomsuwan G., Manuspiya H. Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO₃ particles synthesized by sol-gel method. *Mater. Res. Express*, 2019. **6**: 1–8. doi: 10.1088/2053-1591/ab101b.

- of Barium-Strontium Titanate. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1995. **16**: 1180–1184.
doi: 10.5012/bkcs.1995.16.12.1180.
- 15 Prasadarao A.V., Suresh M. and Komarneni S. pH dependent coprecipitated oxalate precursors—a thermal study of barium titanate. *Mater. Lett.*, 1999. **39** (6): 359–363.
doi: 10.1016/S0167-577X(99)00035-X.
- 16 Szepesi C. Synthesis and Processing of Sub-micron Barium Titanate Oxalate Tetrahydrate. PhD dissertation. Pennsylvania, 2004.
- 17 Schrey F. Effect of pH on the Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965. **48** (8): 401–405.
doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14776.x.
- 18 Jeon J. E., Han H.S., Park K. R., Hong Y.R., Bo Shim K., Mhin S. The effect of pH control on synthesis of Sr doped barium titanate nanopowder by oxalate precipitation method. *Ceram. Int.*, 2018. **44**: 1420–1424.
doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.231.
- 19 Pogibko V. M., Prisedskiy V. V., Sidak I. L. Mekhanyzm termycheskoho razlozheniya oksalatnoho prekursora tytanata baryia Mechanism of Thermal Decomposition of Barium Titanate Oxalate Precursor. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2010. 96–101(in Russian).
- 20 Gallagher P.K., Thomson J. Thermal Analysis of Some Barium and Strontium Titanate Oxalates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965. **48**: 644–647.
doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14697.x.
- 21 Vasylyuk O.O., Ragulya A.V., Skorokhod V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. II. Phase analysis of the decomposition products of barium titanate-oxalate and the synthesis of barium titanate. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 1997. **36** (5): 277–282.
doi: 10.1007/BF02676217.
- 22 Vasylyuk O.O., Ragulya A. V., Klimenko V.P., Skorokhod V. V. Synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder under nonisothermal conditions. I. Control of dispersity of barium titanate during its synthesis from barium titanate oxalate. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 1997. **36** (3): 170–175.
doi: 10.1007/BF02676141.
- 23 Jung W.S., Min B.K., Park J., Yoon D.H. Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanate oxalate. *Ceram. Int.*, 2011. **37**: 669–672.
doi: 10.1016/j.ceramint.2010.09.056.

Стаття надійшла 01.09.2022.

МЕТОД ОЦІНЮВАННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ В ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛАХ

М. Д. Кошель^а, С. А. Кошель^а, С. В. Корнач^б

^аДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, м. Дніпро 49005, Україна;

^бІнститут транспортних систем і технологій НАН України,
вул. Писаржевського, 5, м. Дніпро, Україна

*e-mail: kkknd@ua.fm

Розроблено новий метод диференційної *itn*-метрії для точного визначення чисел перенесення іонів у матеріалах з іонообмінними властивостями – іонообмінних мембранах, рідиннофазних іонообмінниках та іонних рідинах, промислових іонообмінних смолах. Метод використано для надання альтернативної спрощеної оцінки функціональних властивостей іонообмінних смол, які використовують у промислових технологіях водоочищення, водопідготовки, екстракції на підприємствах різних галузей промисловості. Таку точну інформацію одержують у спеціальних лабораторіях на підприємствах довготривалими і затратними фізико-хімічними методами. Числа перенесення дають непряму оцінку якості іонообмінників, але метод диференційної *itn*-метрії дає результат у 30-хвилинному експерименті з електролізу розчину NaOH або NaCl у трикамерному реакторі-електролізері з об'ємом електроліту до 40 см³. Середню камеру реактора, обмежену двома нефільтруючими мембранами з целофану, заповнювали досліджуваним іонообмінником.

Первинним результатом кожного експерименту були функції динаміки концентрації електроліту $C(\tau)$ у катодній та анодній камерах реактора-електролізера, де в процесі електролізу фіксували динаміку показів розробленого нами проточного резистометричного сенсора (кОм). Ефективне число перенесення itn^* визначали математичним обробленням даних за допомогою системи апроксимаційних функцій.

Ключові слова: число перенесення, електроліз, апроксимація, іонообмінник, іонообмінна мембрана.

ВСТУП. Метод диференційної *itn*-метрії. Іонообмінні матеріали в сучасних технологіях широко розповсюджені в формах промислових мембран [1–4], диспергованих смол для оброблення промислових систем водопідготовки і екстракції [5–6] і навіть рідиннофазних систем – іонних рідин (*Ionic Liquids*) [7–9]. Одна з їхніх важливих характеристик – це числа перенесення іонів (ЧП). Якість диспергованих іонообмінних смол у водоочисних системах на різних етапах оброблення оцінюють шляхом тривалих стандартизованих процедур, які здійснюють у заводських хімічних лабораторіях на основі методів аналітичної хімії [9,10]. Набагато простішим варіантом оцінювання властивостей дисперсних іонообмінних смол було б використання розробленого нами методу диференційної *itn*-метрії (*ionic transfer number*) [11]. Метод зводиться до електролізу розчину простого бінарного електроліту упродовж деякого часу $\tau_{\text{MAX}} \leq 30$ хвилин, і дає непряму, але важливу характеристику іоніту – число перенесення рухомого іона.

Електроліз здійснюємо в простому реакторі-електролізері з відокремленими іонообмінною мембраною катодною (-) і анодною (+) камерами. В процесі електролізу концентрація електроліту в камерах безперервно змінюється від початкового значення C_0 до значення C_τ . Тому результатом експерименту є не число перенесення катіона n^+ , а дві функції залежності числа перенесення від часу. Ці дві функції засновано на найпростішому аналізі процесів масообміну в камерах реактора-електролізера – електроміграції іонів та електродних реакціях:

$$n_1^+(\tau) = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V_\tau}{(I \cdot \tau) / 26,8), \quad (1)$$

$$\text{або} \quad n_2^+(\tau) = 1 - \frac{(C_\tau - C_0)}{C_\tau}, \quad (2)$$

де V_τ – об'єм електроліту в камері, що може змінюватися протягом досліду, $(I \cdot \tau)$ – поступово зростаюча кількість пропущеного протягом електролізу заряду. Формула (1) враховує можливу експериментально помітну зміну об'єму розчину в камері $V(\tau)$, формула (2) відповідає умові незмінного об'єму $dV/d\tau = 0$.

В експерименті фіксують низку значень первинного сигналу сенсора – опору розчину R_τ (10–15 точок) і значення струму I_τ . Зворотнє значення $1/R_\tau$ перераховують у число, яке означає питому електропровідність розчину (λ -молярна електропровідність):

$$\frac{1}{R_\tau} \approx \lambda \cdot C. \quad (3)$$

Таким чином можна отримати для кожної з камер дискретний ряд точних значень числа перенесення $n=f(\tau)$.

Цей ряд точно відображає результат конкретного експерименту, зафіксованого в моменти вимірювання. Але ряд має досить значні флуктуації значень R_τ та I_τ . Флуктуації виникають через коливання показів сенсорів R_τ і помилки фіксації моментів вимірювання. Змінний дискретний ряд не дає можливості визначити єдине число $n^+=itn^*$, яке б могло характеризувати досліджуваний матеріал.

Щоб нівелювати дію флуктуацій, в методі диференційної *itn*-метрії первинні дискретні функції R_τ та I_τ замінюються їхніми математичним моделями у вигляді апроксимаційних функцій у формі поліномів 2-го порядку типу $y=a_0+a_1x+a_2x^2$. Ці прості рівняння не мають жодних геоме-

тричних особливостей (розривів, стрибків тощо), тому їхнє використання дозволяє перейти від дискретних рядків до безперервних функцій, з яких можна побудувати спеціальну Ψ_τ -функцію диференціалу числа перенесення:

$$\Psi_\tau = itn^* \cdot \left(\frac{\Delta itn^*}{\Delta \tau} \right). \quad (4)$$

На рис.1 наведено приклад побудови функцій Ψ_τ для простих гомогенних мембран у розчині NaOH. Екстраполяція функції Ψ_τ на початкову точку $\tau=0$ і дає точне значення єдиного ефективного числа перенесення itn^* , яке відображає унікальні властивості зазначеного іоніту в умовах експерименту.

Далі будемо за необхідності використовувати форму позначення $n^{Na}=itn^*=0,0157$.

Воно означає, що в цьому контексті окремий символ (n) є лише позначкою варіативного числа перенесення, конкретне значення якого залежить від багатьох, не завжди відомих чинників і не містить корисної інформації. Тому в цьому контексті запис $n^{Na}=0,0157$ був би некоректним, бо вступав би у протиріччя з варіативністю значень n^{Na} у часі.

Для мембрани МА-40 знайдено значення ефективного числа перенесення катіона $n^{Na}=itn^*=0,0157$, яке близьке до паспортного [12]. На мембрані з целофану, просоченого розчином NaOH, знайдено $n^{Na}=itn^*=0,1901$, що точно збігається з довідковими даними [13] для електроліту NaOH. Узгоджується з літературними даними [14] також значення $n^{Na}=itn^*=0,96$ для мембрани з нафіону.

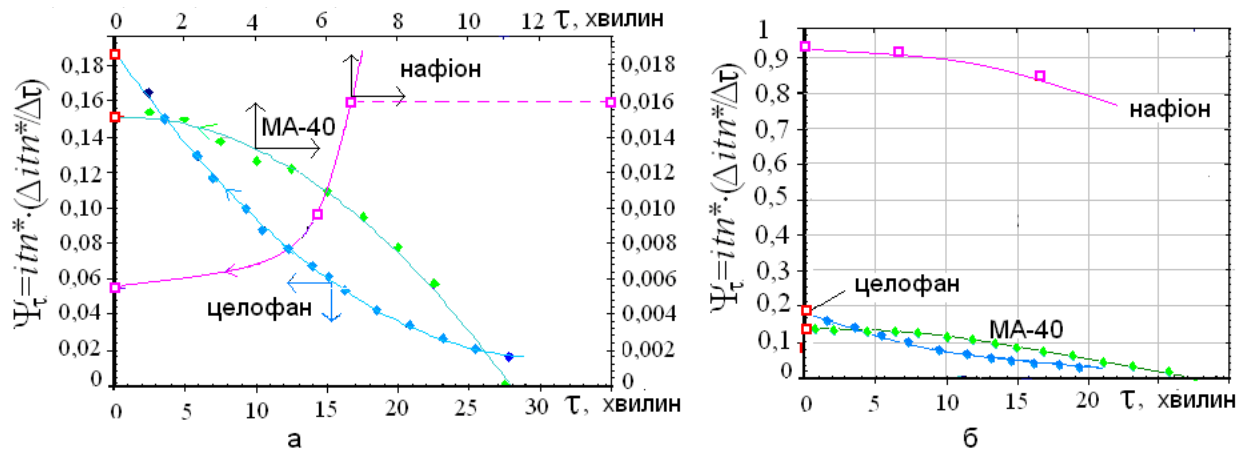


Рис.1. Ψ_τ -функції диференціалу числа перенесення itn^* у малому (а) і великому (б) масштабах для гомогенних мембран із целофану, МА-40 і нафіону. На рис. 5а для зручності використано шкалу з максимальним значенням $(1-\Psi_\tau)=0,2$. [11].

