

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 85
лютий
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

НОВОСЕЛОВА І.А., КУЛЕШОВ С.В. Фізико-хімічні основи електролітичного синтезу вуглецевих наноматеріалів з сольових розплавів. Частина 1	69
ЯПОНЦЕВА Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Особливості електроосадження сплава кобальт-вольфрам-рений	80
ЧАБАН М.О., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БИСТРИК О.В. Матеріали на основі оксидів титану і марганцю для селективного вилучення літію з водних джерел	88
БАРЧІЙ І.Є., ТОВТ В.О., П'ЯСЕЦЬКИЙ М., ФЕДОРЧУК А.О., ПОГОДІН А.І., ФІЛЕП М.Й., СТЕРЧО І.П. Квазіпотрійна система $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$	101
Правила для авторів	111

Содержание

Физическая химия

НОВОСЕЛОВА И.А., КУЛЕШОВ С.В. Физико-химические основы электролитического синтеза углеродных наноматериалов из солевых расплавов. Часть 1	69
ЯПОНЦЕВА Ю.С., МАЛЬЦЕВА Т.В., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Особенности электроосаждения сплава кобальт-вольфрам-рений	80
ЧАБАН М.А., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЫСТРИК О.В. Материалы на основе оксидов титана и марганца для селективного извлечения лития из водных источников	88
БАРЧИЙ И.Е., ТОВТ В.А., ПЯСЕЦКИЙ М., ФЕДОРЧУК А.А., ПОГОДИН А.И., ФИЛЕП М.Й., СТЕРЧО И.П. Квазипотройная система $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$	101
Правила для авторов	111

Contents

Physical Chemistry

NOVOSELOVA I.A., KULESHOV S.V. Physico-chemical bases of electrolytic synthesis of carbon nanomaterials from molten salts. Part 1	69
YAPONTSEVA YU.S., MALTSEVA T.V., KUBLANOVSKY V.S. Peculiarities of electrodeposition of cobalt–wolfram–renium alloy	80
CHABAN M.O., DZYAZKO Y.S., BYSTRYK O.V. Materials based on titanium and manganese oxides for selective recovery of lithium from water sources	88
BARCHIY I.E., TOVT V.A., PIASECKI M., FEDORCHUK A.A., POGODIN A.I., FILEP M.Y., STERCHO I.P. Ti_2Se – TlInSe_2 – $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ quasiternary system	101
Rules for authors	111

І.А.Новоселова*, С.В.Кулешов

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ З СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВІВ. Частина 1*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*** e-mail: iness@ionc.kar.net*

На підставі аналізу напруг розкладання карбонатів (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3) з різними варіантами катодних продуктів (елементного вуглецю, монооксиду вуглецю, металу і його карбїду) встановлено термодинамічно переважний шлях протікання катодної реакції для кожного з вказаних карбонатів та діоксиду вуглецю в діапазоні температур 300–1900 К. Показано можливість управління потенціалом виділення вуглецю з цих карбонатів шляхом зміни кислотності розплаву. Встановлено критерії вибору матеріалу катода для генерації трубчастої структури графіту на основі аналізу фазових діаграм $\text{Me}-\text{C}$ і $\text{MeC}-\text{C}$ (де Me — метали-каталізатори).

К л ю ч о в і с л о в а: електровідновлення, електрохімічний синтез, розплави солей, фазові діаграми, вуглецеві наноматеріали.

ВСТУП. Розробка нових методів отримання матеріалів передбачає послідовне виконання наступних стадій досліджень: вивчення реакцій, що лежать в основі утворення нових фаз; відпрацювання методик і технології їх синтезу; розробку ефективних методів їх очистки і розділення; всебічне дослідження властивостей (елементний і фазовий аналіз, морфологія і структура основних фаз і включень). Вуглецеві наноматеріали (ВНМ) — фулерени, трубки, оніони та інші — мають великий потенціал застосування у різних галузях техніки.

Не дивлячись на різноманітність існуючих способів отримання ВНМ, всі вони включають однакові технологічні стадії. Це деградація вихідної вуглецевмісної речовини (фізичними, хімічними, електрохімічними методами); взаємодія атомів чи кластерів вуглецю між собою або з третім тілом; утворення і ріст зародків нової вуглецевої фази; ріст нової структурної фази вуглецю; формування нанометрового вуглецевого продукту із заданими властивостями. Жоден відомий на сьогоднішній день метод

одержання ВНМ [1] не дозволяє отримувати однофазний продукт із заданими фізико-хімічними властивостями, тобто завжди відбувається утворення декількох структур вуглецевих фаз (вуглецеві композити), які слід синтезувати, розділяти, модифікувати (легувати), а якщо застосовуються каталізатори, то потрібно очищати продукт і від них. Число публікацій по електролітичному синтезу ВНМ складає малу частину загальних публікацій по їх одержанню і характеристиці. Перевагами електролітичного методу синтезу є: апаратна простота, можливість контролю синтезу режимами електролізу, низькі енергетичні витрати на електроліз, використання дешевих витратних матеріалів, можливість управління структурою і морфологією продукту, а також легування каркасної вуглецевої фази під час синтезу.

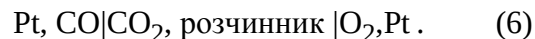
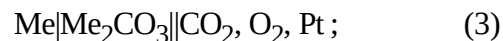
Засновниками (1995 р.) електролітичного отримання ВНМ з сольових розплавів вважають англійських вчених [2], хоча ще в середині 60-х років 20 століття в СРСР (ІЗНХ НАНУ, ІВТЕ УРВ РАН) і в інших лабораторіях світу отримували ВНМ з сольових розплавів.

© І.А.Новоселова, С.В.Кулешов, 2019

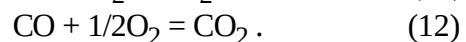
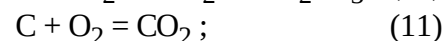
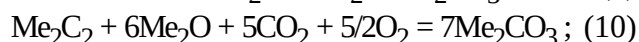
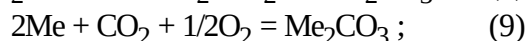
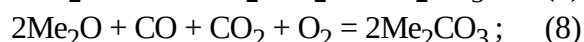
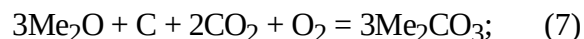
мували електролітичний ультрадисперсний вуглець електролізом карбонат-вмісних розплавів. Морфологія і структура вуглецевого продукту не була вивчена. Специфіка методу, запропонованого у Великобританії [2–5], полягає в електровиділенні лужного або двовалентного металу з розплавлених хлоридів на графітовому катоді з подальшим утворенням ВНТ у результаті взаємодії металу, що осаджується, з матеріалом катода. Під час електролізу відбувається ерозія вуглецевого катода, а продуктами є суміш ВНТ і великої кількості вуглецевих часток різної структури і дисперсності (залишки графітового катода). Останнім часом в різних лабораторіях світу проводилися дослідження по вдосконаленню цього і розробці інших варіантів електролітичного методу [6–11]. Проте на сьогоднішній день в літературі немає фізико-хімічного обґрунтування електролітичного методу синтезу з сольових розплавів, немає теоретичних і експериментальних даних по кореляції властивостей і структури вуглецевого продукту, що генерується, від умов і параметрів електролізу. Першим етапом стане термодинамічне обґрунтування вибору складу електролітичної ванни та матеріалу електродів для генерації вуглецевих наноструктур із сольових розплавів.

Термодинамічна оцінка можливих шляхів електрохімічних процесів за участю кисневих сполук вуглецю в сольових розплавах

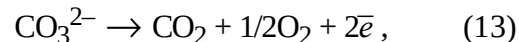
На фоні великої кількості праць [12–18], що присвячені вивченню електровідновлення розплавів, які містять карбонат-іони, можна виділити роботу Бертлетта зі співавторами [16], де приведений попередній термодинамічний аналіз електрохімічних процесів за участю карбонат-аніона та вуглекислоти. Була проведена термодинамічна оцінка усіх можливих варіантів електровідновлення карбонатів лужних та лужноземельних металів і двоокису вуглецю на підставі розрахунків ЕРС наступних електрохімічних ланцюгів:



Відповідними струм-утворюючими реакціями у цих ланцюгах є реакції синтезу карбонатів та вуглекислоти за схемами:

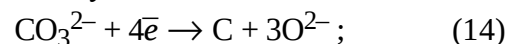


При цьому, якщо анодний процес може бути представлений лише однією електрохімічною реакцією:

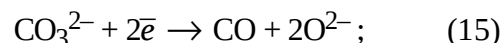


то на катоді можливо протікання щонайменш чотирьох процесів для карбонатів:

утворення вуглецю:



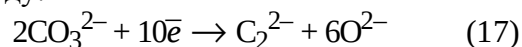
монооксиду вуглецю:



утворення металу:



карбіду:

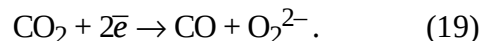


та двох процесів для електровідновлення двоокису вуглецю:

утворення вуглецю:



монооксиду вуглецю:



Реакції, які мають найменші значення напруги розкладу, розглядалися як процеси, що мають найбільшу вірогідність протікання. На основі проведених розрахунків автори [16] зробили висновок, що склад катодних продуктів

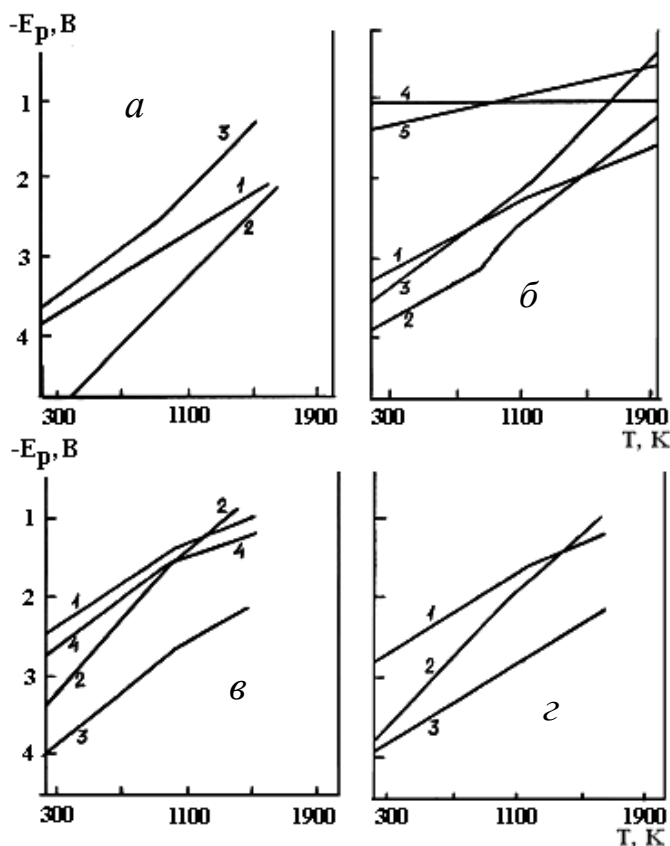


Рис. 1. Температурні залежності напруг розкладання (E_p). а: K_2CO_3 з утворенням K_2O і C (1), K_2O і CO (2), K і CO_2 (3); б: Na_2CO_3 з утворенням Na_2O і C (1), Na_2O і CO (2), Na і CO_2 (3); CO_2 з утворенням C і O_2 (4), CO і O_2 (5); в: Li_2CO_3 з утворенням Li_2O і C (1), Li_2O і CO (2), Li і CO_2 (3), Li_2O і Li_2C (4); г: $BaCO_3$ з утворенням BaO і C (1), BaO і CO (2), Ba і CO_2 (3). Рис. 1 і 2 взято з роботи [16].

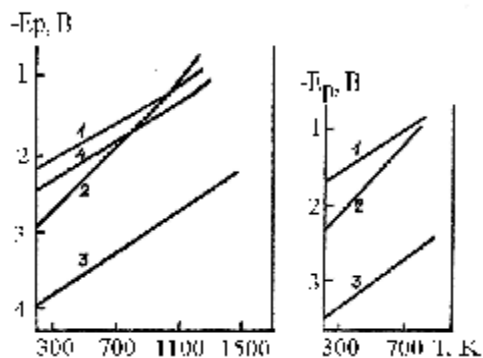


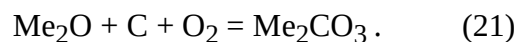
Рис. 2. Температурні залежності напруг розкладання (E_p). а: $CaCO_3$ з утворенням CaO і C (1), CaO і CO (2), Ca і CO_2 (3), CaO і CaC_2 (4); б: $MgCO_3$ з утворенням MgO і C (1), MgO і CO (2), Mg і CO_2 (3).

електровідновлення вказаних карбонатів буде залежати як від характеру катіонного оточення CO_3^{2-} , так і температури розплаву. На рис. 1, 2 приведені температурні залежності напруг розкладів карбонатів, які розглядалися. Так, для карбонату калію осадження лужного металу на катоді є енергетично найвигоднішим процесом при всіх температурах. Для Na_2CO_3 можливо отримання вуглецю при температурах, нижчих за 870 К. По мірі підвищення температури більш бажаним процесом буде відновлення лужного металу. Для Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$ переважними процесами стануть при низьких температурах (< 950 К) виділення вуглецю, а при більш високих — CO . Значення напруг розкладу CO_2 (реакції (18), (19)) у залежності від температури приведені на рис. 1, б (лінії 4, 5). Можна побачити, що ці реакції протікають при більш позитивних потенціалах по відношенню до карбонатних систем. Іншими словами, пряме відновлення CO_2 має бути енергетично вигіднішим. Однак низька активність CO_2 у карбонатах заважатиме значному вкладу цієї реакції до електродного процесу. У відповідності до викладених вище положень авторів роботи [16] розглянуто електровідновлення карбонатів по рівнянню (14) та двооксиду вуглецю по рівнянню (18). Багаточисельні експериментальні праці цих та інших авторів підтвердили зроблені висновки.

Для зручності ми спростили анодні процеси до безпосереднього розряду оксид-іона та провели розрахунок ЕРС наступного ланцюга:



струм-утворюючою реакцією якого є



Права частина приведеного ланцюга (20) — платино-кисневий електрод. Тому ми провели по суті розрахунок термодинамічного потенціалу виділення вуглецю з карбонатних розплавів відносно платино-кисневого електрода порівняння. Напругу розкладання відповідного карбонату лужного та лужноземельного ме-

Таблиця 1

Потенціали (В) виділення вуглецю з карбонатів натрію, літію, та лужноземельних металів при різних температурах

Сполука	Температура, К				
	298	900	1000	1100	1200
Li ₂ CO ₃	1.48	1.24	1.21	1.18	1.14
Na ₂ CO ₃	1.73	1.51	1.48	1.45	1.42
MgCO ₃	1.19	0.93	0.89	—	—
CaCO ₃	1.35	1.12	1.08	1.05	1.01
BaCO ₃	1.58	1.34	1.30	1.26	1.22
CO ₂	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03
CO	0.71	0.99	1.04	1.08	1.13

Примітка. Джерело термохімічних даних [19].

талу розраховували за формулою $E_p = -\Delta G^T / nF$, де ΔG^T — енергія Гіббса реакції (21) при температурі T ; n — число електронів, що беруть участь у катодній реакції відновлення карбонат-аніона; F — число Фарадея.

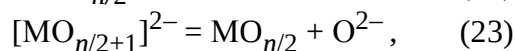
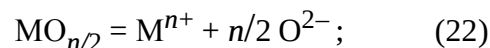
У табл. 1 приведені розрахункові потенціали виділення вуглецю з різних карбонатів. Представлені дані необхідні для вибору металів, що можуть виступати в якості легуючих компонентів при отриманні складних композиційних матеріалів на основі вуглецевих наноструктур. Так, якщо потенціал виділення металу-допantu рівний 1.2 В, то в якості вуглецевого джерела слід використовувати карбонат літію, оскільки вони мають майже однакові значення потенціалів виділення.

Особливості впливу кислотно-основних властивостей розплавів на потенціали розряду оксид-аніонів вуглецю

У приведеному вище термодинамічному розгляді розряду сполук вуглецю не враховувалися кінетичні особливості протікання електрохімічних процесів в іонних розплавах, розуміння яких полегшує управління потенціалом електродного процесу.

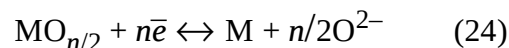
Ю.К.Делімарським, В.І.Шаповалом зі співробітниками [20, 21] розвинута концепція кис-

лотно-основних рівноваг для розплавів, які містять оксид-аніони WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_3^- , NO_3^- , та описаний вплив на кінетику електровідновлення вказаних аніонів наступних рівноваг, що мають місце в іонних розплавах:



де M — W, Mo, Cr, C, S, P, N.

Авторами встановлена закономірність, у відповідності до якої при наявності таких рівноваг у першу чергу відновлюються частки з найбільш кислими властивостями, а саме M^{n+} та $MO_{n/2}$ у реакціях (22) та (23). Якщо реакція (23) та процес розряду електрофільної частки $MO_{n/2}$ за схемою



є оборотними, а кислотно-основна рівновага (23) характеризується константою

$$K = [MO_{n/2}] \cdot [O^{2-}] / [MO_{n/2+1}]^{2-}, \quad (25)$$

то рівняння Нернста для потенціалу електродного процесу (24) прийматиме вигляд:

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \ln \{ K [MO_{n/2+1}]^{2-} / [O^{2-}]^{n/2+1} \cdot [M] \}. \quad (26)$$

Якщо допустити, що активність $[M]$ і $[MO_{n/2+1}]^{2-}$ рівна одиниці, то потенціал електродного процесу буде залежати лише від активності оксид-іона $[O^{2-}]$:

$$E = \text{const} - \{2.3(n/2 + 1) \cdot RT/nF\} \cdot \lg [O^{2-}]. \quad (27)$$

Кислотно-основні рівноваги типу (22), (23) у літературі часто називають Люксо-Флюдовськими, а основність виражають показником pO , рівним негативному логарифму активності оксид-іона. Показник pO є такою ж іонною характеристикою для розплавлених систем, що містять кисень, як pH для водних розчинів.

Передлогарифмічний коефіцієнт залежності рівноважного потенціалу для CO_3^{2-} від основності розплаву дорівнює:

$$E = E^0 + 1.725RT/F \cdot pO. \quad (28)$$

Таким чином, зміна основності розплаву повинна впливати на величини потенціалу розряду карбонат-іона. Нами були проаналізовані залежності потенціалу виділення вуглецю з карбонатних систем від основності розплаву при 900 К (рис. 3). За потенціал розряду окисолей вуглецю при нульовій основності розплаву приймалося значення розкладу цих сполук за схемою:



На рис. 3 видно, що, змінюючи основність розплаву, можна у широких межах змінювати значення потенціалів виділення вуглецю з карбонатних систем.

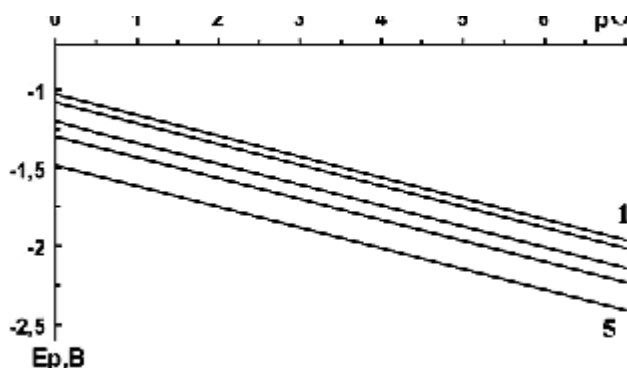
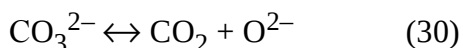
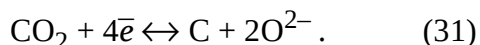


Рис. 3. Залежність потенціалів виділення вуглецю з оксиду і карбонатів від основності розплаву: 1 — CO_2 ; 2 — CaCO_3 ; 3 — Li_2CO_3 ; 4 — BaCO_3 ; 5 — Na_2CO_3 .

Великий вплив на потенціали виділення вуглецю має і форма електрохімічно активної частки (ЕАЧ). Як вже відмічалось раніше, дослідження кінетичних особливостей електровідновлення карбонат-іона з розплавлених хлоридів показали, що процес відбувається за СЕ-механізмом, тобто із попередньою хімічною реакцією кислотного-основного типу, яка спряжена з електродним процесом:



та наступним розрядом більш електрофільної частки — двооксиду вуглецю:



У даному випадку дії кислотних добавок полягають, по-перше, у зміщенні рівноваги

(30) праворуч та зростанні концентрації деполаризатора CO_2 , по-друге, у збільшенні швидкості самого електродного процесу за рахунок підкислення приелектродного шару. Це повинно перш за все впливати на струм розрядної хвилі, потенціал розряду при цьому змінюється не набагато. Так, десятикратне збільшення концентрації у розплаві повинно зміщувати потенціал розряду при 1023 К на 0.051 В. Форма ЕАЧ при цьому зміниться, що пов'язано з більшою стійкістю молекул CO_2 у галогенідних розплавах.

Вибір матеріалів катода для електролітичного синтезу ВНМ на основі бінарних діаграм стану вуглець–метал, вуглець–карбід металу

Дослідження фазового складу та морфології катодного продукту електролізу системи Na , $\text{K}|\text{Cl}-\text{CO}_2$ (під тиском), проведені нами раніше [22–24], показали, що вуглецевий осад містить металеві включення. Вони складаються з матеріалу катода (платини), а також фази аустеніту ($\gamma\text{-Fe}$, + Ni , Ti , Cr та ін.).

При електролізі (густина струму менше 0.05 mA/cm^2) спостерігалася ерозія та диспергування матеріалу катода (Pt) в об'єм електроліту і продукту. Джерелом фази аустеніту є стінки та кришка сталевого (жаростійка сталь) реактора, в якому здійснюється синтез. РФА вуглецевого продукту виявив, що при співвідношенні фаз вуглецю та аустеніту 1:1 продукт містить максимальну кількість ВНТ. Таким чином, металеві фази беруть участь у формуванні нової вуглецевої фази і впливають на особливості генерації його структури. Аналіз існуючих каталітичних методів синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та механізмів їх генерування [25, 26] показав, що для успішного формування трубчастої структури вуглецю кращими каталізаторами виступають $3d$ -метали (Fe , Co , Ni) та їх сполуки.

Для з'ясування фазової рівноваги, що визначає каталітичну здатність металів генерувати вуглецеві нанотрубки, проведено порівняльний аналіз бінарних фазових діаграм вуглець

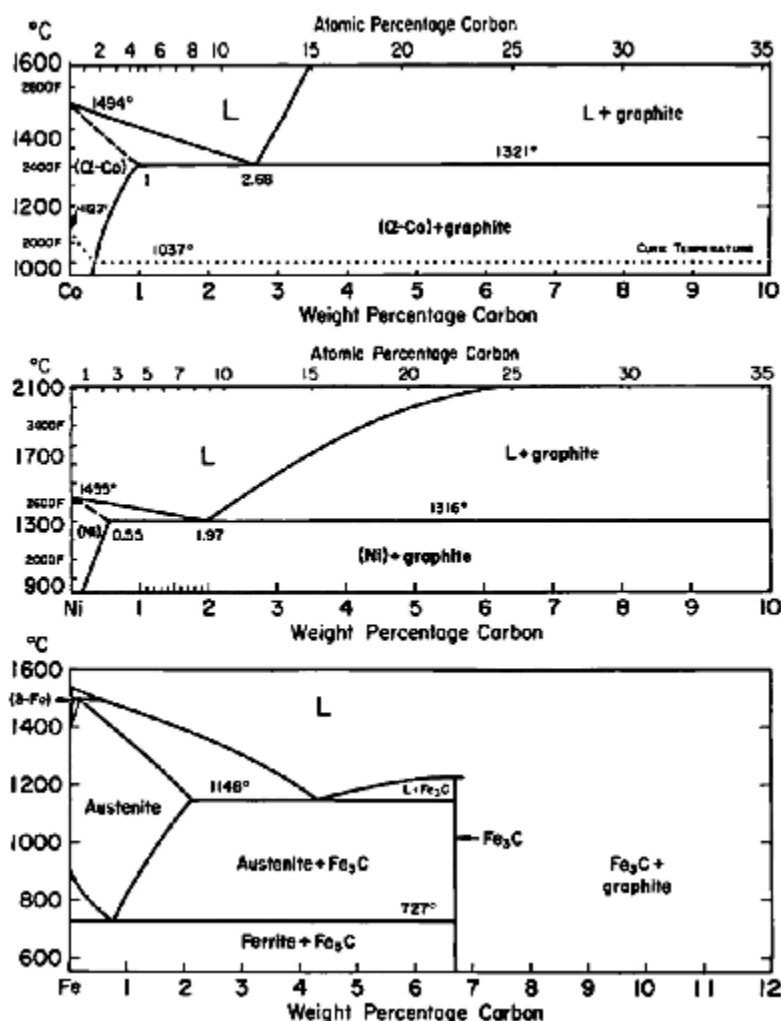


Рис. 4. Бінарні діаграми стану кобальт—вуглець, нікель—вуглець, залізо—вуглець [27].

—метал. Встановлено, що бінарні фазові діаграми вуглецю з металами тріади заліза (Fe, Co, Ni), які успішно застосовуються як каталізатори генерування ВНТ у каталітичних методах їх отримання, мають помітну подібність (рис. 4).

На всіх представлених на рис. 4 діаграмах спостерігається досить висока розчинність вуглецю (~ 0.5–1.0 % мас.) у твердому розчині метал—вуглець в інтервалі температур 700–1000 °С. На межі розчинності вуглецю в залізі утворюється стабільний карбід Fe_3C . При повній насиченості карбідної фази Fe_3C вуглецем (при 6.67 % С) починає виділятися графенова форма вуглецю. При використанні нано-

розмірних часток каталізатора графіт може бути отриманий з трубчастою структурою. Результати розрахунків молекулярної динаміки методом потенційної енергії поверхні, проведені Дінгом [28], показали, що кластери заліза повинні досягти рівнів пересичення вуглецю до початку формування фази нанотрубок. Це насичення також описане в роботі Кузнецова з використанням фазових діаграм [26]. Швидка дифузія вуглецю в твердому розчині С—Fe сприяє швидкому формуванню карбідів і в подальшому — швидкому виділенню графітової фази з карбідної. У випадку діаграм з кобальтом та нікелем утворюються метастабільні карбідні фази (Co_3C , Co_2C та Ni_3C [29]) відразу після насичення вуглецем твердого розчину С—Me. В подальшому вуглець повинен дифундувати через карбідну фазу, наситити її, а вже потім графіт осаджується з генерацією трубчастої структури.

Такого типу діаграм вуглець—метал (Fe—Co—Ni) не має жоден елемент у даному інтервалі температур. Для неуспішних металів-каталізаторів характерні дві особливості: або немає достатньої розчинності ву-

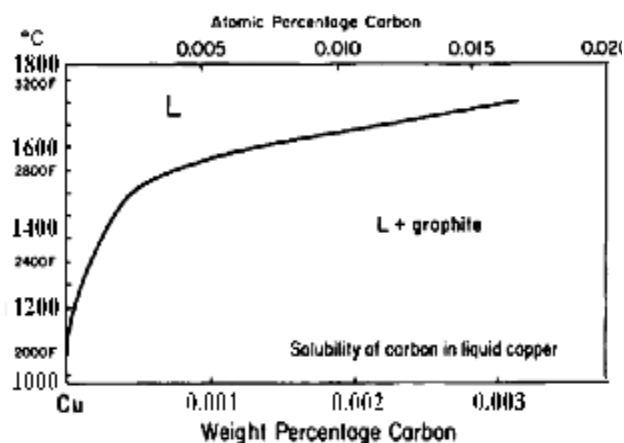


Рис. 5. Фазова діаграма мідь—вуглець [27].

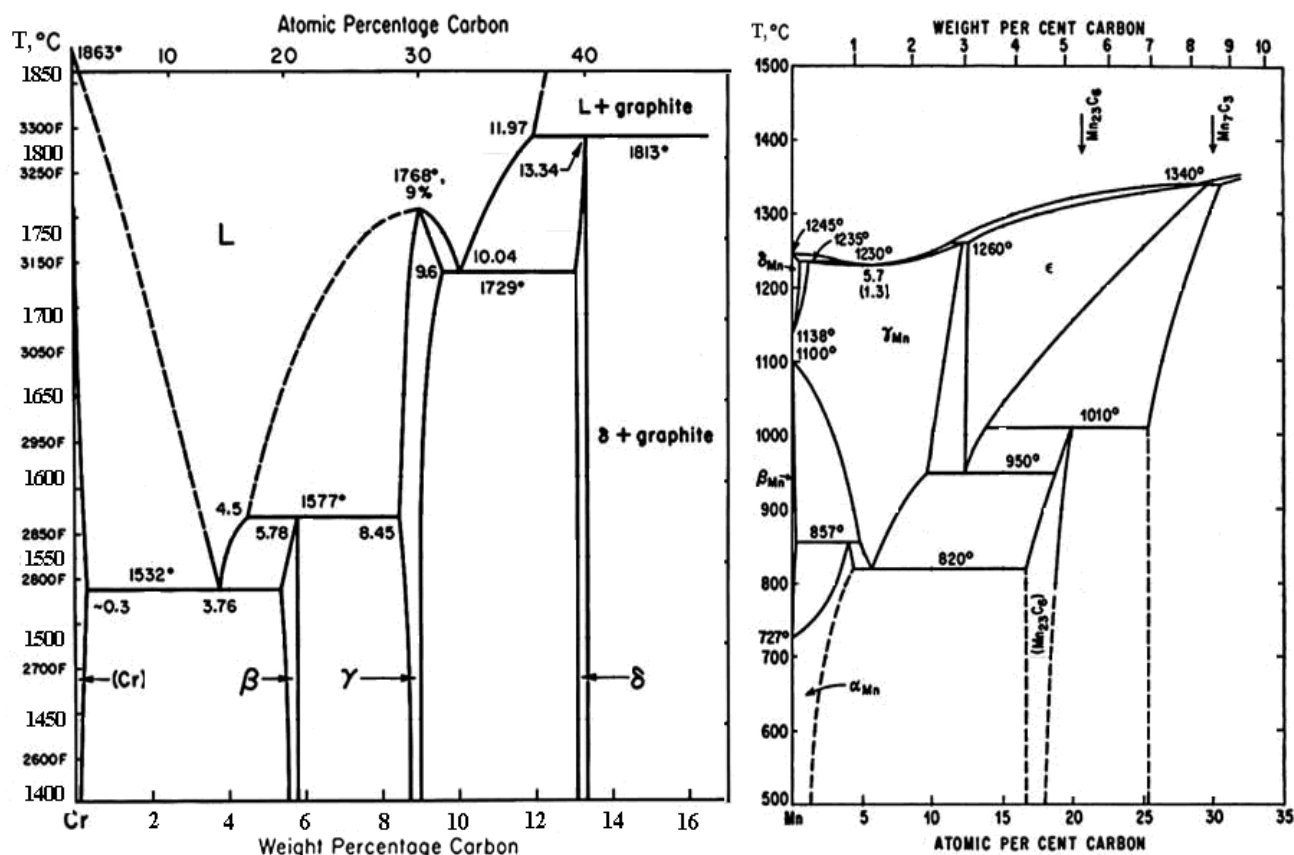


Рис. 6. Фазові діаграми стану хром—вуглець та марганець—вуглець [27].

гледю в металі, або утворюються багаточисельні стабільні карбіди при високих концентраціях вуглецю в металі. Так, у системах C—Cu; C—Zn; C—Gd та C—Cd межа розчинності вуглецю в металі дуже мала (наприклад, для міді вона дорівнює 0.0001 % мас. при 1100 °C [30], що вище температури плавлення міді). Вуглець не може дифундувати в значних кількостях у металевих каталізаторах, і тому ці частки не можуть виступати як центри нуклеалізації для утворення ВНТ (приклад діаграми — на рис. 5).