Fig.1. Ψ_τ -functions of the transfer number differential itn^* in small (a) and large (b) scales for homogeneous membranes made of cellophane, MA-40, and Nafion. In Fig. 5a, for convenience, the scale with the maximum value is used $(1-\Psi_\tau)=0,2$. [11]

Таким чином, для спрощених умов (бінарний електроліт, гомогенна мембрана) метод диференційної *itn*-метрії дозволяє точно визначати число перенесення. Таким умовам відповідають іонні рідини, для вивчення яких метод і розробляли.

Але немає ніяких протипоказань для того, щоб цей метод використати також у складніших умовах для інших об'єктів, наприклад, для диспергованих іонообмінних смол.

Експерименти в трикамерному реакторі-електролізері. Експериментальну установку (рис. 2, 3) сконструйовано як трикамерний реактор-електролізер. Використано електроди з платинованої титанової сітки, розташовані в крайніх катодній та анодній камерах. Кожну з камер заповнювали розчином в об'ємі 19–23 см³ відповідно до плану досліду. Третю камеру зі змін-

ною товщиною від 0,5 до 2 мм розташовано всередині між двома нефільтруючими мембранами з целофану.

При розробці реактора важливо брати до уваги, що структура електричного поля в робочих камерах реактора-електролізера залежить від конструкції системи. Головною вимогою до конструкції є однорідність електричного поля, що на зображенні поля на рис. 2 мало б вигляд поля в геометричній формі прямих горизонтальних ліній. Це означало б рівномірний розподіл густини струму по робочій площі реактора 2×5 см². Тому з метою забезпечення однорідності електричного поля в конструкції реактора-електролізера (рис. 3) було використано обидва електроди 3,8 із титанової платинованої сітки і з габаритним розміром, який дорівнює робочій площі камер у площині, перпендикулярній до ліній струму.

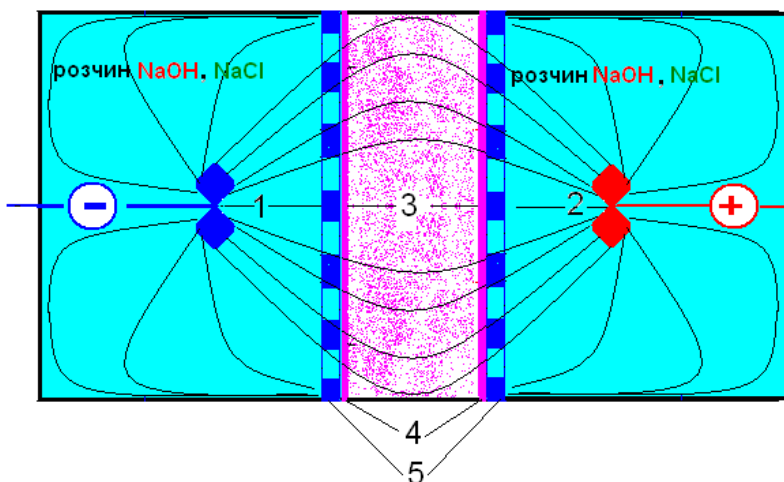


Рис. 2. Схема нелінійного електричного поля в трикамерному реакторі-електролізері, яке виникає при невідповідності розмірів електродів та електродних камер: 1 – катод; 2 – анод; 3 – середня робоча камера для досліджуваного іонообмінника; 4 – нефільтруючі целофанові плівки; 5 – перфоровані нікельові пластини

Fig. 2. Scheme of the nonlinear electric field in a three-chamber electrolyzer reactor, which occurs when the sizes of electrodes and electrode chambers do not match: 1 – cathode; 2 – anode; 3 – the middle working chamber for the investigated ion exchanger; 4 – non-filtering cellophane films; 5 – perforated nickel plates.

Техніка експерименту. У цьому дослідженні внутрішню камеру б щільно заповнювали частинками іонообмінної смоли, в окремих дослідках аніонітом *purolite A-400* або катіонітом КУ-2-8. Такі матеріали широко використовують у процесах деіонізації, теорію яких розроблено на високому рівні [15]. Для запобігання рухомості шару часток смоли камеру стискали між двома перфорованими нікелевими пластинами 5.

Всі елементи конструкції реактора-елек-

тролізера утворювали пакет, який герметично стискали на чотирьох болтах.

У процесі електролізу спеціальним проточним резистометричних сенсором з інтервалом 1–3 хвилини вимірювали значення питомої електропровідності електроліту в катодній і анодній камерах реактора-електролізера. Комп'ютерним обробленням цих даних одержували функції часової динаміки концентрацій $C(t)$ у катодній та анодній камерах.

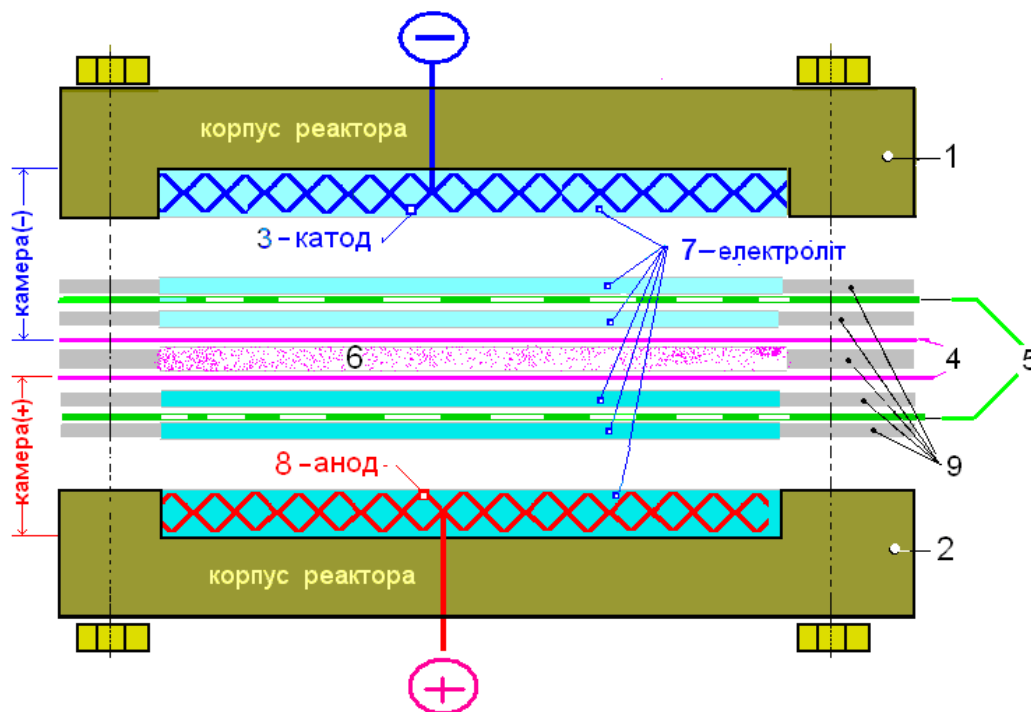


Рис. 3. Елементи будови 3-камерного реактора-електролізера: 1, 2 – катодна та анодна частини корпусу реактора з поліметилметакрилату (органічного скла); 3 – катод; 4 – нефільтруючі целофанові плівки 100 мкм; 5 – перфоровані нікелеві пластини товщиною 50 мкм; 6 – середня робоча камера для досліджуваного іонообмінника; 7 – електроліт; 8 – анод; 9 – гумові герметизуючі прокладки 0,5 мм

Fig. 3. Structural elements of a 3-chamber reactor – electrolyzer: 1, 2 – cathode and anode parts of the reactor body made of polymethyl methacrylate (organic glass); 3 – cathode; 4 – non-filtering cellophane films 100 μm ; 5 – perforated nickel plates with a thickness of 50 μm ; 6 – the middle working chamber for the investigated ion exchanger; 7 – electrolyte; 8 – anode; 9 – rubber sealing gaskets 0.5 mm.

В експериментах тривалістю 30 хвилин (по 15 хвилин для вимірювань у кожній камері) для оброблення первинних даних використовували метод комп'ютерної резистометрії [16]. Спеціальне математичне оброблення результатів масообмінних процесів, які здійснювали в катодній та анодній камерах реактора-електролізера, виконували за програмами апроксимації поліномами 2–3 ступенів. Результатом математичного оброблення було визначення числа перенесення іона, концентрацію якого фіксували в експерименті.

Механізм обміну в умовах рівноваги. Розглянемо для початку простішу задачу встановлення іонообмінної рівноваги в твердій фазі катіоніту КУ-2-8, насичений після реге-

neraції розчином NaOH. Експериментально рівновагу можна встановлювати в окремій ємності, куди завантажують суміш зваженої кількості смоли і води. Суміш при постійному перемішуванні витримують деякий час, вимірюючи зміну концентрації іона, який переходить у розчин. Водночас у розчин із смоли переходять також протиіони.

Наш теоретичний аналіз проведемо на прикладі однієї частинки іонообмінної смоли з гелевою непористою структурою, де містяться рухомі протиіони $(\text{Na}^+)_{\text{п}}$ і хімічно зв'язані з матрицею фіксовані іони $(\text{OH}^-)_{\text{ф}}$. Саме таку структуру має відома промислова катіонообмінна смола КУ-2-8 [12] у робочій Na^+ -формі і повною обмінною ємністю 1,9 ммоль/г.

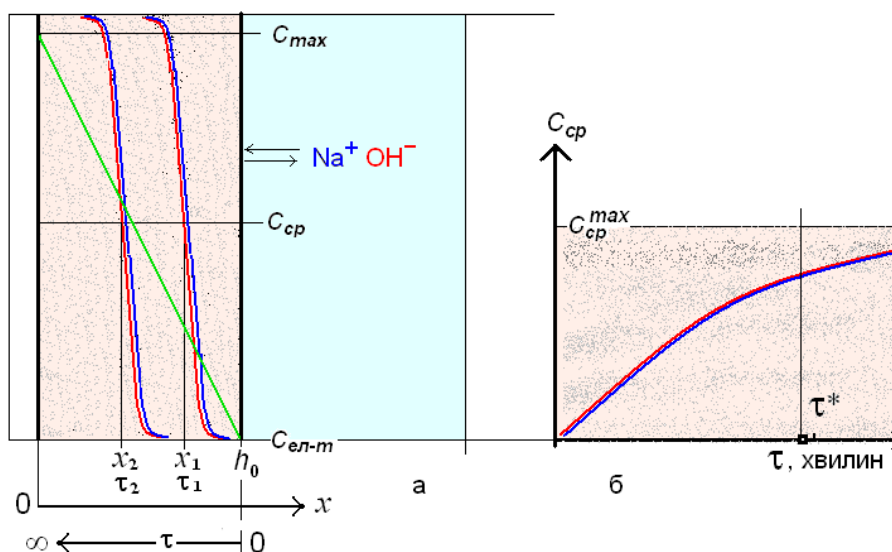


Рис 4. Концентраційні профілі іонів у фазі іоніту в окремі послідовні моменти часу (а) і динаміка зміни середньої концентрації C_{cp} (б). При $\tau \rightarrow \infty$ залежність $C_{\text{cp}}(\tau)$ асимптотично наближається до межі $C_{\text{cp}}^{\text{max}}$. Зелена діагональ на рис. 4 а – динаміка часової зміни середньої концентрації в процесі насичення або регенерації (нелінійна шкала часу)

Fig. 4. Concentration profiles of ions in the ionite phase at separate consecutive moments of time (a) and the dynamics of changes in the average concentration C_{cp} (b). At $\tau \rightarrow \infty$. Dependence $C_{\text{cp}}(\tau)$ asymptotically approaches the limit $C_{\text{cp}}^{\text{max}}$. The green diagonal in Fig. 4a is the dynamics of the time change of the average concentration in the process of saturation or regeneration (non-linear time scale).