У інших потенційних металів-каталізаторів може спостерігатися досить висока розчинність вуглецю в металі. Проте при цьому утво-

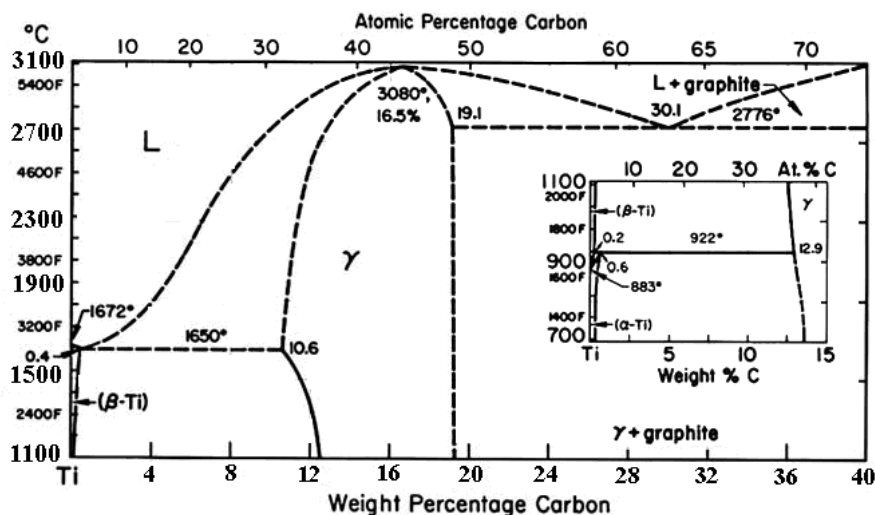


Рис. 7. Фазові діаграми стану титан—вуглець [27].

рюються багаточисельні карбідні фази: $M_{23}C_6$, $M_{25}C_5$, M_7C_3 , M_3C_2 . Виділення графіту з металу не відбувається доти, поки протікає ут-

ворення усіх цих карбідних фаз. Тому потрібна велика концентрація вуглецю в системі. Час, необхідний для дифузії вуглецю та карбідоутворення, може уповільнювати або навіть інгібувати осадження графіту в такій мірі, що формування нанотрубок не відбувається. Таке карбідоутворення спостерігається на діаграмах з хромом, магнієм, ванадієм, титаном, цирконієм і лантаном (рис. 6, 7)

Проведений аналіз дозволив сформулювати наступні критерії для відбору катодного матеріалу на базі фазових діаграм вуглець—метал для генерації трубчастої структури графіту:

- утворення твердих розчинів С—Ме при температурі 700—900 °С та достатня розчинність вуглецю (до ~ 1 % ат.) у твердому розчині;
- після насичення твердого розчину вуглецем виділення (осадження) графіту з металу повинно відбуватися без утворення проміжних карбідних фаз;
- необхідно, щоб у разі утворення карбідів дифузія вуглецю в твердому розчині та в карбідній фазі протікала з великою швидкістю і найшвидше досягала концентрації пересичення вуглецем для виділення графіту.

ВИСНОВКИ. Аналіз напруг розкладання карбонатів літію, натрію, калію, кальцію, барію і магнію з різними варіантами катодних продуктів (елементного вуглецю, монооксиду вуглецю, металу і карбіду) в інтервалі 300—1900 К показав, що для K_2CO_3 осадження лужного металу на катоді є найбільш енергетично вигідним процесом при всіх температурах. Для Na_2CO_3 можливе отримання вуглецю при $T < 870$ °С. При підвищенні температури переважним процесом стає відновлення лужного металу. Для Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$ при $T < 950$ °С більш вигідними процесами будуть виділення вуглецю, а при високих температурах — СО. Розкладання CO_2 відбувається при більш позитивних потенціалах у порівнянні з карбонатними системами. Однак низька активність CO_2 у карбонатвмісних розплавах буде перешкоджати значному внеску цієї реакції в електродний процес.

Термодинамічними розрахунками залежності потенціалу виділення вуглецю з карбо-

нат-аніона від кислотності розплаву (концентрації оксид-іона) показана можливість зміщення цього потенціалу до 0.8 В шляхом зміни кислотно-основних властивостей розплаву.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ. Часть 1

И.А.Новоселова*, С.В.Кулешов

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

На основании анализа напряжений разложения карбонатов (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$) с различными вариантами катодных продуктов (элементного углерода, оксида углерода, металла и его карбида) установлен термодинамически предпочтительный путь протекания катодной реакции для каждого из перечисленных карбонатов и диоксида углерода в диапазоне температур 300—1900 К. Показана возможность управления потенциалом выделения углерода из этих карбонатов путем изменения кислотности расплава. Установлены критерии выбора материала катода для генерации трубчатой структуры графита на основе анализа фазовых диаграмм Ме—С и МеС—С (где Ме — металлы-катализаторы).

К л ю ч е в ы е с л о в а: электровосстановление, электрохимический синтез, расплавы солей, углеродные наноматериалы.

PHYSICO-CHEMICAL BASES OF ELECTROLYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS FROM MOLTEN SALTS. Part 1

I.A.Novoselova*, S.V.Kuleshov

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: iness@ionc.kar.net

An analysis of the decomposition potentials of lithium, sodium, potassium, calcium, barium, and magnesium carbonates with different versions of cathode products (elemental carbon, carbon monoxide, metal and carbide) in the range of 300—1900 K showed that for K_2CO_3 deposition of alkali metal on the ca-

thode is most energetically profitable process at all temperatures. For Na_2CO_3 it is possible to obtain carbon at $T < 1000 \text{ K}$. With temperature increase, the predominant process is the reduction of alkali metal. For Li_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3 at $T < 950^\circ\text{C}$ carbon deposition will be more advantageous, at higher temperatures reduction up to CO will be more advantageous. The decomposition of CO_2 flows at more positive potentials compared with carbonate systems. However, low activity of CO_2 in carbonate-containing melts will prevent the significant contribution of this reaction to the electrode process. Thermodynamic calculations of the dependence of the carbon deposition potentials from carbonate anion on the acidity of the melt (concentration of oxide ions) show the possibility of displacing this potential up to 0.8 V by changing the acid-base properties of the melt. On the basis of the analysis of binary phase diagrams, Me—C and MeC—C, criteria for selecting the cathode material for generation of the tubular structure of graphite are established. The diagrams should contain: solid solutions of C—Me at a temperature of 700–900 °C and sufficient solubility of carbon (up to ~ 1 % at.) in the metal should be observed; after saturation of the solid solution with carbon, the precipitation of graphite from the metal should occur without the formation of intermediate carbide phases; in the case of the formation of carbides, the diffusion of carbon in the solid solution C—Me and in the carbide phase MeC should flow with high speed and quickly reach the concentration of carbon saturation for graphite deposition.

К е у в о р д s: electroreduction, electrochemical synthesis, molten salts, carbon nanomaterials.

ЛІТЕРАТУРА

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. -2001. -**70**, № 10. -С. 934–973.
2. Hsu W.K., Hare J.P., Terronnes M. et al. Condensed-phase nanotubes // Nature (London). -1995. -**377**. -P. 687.
3. Chen G.Z., Fray D. J. Recent Development in Electrolytic Formation of Carbon Nanotubes in Molten Salts // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -**39** (1–2) B. -P. 309–342.
4. Kinloch I., Chen G., Howes J. Electrolytical, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl // Carbon. -2003. -**41**. -P. 1127–1141.
5. Bai J.B., Hamon A. L., Marraud A. Synthesis of SWNT and MWNT by molten salt (NaCl) method // Chem. Phys. Lett. -2002. -**365**, № 1–2. -P. 184–188.
6. Волков С.В., Огенко В.М., Панов Э.В. Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в расплавах хлоридов щелочных металлов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2003. -**1**, вып. 1. -С. 261–266.
7. Панов Э.В., Огенко В.М., Волков С.В. Солевые расплавы как среды для синтеза наночастиц углерода // Вісн. Харків. нац. ун-ту. -2005. -№ 648. Хімія, вип. 12 (35). -С. 81–83.
8. Сычев Я.И., Борисенко Н.В., Каптай Д., Кушхов Х.Б. Интеркаляция натрия и лития в графит как первая стадия электрохимического способа получения углеродных нанотрубок // Электрохимия. -2005. -**41**, № 9. -С. 1079–1086.
9. Алексеев Н.И., Половцев С.В., Чарыков Н.А. О механизме образования углеродных нанотрубок в электрохимических процессах // Журн. техн. физики. -2006. -**76**, № 3. -С. 57–63.
10. Rezaei A., Kamali A.R. Green production of carbon nanomaterials in molten salts, mechanisms and applications // Diamond & Related Materials. -2018. -**83**. -P. 146–161.
11. Deng B., Tang Ju., Gao M. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO_2 in molten LiCl-KCl-CaCO_3 : Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance // J. Electrochim. Acta. -2018. -**259**. -P. 975–985.
12. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Грищенко В.Ф. Катодное выделение углерода из расплавленных карбонатов // Докл. АН СССР. -1964. -**156**, № 3. -С. 650–651.
13. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Грищенко В.Ф. Особенности катодного выделения углерода при электролизе расплавленных карбонатов // Там же. -1968. -**183**, № 6. -С. 1332–1334.
14. Van K.Le, Groult H., Lantelme F. Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates // J. Electrochim. Acta. -2009. -**54**. -P. 4566–4573.
15. Wu H., Li Zh., Ji D. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide via electrolysis in molten carbonate salts // Carbon. -2016. -**106**. -P. 208–217.
16. Bartlett H.E., Johnson K.E. Electrolytic Reduction and Ellingham Diagrams for Oxy-Anion System // Canad. J. Chem. -1966. -**44**, № 8. -P. 2119–2129.
17. Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. CO_2 to CO electrochemical conversion in molten Li_2CO_3 is stable with respect to sulfur contamination // J. Electrochem. Soc. -2014. -**161**, № 1. -P. F54–F57.
18. Ingram M.D., Baron B., Jans J.E. The Electroly-

- tic Deposition of Carbon from Fused Carbonates // *J. Electrochem. Acta.* -1969. -**11**, № 11. -P. 1629–1639.
19. *JANAF Thermochemical Tables.* -2nd Ed. -Nat. Bureau Stand., USA, 1971.
20. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. -М.: Металлургия, 1978.
21. Шаповал В.И., Куишхов Х.Б., Соловьев В.В. Катионный катализ электровосстановления карбонат-иона на фоне расплавленных хлоридов // *Укр. хим. журн.* -1985. -**51**, № 12. -С. 1263–1266.
22. Novoselova I., Oliinyk N., Voronina A, Volkov S. Electrolytical Generation of Nano-Sized Carbon Phases with Frame Structures in Molten Salts on Metallic Cathodes // *Z. Naturforsch.* -2008. -**63a**, № 7/8. -P. 467–474.
23. Novoselova I., Oliinyk N., Volkov S. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes from dioxide in molten salts and their characterization // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures.* -2008. -**40**, № 7. -P. 2231–2237.
24. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts // *Electrochim. Acta.* -2016. -**211**. -P. 343–355.
25. Deck Ch. P., Vecchio K. Prediction of carbon growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams // *Carbon.* -2006. -**44**. -P. 267–275.
26. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В. Механизм образования углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов // *Кинетика и катализ.* -2003. -**44**, № 5. -С. 791–800.
27. *Metallography, structures and phase diagrams.* Metals Park, OH: Amer. Soc. for Metals, 1973.
28. Ding F., Rose A., Bolton K. Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotubes growth // *J. Chem. Phys.* -2004. -**121**, № 6. -P. 2775–2779.
29. Baker H. Alloy phase diagrams. -ASM International, 1992.
30. Hansen M. Constitution of binary alloys. -2nd ed. -New York: McGraw-Hill, 1958.
3. Chen G.Z., Fray D. J. Recent Development in Electrolytic Formation of Carbon Nanotubes in Molten Salts. *J. Min. Metall.* 2003. **39** (1-2) B: 309.
4. Kinloch I., Chen G., Howes J. Electrolytical, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl. *Carbon.* 2003. **41**: 1127.
5. Bai J.B., Hamon A.L., Marraud A. Synthesis of SWNT and MWNT by molten salt (NaCl) method. *Chem. Phys. Lett.* 2002. **365** (1–2): 184.
6. Volkov S.V., Ogenko V.M., Panov E.V. Electrochemical synthesis of carbon nano-tubes in molten chlorides of alkali metals. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* 2003. **1** (1): 261.
7. Panov E.V., Ogenko V.M., Volkov S.V. Molten salts as medium for synthesis of carbon nanoparticles. *Visnyk Kharkiv. Nat. univ.* 2005. **648**. Chemistry. (12 (35)): 81.
8. Sychev J., Borisenko N.V., Kaptay G., Kushkhov Kh. B. Intercalation of sodium and lithium into graphite as a first stage in an electrochemical method for producing carbon nanotubes. *Russ. J. Electrochem.* 2005. **41** (9): 956.
9. Alekseev N.I., Charykov N.A., Polovtsev S.V. On the mechanism of carbon nanotube formation in electrochemical processes. *Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys.* 2006. **51**. (3): 349.
10. Rezaei A., Kamali A.R. Green production of carbon nanomaterials in molten salts, mechanisms and applications. *Diamond Relat. Mater.* 2018. **83**: 146.
11. Deng B., Tang Ju., Gao M., Mao X., Zhu H., Xiao W., Wang D. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO₂ in molten LiCl–KCl–CaCO₃: Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance. *Electrochim. Acta.* 2018. **259**: 975.
12. Delimarskiy Y.K., Gorodyskiy A.V., Grishenko V.F. Cathode evolution of carbon from molten carbonates. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1964. **156** (3): 650. [in Russian].
13. Delimarskiy Y.K., Gorodyskiy A.V., Grishenko V.F. Features of cathode carbon evolution in the electrolysis of molten carbonates. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1968. **183** (6): 1332. [in Russian].
14. Van K.Le, Groult H., Lantelme F. Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates. *Electrochim. Acta.* 2009. **54**: 4566.
15. Wu H., Li Zh., Ji D., Li L., Ren J., Licht S. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide via electrolysis in molten carbonate salts. *Carbon.* 2016. **106**: 208.
16. Bartlett H. E., Johnson K. E. Electrolytic Reduction and Ellingham Diagrams for Oxy-Anion System. *Canad. J. Chem.* 1966. **44** (8): 2119.

REFERENCES

17. Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. CO₂ to CO electrochemical conversion in molten Li₂CO₃ is stable with respect to sulfur contamination. *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161** (1): F54.
18. Ingram M.D., Baron B., Jans J.E. The Electrolytic Deposition of Carbon from Fused Carbonates. *Electrochim. Acta.* 1969. **11** (11): 1629.
19. *JANAF Thermochemical Tables. 2nd Ed.* (USA: Nat. Bureau Stand., 1971).
20. Delimarskiy Y.K. *Electrochemistry of ionic melts.* (Moscow: Metallurgia, 1978). [in Russian].
21. Shapoval V.I., Kushkhov H.B., Solovyov V.V. Cationic catalysis of electroreduction of carbonate ion against molten chlorides. *Ukr. Khim. Zh.* 1985. **51** (12): 1263.
22. Novoselova I., Oliinyk N., Voronina A., Volkov S. Electrolytical Generation of Nano-Sized Carbon Phases with Frame Structures in Molten Salts on Metallic Cathodes. *Z. Naturforsch.* 2008. **63a** (7/8): 467.
23. Novoselova I., Oliinyk N., Volkov S. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes from dioxide in molten salts and their characterization. *Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2008. **40** (7): 2231.
24. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochim. Acta.* 2016. **211**: 343.
25. Deck Ch. P., Vecchio K. Prediction of carbon growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. *Carbon.* 2006. **44**: 267.
26. Kuznetsov V.L., Usol'tseva A.N., Butenko Yu.V. Mechanism of Coking on Metal Catalyst Surfaces: I. Thermodynamic Analysis of Nucleation. *Kinet. Catal.* 2003. **44** (5): 726.
27. *Metallography, structures and phase diagrams.* (Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973).
28. Ding F., Rose A., Bolton K. Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotubes growth. *J. Chem. Phys.* 2004. **121** (6): 2775.
29. Baker H. *Alloy phase diagrams.* (ASM International, 1992).
30. Hansen M. *Constitution of binary alloys. 2nd ed.* (New York: McGraw-Hill, 1958).

Надійшла 02.04.2019

Ю.С.Японцева*, Т.В.Мальцева, В.С.Кублановський

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВА КОБАЛЬТ–ВОЛЬФРАМ–РЕНІЙ

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

* e-mail: juliya_yap@ukr.net

Методами стаціонарної вольтамперометрії та хроновольтамперометрії досліджено катодні процеси осадження сплавів CoWRe при варіюванні вмісту ренію в електроліті і густини струму осадження. Встановлено, що граничні струми мають дифузійну природу і пропорційні концентрації перренат-іонів. Показано, що вихід за струмом сплавів сягає 93 % за рахунок високої перенапруги виділення водню на поверхні сплаву. За результатами досліджень каталітичних властивостей сплавів у реакції виділення водню виявлено, що при збільшенні вмісту ренію в електроліті і сплаві спостерігається зростання перенапруги виділення водню. Знайдені величини корозійного опору складають: 1–2 кОм·см⁻² у 0.01 М Н₂SO₄; 20–110 кОм·см⁻² у 2.5 % NaCl; 10–30 кОм·см⁻² у 1.0 М КОН. Оптимальна величина густини струму осадження для отримання найбільш корозійностійких сплавів дорівнює 10 мА·см⁻².

К л ю ч о в і с л о в а: сплав, кобальт, вольфрам, реній, електроосадження, опір корозії.

ВСТУП. Суперсплави, тобто сплави тугоплавких металів — вольфраму, молібдену та ренію з металами підгрупи заліза дуже важливі для сучасної техніки, оскільки мають широкий спектр цінних механічних та фізико-хімічних властивостей: високу корозійну стійкість, твердість, стійкість до тертя та зносу, жароміцність, магнітні та електрокаталітичні властивості [1, 2]. Суперсплави розглядаються як основна альтернатива електролітичному хрому, електроосадження якого проводять з токсичної ванни, що містить Cr(VI) [3].

Дослідження електроосадження сплавів Re з металами групи заліза почалося ще в 50-х роках XX століття [4] і найбільшу увагу дослідників привернуло співосадження ренію з нікелем, а електроосадженню сплавів CoRe присвячено невелику кількість робіт. У статті [5] вивчено співосадження ренію з металами групи заліза з цитратних і цитратно-гліцинатних розчинів у залежності від pH, а отже, від складу електроактивних комплексів, і висловлено припущення, що електрохімічне осадження сплавів ренію з металами групи заліза пов'язане

зі створенням на електроді поверхневих гетероядерних полілігандних комплексів і їх спільним розрядом. Авторами роботи [6] наведені дані про склад і виходи за струмом сплавів ренію з металами групи заліза, осаджених з полілігандного цитратно-сульфаматно-амонійного електроліту. Встановлено, що утворення сплаву CoRe відбувається з максимальним для даних систем виходом за струмом — 96 % і вмістом ренію до 45 % ат.

Нами було досліджено [7] електроосадження потрійного сплаву CoMoRe з кислого цитратного електроліту і виявлено можливість отримання покриттів різної морфології з різним співвідношенням молібдену і ренію в залежності від pH електроліту і умов електролізу. Ефективність полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту для співосадження кобальту з вольфрамом була показана нами раніше [8], а в роботі [9] вивчено умови електроосадження потрійного сплаву CoWRe та корозійну стійкість покриття в сантимольярній сірчаній кислоті. Знайдено область значень сумар-

ної концентрації вольфраму і ренію у сплаві (23–36 % ат.), для якої густина струму корозії є найменшою (до $2 \cdot 10^4$ А·см⁻²).

Метою даної роботи є дослідження катодного процесу осадження покриттів суперсплавом CoWRe методами стаціонарної вольтамперометрії та хроновольтамперометрії, вивчення впливу хімічного складу електроліту та густини струму осадження на склад та вихід за струмом сплаву, каталітичних властивостей осаджених сплавів у реакції відновлення водню, а також розрахунок показників корозії покриттів CoWRe в різних корозійних середовищах математичною обробкою анодної і катодної ділянок вольтамперограм згідно з відповідними рівняннями: логарифмічного — для коефіцієнту b рівняння Тафеля і лінійного — для корозійного опору з метою порівняння результатів з даними роботи [9].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електролітичні покриття потрібного сплаву CoWRe були осажені з полілігандних цитратно-пірофосфатних електролітів, склад яких наведено у табл. 1. Умови осадження сплавів аналогічні викладеним в роботі [9]: термостатування електрохімічної комірки при температурі 50 °С, гальваностатичний режим осадження, примусова конвекція при швидкості обертання магнітної мішалки 300 об·хв⁻¹. Робочим електродом була мідна пластина площиною 0.25 см², на поверхню якої нанесений шар електролітичного кобальту, електроосаджений з кислого сульфатно-хлоридного електроліту.

Катодний процес осадження сплавів у цитратно-пірофосфатному електроліті досліджували методами стаціонарної вольтамперометрії та хроновольтамперометрії при швидкості розгортки потенціалу 1–100 мВ·см⁻¹. Вольтамперометричні вимірювання каталітичних властивостей сплавів у реакції виділення водню проводили у розчині 1.0 моль·л⁻¹ КОН у потенціостатичному режимі з інтервалом 20 мВ.

Дослідження корозії здійснювали у розчинах: 0.01 моль·л⁻¹ H₂SO₄, 3.5 % NaCl, 1.0 моль·л⁻¹ КОН при температурі 20 ± 1 °С у трьох-

Таблиця 1

Склад електролітів для осадження сплавів CoWRe (моль·л⁻¹)

Електроліт	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	KReO ₄	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5.5H ₂ O	K ₄ P ₂ O ₇	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
1	0.1	0.2	0.01	0.2	0.2	0.3
2	0.1	0.2	0.03	0.2	0.2	0.3
3	0.1	0.2	0.05	0.2	0.2	0.3

електродній комірці, електродом порівняння був насичений хлорсрібний електрод. Катодні і анодні поляризаційні криві отримували зі швидкістю задавання потенціалу 1.0 мВ·с⁻¹. Для розрахунку коефіцієнту b рівняння Тафеля окремі гілки вольтамперограм моделювали за допомогою логарифмічного рівняння. Обрано ділянки, для яких описування за цим рівнянням має найменшу похибку. Коефіцієнт b обчислювали за рівнянням:

$$\Delta E = a + b \cdot \lg j. \quad (1)$$

Корозійний опір у сірчаній кислоті розраховано згідно з моделлю Стерна–Гірі [10] як відношення поляризації до прирощення густини струму на початкових від потенціалу корозії лінійних ділянках вольтамперограм для порівняння з даними роботи [9], де значення опору розраховано за програмою AVTOLAB GPES 4.7.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1, *a* представлені експериментальні j – E -залежності для процесів електровідновлення сплаву в електролітах 1–3. При зсуві потенціалу в катодний бік спостерігається невеличка ділянка початкового гальмування, збільшення струму до одного чітко вираженого майданчику граничного струму, діапазон потенціалів існування якого зменшується, а величина збільшується при зростанні концентрації перренату ренію у розчині. Подальше збільшення струму обумовлено процесом виділення водню. Оскільки єдиним змінним параметром в умовах експерименту була концентрація ренію (VII) у розчині, можна припустити, що величина граничних струмів пов'язана саме з доставкою до поверхні перренат-іонів. Результати обчислення по-

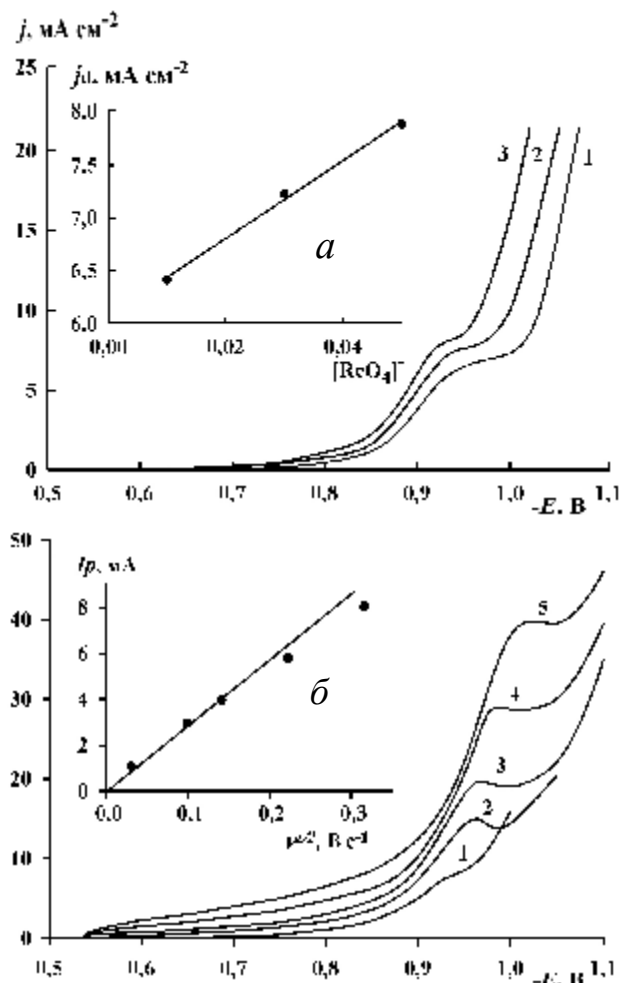


Рис. 1. Стационарні вольт-амперні криві електроосадження сплавів CoWRe з електролітів 1–3 відповідно (а), залежність граничних струмів від концентрації перрената калію в електроліті (а, вбудований рисунок); хроновольт-амперометричні залежності при швидкості розгортки 5(1), 10 (2), 20 (3), 50 (4), 100(5) (б) і залежність піку струму від швидкості розгортки (б, вбудований рисунок).

казали, що граничний струм є дійсно прямо пропорційним концентрації перрената калію.

З хроновольт-амперометричних залежностей (рис. 1, б) було знайдено, що залежність піку струму від швидкості розгортки у координатах $I_p - \omega^{-1/2}$ — це пряма, що проходить через початок координат, а залежність потенціалу піку в координатах $E - \lg \omega$ є прямолінійною. Така форма залежностей свідчить про те, що граничні струми контролюються дифузією [11].

У табл. 2 наведені одержані показники електролітичного осадження покриттів сплавами CoWRe, зокрема, хімічний склад (вміст в атомних процентах) та вихід за струмом корозійностійких компонентів сплавів вольфраму і ренію, а також сплаву в цілому. У порівнянні з подвійним сплавом CoW, що був осаджений з аналогічного цитратно-пірофосфатного електроліту [8], де вміст вольфраму при зміні робочої густини струму є практично постійним — 20–22 % ат., у разі електроосадження потрібного сплаву кількість вольфраму в ньому приблизно в 2 рази менше — 3–11 % ат. Значна зміна хімічного складу покриттів при збільшенні густини струму осадження спостерігається в діапазоні 5.0–20.0 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, при подальшому підвищенні цієї величини він залишається майже незмінним.

Виходячи із прийнятого дослідниками механізму індукованого сумісного осадження подвійного сплаву NiW [12] і з того, що нікель і кобальт є аналогами, можна припустити, що оса-

Таблиця 2

Вміст компонентів W, Re та вихід за струмом B_c електролітичних покриттів сплавом CoWRe

$j, \text{ мА} \text{ см}^{-2}$	Вміст ком- понентів, % ат.		$B_c, \%$		B_c (CoWRe), %
	W	Re	W	Re	
Електроліт 1					
5	8.88	12.7	13.9	23.4	78.4
10	6.26	17.7	10.3	33.8	85.7
20	6.32	27.0	7.4	36.6	69.7
30	7.08	27.6	6.9	31.3	59.2
Електроліт 2					
5	8.93	16.3	12.9	25.4	76.2
10	5.93	22.5	9.1	40.1	85.5
20	3.44	34.1	4.2	48.9	78.8
30	3.44	35.1	3.9	46.2	73.1
Електроліт 3					
5	11.24	21.6	12.5	28.0	70.4
10	9.30	26.5	11.2	42.2	79.2
20	4.92	36.2	6.9	59.1	91.1
30	3.44	38.5	4.9	64.9	92.9

дження кобальту з вольфрамом є результатом розряду біметалевих цитратних комплексів складу $[(Co)(WO_4)(H)(Cit)]^{2-}$. Відомо, що реній не утворює самостійних комплексів з цитратом. Відновлення ренію можливе з перренат-іону, але за відсутності металів групи заліза він осаджується тільки у вигляді поліоксидів різного ступеня окиснення. При електроосадженні потрібного сплаву кількість вольфраму в покритті є значно нижчою у порівнянні з аналогічним електролітом для CoW, не зважаючи на надлишок вольфрамат-іонів у розчині. Така поведінка може бути пояснена тим, що сплави вольфраму і ренію з кобальтом не виділяються як окремі фази, а конкурують один з одним за можливість створити електроактивний комплекс з кобальтом, здатний розряджати з утворенням відразу потрібного сплаву. Тому чим більше в покритті ренію, тим менше вольфраму.

Склад електроліту і густина струму мають також великий вплив на вихід за струмом ренію при осадуванні в сплав, величина якого змінюється в діапазоні від 23 до 65 %. При цьому слід звернути увагу на те, що при низькій густині струму концентрація перренату калію слабо впливає на вихід за струмом (23–28 % для електролітів 1–3), але вже при густині струму $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ швидкість відновлення ренію значно зростає при збільшенні його концентрації у розчині. Таким чином, можна вважати, що процес осадування ренію у сплав вносить найбільший внесок у вихід за струмом сплаву в цілому.

За даними табл. 2 можна зробити висновок про те, що електроосадження потрібного сплаву CoWRe відбувається з надзвичайно високим виходом за струмом, що не є характерним для подвійних сплавів тугоплавких металів з металами підгрупи заліза, і одна з причин цього полягає у високій швидкості відновлення ренію. Проте це не єдина причина.

На рис. 2 приведені поляризаційні залежності відновлення водню у розчині KOH на катодах зі сплавів CoWRe і на катоді з покриттям чистого електролітичного кобальту, осадженого з сульфатного електроліту для порівняльної оцінки електрокаталітичної активності сплавів.

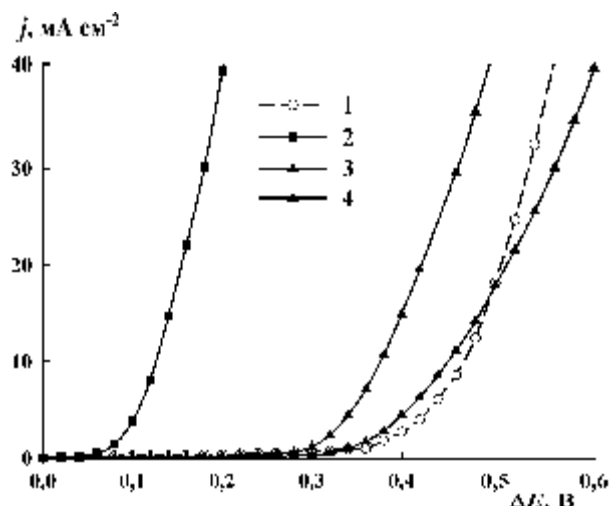


Рис. 2. Поляризаційні залежності відновлення водню у розчині KOH на катодах з кобальту (1) та сплавів CoWRe (позначки 2–4 відповідають електролітам 1–3), що осажені при густині струму $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ з електролітів 1–3.

Видно, що при збільшенні концентрації перренату калію в електроліті осадування, тобто при збільшенні вмісту ренію у сплаві, спостерігається зростання перенапруги виділення водню.

Необхідно звернути увагу на те, що електроліт осадування сплавів (цитратно-пірофосфатний) та електроліт дослідження електрокаталітичної активності (KOH) є лужними розчинами, де в обох випадках на катоді відбувається виділення водню, з різницею у тому, що у розчині KOH поверхня катодного матеріалу вже сформована, а у цитратно-пірофосфатному розчині вона знаходиться в процесі формування. В обох випадках вплив хімічного складу поверхні сплаву на швидкість виділення водню буде аналогічний. Тобто сплав, який містить велику кількість ренію, збільшує перенапругу водню, в тому числі і у цитратно-пірофосфатному електроліті, таким чином зменшує швидкість побічної реакції (H_2) та надає можливість цільовій реакції відбуватися з високим виходом по току — 93 %.

На рис. 3, а з наведених вольт-амперних характеристик (ВАХ) корозії видно, що при корозії покриттів у сірчаній кислоті вигляд залежностей та потенціал корозії практично однакові, незалежно від хімічного складу сплавів.