Уявимо модель частинки у формі пластини (рис. 4 а), яка контактує з ідеально перемішуваним розчином NaOH. Для спрощення аналізу будемо вважати, що хімічний склад частинки в процесі встановлення обмінної рівноваги з часом змінюється, як показано на рисунку, але при цьому сама частинка залишається однорідною з середньою концентрацією C_{cp} . Це наближення не впливає на результати подальшого якісного аналізу, але попереджує наступне виникнення математичних ускладнень.

Звернемо увагу на те, що на рис. 4, б якісний графік $C_{cp}(\tau)$ має типову експоненційну монотонну форму без характерних точок на графіку:

$$C_{cp} = C_{cp}^{max} \cdot [1 - \exp(-\tau)].$$

Але цей логічно коректний вираз непридатний для користування, бо аргументом трансцендентної експоненти є розмірне число τ . Вираз можна зробити зручнішим, якщо в нього ввести формальний характерний час процесу τ^* , такий, за якого аргументом експоненти буде безрозмірне число, а значення виразу в квадратних дужках $C_{cp} / C_{cp}^{max} = (1 - e^{-1}) = 0,631$,

$$C_{cp} = C_{cp}^{max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau^*}\right) \right]. \quad (5)$$

Похідна від (5)

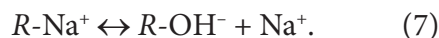
$$\frac{d}{d\tau} C_{cp} = -\exp\left(-\frac{\tau}{\tau^*}\right) \quad (6)$$

має від'ємне значення. Це відображає зрозумілу закономірність – у процесі насичення або регенерації іоніту швидкість процесу поступово зменшується через опір середовища дифузійному потоку, а параметр τ^* якраз і характеризує цю швидкість.

Тут доцільно нагадати, що концентрація NaOH у насиченому іоніті КУ-2-8 складає

0,0265 моль·см⁻³, тоді як у водному розчині вона на 3 порядки менша, і на рис. 4 вона практично збігається з нульовим значенням ординати.

У режимі встановлення іонообмінної рівноваги у фазі смоли рухаються два потоки іонів однакових зарядів із протилежними знаками – іони Na⁺ та іони OH⁻. Обидва іонні потоки рухаються з однаковою швидкістю паралельно в одному напрямку, бо в акті іонного обміну один іон поглинається, а іон протилежного знака при цьому виникає:



У цьому рівнянні символ $R\text{-Na}^+$ означає один елемент високомолекулярної структури смоли R (C₈H₈+C₁₀H₁₀, $M = 104,15 \cdot 0,5 + 130,20 \cdot 0,5$ г/моль), хімічно зв'язаний з іоном Na⁺, а знак $\leftrightarrow$ означає рівновагу процесу іонного обміну.

У твердій фазі смоли за рахунок дії механізмів іонного обміну в процесі руху уздовж координати x одні іони поглинаються і тому їхня концентрація поступово зменшується до мінімального значення на виході. Аналогічно іони протилежного знака переходять у розчин у такий же кількості, а їхня концентрація в смолі також зменшується.

Усередині твердої фази немає конвекції, тому в процесі обміну там встановлюються певні профілі концентрацій $C(x)$ та відповідні градієнти концентрації обох іонів. При цьому обидва градієнти, $(dC/dx)^{\text{Na}}$ і $(dC/dx)^{\text{Cl}}$, змінюються також однаково, в одному напрямку.

Ці міркування дещо спрощені для кращого розуміння явища. Насправді на межі між розчином і твердою фазою в обох фазах виникають дифузійні шари, в яких

утворюються свої рівноваги, подвійні електричні та дифузійні шари та профілі концентрацій $C(x)$. Але на вказані вище характерні особливості іонного транспорту в смолі вплив дифузійних шарів в обох фазах є кількісно несуттєвим [17].

Описані явища іонного обміну в динаміці є результатом теоретичних міркувань. У фізичному експерименті можна визначити початковий і кінцевий стан смоли, вимірюючи зміну концентрації розчину. Тривалість досліду τ_{EX} із постійним перемішуванням триває кілька годин.

Із часом смола виснажується, тобто концентраційні профілі на рис. 4 не є стаціонарними і мають змінюватися з часом. Але в наших дослідженнях у відносно короткому експерименті зміна стану іонообмінної смоли є неістотною порівняно з довготривалими циклами насичення – регенерації. Тому показані на рис. 4 концентраційні профілі іонів можна вважати практично стаціонарними, а одержані за їхнього аналізу висновки – коректними.

У розчині в дифузійному шарі Δ великої товщини, що на порядки перевищує товщину δ дифузної частини подвійного електричного шару ($\Delta \gg \delta$), встановлюється деяке ефективне значення коефіцієнта дифузії $D_{\pm}$ та однакові швидкості і напрямки руху іонів, $g^{OH} = g^{Na}$:

$$D_{\pm} = \frac{2D^{Na} \cdot D^{OH}}{D^{Na} + D^{OH}}, \quad (8)$$

$$g^{OH} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC^{OH}}{\Delta}, \quad (9)$$

$$g^{Na} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC^{Na}}{\Delta}. \quad (10)$$

Дифузійний потенціал виникає в середовищі, де існує градієнт концентрації електроліту, а рухливості іонів відрізняються. Виникає він і на межі розділу фаз – на поверхні іоніту. Відповідно до рівняння Планка – Гендерсона [18, с.152], на межі розділу фаз встановлюють відповідне значення дифузійного потенціалу, яке в першому наближенні (за умови незалежності чисел перенесення від концентрації електроліту) є лінійною функцією різниці чисел перенесення іонів:

$$E_{DIF} = \frac{D^{Na} - D^{OH}}{D^{Na} + D^{OH}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right) = \\ = (n^{Na} - n^{OH}) \cdot \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right), \quad (11)$$

де C_2 і C_1 – концентрації в контактуючих фазах.

Рівність потоків обох іонів через межу розчин – іонообмінник забезпечують електричні поля, що виникають в обох фазах на межі їхнього поділу і автоматично підтримують необхідні для цього профілі концентрацій $C^{OH}(x) = C^{Na}(x)$ в обох фазах.

Якщо розрахувати швидкості кожного з іонів, використавши формулу Нернста – Ейнштейна:

$$D = v^0 \cdot \left(\frac{RT}{zF} \right), \quad (12)$$

де v^0 – рухливість іона (при $C \rightarrow 0$), для простого однокомпонентного електроліту за умови $v_+ = v_-$, яка діє за наявності дифузійного потенціалу, то отримаємо вирази для окремих іонних потоків:

$$g^{OH} = -v_+^0 \cdot \frac{RT}{z_+ F} \cdot \frac{1}{C_+} \cdot \frac{dC_+}{dx} - v_+^0 \cdot \frac{dE}{dx}; \quad (13)$$

$$g^{\text{Na}} = -v_-^0 \cdot \frac{RT}{z_- F} \cdot \frac{1}{C_-} \cdot \frac{dC_-}{dx} + v_-^0 \cdot \frac{dE}{dx} . \quad (14)$$

Ці потоки згідно закону електронейтральності мають однакові числові значення. В умовах рівноваги однаковими будуть також градієнти концентрації обох іонів.

Інтегруванням системи рівнянь (13,14) знаходять величину ефективного коефіцієнта дифузії $D_{\pm}$ згідно (8) та дифузійного потенціалу $E_{\text{DIF}} = dE/dx$ згідно (11).

Особливістю системи рівнянь Планка – Гендерсона (13,14) є те, що дифузійний потенціал набуває такого значення, коли протилежно направлені дифузійна і міграційна складова (перший і другий доданки в кожному рівнянні) зрівнюються між собою.

У рішенні рівнянь (13,14) уздовж координати x на рис. 4 а змінюються значення чисел перенесення обох іонів. На правій межі (електроліт) числа перенесення такі ж, як у вільному розчині NaOH : $n^{\text{Na}}=0,38$, $n^{\text{OH}}=0,62$. У твердій фазі іоніту у напрямі межі $x=0$ вони змінюються – для рухомого іона n^{Na} зростає, а для фіксованого n^{OH} – зменшується. В ідеалі при $\tau \rightarrow \infty$ концентраційний профіль має стати лінійним, а числа перенесення при $x=0$ мають стати $n^{\text{Na}}=1$, $n^{\text{OH}}=0$. Реально тривалість встановлення рівноваги обміну в дослідях є відносно незначною і в першому наближенні профілі можна вважати стаціонарними. Їхнє використання для аналізу рівнянь (12–14) є допустимим.

Електроліз із сепаратором КУ-2-8 в електроліті NaOH . Розглянемо параметри процесів на прикладі електролізу розчину зі щільним шаром катіоніту КУ-2-8 у камері 6 реактора-електролізера. Об'єм ка-

тодної камери (–) 20 см³ та анодної камери (+) 22,85 см³. Те, що електроліт NaOH є бінарним, забезпечує можливість точних обрахунків експериментальних даних і одержання надійних однозначних висновків.

В експериментах габаритний об'єм порції смоли в камері 6 товщиною 0,16 см дорівнював $0,16 \cdot 10 = 1,6$ см³. Якщо прийняти частку об'єму простору між частинками при щільній конфігурації сфер за формулою Гауса як 26%, то об'єм смоли буде $1,6 \cdot (1-0,26) = 1,184$ см³. За густини смоли 1,06 г/см³ маса порції буде $1,184 \cdot 1,06 = 1,255$ г. При цьому теоретичне значення повної статичної обмінної ємності (ПСОЄ) досліджуваної порції КУ-2-8 має значення $1,255 \text{ г} \cdot 0,0265 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} = 0,03138 \text{ моль}$.

Запишемо на основі закону Фарадея вирази для іонних потоків Na^+ і OH^- у процесі електролізу в частинці іонообмінної смоли, просоченій розчином NaOH:

$$g_{\text{MIGR}}^{\text{Na}} = \frac{I \cdot q^{\text{Na}}}{\tau} \cdot n^{\text{Na}},$$

$$g_{\text{MIGR}}^{\text{OH}} = \frac{I \cdot q^{\text{OH}}}{\tau} \cdot n^{\text{OH}}, \quad (15)$$

де n^{Na} , $n^{\text{OH}} = 1 - n^{\text{Na}}$ – числа перенесення іонів, які в простому електроліті NaOH відомі з довідникових таблиць – $n^{\text{OH}}=0,62$, $n^{\text{Na}}=0,38$ [13,19]. Для потоків в електродній реакції вирази (15) не містять чисел перенесення. Параметри $q^{\text{Na}} = 0,858$ і $q^{\text{OH}} = 0,634$ г/А·год – електрохімічні еквіваленти іонів.

Із розрахунком за рівнянням (15) одержимо значення зміни мас іонів у камері (–) упродовж експерименту ($\tau=15$ хвилин) у процесах іонної міграції і реакції (нижні індекси $_{\text{MIGR}}$, $_{\text{REAC}}$):

$$m^i = (I \cdot \tau) \cdot q, \quad (16)$$

$$m_{MIGR}^{Na} = 1,12 \cdot 10^{-6}, \quad m_{MIGR}^{OH} = -1,83 \cdot 10^{-6},$$

$$m_{REAC}^{OH} = 2,95 \cdot 10^{-6}, \quad m_{REAC}^{H2O} = -2,95 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Аналогічний результат одержимо по камері (+):

$$m_{MIGR}^{Na} = -1,30 \cdot 10^{-5}, \quad m_{MIGR}^{OH} = 2,12 \cdot 10^{-5},$$

$$m_{REAC}^{OH} = -3,41 \cdot 10^{-5}, \quad m_{REAC}^{H2O} = 4,27 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Числа перенесення для бінарного електроліту NaOH розраховували за простими формулами, які утворені з рівнянь балансу (1) і (2) камери (-):

$$n_1(\tau) = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V_\tau}{((I \cdot \tau) / 26,8)},$$

$$n_2(\tau) = 1 - \frac{(C\tau - C_0)}{C \cdot \tau}, \quad (17)$$

де V_τ – об'єм електроліту в камері (-).