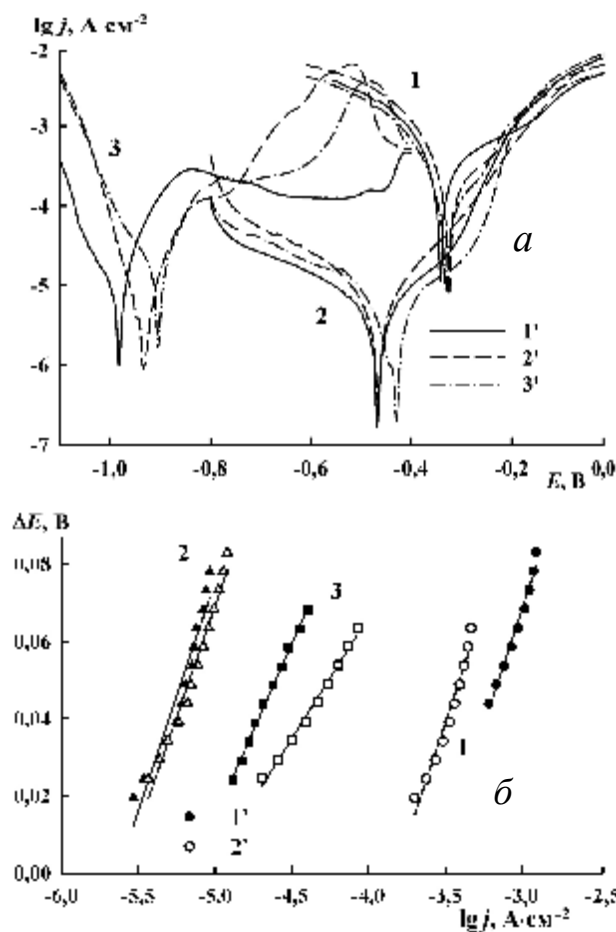


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики корозії сплавів (а) і тафелевські ділянки поляризаційних кривих сплаву, осадженого при густині струму 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ з електроліту 1 (б). Корозійне середовище (а, б): 1 — H_2SO_4 , 2 — NaCl , 3 — KOH . Електроліт (а): 1' — 1; 2' — 2; 3' — 3. Ділянки ВАХ (б): 1' — катодна, 2' — анодна.

У розчині NaCl можна побачити незначну зміну потенціалу корозії зразка, що містить найбільшу кількість ренію, однак тільки у лужному розчині відбувається зсув потенціалів у позитивний бік та зміна потенціалів ділянок пасивації при збільшенні кількості ренію у сплаві. У різних середовищах спостерігається зсув потенціалів корозії у негативний бік при збільшенні рН корозійного розчину. На рис. 3, б наведені тафелевські ділянки для сплаву, що був осаджений з електроліту 1. Коефіцієнти b рівняння Тафеля для анодних/катодних ділянок для кислого розчину складають 0.119/0.121, для роз-

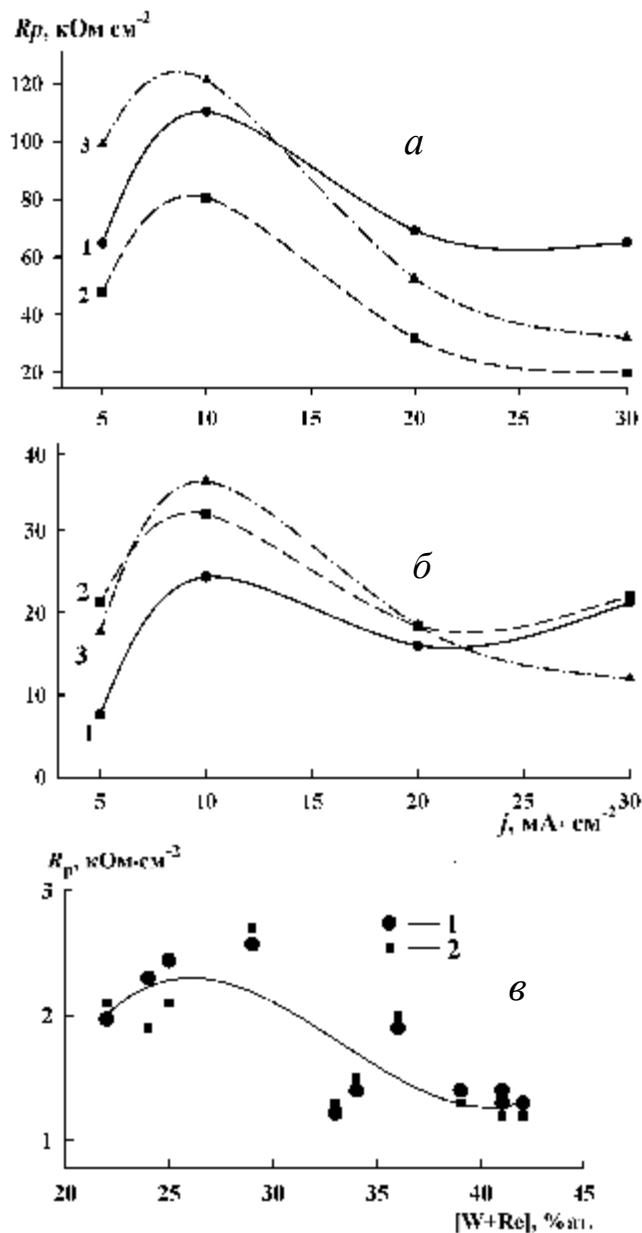


Рис. 4. Залежність корозійного опору сплавів, отриманих з електролітів 1—3, від густини струму осадження в корозійних розчинах: NaCl (а), KOH (б) і корозійного опору від вмісту вольфраму і ренію (в) у розчині H_2SO_4 , розрахованого за програмою AV-TOLAB GPES 4.7 (1) і за лінійним рівнянням (2).

чину NaCl — 0.115/0.119, для лужного розчину 0.063/0.89 відповідно. Така величина тафелевського нахилу свідчить про те, що у кислому та нейтральному середовищах катодний та анодний процеси лімітуються процесом пере-

носу першого електрона, тобто на катодній ділянці — це виділення водню, а на анодній — розчинення металів з водневою деполяризацією. У лужному середовищі анодний процес ускладнюється одночасним переносом двох електронів.

На рис. 4, *а,б* представлені залежності корозійного опору покриттів від густини струму осаження для розчинів NaCl та KOH. Аналогічна залежність для сірчаної кислоти була детально описана в роботі [9]. На рис. 4, *в* наведені залежності корозійного опору від вмісту вольфраму і ренію у сплаві, розраховані за програмою AVTOLAB GPES 4.7 [9] і за лінійним рівнянням. Розбіжності між значеннями корозійного опору, розрахованого згідно з лінійним рівнянням на початковій ділянці поляризаційних залежностей і цією програмою, складають не більше 5 %. По цих залежностях можна зробити основний висновок про те, що найважливішим фактором, який здатний впливати на корозійну стійкість покриттів, є густина струму осаження, оскільки вона впливає не тільки на кількісний склад сплавів, але і на фазовий склад, структуру та морфологію поверхні. Для сплавів, що були нами отримані з трьох різних електролітів, найбільш корозійно стійким виявилось покриття, осажене при $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Раніше відмічалось [9], що при підвищенні струму осаження до $30\text{--}40 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ морфологія покриттів змінюється та стає сферолітичною. При практично постійному хімічному складі відбувається розвинення (збільшення) поверхні та погіршення якості осадів. Саме цей фактор має найбільший вплив на зниження корозійного опору.

ВИСНОВКИ. При дослідженні електроосадження сплавів CoWRe з полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту методами стаціонарної вольтамперометрії та хроновольтамперометрії знайдено граничні струми дифузійної природи, величина яких прямо пропорційна концентрації перренат-іонів. За результатами вольт-амперометричних вимірювань каталітичних властивостей сплавів у реакції відновлення водню встановлено, що при збільшенні вмісту ренію у сплаві зростає перенапруга виділення водню. Збільшення вмісту ре-

нію в осаді сприяє досягненню високого значення виходу за струмом сплаву (до 93 %) за рахунок високої перенапруги виділення водню на цьому матеріалі.

Знайдені величини корозійного опору складають $1\text{--}2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$ у $0.01 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, $20\text{--}110 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$ у $2.5 \% \text{ NaCl}$, $10\text{--}30 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$ у 1.0 М KOH . Найбільший вплив на величину корозійного опору цих сплавів має густина струму осаження, і при значенні $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ можна отримати найбільш корозійно стійке покриття. Визначені значення коефіцієнту *b* рівняння Тафеля при дослідженні корозії дозволили зробити припущення про природу лімітуючої стадії процесів переносу заряду. У кислому та нейтральному середовищі катодний та анодний процеси лімітуються процесом переносу першого електрона, тобто на катодній ділянці — це виділення водню, а на анодній — розчинення металів з водневою деполяризацією. У лужному середовищі анодний процес ускладнюється одночасним переносом двох електронів.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА КОБАЛЬТ–ВОЛЬФРАМ–РЕНИЙ

Ю.С.Японцева*, Т.В.Мальцева, В.С.Кублановский

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

Методами стационарной вольтамперометрии и хроновольтамперометрии исследованы катодные процессы осаждения сплавов CoWRe при варьировании содержания рения в электролите и плотности тока осаждения. Установлено, что предельные токи имеют диффузионную природу и пропорциональны концентрации перренат-ионов. Показано, что выход по току сплавов достигает 93 % за счет высокого перенапряжения выделения водорода на поверхности сплава. По результатам исследований каталитических свойств сплавов в реакции выделения водорода обнаружено, что при увеличении содержания рения в электролите и сплаве наблюдается рост перенапряжения выделения водорода. Найденные величины коррозионного сопротивления составляют $1\text{--}2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$ в $0.01 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, $20\text{--}110 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$ в $2.5 \% \text{ NaCl}$, $10\text{--}30 \text{ кОм} \cdot \text{см}^{-2}$ в 1.0 М KOH . Оп-

тимальная величина плотности тока осаждения для получения наиболее коррозионностойких сплавов равна $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сплав, кобальт, вольфрам, рений, электроосаждение, сопротивление коррозии.

PECULIARITIES OF ELECTRODEPOSITION OF COBALT–WOLFRAM–RHENIUM ALLOY

Yu.S.Yapontseva*, T.V.Maltseva, V.S.Kublanovsky

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

* e-mail: juliya_yap@ukr.net

The methods of stationary voltammetry and chronovoltammetry have been used to study deposition processes of ternary CoWRe alloys at different rhenium content of the electrolyte and deposition current density. It has been found that the limiting currents have a diffusive nature and are proportional to the concentration of perrhenate ions in the electrolyte. The CoWRe alloys should be formed by the discharge of bimetallic citrate complexes of the following composition $[(\text{Co})(\text{WO}_4)(\text{H})(\text{Cit})]^{2-}$ and rhenium electrodeposition. Rhenium does not form complexes with citrate ions and deposits better in an alloy with iron group metals than in the form of an individual metal from a perrhenate solution. It can be assumed that the discharge of rhenium into the alloy occurs from a surface complex, the nature of which has not yet been established. The alloy current efficiency reaches 93% due to the high overpotential of hydrogen evolution on the alloy surface. According to the results of investigations of the catalytic properties of alloys in the hydrogen reduction reaction, it has been found that with increasing the rhenium content of the electrolyte and alloy, an increase in hydrogen overpotential is observed. Based on the Tafel coefficients found, it was found that in an acidic and neutral medium, the limiting stage of the cathodic and anodic reaction is the transfer of the first electron. In an alkaline medium, the anode process is complicated by the simultaneous transport of two electrons. The found values of corrosion resistance are $1\text{--}2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ in solutions of $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $20\text{--}110 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ in $2.5\% \text{ NaCl}$, $10\text{--}30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ in 1.0 M KOH . Based on the dependence of corrosion resistance on the refractory metals content of the alloy and the electrodeposition conditions, the optimum deposition current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ has been found.

К е у w o r d s: alloy, cobalt, tungsten, rhenium, electrodeposition, corrosion resistance.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H. et al. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // Powder Metall Met. Ceram. -2009. -**48**. -P. 419–428.
2. Kublanovsky V.S., Yapontseva Yu.S. Electrocatalytic Properties of Molybdenum and Tungsten Alloys in the Hydrogen Evolution Reaction // Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design.Ch. 5. -2018. -Intech Open. -P. 95–117.
3. Weston D., Shipway Ph., Harris S., Cheng M. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt–tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium // Wear. -2009. -**267**. -P. 934–943.
4. Netherton L.E., Holt M.L. Electrodeposition of Rhenium from Aqueous Solutions // J. Electrochem. Soc. -1949. -**95**, № 324. -P. 324–328.
5. Березина С.И., Кешинер Т.Д., Шаранова Л.Г. Влияние состава комплексов элементов подсемейства железа на стимулированное катодное восстановление ренат-ионов в сплав из цитратно-глиценатных электролитов // Электрохимия. -1994. -**30**. -P. 174–179.
6. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions // J. Electrochem. Soc. -2010. -**175**, № 7. -P. 422–427.
7. Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Vyshnevskiy O.A. Electrodeposition of CoMoRe alloys from a citrate electrolyte // J. Alloys and Compounds. -2018. -**766**. -P. 894–901.
8. Yapontseva Y.S., Dikusar A.I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co–W alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte // Surf. Engin. Appl. Electrochem. -2014. -**50**. -P. 330–336.
9. Yapontseva Yu. , Maltseva T., Kublanovsky V. Corrosion properties of electrodeposited triple superalloy of cobalt with tungsten and rhenium. // Ukr. Chem. Journal. -2018. -**84**. -P. 70–75.
10. Расчет показателей коррозии металлов и параметров коррозионных систем. -Казань: КНИТУ, 2013.
11. Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. -New York: Ellis Horwood, 1976.
12. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium

with Transition Metals // Modern Aspects of Electrochemistry. -2008. -**42**, ed. C.Vayenas. -New York: Springer, 2008.

REFERENCES

1. Tsyntsaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobano Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys. *Powder Metall Met. Ceram.* 2009. **48**: 419. DOI: 10.1007/s11106-009-9150-7.
2. Kublanovsky V.S., Yapontseva Yu.S. Electrochemical Properties of Molybdenum and Tungsten Alloys in the Hydrogen Evolution Reaction, Chapter 5. In *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution – Theory to Design*. 2018. Intech Open: 95. DOI: 10.5772/intechopen.79058.
3. Weston D., Shipway Ph., Harris S., Cheng M. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium. *Wear*. 2009. **267**: 934. DOI: 10.1016/j.wear.2009.01.006.
4. Netherton L.E., Holt M.L. Electrodeposition of Rhenium from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1949. **95** (324): 324. DOI: 10.1149/1.2776763.
5. Berezina S.I., Keshner T.D., Sharapova L.G. Influence of the composition of the iron subgroup elements on the stimulated cathodic reduction of rhenate ions into alloy from citrate-glycetate electrolytes. *Elektrokhimiya*. 1994. **30**: 174. [in Russian].
6. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. **157** (7): 422. DOI: 10.1149/1.3430084.
7. Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Vyshnevskiy O.A. Electrodeposition of CoMoRe alloys from a citrate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **766**: 894. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.018.
8. Yapontseva Yu.S., Dikumar A.I., Kublanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2014. **50**: 330. DOI: 10.3103/S1068375514040139.
9. Yapontseva Yu.S., Maltseva T.V., Kublanovsky V.S. Corrosion properties of electrodeposited triple superalloy of cobalt with tungsten and rhenium. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84**: 70. [in Ukrainian].
10. Calculation of indicators of corrosion of metals and parameters of corrosion systems. KNITU. 2013. [in Russian].
11. Galus Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. (New York: Ellis Horwood, 1976). DOI: 10.1021/ed055pA248.2.
12. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Ed. C.Vayenas. 2008. 42. (New York: Springer, 2008). DOI: 10.1007/978-0-387-49489-0_4.