Результати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Параметри процесу електролізу розчину NaOH

Table 1.

Parameters of the process of electrolysis of NaOH solution.

	Елемент процесу	КУ-2-8 NaOH	A400 NaCl
1	Сумарний баланс мас, камера (-), моль	$9,03 \cdot 10^{-7}$	
	Сумарний баланс мас, камера (+), моль	$-2,17 \cdot 10^{-5}$	
2	(ПСОЄ). Повна статична обмінна ємність моль/см ³ По ГОСТ 20301-74	0,0020 ... 0,0040	0,0013
3	Порція смоли 1,255 г – 0,03138 моль Об'єм порції 7,845 см ³ ПСОЄ порції моль/см ³	0,0020 ... 0,0040	0,02190
4	<i>Експеримент,</i> камера (-), прибуток NaOH, моль	0,0000382	
	камера (+), втрата NaOH, моль	0,0000366	
5	<i>Динаміка концентрації в камерах</i> камера (-), моль·дм ⁻³	0,0200 ... 0,0181	
	камера (+), моль·дм ⁻³	0,0200 ... 0,0173	
6	$itn^*(Na^+)$, розрахунок по камері (-)	0,924	
	$itn^*(Na^+)$, розрахунок по камері (+)	0,910	
7	$\Psi(\tau \rightarrow 0, Na^+)$, розрахунок по камері (-)	1,002	
	$\Psi(\tau \rightarrow 0, Na^+)$, розрахунок по камері (+)	-0,999	

itn^* – екстрапольоване на початок дослідів $\tau \rightarrow 0$ значення диференціалу Ψ -функції, яке відображає незалежне від умов ефективне число перенесення катіона (рис. 5).

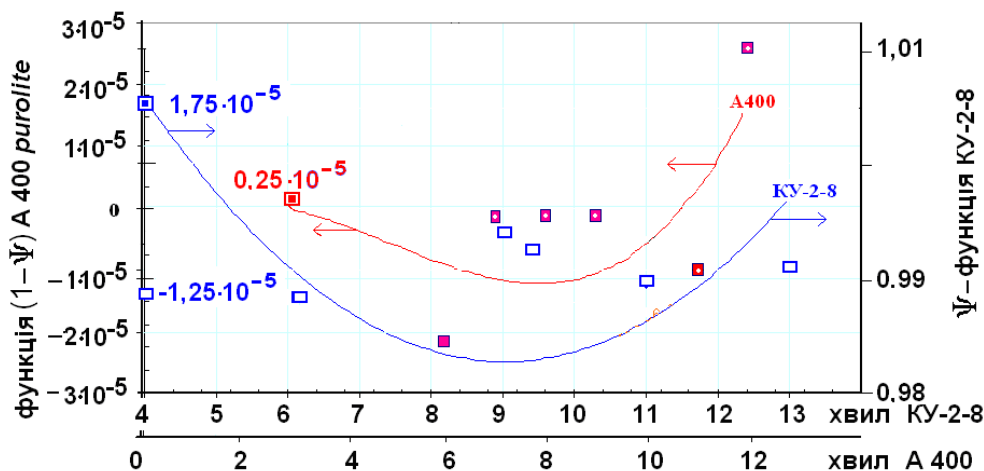
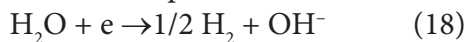


Рис. 5. Графік функції катіона для смоли КУ-2-8

Fig. 5. Graph of cation function Ψ_τ for KU-2-8 resin.

Електроліз розчину NaCl. Розглянемо тепер складнішу ситуацію з інтерпретацією результатів електролізу розчину NaCl з аніоном *puroliteA-400*. У процесі електролізу в результаті катодної реакції



утворюються іони OH^- , тому в перенесенні заряду беруть участь три види іонів – Na^+ , OH^- і Cl^- .

Ускладнюючим чинником є те, що виміряне значення питомої електропровідності κ у системі з трьома іонами є неоднозначним і відповідає двом можливим значенням концентрації. Цю тезу пояснює рис. 6, де наведено графіки калібрування сенсора KCH-23 у розчинах NaOH+NaCl із використанням високоточних довідникових даних з електропровідності іонів. Довідникові дані апроксимовані поліномами 2-го порядку.

З рис. 6 а можна бачити, що значення питомої електропровідності розчину $\kappa=0,007 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ спостерігають за двох концентрацій – 0,039 і 0,05 моль·дм⁻³. Якщо провести лінію по ординаті κ – за концентрації

0,045 моль·дм⁻³ можна одержати два значення κ – 0,006 і 0,0078 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Неоднозначність розрахованих концентрацій дає свій наслідок – неоднозначність змісту чисел перенесення. Визначимо їх таким чином.

На рис. 7 наведено розраховані за законом Фарадея з експериментальних даних $d(I\cdot\tau) = f(\tau)$ дискретні (по 8 точок) графіки динаміки іонних концентрацій в камері (-). У катодній реакції (11) іон Cl^- не бере участі, але мігрує в електричному полі і дає внесок у визначення чисел перенесення.

Розрахована по експериментальних точках $I(\tau)$ концентрація іона OH^- нелінійно зростає від нуля. Розбіг розрахованих значень концентрацій великий, тому апроксимаційний графік полінома на рис. 7

$$C^{\text{OH}} = 1\cdot 10^{-6} + 9\cdot 10^{-7}\cdot\tau - 2\cdot 10^{-7}\cdot\tau^2,$$

$$C^{\text{Na}} = C^{\text{OH}} + C^{\text{Cl}} \quad (19)$$

починається не з нуля.

Результати розрахунків параметрів процесу в камері (-) наведено в таблиці 2.

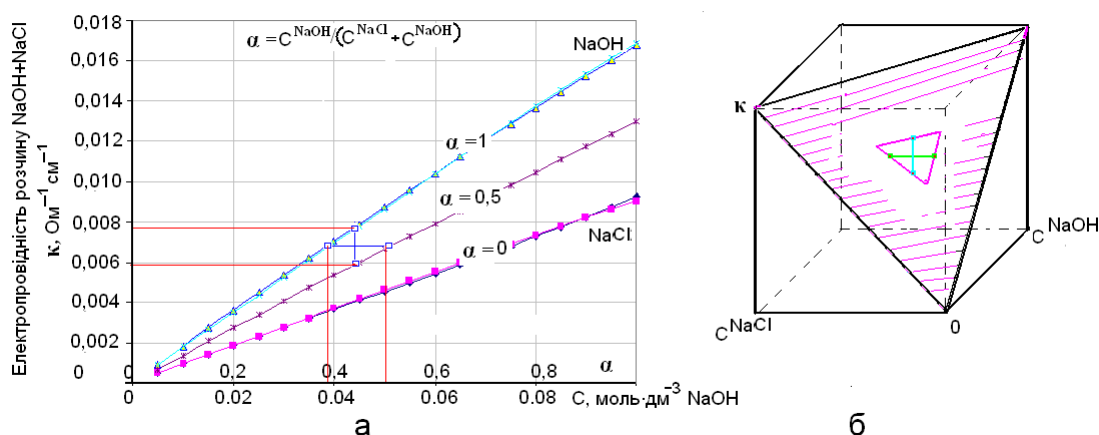


Рис. 6. Калібрувальні графіки сенсора КСН-23 (а) і якісний тривимірний аналог графіків (б). $\alpha = C^{\text{NaCl}} / C^{\text{NaOH}}$ – відношення концентрацій в розчині Наон + NaCl

Fig. 6. Calibration graphs of the KSN-23 sensor (a) and a high-quality three-dimensional analogue of the graphs (b). $\alpha = C^{\text{NaCl}} / C^{\text{NaOH}}$ – ratio of concentrations in NaOH + NaCl solution.

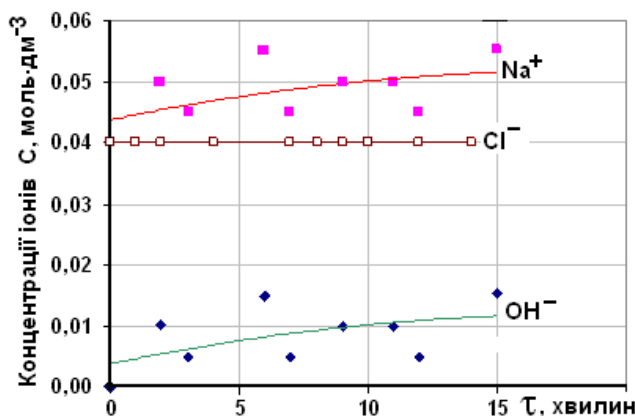


Рис. 7. Розраховані графіки динаміки концентрацій іонів Na^+ , OH^- і Cl^- за даними експерименту в камері (–) реактора-електролізера. Експериментальні точки апроксимовані поліномом (19) другого порядку.

Fig. 7. Calculated graphs of the dynamics of ion concentrations Na^+ , OH^- and Cl^- according to experimental data in the chamber (–) of the electrolyzer reactor. Experimental points are approximated by polynomial (19) of the second order.

Таблиця 2.

Характеристики іонів при електролізі розчину NaCl за даними вимірювань концентрацій в катодній камері

Table 2.

Characteristics of ions during the electrolysis of NaCl solution according to the data of concentration measurements in the cathode chamber.

Частка концентрації C , моль·дм ⁻³		λ , Ом ⁻¹ моль ⁻¹ см ²	$\kappa = C \cdot \lambda$, См·см ⁻¹	n^z (ЧП)
Na^+	0,217609	42	0,013593	0,111463
Cl^-	0,564782	63,5	0,05334	0,437379
OH^-	0,217609	170	0,05502	0,451158
1		сума	0,121954	1

У таблиці 2 наведено числа перенесення, підраховані найпростішим способом як частка питомої електропровідності кожного іона:

$$n^z = \frac{\kappa^z}{\sum_i \kappa^z}, \quad z \in \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \quad (20)$$

і стосуються вони лише розчину іонів $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$ із сумарною концентрацією менше $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Отже, обидва аніони мають великі значення чисел перенесення, іон Cl^- – завдяки високій концентрації, а іон OH^- – через велику аномальну рухомість. Відносна сума чисел перенесення аніонів досягає майже 89%, тоді як частка іона Na^+ є мінімальною – 11%.

Зауважимо, що експеримент виконували з щільним шаром сферичних частинок іоніту в проміжній камері (3) реактора. Такий складний макропористий «сепаратор»

частково пропускає струм через електроліт у проникних порах, де локальні числа перенесення близькі до теоретичних даних таблиці 2. А шар часток іоніту слугує як паралельна лінія протікання струму через тверду фазу, і там числа перенесення повинні мати інші значення. Ці міркування показують, що підраховані з дослідних даних значення чисел перенесення іонів n^z будуть відображати не властивості самого матеріалу іоніту, а випадкові властивості шару смоли, які залежать від товщини шару, щільності упаковки частинок і рівномірності їхнього розподілу по площі, нормальної до напрямку струму. Проте незважаючи на деяку невизначеність, одержані значення n^z несуть корисну інформацію як критерій для порівняння властивостей різних іонообмінників, або для моніторингу динаміки роботи стаціонарних промислових іонообмінних систем.