Надійшла 29.03.2019

M.O.Chaban*, Y.S.Dzyazko, O.V.Bystryk

**MATERIALS BASED ON TITANIUM AND MANGANESE OXIDES
FOR SELECTIVE RECOVERY OF LITHIUM FROM WATER SOURCES**

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

**e-mail: mary.chaban@gmail.com*

Due to the ever-increasing production of electronic portable devices, including gadgets, lithium recovery is used to produce lithium-ion batteries. Lithium is electrochemically active, has the highest value of oxidation-reducing potential and the highest specific heat capacity among solid materials, making it a key element in the modern revolution of electric vehicles. The crust contains about 0.007 % lithium, which is not in its pure form, but its insignificant concentrations are found in virtually all volcanic rocks and in the waters of mineral springs, sea water, and oceans. There are more than 20 minerals that contain lithium, but only few of them have content that is sufficient for commercial interest. A promising area is the processing of brines that are formed after desalination of seawater and mine waters. It is environmentally friendly and cost-effective. Since the concentration of lithium in such resources is low, sorption methods are advantageous compared to other. In this article materials that are widely studied in order to produce lithium-selective adsorbents are described. Most amphoteric oxides and hydroxides are amphoteric ion exchanges having both cation exchange and anion exchange properties. Such materials are of scientific interest in connection with the study of fission fragments behavior, release of radioactive isotopes, decontamination of sewage and concentration of microquantities of elements. The synthesis of such ion exchangers as amphoteric oxides and hydroxides is fairly simple and their cost per unit of capacity in most cases is much lower than the cost of organic resins. The combination of the material formed on the basis of hydrated titanium dioxide with known lithium manganese spinels allows to obtain a strong ion-exchange material for the selective extraction of lithium ions.

K e y w o r d s: titanium dioxide, manganese oxide, lithium, ion-exchange material.

INTRODUCTION. The number of high-tech and alternative energy products that are being developed and used is steadily increasing, particularly in the fields of information, communication technologies, energy and mobility. Such growth contributes to the demand for metals that previously had a limited range of applications.

Most of these technological metals are geochemically rare; their average mass concentration in the earth's crust is less than 0.01 % [1]. Because of their importance in modern technology, scientists have begun to search for sources for the extraction of such metals.

Some of the studies conducted have determi-

ned that the extraction of technological metals is a multifactorial task, which, among other things, depends on the environment. For example, since mine development affects the quality of air, water and soil, states often start protecting the environment by inhibiting the extraction of metals. Technological innovation helps meet growing needs, but there is a point of view that negative effects can only be delayed [2].

In order to determine how significant these impacts are from a social point of view, it is necessary to consider in which products these metals are used and which processes can provide. Significant resource costs can be justified if the

use of metal can replace the less efficient technology, with the use of which the benefits to the environment will dominate the cost of extraction.

Existing needs in lithium and perspectives

Lithium is electrochemically active, has the highest value of oxidation-reducing potential and the highest specific heat capacity among solid materials, making it a key element in the modern revolution of electric vehicles.

Energy conservation is a key factor in the use of electric vehicles. Lithium-ion batteries are perceived as traction batteries in demand for electromobility. The long-term dominance of lithium battery chemistry is anticipated, which makes lithium one of the most important elements for the development of electric vehicles in both short and long-term periods.

Lithium is only a small part of a lithium battery: 39 grams of lithium carbonate per kilogram of the final battery, equal to 12 kg of lithium carbonate per vehicle with 300 kg of battery. The amount of lithium needed for the production of batteries increases by more than 20 % each year and is projected to continue in the coming years [3]. However, the lithium market is not limited to the production of batteries — batteries are the largest category in lithium consumption (21 % of the market in 2009), since they are used in electronics, but other uses of lithium are ceramic and glass industry (30 %), lubricants (10 %), air treatment (5 %), metallurgy (5 %) and primary production of aluminum (3 %) [4].

Today, 35 % of the world's production of lithium is used for lithium-ion batteries, and the growth is projected to rise to 66 % by 2025. In recent years, the volume of lithium production is almost unchanged, and in terms of spent materials, less than one percent of lithium is recycled for reuse [5]. The demand for lithium is increasing annually by 5–7 % and will continue to grow at the same pace for another decade. This does not take into account the possible increase in the production of hybrid and electric vehicles [6].

Production of lithium

The crust contains about 0.007 % lithium, which is not in its pure form, but its insignificant

concentrations are found in virtually all volcanic rocks and in the waters of mineral springs, sea water, and oceans. There are more than 20 minerals that contain lithium, but only four of them (lepidolite, spodumene, petalite and amblygonite) have content that is sufficient for commercial interest. The most important ore for the lithium industry is spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) [7]. Most lithium is extracted from brines or sea water in the form of concentrated carbonate during warm time of the year. Brines from the earth's crust, called continental/subterranean brines, are the main source of lithium carbonate production.

Active lithium extractions from natural brines are known in Chile, Argentina, the USA and China. All processes are based on solar evaporation for the concentration of brine, sometimes in combination with precipitators or sorbents based on aluminum oxide for selective recovery of lithium [8]. The largest producer of lithium materials SQM works with brines from Salar de Atacama in Chile, with an initial concentration of lithium of 0.15 %. The use of "free" solar energy for evaporation is a very important aspect in reducing the energy needs of the enterprise. The productivity of the production depends on the topographical conditions (average temperature, wind, humidity) and the composition of the brine (the initial content of lithium and other elements, in particular, magnesium, which forms hygroscopic salts and keeps a portion of lithium-containing brine) [8].

The development of ore deposits is active in Australia, Brazil, Canada, China, Portugal, and Zimbabwe. Lithium is found in many minerals, but only spodumene or petalite ores are commercially interesting. Concentrates of ore containing lithium oxide, are used mainly in the glass and ceramic industry and are not converted to lithium carbonate, since obtaining carbonate from brines is much cheaper [9].

The problem of producing lithium from seawater has been considered since 1970, when it was assumed that thermonuclear installations would greatly increase the demand for lithium. Due to the positive prospects for lithium-ion batteries, the problem has become relevant again. Sea water is

an attractive source of lithium, as the total lithium content in it is about $2.4 \cdot 10^{11}$ tons. However, the average concentration of lithium is 0.173 mg/l, which is approximately 10 thousand times less than that in brines [10].

It was proposed to combine solar evaporation, ion exchange and dilution of lithium chloride. Recent studies focus on ion-exchange methods, in particular, on adsorbents based on manganese oxide because of its high selectivity to lithium ions. However, for today the existence of real factories that would use these technologies is unknown.

With an efficiency of 20 % and a concentration of 0.173 mg/l to produce 1 kg of lithium carbonate, 5430 m³ of seawater must be processed. In order to meet current needs (68500 tons in 2010) only with sea water, it is necessary to process $3.7 \cdot 10^{11}$ m³ of water per year.

Lithium from brines is estimated to cover only 0.49–1.37 % of the needs for lithium batteries, while producing lithium from seawater can cover 32–82 % of the needs [8].

From the calculations made it can be concluded that the costs of lithium production will not be overcome by the advantages of electric motors for the environment, unless sea water is used as a source of lithium.

Hydrated titanium dioxide

Most amphoteric oxides and hydroxides are amphoteric ion exchanges having both cation exchange and anion exchange properties. Such materials are of scientific interest in connection with the study of fission fragments behavior, release of radioactive isotopes, decontamination of sewage from radiochemical industries, studies in the field of radiochromatography and concentration of microquantities of radioactive elements.

Inorganic ion exchangers have several advantages over synthetic resins, since in most cases the latter are destroyed in solutions at temperatures above 150 °C, as well as unstable against aggressive media and radiation, in contrast to inorganic ion exchangers.

The synthesis of such ion exchangers as amphoteric oxides and hydroxides is fairly simple and

their cost per unit of capacity in most cases is much lower than the cost of organic resins [11].

When using inorganic ion exchangers for the purification and decontamination of industrial solutions and sewage, it is often not necessary to regenerate ion exchanger, its one-time use is economically justified. Such inorganic ion exchangers, which have zirconium and uranium hydroxides (as well as zirconium phosphate), are characterized by high selectivity and allow clear separation of elements of the same group of periodic system.

In addition to ion-exchange sorption, amphoteric oxides and hydroxides also have the ability to chemical and molecular sorption.

The main disadvantage of such materials is their low sorption capacity compared to synthetic resins. Moreover, amphoteric oxides and hydroxides are dissolved in concentrated solutions of acids and alkalies, which makes impossible to use them in processes with significant change in the concentration of hydrogen ions. However, if a ion exchanger has polymer mesh structure, it is practically stable in any range of pH.

By rational use of the anion and cation exchange properties of hydroxides and oxides, specific amount of impurities can be introduced to the surface, which will have a great influence on the regulation of sorption properties.

It is known that the properties of solids are determined not only by chemical composition, but also by the peculiarities of their structure, therefore, new solid phase materials can, in principle, be created both by the use of new chemical compositions and by the development of new production processes that allow alteration of structural properties dependent on defects in electron and crystalline structure [12].

In the study of the properties of hydrated titanium dioxide, a significant contribution of water to it was found. When investigating such substances for the purpose of their practical use, one of the key issues is the determination of oxygen-water groups, as well as their quantitative ratios and interactions with the ions.

Structure of hydrated titanium dioxide. When systematically studying the ion exchange sorption of cations of mono- and bivalent metals with dif-

ferent dispersed modifications of titanium (rutile, anatase, amorphous) it was shown that for hydrated titanium dioxide three types of sorption centers with different acidity are usual ($pK_1 = 6-8$, $pK_2 = 9.8-10.2$, $pK_3 = 11-12$), which are successively filled with sorbed ions when the acidity of the solution decreases. The absence of the first type of sorption centers in rutile determines its significant difference from other modifications of hydrated titanium dioxide. The selectivity of sorption, which is seen mainly in the first stage of exchange, is expressed in the overwhelming sorption of both small (Li^+) and large (K^+) and similar is size (Ba^{2+}) cations. At the same time, ions of medium size (Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}) are practically not adsorbed. The sorption of selectively absorbed cations is activated — increasing with increasing temperature.

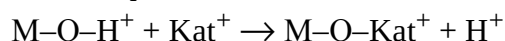
These results can be explained by the following. First, the surface of titanium dioxide is formed by valence-unsaturated oxygen atoms. Given that the coordination number of oxygen in the crystalline modifications of this oxide is equal to three, according to Poling's rule, the uncompensated charge of these atoms, depending on the coordination degree from the substrate by the titanium atoms, may vary and equal to the number of fractions of three $-2/3$ and $-4/3$ (for cases of coordination from the matrix with two and one titanium atoms, respectively). The hydrogen ions neutralize the surface charge, forming on the surface a functional grouping consisting of hydroxyl and bridge groups ($Ti-O(H)-Ti$) [13].

Secondly, in the surface layer of the titanium hydroxide particles, there are cavities formed by oxygen atoms that are both valence-saturated and unsaturated from the matrix. The size of these atoms is discrete and is determined by the method of packing of the cavity forming atoms (tetrahedron, octahedron, cube, etc.). Various cavities may be adjacent and separated by the oxygen atoms that are common to them.

Thirdly, the cation sorption in the cavity can occur without the prior dissociation of functional groups and is energetically determined by the possibility of replacing the hydration shell of the ion with "solvating" oxygen atoms of cavity, followed

by displacement of hydrogen ions, a process similar to the formation of surface titanates [14].

Such a structure of the hydrated titanium dioxide surface can explain the prevailing sorption of lithium and potassium ions by anatase and amorphous titanium dioxide at low pH values (pK around 7) by the presence of a structural correspondence between the absorbed ion and the center of sorption — a cavity formed by oxygen atoms. At the same time, taking into account the proximity of the sizes of potassium and barium cations, the reason for the similarity of their sorption behavior becomes clear. The interaction of a cation in the cavity with electron-donor oxygen atoms, which occurs at the same time, leads to an increase in the energy of cation-cavity interaction due to the increase of the covalent component. It is the growth of the fate of the covalent contribution to the energy of interaction, on the one hand, and the difference in the energies of hydration and "solvation" of the cation cavity, on the other hand, that leads to a right-hand displacement of the ion-exchange reaction equilibrium



and determines a noticeable difference in the acidity of the adsorption centers in the absorption of alkali and alkaline earth metal ions (the first phase of the exchange).

In the second stage, which includes the preliminary dissociation of functional hydroxyl groups that are not part of the cavities, there is no noticeable difference in the acidity of the adsorption centers, depending on the type of cation.

The third stage of the exchange, most pronounced for amorphous titanium hydroxide, is obviously associated with bridge groups, the amount of which in amorphous modification must be much greater, because the formation of titanium hydroxide occurs through the polymerization step of polydynamic complexes, which are connected by the bridge groups.

The analysis of the crystallochemical features of the structure of the investigated modifications of titanium hydroxide shows that in the surface layer of crystallites there are cavities for-

med by different combinations of octahedra $[\text{TiO}_6]$ — the main structural unit of the lattice, where absorbed cations can be located. Considering the location of oxygen atoms on the facets, we can distinguish three types of cavities. For anatase, these are distorted tetrahedron (oxygen atoms 1–4), octahedral cavity (5–9), and distorted cube (6–13). On the surface of the considered face of rutile, only two types of cavities can be distinguished — tetrahedral (1–4) and octahedral (5–9). For amorphous modifications of hydrated titanium dioxide, it is possible to have all types of cavities found on the facets of crystalline modifications. This gives reason to believe that the place of lithium cations localization in the first stage can be tetrahedral cavities, and for potassium cations — cubic, the absence of which in rutile explains the difference in the sorption of these cations compared with anatase. The difference in the absorption of Li^+ by these modifications of hydrated titanium dioxide is due, apparently, to the geometric dimensions of tetrahedral cavities, which are smaller in the anatase because of the difference in the length of Ti–O bonds. Available on the surface of all modifications of titanium dioxide octahedral type cavities when absorbing of alkali and alkaline earth metal ions are not filled due to the difference in size [15] (Fig. 1).

Known from the literature the ability of hydrated titanium dioxide to selectively absorb ions of transition metals, the average ionic radii of which are in the gap between the sizes of cations of lithium and potassium, on the one hand, and the presence on its surface of octahedral cavities with dimensions, intermediate between tetrahedral and cubic, on the other hand, allow assuming that they are the sorption centers of d -metal cations [14].

The proposed structure of the sorption centers of hydrated titanium dioxide involves inhibition during simultaneous sorption of ions that are selectively absorbed. The total amount of sorption from binary solutions containing lithium and potassium ions is significantly lower than the corresponding values of single-component solutions. The presence of Na^+ in solutions with Li^+ practically does not affect the sorption of the latter, but the reverse effect is very significant: in the pre-

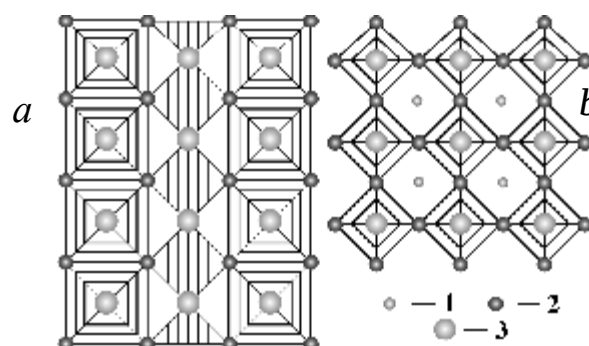


Fig. 1. Schematic representation of crystallographic facets of rutile (a) and anatase (b) with oxygen atoms: 1 — below, 2 — on, and 3 — above the picture plane.

sence of Li^+ or K^+ sorption of Na^+ is significantly reduced. The mechanism of such interaction can be explained by mapping the surface in the form of charged cavities, the size of which corresponds to Li^+ and K^+ . In this case, for sorption from one-component solutions, a certain surface area is capable of absorbing twice the amount of one ion than when two-component solution is used. However, the surface of titanium dioxide does not contain cavities of the corresponding size of sodium cation, therefore, for sorption from a multicomponent solution containing cations of lithium or potassium, sorption of sodium is practically absent [16].

The main method for obtaining titanium dioxide is the hydrolysis of its various salts. At low pH values, primary products are salts of variable composition. At higher pH, hydrated forms of titanium dioxide are formed, the content of water molecules in which depends on aging and drying conditions. Freshly deposited titanium dioxide has a high adsorption capacity both for cations and anions. The resulting gel is non-porous with particle size of 30–60 Å, aggregated into chains or clusters. The specific surface of the gel is 250–500 m^2/g depending on the conditions of deposition. During the thermal treatment of gels, it crystallizes to form anhydrous TiO_2 . Depending on the heating temperature, polymorphic transformations of hydrated titanium dioxide into anatase, rutile or brookite, accompanied by a change in the specific surface and porous structure, are possible. Thus, at temperature below 600 °C, the crys-

tallization process proceeds with the formation of an anatase with practically the same values of pore volume and specific surface area. At higher temperatures, the transition of anatase to rutile is observed, which is accompanied by a sharp decrease in pore volume and specific surface. Mineral impurities may also affect the temperature of polymorphous transformation. Recently, the sol-gel method is increasingly used to obtain titanium dioxide, which allows obtaining of nanoscale particles of titanium dioxide with given structure and properties. The formation of spherical granules of gel occurs due to alkaline coagulation of dispersed particles of hydrosol. Another way of obtaining hydrogels — through the stage of volume neutralization of excess acidity of the initial salt solution of multi-valent metal with ammonia [17].

Sorption properties. According to [18] titanium dioxide exhibits anion exchange properties in acidic and neutral solutions and cation exchange properties in alkaline solutions. The presence of such amphoteric properties is explained by the hydrolysis of this oxide with the formation of a surface layer of hydroxide and its dissociation in two directions, with the formation of functional groups H^+ and OH^- capable of exchange. Colloidal titanium dioxide is considered to be a sorbent capable of molecular sorption of salts and acids, and notes that the sorption of neutral salts is negligible in comparison with sorption of acids [14]. It was found that from a mixture of two acids — sulfuric and hydrochloric — the sulfuric acid is adsorbed predominantly. At a significant equilibrium concentration of sodium sulfate (sulfuric acid is formed by the interaction of hydrochloric acid containing in ash and sodium sulfate), the dependence of the sorption of sulfate ions on the pH of the solution is linear.

Titanium dioxide has cation exchange properties and in water the reaction of hydrolyzation occurs as follows:



where hydrogen ions provide the ability to cation exchange.

The ion exchange properties of amphoteric oxides and hydroxides are usually influenced by

two factors. First, the composition and structure of the sorbent. Available impurities can dramatically change the capacity and selectivity of the ion exchanger. The structure of the sorbent also has an effect on the selectivity of the sorption — crystalline ionites have a significantly higher selectivity than amorphous. The second factor is the solution parameters, the most important of which is the concentration of hydrogen ions. Since the most ion exchangers are weak bases and weak acids, this dependence is very noticeable.

The patterns of ion exchange on amphoteric oxides and hydroxides can be explained from the point of view of two possible mechanisms.

In the first mechanism, functional groups, capable of exchanging are groups of H^+ and OH^- on the surface or in the volume of oxide and hydroxide [18]. In this case, the exchange sorption is usually strongly dependent on the pH of the solution, since the dissociation reaction of the acid or base type with the transition of protons or hydroxyl ions into the outer part of the double electric layer is determined primarily by the pH of the solution.

The second mechanism of ion exchange relates to materials with impurities capable of sorption. The impurities may be prepresent in the sorbent or formed when material is in contact with solution. In this case, the amphoteric oxide or hydroxide functions as a rigid skeleton with fixed groups capable of exchange. Depending on the nature of the functional groups, these sorbents may be weak or strong ion exchangers. Often such ion exchangers have larger capacity than pure oxides and hydroxides.

Literary data indicate that the following sorption processes are possible on amphoteric oxides and hydroxides:

- ion exchange in the primary layer with potential-determining ions (cations in acidic, anions in alkaline medium);
- ion exchange in the outer layer (anionic in acid, cationic in alkaline medium);
- simultaneous anion and cation exchange in the outer layer (near the isoelectric point);
- chemical sorption in acidic medium with the formation of basic salts and other surface compounds;

- chemical sorption in an alkaline environment with the formation of aluminates, ferrites, zincates and other compounds;

- molecular sorption at high concentrations of electrolyte and close to neutral pH;

- exchange of cations and anions in molecules sorbed by mechanism of molecular sorption on cations and anions of solution;

- simultaneous sorption of anions with multiply charged cations and cations with multiply charged anions associated with recharging of the surface.

According to the research [19], the adsorption of double charged metal cations on the surface of oxides and hydroxides from solutions of strong electrolytes does not depend on the electrolyte anion (except when the metal forms an amorphous complex with an anion), the dependence of adsorption behavior on ionic strength varies for different electrolytes. For example, in solutions of sodium nitrate ionic strength has almost no effect, in contrast to sodium chloride solutions, in which the sorption of transition metals decreases with increasing ionic strength, although NaClO_4 solutions are observed to increase of adsorption capacity with increasing ionic strength.

Also, the influence of intercalation processes on the properties of inorganic materials is considered [20]. Intercalation is reversible topochemical reactions with the inclusion of impurity molecules in the matrix of solids. Such mechanism allows the synthesis of new compounds with a complex of unique physico-chemical properties. "Guest" molecules are embedded in the interlayer space, which leads to the fact that into the same matrix molecules quite different in size and geometry can intercalate, that is, the molar-sieve effect is absent. Relative ease of inclusion in the interlayer space of hydrated titanium dioxide of various ions allows to create structures with an adjustable composition and the size of interlayer space, which have selective ion exchange properties.

Also, in the literature there are investigations of sorption properties of thermally treated titanium dioxide in comparison with non-treated in the sorption of several cations. It was found that the heating of hydroxides to 400 °C does not effect the amphoteric properties of the material, but

significantly reduces the cation exchange capacity of the sorbent by reducing the content of OH-groups and reducing the surface area. The sorption capacity of the material correlates with the size of the hydrated cation, the rate of sorption is determined by the diffusion of cation to the OH-group, not the ion exchange. However, in some samples during the calcination, increasing mesoporosity increases the availability of OH-groups for exchange, so the dependence of the sorption rate on the diffusion of hydrated ion is negligible, as in the case of non-porous gels [21].

Studies [22] demonstrated that ion exchange characteristics are very dependent on obtaining conditions. And in the study of the distribution coefficients of some cations, it was found that hydrated oxides of metals do not have a direct correlation with change in porosity [23], specific surface area, and density of the material obtained as a result of the previous heat treatment. In addition, the distribution coefficients of cobalt ions on crystalline titanium dioxide increase with increasing temperature of calcination [24].

Manganese oxides

Porous crystals are interesting with their specific properties and variety of structures. Aluminosilicates, including zeolites, clay minerals and mesoporous silicates, can be distinguished as the main classes, but in recent years attention has been paid to porous materials from transition metal oxides. Manganese oxides with tunnel and layered structures can represent a wide range of materials from ultra-microporous to mesoporous. Most manganese oxide structures consist of octahedras MnO_6 separated by angles or facets [25].

Macroporous silicon granules and macroporous gel beads from cellulose were used as carriers for selective lithium ion sieves, but their capacity was very limited. Other studies have suggested the use of polyvinyl chloride and polysulfone for granulation or membrane creation, but it is difficult to implement on an industrial scale due to environmental problems with the use of these materials. Non-woven fabric, which is also used as a carrier for ion sieve, does not provide sufficient delay in the particles of the selective material [26].

It is suggested to create lithium-selective material based on polyurethane template method. Since the obtained foam was porous and inert, there should not have been a significant reduction in the adsorption capacity/capacity of the introduced material, but this was not confirmed experimentally. The capacity has dropped significantly compared to pure lithium manganate [27].

Since manganese oxides exhibit excellent cation exchange and adsorption properties, they can be used as ion sieves, molecular sieves and catalysts, as well as aluminosilicates. The electrochemical and magnetic properties of manganese oxides allow their use as cathode materials in lithium batteries and modern magnetic materials.

Structure of manganese oxides. Today, many types of tunnel and layered porous manganese oxide are known. The structural variability of oxides is determined by the reversible conversion between Mn^{3+} and Mn^{4+} and the formation of defects in crystals.

According to the classification, proposed in [28] tunnel and layered manganese oxides can be divided into groups of pyrolusite-ramsdellite with $(1 \times n)$ tunnel structure, hollandite-romanechite with $(2 \times n)$ tunnel structure and todorokite with $(3 \times n)$ tunnel structure. All structures contain chains of octahedras MnO_6 , connected by faces, and numbers 1, 2, 3 and n show the number of octahedra along the width of one lattice. Chains, connected through an angle, form a one-dimensional tunnel network. When $n = 8$, the network corresponds to a layered structure.

Schematically, the structures of some manganese oxides with one-dimensional tunnel and layered structures are shown in Fig. 2. The structures of the pyrolusite and ramsdellite have one-dimensional tunnel structures respectively. On the other hand, oxides such as birnessite and buserite have layered structures with main ranges of about 0.7 and 1.0 nm, respectively [29].

Metal ions can occupy tunnels of hollandite, romanechite, todorokite, $\text{Rb}_{0.27}\text{MnO}_2$, and also the interlayer space of birnessite. Mangan in oxides is predominantly quadrivalent, but part of it is trivalent to compensate the charge of impurity ions.

Also, in manganese oxides, nonperiodic growth

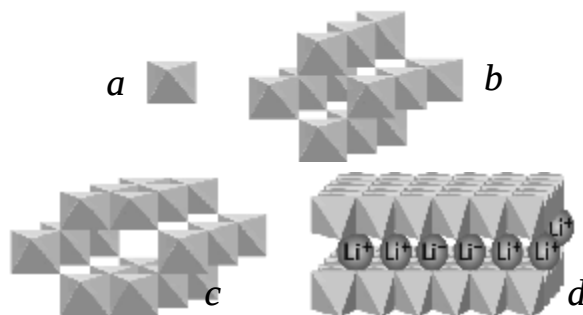


Fig. 2. Schematic representation of one-dimensional tunnel and layered manganese oxides: *a* — MnO_6 octahedron; *b* — (1×1) tunnel pyrolusite; *c* — (1×2) tunnel ramsdellite; *d* — (1×8) layer lithium-manganese spinel.

of two or more tunnel phases is observed. In addition to one-dimensional $(m \times n)$ tunnels, other types of layered and tunnel structures are also known. For example, the spinel has a three-dimensional (1×3) network of tunnels with a combination of 8a tetrahedral units and 16s empty octahedral units of a cubic dense pack of oxygen lattice. It is possible to form a series of spinels of the general formula $\text{Li}_n\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1 \leq n \leq 1.33$, $0 \leq x \leq 0.33$, $n \leq 1+x$). Typical representatives of this series are $(\text{Li})[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}]\text{O}_4$ and $(\text{Li})[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.67}]\text{O}_4$, where () and [] are 8a tetrahedral and 16d octahedral units, respectively. In the spinel $(\text{Li})[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}]\text{O}_4$, lithium cation occupies the tetrahedral location of 8a, and the trivalent and quadrivalent manganese — 16d octahedral. In $(\text{Li})[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.67}]\text{O}_4$, lithium is placed at 8a tetrahedral and free 16d octahedral, and the whole manganese is quadrivalent [30].

Synthesis of ion exchangers based on manganese oxides. Synthesis of ion and molecular sieves based on manganese oxide can be presented in two stages: (1) tunnel or layered oxide is prepared using template ions or molecules to form tunnel sizes and between spherical cavities; (2) template ions and molecules are topotactically removed from the material with the formation of a sieve. Such manganese oxides can be formed using a variety of processes that can be conventionally divided into dry processes (solid phase reactions and interaction of salt melts), wet processes (oxidative-reductive deposition, hydrothermal chemical processes) and mixed processes (sol-gel). Stable phases

with small sized gaps such as spinel, hollandite, romanechite, and birnessite can be synthesized by any of these processes. The ion-sieve, electrochemical and catalytic properties of manganese oxides often depend on the synthesis conditions.

In solid-phase reactions, the size of obtained defects in structure depends on the size and amount of metal ions used as templates. The source of manganese for such syntheses may be MnCO_3 , MnO_2 , Mn_2O_3 , MnOOH , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, etc., and the source of metal cations is M_2CO_3 , MOH , MNO_3 , MCH_3COO , and others.

Manganese oxide with spinel structure is prepared using lithium cation. Since manganese oxides play a significant role as cathode materials in batteries, a large number of studies are devoted to finding an effective method for their synthesis. The series of $\text{Li}_n\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($1 \leq n \leq 1.33$, $0 \leq x \leq 0.33$, $n \leq 1+x$) oxides can be obtained in the temperature range of 350–900 °C. The degree of oxidation of manganese and the composition of the oxide formed depend on such conditions as the temperature, the source materials and the atmosphere in which the synthesis takes place. Spinel $(\text{Li})[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}]\text{O}_4$ is formed at high temperature (above 700 °C), and spinel $(\text{Li})[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.67}]\text{O}_4$ — at low (below 500 °C) [31].

Ooi and colleagues [32] investigated the effect of the template alkali metal cation on the solid-phase reaction process. The authors have cooled $\gamma\text{-MnO}_2$ saturated with metal ions (Li^+ , Na^+ , K^+) at 600 °C for two hours. With lithium the spinel was obtained, and with cations of sodium and potassium — hollandite.

Also, some techniques based on the sol-gel method have been developed to produce spinel [33] and his colleagues received $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel by precipitation of $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ solution with lithium hydroxide and subsequent precipitate calcination at 300 °C. Scientist [34] received a highly crystalline spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by heating eutectic mixture of LiOAc and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ to 700 °C under an atmosphere of oxygen. Sol-gel process was developed for spinel and birnessite [35]. AMnO_4 [$\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$] was reduced with formic acid at room temperature until amorphous xerogel was formed. The spinel phase and LiMnO_2

were formed during the calcination of the $\text{LiMnO}_4 - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ gel at 600 and 1000 °C, respectively.

In addition to the above, the methods of synthesis of spinel and birnessite by hydrothermal treatment of $\gamma\text{-MnO}_2$ in solutions of lithium and potassium or sodium hydroxides are also developed.

Sorption properties of manganese oxides. Ooi divided the adsorption centers of manganese oxides into specific (in volume of the crystal) and nonspecific (on the crystal surface). Specific centers in turn are divided into ion exchange and oxidative-reductive [36].

The ion-sieve properties of manganese oxide are investigated by potentiometric titration and by measurements of the scattering factor. The spinel type ion sieves show a significantly higher sorption capacity for lithium relative to sodium and potassium, due to the size of lithium ion that can pass through the tunnel, smaller than the sodium and potassium ions. Sodium and potassium are adsorbed on the surface of crystals (non-specific adsorption), and lithium adsorbs at specific centers after dehydration. Although bivalent ions such as Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} are also characterized by small radii, they do not pass through the tunnel, since their dehydration energy is too high [36].

Hollandite type ion sieves show high values of capacity for potassium ion at low pH. With increasing pH, the adsorption capacity increases with decreasing ion radius, as the steric interactions between metal ions in the tunnel begin to predominate.

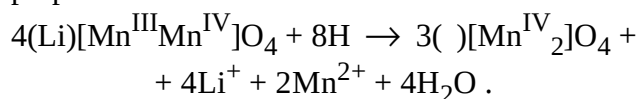
Birnessite ion sieves have different adsorption properties for small and large ions, for example, they are tribasic or dibasic acids relative to Li^+ and monobasic relative to Na^+ , K^+ , Cs^+ .

Similar characteristics are also given to ion sieves of todorokite type, such as dicarboxylic acids for lithium, sodium, and potassium ions, and monobasic for cesium ions. This is since large ions can be adsorbed only in the center of the tunnel, while the small ones are located closer to the walls. The pore radius of the pyrolusite and ramsdellite is too small for metal ions, so the latter are adsorbed only on the surface.

The selectivity of the ion sieves of manganese oxide directly depends on their structure. For

example, for a spinel, the selectivity increases in the series $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Li}^+$, for hollandite $\text{Li}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$, for birnessite $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+, \text{K}^+ < \text{Rb}^+$, and for todorokite $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Such dependencies are explained by the structure of the material: (1×3) the spinel tunnels fit in size for the lithium ion, (2×3) tunnels for potassium and rubidium ions, interlayer spaces in birnessite correspond to the size of rubidium ion. The dependence of selectivity for todorokite coincides with the growth of the ionic radii of metals, since all the ions are contained in (3×3) tunnels.