Розрахункові дані наведено в таблиці 3.

Таблиця 3.

Параметри процесу електролізу розчину NaCl у камерах

Table 3.

Parameters of the solution electrolysis process NaCl in cells.

ПСОЄ. Повна статична обмінна ємність моль/см ³ По ГОСТ 20301-74		0,0020 ...0,0040	0,0013
Порція смоли 1,255 г – 0,03138моль Об'єм порції 7,845 см ³ ПСОЄ порції моль/см ³		0,0020 ...0,0040	0,02190
ЕЛЕМЕНТ ПРОЦЕСУ		КУ-2-8 NaCl	A400 NaCl
1	Сумарний баланс мас, камера (–), моль		$2,7 \cdot 10^{-5}$
	Сумарний баланс мас, камера (+), моль		$5,7 \cdot 10^{-5}$
2	ПСОЄ. Повна статична обмінна ємність моль/см ³ По ГОСТ 20301-74	0,00196	0,0013
3	Порція смоли 1,255 г – 0,03138моль Об'єм порції 7,845 см ³ ПСОЄ порції моль/см ³	0,00371	0,00219

Таблиця 3.

Table 3.

4	камера (-), прибуток NaOH, моль		$5,361 \cdot 10^{-7}$
	камера (+), втрата NaOH, моль		$-5,361 \cdot 10^{-7}$
	камера (-), прибуток NaCl, моль		$3,740 \cdot 10^{-5}$
	камера (+), втрата NaCl, моль		$5,361 \cdot 10^{-7}$
5	<i>Динаміка концентрацій</i>		
	камера (-), прибуток NaOH, моль		$0 \dots 6,38 \cdot 10^{-6}$
	камера (+), втрата NaOH, моль		$0 \dots 5,36 \cdot 10^{-7}$
	камера (-), прибуток NaCl, моль		$4,0 \cdot 10^{-5} \dots 3,740 \cdot 10^{-5}$
	камера (+), втрата NaCl, моль		$4,0 \cdot 10^{-5} \dots 4,457 \cdot 10^{-5}$
	$It_n^*(Cl^-)$, камера (-) / камера (+)		0,952 / 1,081
	$\Psi(\tau \rightarrow 0, Cl^-)$, камера (-) / камера (+)		0,991 / 1,00015
	$1 - \Psi(\tau \rightarrow 0, Cl^-)$, камера (-) / камера (+)	$1,75 \cdot 10^{-5} /$ $-1,25 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$

Аналізуючи дані розрахунків, наведених у таблицях 1–3, можна бачити, що значення ефективних чисел перенесення itn^* , підраховані для обох камер реактора-електролізера, є досить близькими до характеристик відомих промислових аналогів як аніонітів, так і катіонітів, одержані як у простому бінарному розчині NaOH, так і в більш складному розчині NaCl. Це показує, що метод диференційної itn -метрії придатний не тільки для ідеалізованих умов гомогенних іонообмінників, але з деякими зауваженнями з інтерпретації висновків – і для складніших багатофазних систем.

ВИСНОВКИ. Запропоновано новий метод диференційної itn -метрії визначення ефективних чисел перенесення в іонооб-

мінних системах – рідиннофазних, гомогенних твердофазних і диспергованих багатофазних.

Комп'ютерним обробленням даних електролізу розчинів NaOH і NaCl у трикамерному реакторі-електролізері методом диференційної itn -метрії одержували функції часової динаміки концентрацій $C(\tau)$ у катодній та анодній камерах. Спеціальне математичне оброблення первинних результатів дослідження масообмінних процесів (значень функцій $C(\tau)^-$ та $C(\tau)^+$ у камерах) виконували з програмами апроксимації поліномами 2–3 порядків.

Методом диференційної itn -метрії досліджено транспортні властивості гомогенних мембран – целофану, МА-40, нафіону,

диспергованих промислових іонообмінників КУ-2-8 та *purolite A 400*.

Підраховані ефективні числа перенесення катіона в смолі КУ-2-8 $n^{\text{Na}} = 0,924 \dots 0,910$, в аніоніті МА-40 $n^{\text{OH}} = 0,952 \dots 1,081$, А 400 $n^{\text{Na}} = 0,95 \dots 1,08$ відповідають властивостям цих смол як сильних іонообмінників, що підтверджує коректність методу диференційної *itn*-метрії для визначення транспортних властивостей диспергованих іонообмінних смол.

Можна зробити висновок, що використання методу диференційної *itn*-метрії буде ефективним для інших смол із амфотерними властивостями. Використання методу диференційної *itn*-метрії можна використати в роботах з дослідження широкого кола проблем екологічного моніторингу та управління екологічними проектами [21–23].



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Процеси перетворення та переносу речовини в електрохімічних системах і природоохоронних технологіях», державний реєстраційний номер: 0116U001715 та «Фізико-хімічні основи нових методів одержання неорганічних та гібридних матеріалів, очищення стічних вод і перероблення промислових відходів». Державний реєстраційний номер: 0121U111492.

METHOD OF EVALUATION OF TRANSFER NUMBERS IN ION-EXCHANGE MATERIALS

M.D. Koshel^a, S.A. Koshel^a, S.V. Korpach^b

^a*Ukrainian State University of Chemical Technology,*

8 Gagarin ave., 49000 Dnipro;

^b*Institute of Transport Systems and Technologies of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Pisarzhevsky Street, Dnipro.*

**e-mail: kkknd@ua.fm*

A new method of differential *itn*-metry has been developed for accurate determination of ion transfer numbers in materials with ion-exchange properties. Such materials include ion exchange membranes, liquid phase ion exchangers and ionic liquids, industrial ion exchange resins. The method is intended as an alternative simplified assessment of the functional properties of ion-exchange resins used in industrial technologies of water purification, water treatment, and extraction at enterprises of various industries. Such accurate information is obtained in special laboratories at enterprises by long-term and expensive physical and chemical methods. Transfer numbers give an indirect assessment of the quality of ion exchangers, but the method of differential *itn*-metry gives a result in a short 30-minute experiment on the electrolysis of a NaOH or NaCl solution in a three-chamber electrolyzer reactor. The electrolyzer-reactor contains an electrolyte volume of up to 40 cm³. The middle chamber of the electrolyzer-reactor has a variable width from 0.05 to 0.2 cm and an area of 10 cm² perpendicular to the direction of the electric current.

The primary result of each experiment was the functions of the electrolyte concentration dynamics $C(\tau)$ in the extreme cathode and anode chambers of the electrolyzer- reactor, where the dynamics of the readings of the flow resistometric sensor developed by us were recorded during the electrolysis process. The effective transfer number itn^* was determined by mathematical data processing using a system of approximation functions.

The method of differential itn -metry will be effective for other resins with amphoteric properties. The use of such a method could be used in works for the study of a wide range of problems in environmental monitoring and management of environmental projects.

Key words: transfer number, electrolysis, approximation, ion exchanger, ion exchange membrane.

ЛІТЕРАТУРА

1. <https://www.elsevier.com/books/fundamental-modeling-of-membrane-systems/luis/978-0-12-813483-2>
Patricia Luis. Membrane and Process Performance. Fundamental Modeling of Membrane Systems. 1st Edition, 29. 2018. 371. eBook ISBN: 9780128134849, Paperback ISBN: 9780128134832.
2. <https://www.elsevier.com/books/water-and-thermal-management-of-proton-exchange-membrane-fuel-cells/jiao/978-0-323-91116-0>
Kui Jiao, Bowen Wang, Qing Du, Yun Wang, Guobin Zhang, Zirong Yang, Hao Deng, Xu Xie. Water and Thermal Management of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. 1st Edition eBook ISBN: 9780323911177. 400.
3. Андріянова М. В. Синтез і дослідження властивостей полімерних четвертинних амонієвих солей для йонпровідних матеріалів: дисертація на здобуття наук. ступ. канд. хім. н. Дніпропетровськ. 2009. 143 с.
4. Sandeep Kumar, Holger A. Scheidt, Navleen Kaur, Anupreet Kaur, Tejwant S. Kang*, Daniel Huster*, and Venus S. Mithu*. Amphiphilic Ionic Liquid-Induced Membrane Permeabilization: Binding Is Not Enough. *The Journal of Physical Chemistry*. 2018, 122, 26, 67636770 DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03733
5. <https://doi.org/10.1080/02508060.2018.1452864>
Henning Bjornlund, James E. Nickum, Raya Marina Stephan. The wicked problems of water quality governance. *Water International*, 2018. 43. P. 323–326.
6. <https://doi.org/10.2166/wp.2017.184>. Urooj Quezon Amjad; Fernanda Dalcanales; Georgia Kayser; Peggy Bentley; Jamie Bartram. Evidence-based decision-making on water quality in domestic water supply in Malawi, Ecuador, and Brazil. *Water Policy*. 2018. 20 (3). 530–545.
7. Ионные жидкости. Теория и практика / под ред. акад. А. Ю. Цивадзе. Иваново. 2019 672 с.
8. <https://www.elsevier.com/books/theoretical-and-computational-approaches-to-predicting-ionic-liquid-properties/joseph/978-0-12-820280-7>
Aswathy Joseph, Suresh Mathew. Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties. 1st Edition, 2020. 290. eBook ISBN: 9780128202814
9. <https://www.elsevier.com/books/ionic-liquids-in-analytical-chemistry/carda-broch/978-0-12-823334-4>
Ionic Liquids in Analytical Chemistry. New Insights and Recent Developments 1st Edition. 2021. / edited by Samuel Carda-Broch, María José Ruiz-Ángel. Amsterdam; Oxford; Cambridge: Elsevier. 2022. (28), 397. ISBN 978-0-12-823334-4
10. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа; пер. с англ. М.: Мир, 1989. 608 с. ISBN 5-03-000194-8.
11. Koshel M.D.¹, Koshel S.A.¹, S.V. Korpach S.V.² Method of differential ITN -metry. *2nd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2022)*. 2022. Lviv, UA/ 25.09- 28.09 2022.

12. ГОСТ 20255.2-89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости
13. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. Л.-М.: Химия. 1965. 1008 с.
14. Choi P., Jalani N.H., Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium // *J. Electrochem. Soc.* 2005. № 152. E84.
15. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01006-920B>. B. Senthil Rathi & P. Senthil Kumar. Electrodeionization theory, mechanism and environmental applications. *A review. Environmental Chemistry Letters*. 2020. volume 18, p.1209–1227.
16. Кошель Н. Д., Смирнова Е. В., Кошель С. А. Исследование обменных процессов в ионитах в электрических полях методом компьютерной резистометрии. Ч. 2. Методы и техника. *Электронная обработка материалов*. 2018. 54(5). С. 56–67. DOI: 10.5281/zenodo.1464855
17. Кошель Н. Д., Смирнова Е. В. Нестационарные электрохимические процессы в ионитах. *Электронная обработка материалов*. 2020, 56(6). С. 45–55.
18. Антропов Л. И. Теоретична електрохімія. ISBN 5-325-00139-6. Київ: Либідь. 1993. 544 с.
19. Cinthia G. Zoski. Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University. Department of Chemistry and Biochemistry. Las Cruces, New Mexico, USA. 2011. 1866. ISBN-13: 978-0-444-51958-0
20. Кошель Н. Д., Костыря М. В. Кондуктометрический метод количественного анализа двухкомпонентных растворов электролитов. *Электронная обработка материалов*. 2017, 53(2). С. 103–109.
21. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2016.03.015> Duckett D., J.Munoz-Rojas J. *Tackling wicked environmental problems: The discourse and its influence on praxis in Scotland*. Landscape and Urban Planning. 2016, Volume 154, P. 44–56
22. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2022.102569> Julia Sangervo, Kirsti M. Jylhä, Panu Pihkala. Climate anxiety: Conceptual considerations, and connections with climate hope and action. Finland, Sweden. 2022. 15.
23. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2009.04.008> Sutherland W.J. Woodroof H.J. The need for environmental horizon scanning. *Trends Ecol. Evol.* 2009; 24: 523–527.

REFERENCE

1. Patricia Luis. Membrane and Process Performance. Fundamental Modeling of Membrane Systems. 1st Edition, 29. 2018. 371p. eBook ISBN: 9780128134849, Paperback ISBN: 9780128134832. <https://www.elsevier.com/books/fundamental-modeling-of-membrane-systems/luis/978-0-12-813483-2>
2. Kui Jiao, Bowen Wang, Qing Du, Yun Wang, Guobin Zhang, Zirong Yang, Hao Deng, Xu Xie. Water and Thermal Management of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. 1st Edition eBook ISBN: 9780323911177. 400 p. <https://www.Elsevier.com/books/water-and-thermal-management-of-proton-exchange-membrane-fuel-cells/Jiao/978-0-323-91116-0>
3. Andrijanova M.V. Sintez i doslidennja vlastivostej polimernch chetvertinnich amonijevich solej dlja ionprovidnich materialiv. Disertacija na zdobuttja naukovoogo stupenja kandidata nauk. Dnipropetrovsk. 2009. 143 p. (*in Ukrainian*).
4. Sandeep Kumar, Holger A. Scheidt, Navleen Kaur, Anupreet Kaur, Tejwant S. Kang*, Daniel Huster and Venus S. Mithu. Amphiphilic Ionic Liquid - Induced Membrane Permeabilization: Binding Is Not Enough. *The Journal of Physical Chemistry*. 2018. 122(26): 6763–6770. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03733.
5. Henning Bjornlund, James E. Nickum, Raya Marina Stephan. The wicked problems of water quality governance. *Water International*. 2018. 43: 323–326. <https://doi.org/10.1080/002508060.2018.1452864>

6. Urooj Quezon Amjad, Fernanda Dalcanele, Georgia Kayser, Peggy Bentley, Jamie Bartram. Evidence-based decision-making on water quality in domestic water supply in Malawi, Ecuador, and Brazil. *Water Policy*. 2018. 20(3): 530–545. <https://doi.org/10.2166/wp.2017.184>.
7. Ionnie gidkosti. Teorija i praktika, Ivanovo. 2019/pod red. akad. A.Ju.Civadze. 672 p. (in Russian).
8. Aswathy Joseph, Suresh Mathew. Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties. 1st Edition, 2020. 290 p. eBook ISBN: 9780128202814 <https://www.elsevier.com/books/theoretical-and-computational-approaches-to-predicting-ionic-liquid-properties/joseph/978-0-12-820280-7>
9. Ionic Liquids in Analytical Chemistry. New Insights and Recent Developments. 1st Edition. 2021 / edited by Samuel Carda-Broch, María José Ruiz-Ángel. Amsterdam ; Oxford ; Cambridge: Elsevier. 2022. (28). 397 p. ISBN 978-0-12-823334-4. <https://www.elsevier.com/books/ionic-liquids-in-analytical-chemistry/carda-broch/978-0-12-823334-4>
10. Juig G. Instrumentalnie metodi chimiceskogo analiza. Per. s angl. M.:Mir, 1989. 608. ISBN 5-03-000194-8 (in Russian).
11. Koshel M.D., Koshel S.A., Korpach S.V. Method of differential ITN-metry. 2nd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2022). 2022. Lviv, UA/ 25.09- 28.09 2022.
12. GOST 20255.2-89 Ionity. Metodi opredelenija dnamiceskoy obmennoj emkosty (in Russian).
13. Spravocnk Chimika. T. 3. Chimiceskoe ravновесie I kinetka, svojstva rastvorov, elektrodne processy. L.-M.: Chimija. 1965. 1008 p. (in Russian).
14. Choi P., Jalani N.H., Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium. *J. Electrochem. Soc.* 2005. 152. E84 p.
15. B. Senthil Rathi & P. Senthil Kumar. Electrodeionization theory, mechanism and environmental applications. A review. *Environmental Chemistry Letters*. 2020. 18: 1209–1227. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01006-920B>.
16. Koshel N.D., Smirnova E.V., Koshel S.A. Issledovanie obmennih processov v ionitah v elektriceskih poljah metodom kompjuternoj rezistometrii. Cast 2. Metodi I tehnika. *Elektronnaja obrabotka materialov*. 2018. 54(5): 56–67. DOI: 10.5281/zenodo.1464855. (in Russian).
17. Koshel N.D., Smirnova E.V. Nestacionarnye elektrohimicheskie processy v ionitah. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2020. 56(6): 45–55.
18. Antropov L.I. Teoretichna elektrohimiya. Kyiv., Libid. 1993. 544 p. ISBN 5-325-00139-6.
19. Cinthia G. Zoski. Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University. Department of Chemistry and Biochemistry. Las Cruces, New Mexico, USA. 2011. 1866 p. ISBN-13: 978-0-444-51958-0
20. Koshel N.D., Costiria M.V. Konduktometricheskij metod kolichestvennogo analiza dvuh-komponentnyh rastvorov elektrolitov. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2017. 53(2): 103–109.
21. Duckett D., Munoz-Rojas J. Tackling wicked environmental problems: The discourse and its influence on praxis in Scotland. *Landscape and Urban Planning*. 2016. 154: PP. 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2016.03.015>
22. Julia Sangervo, Kirsti M. Jylhä, Panu Pihkala. Climate anxiety: Conceptual considerations, and connections with climate hope and action. *Finland, Sweden*. 2022. 15. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2022.102569>
23. Sutherland W.J., Woodroof H.J. The need for environmental horizon scanning. *Trends Ecol. Evol.* 2009. 24: 523–527. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2009.04.008>

Стаття надійшла 07.09.2022.

CORRELATION OF THE SURFACE STRUCTURE OF THE RuO_2/Ti AND TiO_2/Ti FILMS WITH ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE DATA

O. Linucheva¹, K. Pershina²

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
37 Peremogy ave., build. 4, Kyiv 03056, Ukraine

²Vernadskiy Institute of General and Inorganic Chemistry N.A.S of Ukraine,
32/34 Acad. Palladin ave., Kyiv 03142, Ukraine
E-mail: katherinepersh@gmail.com

The surface structure and nature of the capacitance formation of RuO_2/Ti and TiO_2/Ti films are discussed. The factors affecting the reversibility of the adsorption-desorption processes of oxygen on the surface of RuO_2/Ti and TiO_2/Ti films are described. The influence of the geometry of the pore, ruthenium content, thickness of the films, and the capacitance value of oxide films was studied using electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. The changes in pore content and their geometry depending on Ru concentration are fixed by electron microscopy. The changing capacitance and capacitance dispersion in a wide frequency range was used to obtain 3D images of the film's surface. A scheme of the adsorption-absorption ratio changing in relation to the pore's structure of the films was proposed.

Keywords: ruthenium, titanium, surface film, pore geometry, capacitance, sensitivity.

INTRODUCTION. The increasing concern in the detection of combustion gases calls for the development of highly sensitive sensor devices as well as for the understanding and determination of simplified models of such sensor operation mechanisms. For many years the main interest has been focused on wide band-gap semiconducting metal oxides such as SnO_2 , ZnO , and TiO_2 , which suffer changes in conductance when oxidizing or reducing species in the air, which have the ability to chemisorbing onto the oxide particle or film surface [1, 2]. However, sensors based on TiO_2 systems require more effort in order to improve the se-

lectivity, stability, and response times at high temperatures (300 °C–600 °C) [3,]. One of the suggested methods for improving the performance of such sensors is doping TiO_2 -based systems with variable valence elements such as Pt, Ru, Cr, etc. [5–7] or semi-conductive oxides [8–10]. The simplicity and high sensitivity of these devices are based on the high surface area, high porosity, and effective surface modulation of the oxides [11]. In the presence of the stoichiometric RuO_2 (110) surface is terminated by bridge-coordinated oxygen atoms (O_β) and by coordinatively unsaturated Ru (Ru_{cus}) atoms. The exposure to gaseous O_2 leads to the

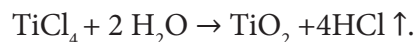
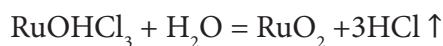
formation of two additional surface species: a molecularly chemisorbed state (O_g) bridging two neighboring Ru_{cus} atoms and weakly held O atoms (O_y) in a terminal position above the Ru_{cus} atoms [12–14]. Based on such properties a new thick film oxygen potentiometric sensors have been developed. Moreover, TiO₂-coated RuO₂ electrodes showed a linear response as a function of the logarithm of the dissolved oxygen concentration in the 0.5–8 ppm range (log [O₂], –4.82 to –3.60; concentration of O₂ in mol dm^{–3}). The electrode displays a Nernstian slope of 59.4 mV per decade at 25 °C. The value of this slope suggests the presence of a reaction involving one electron per oxygen molecule which was tentatively attributed to the formation of super-oxide ions at the electrode surface [15]. So, it has many questions about the formation of sensitive properties of TiO₂/ RuO₂ films. But there is no systematic study of the correlation between surface pore configuration and electrochemical behavior of the films. The present study focuses on understanding the role of the thickness and component composition of TiO₂/ RuO₂ films in the electrochemical behavior of sensors.

EXPERIMENT AND DISCUSSIONS OF THE RESULTS. Synthesis of Undoped and Doped TiO₂ films was realized by three various methods: pyrolysis, spray - pyrolysis and sol-gel precipitation.

Pyrolysis. Catalytically active titanium based coatings were obtained by thermal decomposition of the corresponding metal salts. To do this, a calculated amount of metal salt was dissolved in water, added to the titanium powder and dried under a lamp reflector in a porcelain bowl, after which the composition was subject to calcination in a muffle furnace in a titanium crucible at a certain temperature.

In order to avoid catalyst losses, decomposition was carried out in a muffle furnace in the presence of porous ceramic soaked in water. All powders were stored in closed containers.

The reaction of the pyrolysis in the presence of water ends with the formation of oxide:



Spray- pyrolysis: the production of TiO₂ films is based on the thermal decomposition of aerosol salt solutions on hot substrates. Aerosol phase was obtained by pneumatic method. The experimental setup consisted of elements such as a compressor, an atomizer, a substrate holder, a reaction chamber, an oven, a measuring tank for spray. The furnace used for pyrolysis was of a cylindrical type: 0.1 m in diameter and 0.2 meter in length. The sprayer had an outlet with a diameter of ~ 2.5x10^{–4} m. The gas was purified air under a pressure of 1.3–2.5 atm. A water-alcohol solution of titanium chloride was used as a precursor. The initial concentration of the solution was 0.2 M. This concentration is optimal for the deposition time of the film, which affects the cooling of the substrate during the deposition process and the ability to control the thickness and growth rate of the TiO₂ film. The solution was sprayed onto heated titanium substrates. The substrate temperature was in the range of T = 400–450 ° C (the optimum temperature range for the manufacture of gas sensors). Films deposited at the indicated temperatures have maximum porosity. The flow rate of the solution during deposition was ~ 0.1 ml / s.

Sol-Gel: The method included several main technological phases. Initially, water or organic solutions of the initial substances were obtained. To obtain a sol we used hydrolysis of

salts of weak bases or alcohols. After that the sol was transformed into a gel by removing a part of water from it using heating and subsequent extraction with the appropriate solvent. Obtained gel was used directly for the manufacturing of films and monolithic products. Aerogels or xerogels (fragile microporous powder) were obtained after drying of the gel. Such powders were used for catalytically active indicator electrode formation. Samples of TiO_2 , RuO_2 were made by the sol-gel method with drying at $T = 320^\circ\text{C}$ for 50–60 minutes and further temperature processing at $T = 400\text{--}450^\circ\text{C}$ during 20 minutes.

The surface morphology of TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ films was analyzed by SEM (JEOL JSM-6060 LA) operated at 30 kV. A scanning electron microscope (SEM) (Ultra 55 from ZEISS) equipped with an Energy Dispersive X-ray (EDX) analyzer was employed for the investigation of the obtained morphology including the diameter and length of the nano-tubular layer and changes in morphology, which may occur in the case of doping and/or heat treatment. A detailed investigation of the morphology and composition of the doped layers was carried out by transmission electron micros-

copy (TEM). In addition, TEM investigations by means of bright/dark field were employed to determine the phase conditions of Ru doped TiO_2 .

Impedance spectra were recorded from 0.001 to 1 MHz with no bias and limited voltage (10 mV) as air was contacting with sensor samples. The impedance spectra were taken in a two-electrode cell using an Autolab30 electrochemical modular block (PGSTAT302N Metrohm Autolab) equipped with a FRA (Frequency Response Analyzer) assembly unit within the range from 10–2 to 106 Hz. The modular block was controlled by Autolab 4.9 according to the standard procedure. The spectral analysis, the equivalent circuit (EC) and the simulation of the EC were done with the software ZView 2,0 of Scribner Assoc.

According to elemental analyses of samples, the growth of the thickness of RuO_2 surface films increased the Ru amount in the coating by linear law (tab.1). So, it could be assumed that Ru plays the main role in the formation of the surface properties of obtained films. And the subsequent electrochemical studies of such systems showed the impact of film thickness on their electrochemical properties.

Table 1. Elemental composition and thickness of the surface films.

№	Ti, mass %	Ru, mass %	Thickness of films, nm
1	100	0	–
2	99,97	0,017	0,5
3	99,89	0,098	5
4	99,15	0,836	95

The simulation of the film's EIS spectrum determined that pure TiO_2 had another equivalent circuit than $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ systems. Such circuits are typical of the systems with sepa-

rate bulk layers present between Ti/TiO_2 . In such case a double electrical layer (DEL) on the TiO_2 surface is formed by the adsorption of oxygen, and the presence of oxygen created

an additional inductance element in the equivalent circuit [16, 17]. So, the presence of paramagnetic properties of adsorbed oxygen molecules formed an image of spectra (all spectra occurred in the positive part of the Nyquist plot) (fig. 1).

Calculation of capacitance demonstrated

linear dependence between the capacitance and thickness of RuO_2 coatings. The maximum value of capacitance is exhibited by the sample with minimal thickness of the RuO_2 film. During growth of thickness, capacitance decreases. Minimum value was demonstrated by pure TiO_2 film (table 2).

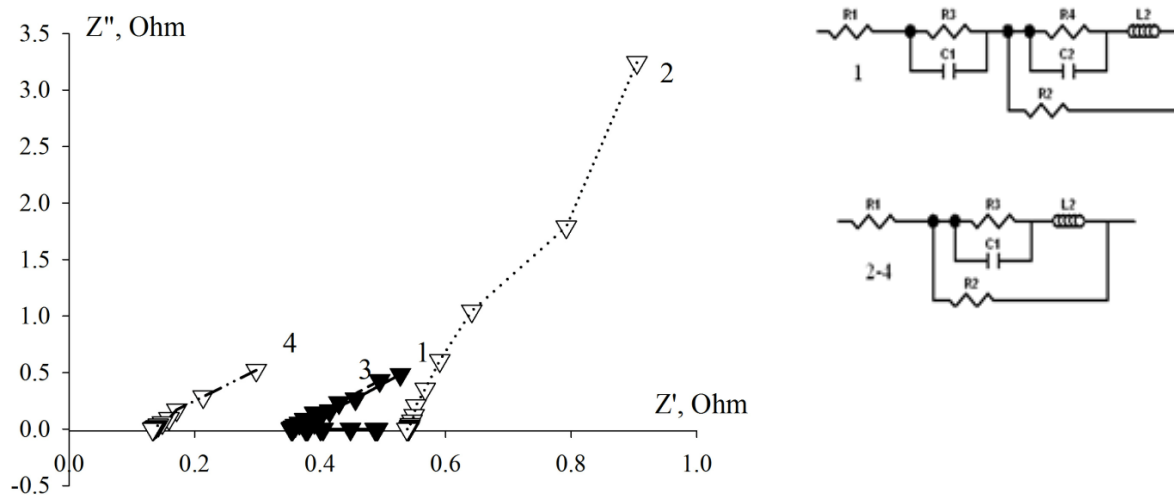


Fig. 1 EIS spectra in Nyquist plots and equivalent circuits of the electrode samples: 1 – TiO_2 , 2–4 – $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ with different thickness of coatings: 2 – 0,5 nm, 3 – 5 nm, 4 – 95 nm.

Table 2 Relationship between the capacitance and thickness of RuO_2 coatings

No	Thickness of films, nm	Capacitance (C), F
1	–	1,21
2	0,5	6,58
3	5	4,65
4	95	3,89

It is well known that equivalent circuit for the adsorption control of hydrogen in solutions [18] consists of CD- double-layer capaci-

tance $R_{\text{ad}}H$, $C_{\text{ad}}H$ - resistance and capacitance of hydrogen adsorption Re-solution resistance (Fig. 2).

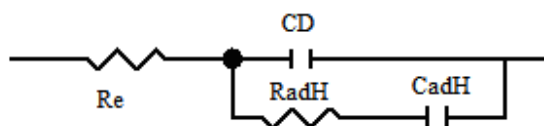


Fig. 2. Equivalent circuit for adsorption control [18].

The same equivalent circuit was obtained for Ti/TiO₂ sample. But for Ti/TiO₂ and TiO₂/RuO₂, samples in the presence of oxygen equivalent circuit transformed into another circuit with inductance and without second capacitance (fig1). The appearance of inductance in the equivalent circuits could be connected with adsorption of paramagnetic species, such as O₂. So, the large frequency

range of inductance indicates a big amount of adsorbed oxygen and large area of the electrode surface, which takes part in adsorption. Such behavior could be realized only in the presence of sufficient quantity of pores on the electrode surface. Moreover, the images of impedance spectrum according to [19] like images of porous electrodes with V-shaped pores (fig. 3).

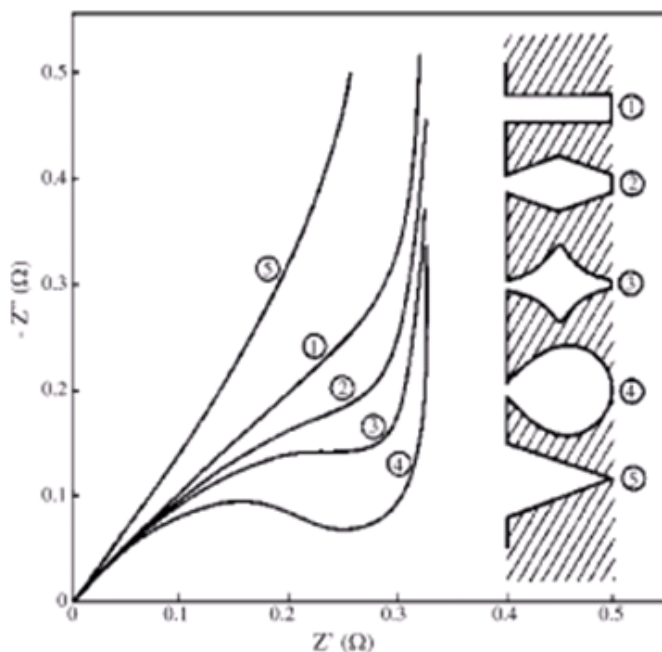


Fig. 3. Modes of porous electrode impedance spectrum with various forms of porous after Kaiser et al. [19].

It is well known that porous electrode is not ideal polarized electrode and has a tendency to dispersion of capacitance [20].

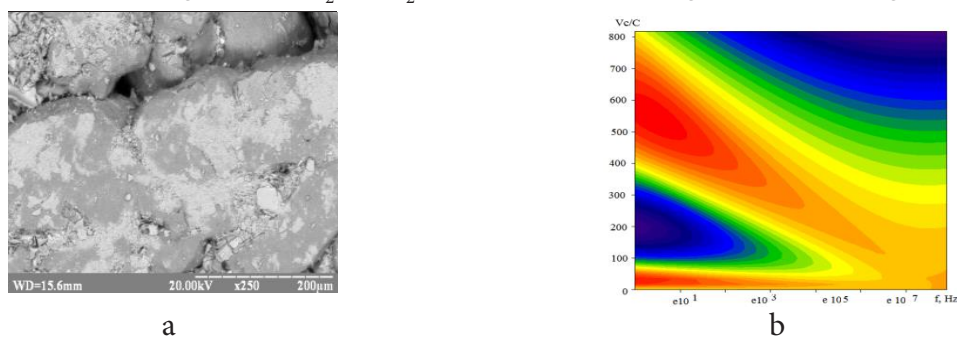
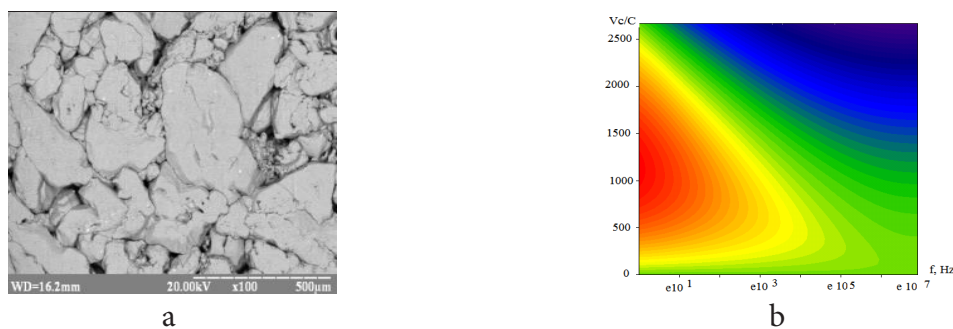
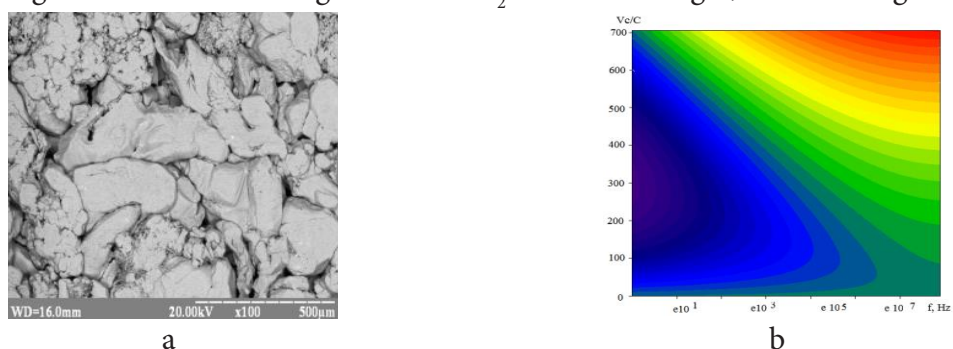
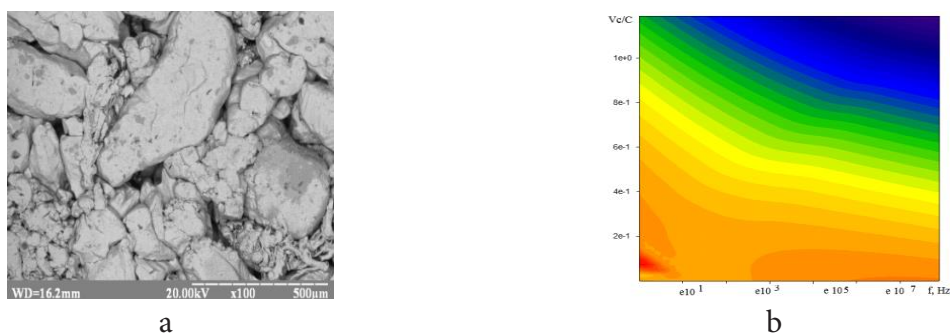
$$C(\omega) = [(Z\omega) - Z(\omega \rightarrow \infty)]\omega \quad (1)$$

Such dispersion is the main characteristic of the surface morphology of an electrode. On the another hand, capacitance according to Kirchhoff's circuit laws [19, 21] is the function of the currents in the electrical circuit nodes:

$$\frac{du_C}{dt} = \frac{1}{C}(-i_2 + i_1 + J) = \frac{1}{C}\left(-\frac{u_C}{R_2} + i_1 + J\right) \quad (2)$$

So, the capacitance at fixed frequency could be used as second parameter for recognizing pore image.

Moreover, by changing the frequency of alternating electric current it would be possible to obtain 3D fiber form of surface films (fig. 4–7).



The obtained images (fig. 4–7) showed that Ti/TiO₂ sample has rectangular-shaped pores with small amount of V-shaped pores on the top piece of surface (fig. 4 b). On the another hand, all the TiO₂/RuO₂ samples have the different levels of surface volume (fig. 5–7, b). The number of V-shaped pores on the top piece of surface increases during growth of RuO₂ film thickness and has a maximum at maximum thickness and Ru concentration (fig 7.b).

Matching the value of capacitance and the presence of rectangular-shaped and V-shaped pores on the boundary of titanium base and oxide film the following dependence of capacitance decrease was shown: large V-shaped pores on the boundary of titanium base and oxide film and on the surface of film > small V-shaped pores on the boundary of titanium

base and oxide film, and large pores on the surface of film > rectangular-shaped pores on the boundary of titanium base and oxide film and small V-shaped pores on the surface of film. So, the decrease in of capacitance would be connected with increase in the absorption of oxygen due to the presence of various types of pores and their organization and a decrease in adsorption (fig. 8). In this case, reversible adsorption-absorption processes on the surface are retarded the electrode could lose sensitivity and considerably increase the time of sensor relaxation. Thus by selection of the film's content, it could be possible to regulate the technical data of sensors by changing properties of the adsorption component (properly sensor) [1] and absorption component (microgenerator) [22].

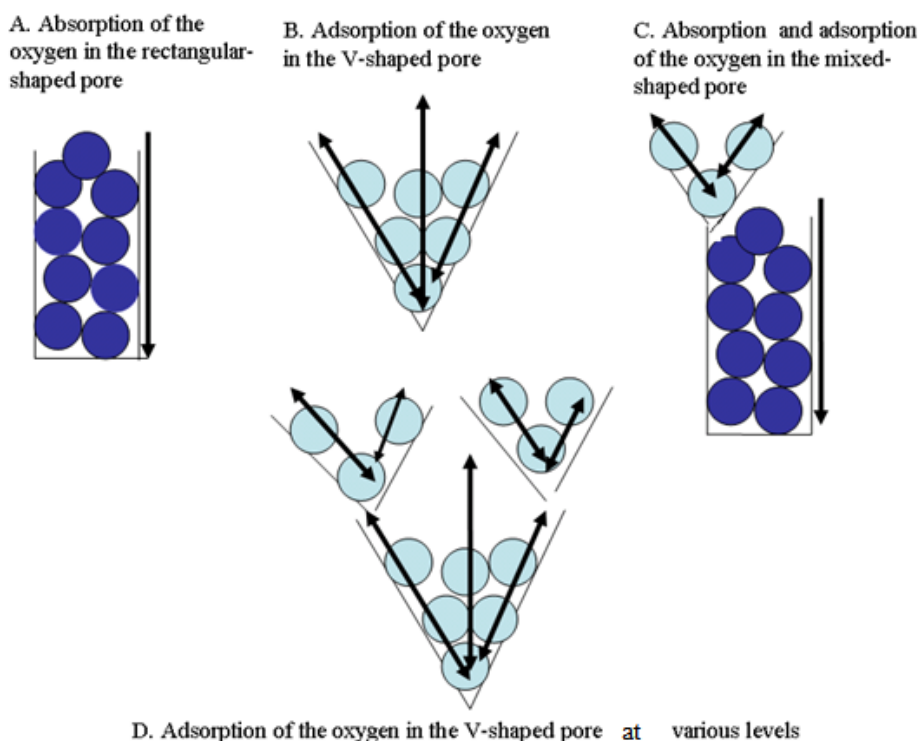


Fig. 8. Scheme of the adsorption - absorption ratio changing in relation to the film pore's structure.

CONCLUSIONS. The study of the composition, morphological structure and electrochemical behaviour of RuO_2/Ti and TiO_2/Ti films determined the impact of the pore shape of surface films on the adsorption-absorption ratio of oxygen, which regulated technical data of sensors. By changing the capacitance and capacitance dispersion in a wide frequency range, it was proposed to obtain 3D images of the surface. It was found that decrease of DEL capacitance has following relationships: large V-shaped pores on the boundary of titanium base and oxide film and on the surface of film > small V-shaped pores on the boundary of titanium base and oxide film, and large pores on the surface of film > rectangular-shaped pores on the boundary of titanium base and oxide film and small V-shaped pores on the surface of film. The formation of the pore geometry and surface structure is dependent on the ration of ruthenium and the thickness of films. So, it is possible to change the morphological and electrochemical properties of sensors by the regulation of ruthenium content.



ACKNOWLEDGMENT.

This work was supported by the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, and National Academy of Science of Ukraine.

КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ПОВЕРХНЕВОЮ СТРУКТУРОЮ ПЛІВОК RuO_2/Ti І TiO_2/Ti З ДАНИМИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

О. В. Лінючева¹, К. Д. Першина²

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
пр. Перемоги, 37, корп. 4, Київ 03056, Україна;

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

Обговорено структуру поверхні та характер формування ємності плівок RuO_2/Ti та TiO_2/Ti . Описано фактори, що впливають на оборотність процесів адсорбції-абсорбції кисню на поверхні плівок RuO_2/Ti та TiO_2/Ti . Вплив геометрії пор, вмісту рутенію, товщини плівок і величини ємності оксидних плівок досліджували за допомогою електронної мікроскопії та спектроскопії електрохімічного імпедансу. За допомогою електронної мікроскопії фіксували зміни вмісту пор та їхні геометрії залежно від концентрації Ru. Зміну ємності та дисперсію ємності в широкому діапазоні частот було використано для отримання 3D-зображень поверхні плівки. Запропоновано схему зміни співвідношення адсорбції-абсорбції кисню залежно від структури пор плівок.

Ключові слова: рутеній, титан, поверхнева плівка, геометрія пор, ємність, чутливість.

REFERENCES

- 1 Neri G. First fifty years of chemoresistive gas sensors. *Chemosensors*. 3(1): 1–20.
- 2 Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M. ... & Mohamad D. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-micro letters*. 2015. 7(3): 219–242.
- 3 Cheng S., Liu H., Hu S., Zhang D., & Ning, H. A survey on gas sensing technology Xiao Liu. *Sensors*. 2012. 12: 9635–9665.
- 4 Zhang J., Hu J. Q., Zhu F. R., Gong H. & O'shea S. J. Quartz crystal microbalance coated with sol-gel-derived thin films as gas sensor for no detection. *Sensors*, 2003. 3 (10): 404–414.
- 5 Wisitsoraat A., Tuantranont A., Comini E., Sberveglieri G. & Wlodarski W. (2009). Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO2 thin films. *Thin Solid Films*. 517(8): 2775–2780.
- 6 Yamazoe N., & Shimanoe K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008. 128(2): 566–573.
- 7 Maskell, W. C. Inorganic solid state chemically sensitive devices: electrochemical oxygen gas sensors. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1987. 20(10). 1156.
- 8 Sardarinejad A., Maurya D. K. & Alameh K. The pH sensing properties of RF sputtered RuO2 thin-film prepared using different Ar/O₂ flow ratio. *Materials*. 2015. 8(6): 3352–3363.
- 9 Fine G. F., Cavanagh L. M., Afonja A. & Binions R. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*. 2010. 10(6): 5469–5502.
- 10 Wang H., Chen L., Wang J., Sun Q. & Zhao Y. A micro oxygen sensor based on a nano sol-gel TiO2 thin film. *Sensors*, 14(9). 2014. 16423–16433.
- 11 Francioso L., Presicce D. S., Siciliano P. & Ficarella A. Combustion conditions discrimination properties of Pt-doped TiO2 thin film oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. 123(1): 516–521.
- 12 Kim Y. D., Seitsonen A. P., Wendt S., Wang J., Fan C., Jacobi K. ... & Ertl G. Characterization of various oxygen species on an oxide surface: RuO2 (110). *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. 105(18): 3752–3758.
- 13 Over Y. D., Kim A. P., Seitsonen S. W. & Wendt S. E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante and G. Ertl. *Science*. 2000. 287(54–57). 1474.
- 14 Jakob P. & Schlapka A. CO adsorption on epitaxially grown Pt layers on Ru (0 0 0 1). *Surface science*. 2007. 601(17): 3556–3568.
- 15 Martínez-Máñez R., Soto J., Lizondo-Sabater J., García-Breijo E., Gil L., Ibáñez J. ... & Alvarez S. New potentiometric dissolved oxygen sensors in thick film technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004. 101(3): 295–301.
- 16 Harrington D. A. & Den Driessche V. P. Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2011. 56. 8005–8013.
- 17 Riabokin O. L., Boichuk A. V. & Pershina K. D. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO2 Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. 54(6): 614–622.
- 18 Oelgeklaus R., Rose J. & Baltruschat H. On the rate of hydrogen and iodine adsorption on polycrystalline Pt and Pt (111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994. 376(1–2): 127–133.
- 19 Macdonald, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2006. 51(8–9):1376–1388.
- 20 Kerner Z. & Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000. 46(2–3): 207–211.
- 21 JGabelli J., Feve G., Berroir J. M., Plaçais B., Cavanna A., Etienne B. & Hill R. E. al, Y. Jin, and DC Glattli. *Science*. 2006. 313. 499.
- 22 Sobieszuk P., Pohorecki R., Cygański P. & Grzelka J. Determination of the interfacial area and mass transfer coefficients in the Taylor gas–liquid flow in a microchannel. *Chemical engineering science*. 2011. 66(23): 6048–6056.

Стаття надійшла 15.06.2022.

ЦЕ ВИДАННЯ ЗАВЖДИ МОЖНА ПЕРЕДПЛАТИТИ НА 2023 РІК

Передплатний
індекс
74495

Вартість
одного номера
152,20 грн
без приймання передплати



НА САЙТІ
WWW.PRESA.UA



Та у кожному поштовому
відділенні України
за Каталогом на стор. 153!