Volkhin and others found that spinel type oxide without metallic ions in tunnels can be obtained by extraction of lithium with acid from a spinel type lithium manganate. Spinel exhibits adsorption properties to lithium ion [37]. The oxidation-reduction mechanism of the reaction was proposed:

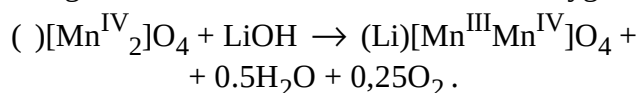


The driving force for delithiation is the disproportionation reaction of Mn^{III} to Mn^{IV} and Mn^{II} in acidic medium. The oxidative-reductive release of one lithium cation is provided by the disproportionation of one Mn^{III} atom by the reaction

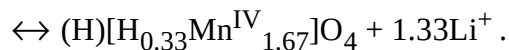
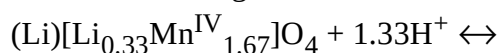


in the non-lithium spinel the whole manganese is quadrivalent.

When lithium is adsorbed, there is an inverse reaction of the transition of a part of tetravalent manganese to trivalent with the release of oxygen.



On the other hand, there is also ion exchange mechanism for the adsorption/release of lithium ion. Studies have shown that the choice of an oxidative-reductive or ion-exchange mechanism depends on the degree of oxidation of manganese and the distribution of metal ions in the spinel. The reaction of ion exchange is as follows:



In this spinel, the whole manganese is quadrivalent ($\lambda\text{-MnO}_2$), so the dispersion reaction does not occur in the acidic medium. In the spinel structure, one Mn^{III} ion corresponds to one oxidative-reductive center, and one Mn defect in the 16d octahedral structure corresponds to four ion-exchange centers. In most real spinels there are both oxidative-reductive and ion-exchange centers, number of each depends on the conditions of the spinel [38].

Another variant of this type of manganese oxides can be obtained by introducing bivalent and trivalent metal cations into the lithium manganese spinel. The oxidative-reductive spinel contains metal ions that can be oxidized to higher valences when lithium cations leave spinel cavities.

The spinel type manganese oxides exhibit selectivity to lithium against sodium and potassium, as lithium cation due to a small radius can penetrate the spinel structure tunnel without potassium and sodium cations. The latter are non-selectively adsorbed on the surface of the crystal, while Li^+ adsorbed on specific centers after dehydration.

CONCLUSIONS. It is possible to satisfy the demand due to the effective removal of lithium from cheap primary or secondary resources, in particular by obtaining it from brines or sea water, where the most promising is the use of ion-exchange selective materials.

Hydrated titanium dioxide contains in its structure cavities of various shapes and sizes, which may allow sorption of certain ions, without dissociation of functional groups. And with the help of directed thermal synthesis it is possible to create a certain size of cavities in the structure of hydrated titanium dioxide.

Lithium magnesium spinels are the most suitable for sorption of lithium ions, due to high selectivity for lithium and a good sorption capacity, but these compounds are characterized by unsatisfactory physical properties due to the fragility of the material. The combination of the material formed on the basis of hydrated titanium dioxide with known lithium manganese

spinels allows to obtain a strong ion-exchange material for the selective extraction of lithium ions.

МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ТИТАНУ І МАНГАНУ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ ЛІТІЮ З ВОДНИХ ДЖЕРЕЛ

М.О. Чабан*, Ю.С. Дзязько, О.В. Бистрик

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: mary.chaban@gmail.com

Через постійно зростаюче виробництво електронних портативних пристроїв, в тому числі гаджетів, для одержання літій-іонних акумуляторів необхідно шукати способи вилучення літію. Літій є електрохімічно активним, має найвище значення окисно-відновного потенціалу і найвищу питому теплоємність серед твердих матеріалів, що робить його ключовим елементом у сучасній революції електричних транспортних засобів. Земна кора містить близько 0.007 % літію, не у чистому вигляді, а його незначні концентрації виявляються практично у всіх вулканічних породах, а також у водах мінеральних джерел, морській воді та океанах. Існує більше 20 мінералів, що містять літій, але лише деякі з них мають вміст, достатній, щоб викликати комерційний інтерес. Перспективним напрямком є переробка розсолів, що утворюються після опріснення морської води і шахтних вод. Цей напрямок вважається екологічно чистим і рентабельним. Оскільки концентрація літію в таких ресурсах є низькою, сорбційні методи видаються більш доречними, порівняно з іншими. У даній статті описані матеріали, що широко вивчаються з метою отримання літій-селективних адсорбентів. Більшість амфотерних оксидів і гідроксидів є амфотерними йонообмінниками, що здатні як до катіонного, так і до аніонного обміну. Ці матеріали представляють науковий інтерес у зв'язку з вивченням поведінки радіоактивних ізотопів, дезактивації стічних вод та концентрування мікроколієностей елементів. Синтез таких йонообмінників, як амфотерні оксиди і гідроксиди, є досить простим, і їхня вартість на одиницю ємності в більшості випадків набагато нижче, ніж органічних смол. Комбінація матеріалів на основі гідратованого діоксиду титану з відомими літійовими марганцевими шпінелями дозволяє отримати йонообмінний матеріал для селективного вилучення іонів літію.

К л ю ч о в і с л о в а: діоксид титану, оксид мангану, літій, іонний обмін.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МАНГАНЦА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

М.А.Чабан*, Ю.С.Дзязько, О.В.Быстрик

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: mary.chaban@gmail.com

Из-за постоянно растущего производства электронных портативных устройств, в том числе гаджетов, для получения литий-ионных аккумуляторов необходимо искать способы извлечения лития. Земная кора содержит около 0.007 % лития, не в чистом виде, а его незначительные концентрации оказываются практически во всех вулканических породах, а также в водах минеральных источников, морской воде и океанах. Существует более 20 минералов, содержащих литий, но лишь немногие из них имеют содержание, достаточное, чтобы вызвать коммерческий интерес. Перспективным направлением является переработка рассолов, образующихся после опреснения морской воды и шахтных вод. Это направление считается экологически чистым и рентабельным. Поскольку концентрация лития в таких ресурсах низкая, сорбционные методы кажутся более уместными, по сравнению с другими. В данной статье описаны материалы, которые широко изучаются с целью получения литий-селективных адсорбентов. Большинство амфотерных оксидов и гидроксидов являются амфотерными ионообменниками, способными как к катионному, так и к анионному обмену. Такие материалы представляют научный интерес в связи с изучением поведения радиоактивных изотопов, дезактивации сточных вод и концентрирования микроколичеств элементов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: диоксид титана, оксид марганца, литий, ионный обмен.

REFERENCES

1. Ayres R.U. On the practical limits to substitution. *Ecol. Econ.* 2007. **61** (1): 115.
2. Giurco D., Prior T., Mudd G., Mason L. and Behrisch J. *Peak minerals in Australia: a review of changing impacts and benefits*. Prepared for CSIRO Minerals Down Under Flagship, by the

- Institute for Sustainable Futures (University of Technology, Sydney) and Department of Civil Engineering (Monash University), March 2010.
3. Ebensperger A., Maxwell P., Moscoso C. The lithium industry: its recent evolution and future prospects. *Resour. Policy*. 2005. **30** (3): 218.
4. Jaskula B.W. Lithium. *Mineral Commodity Summaries*. (Reston, 2011).
5. Basudev S. Recovery and recycling of lithium: A review. *Sep. and Purif. Techn.* 2017. **172**: 388.
6. Roskill Reports on Metals and Minerals. 11th Revised edition. *Roskill Information Services Ltd*. 2009.
7. Mahi P., Smeets A.A.J., Fray D.J., Charles J.A. Lithium – Metal of the Future. 1986. *Journal of the Minerals*. **38**: 20.
8. Naumov A.V., Naumova M.A. Modern State of the World Lithium Market. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2010. **51** (4): 324.
9. Chegwiddden J., Baylis R. Lithium supply – adequate to meet demand from automotive batteries? *Intern. Minor. Metals Conf.*, Istanbul, 2009.
10. Pelly I. Recovery of lithium from Dead Sea brines. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. 1978. **28**: 469.
11. Zhabrova G.M., Egorov E.V. Sorption and ion exchange on amphoteric oxides and hydroxides. *Russian Chemical Reviews*. 1961. **30** (6): 338.
12. Tretyakov Y.D., Putlyaev V.I. Introduction to the chemistry of solid-state materials. (Moscow, 2006). [in Russian].
13. Bagheri S., Hir Z., Yousefi A., Hamid S. Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. **218**: 206.
14. Tsydenov D., Shutilov A., Zenkovets G., Vorontsov A. Hydrous TiO₂ materials and their application for sorption of inorganic ions. *Chemical Engineering Journal*. 2014. **251**: 131.
15. Myint Y., Moe T., Linn W., Chang A., Win P. The effect of heat treatment on phase transformation and morphology of nanocrystalline titanium dioxide. *International Journal of Scientific & Technology Research Volume*. 2017. **6**(6): 293.
16. Chitrakar R., Makita Y., Ooi K., Sonoda A. Lithium recovery from salt lake brine by H₂TiO₃. *Dalton Trans.* 2014. **43**: 8933.
17. Cargnello M., Gordon T., Murray C. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. *Chem. Rev.* 2014. **114** (19): 9319.
18. Amphlett C. B. *Inorganic ion exchangers*. (Elsevier Pub. Co, 1964).
19. Criscenti L., Sverjensky D. The role of electrolyte anions in divalent metal adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions. *Am. J. Sci.* 1999. **299**: 828.
20. Fefelova A. Synthesis and sorption properties of hydrated titanium dioxide intercalated with alkali metal ions. Thesis at conference. *Student Scientific Forum*. 2014.
21. Ramadan A.R., Yacoub N., Bahgat S., Ragai J. Effect of preparative conditions on the surface characteristics of mixed zirconium and titanium oxides. *Adsorption*. 2007. **13**: 291.
22. Komatsu Y., Fujiki Y., Sasaki T. Adsorption of Uranium from Nitric Acid Solutions Using Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. **59**: 49.
23. Yamazaki H., Kaneda M., Inoue Y. Effect of heat treatment of hydrous metal oxides on their cation-exchange selectivity. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. **63** (11): 3216.
24. Yacoub N., Ramadan A., Ragai J. Ion-exchange and Adsorption Properties of Titania Gels Prepared from Titanous Chloride and Hydrogen Peroxide. *Adsorption Science & Technology*. 2005. **23** (3): 215.
25. Feng Q., Kanoh H., Ooi K. Manganese oxide porous crystals. *J. Mater. Chem.* 1999. **9**: 319.
26. Shi X., Zhou D., Zhang Z., Yu L. Synthesis and properties of Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ and its adsorption application. *Hydrometallurgy*. 2011. **110**: 99.
27. Ma L., Chen B., Chen Y., Shi X. Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent. *Microporous and mesoporous materials*. 2011. **142**: 147.
28. Tumer S., Buseck P. Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*. 1981. **212**: 1024.
29. Tamada O., Yamamoto N. The crystal structure of a new manganese dioxide (Rb_{0.27}MnO₂) with a giant tunnel. *Mineralogical Journal*. 1986. **13**: 130.
30. Thackeray M., Kock A., Rossouw M., Liles D., Bittihn R., Hoge D. Spinel Electrodes from the Li–Mn–O System for Rechargeable Lithium Battery Applications. *J. Electrochem. Soc.* 1992. **139**: 363.
31. Koksang R., Barker J., Shi H., Saidi M. Cathode Materials for Lithium Rocking Chair Batteries. *Solid State Ionics*. 1996. **84**: 1.
32. Ooi K., Miyaiand Y., Katoh S. Ion-Exchange Properties of Ion-Sieve-Type Manganese Oxides Prepared by Using Different Kinds of Introducing Ions. *Sep.Sci.Technol.* 1987. **22**: 1779.
33. Barboux P., Tarascon J., Shokoohi F. The use of acetates as precursors for the low-temperature synthesis of LiMn₂O₄ and LiCoO₂ intercalation

- compounds. *J. Solid State Chem.* 1991. **94**: 185.
34. Takada T., Hayakawa H., Kumagai T., Akiba E. Thermal stability and structural changes of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ under oxygen and nitrogen atmosphere. *J. Solid State Chem.* 1996. **121**: 79.
35. Bach S., Pereira-Ramos J., Baffier N., Messina R. Birnessite manganese dioxide synthesized via a sol-gel process: a new rechargeable cathodic material for lithium batteries. *Electrochim. Acta.* 1991. **36**: 1595.
36. Ooi K., Sonoda A., Makita Y. Recovery of lithium from salt-brine eluates by direct crystallization as lithium sulfate. *Hydrometallurgy.* 2017. **174**: 123.
37. Volklin V., Leonteva G., Onorin S. Synthesis, structure and properties of ion sieve cation exchanger ISM-1. *Neorg. Mater.* 1973. **9**: 1041. [in Russian].
38. Leonteva G., Volklin V. Inorganic cation exchangers with sieve effect and its implementation for separation of alkali metals. *Zh. Prikl. Khim.* 1971. **44**: 2615.

Received 05.04.2019

І.Є.Барчій^{1*}, В.О.Товт¹, М.П'ясецькі²,
А.О.Федорчук³, А.І.Погодін¹, М.Й.Філеп¹, І.П.Стерчо¹

КВАЗІПОТРІЙНА СИСТЕМА $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$

¹ Ужгородський національний університет, вул.Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна

² Ченстоховський університет імені Яна Длугоша, вул. Армії Крайової, 13/15,
Ченстохова, 42200, Польща

³ Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій,
вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна

* e-mail: i_barchiy@ukr.net

Вперше методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА, МСА) досліджено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, побудовано просторову діаграму стану, проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлено, що система характеризується евтектичним типом взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. З кристалохімічних позицій розглянуто закономірності зміни типу хімічного зв'язку при переході від бінарного Tl_2Se до тернарних сполук TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та механізму формування твердих розчинів.

К л ю ч о в і с л о в а: селенодифосфати, фазові рівноваги, діаграма стану, кристалічна структура, тверді розчини.

ВСТУП. Стрімкий розвиток електронної техніки потребує від науковців, які працюють в галузі неорганічного матеріалознавства, створення нових матеріалів з комплексом прогнозованих властивостей. Вирішення цих завдань базується на одержанні нових речовин шляхом цілеспрямованої зміни складу ізо- та гетеровалентним заміщенням складових структури, формування твердих розчинів, композитних евтектичних (перитектичних) з'єднань, удосконалення технологічних режимів синтезу. Вивчення фізико-хімічної взаємодії багатокомпонентних систем дозволяє з наукових позицій встановити закономірності фазоутворення в залежності від складу та температури, визначити граничні концентраційні межі твердих розчинів, механізми їх утворення, знайти координати нон-, моноваріантних перетворень, підібрати раціональні склади вихідної ростової шихти і технологічні умови одержання якісних монокристалів, розглянути закономірності склад – кристалічна будова – властивості.

Складні халькогенідні матеріали, зокрема

талійвмісні селеніди типу $\text{Tl}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{Se}_3$, $\text{TlB}^{\text{III,V}}\text{Se}_2$, $\text{Tl}_9\text{B}^{\text{V}}\text{Se}_6$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{In}$, $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}$, Sn , Pb , $\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb}$, Bi), знайшли широке практичне використання в якості робочих елементів у приладах для оптоелектроніки, фотоелектроніки, термоелектрики [1–5]. Сполуки типу $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{M} - \text{Ag}$, Cu), похідні від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [6], завдяки своїй кристалічній структурі володіють перспективними сегнетоелектричними, п'єзоелектричними, електрооптичними властивостями [7–13]. Гетеровалентне заміщення катіонів 2M^{2+} у складі сполук $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ на чотири 4M^{1+} повинне приводити до деформації кристалічної структури, зміни величини дипольного моменту і, відповідно, електрофізичних властивостей.

З огляду на наведене вище, дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (вторинна від загальної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$), вивчення характеру процесів фізико-хімічної взаємодії, кристалоструктурних особливостей проміжних сполук є актуальним як з теоретичної точки зору, так і стосовно практичного використання.

© І.Є.Барчій, В.О.Товт, М.П'ясецькі, А.О.Федорчук, А.І.Погодін, М.Й.Філеп, І.П.Стерчо, 2019

Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ характеризується утворенням проміжних сполук: TlInSe_2 плавиться конгруентно при 1023 К, TlIn_5Se_8 утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{In}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{TlIn}_5\text{Se}_8$ при 1029 К (система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$) [14], $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ з конгруентним характером плавлення при 758 К ($\text{Tl}_2\text{Se}-\text{P}_2\text{Se}_4$), $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ утворюється за синтетичною реакцією $\text{L1} + \text{L2} \leftrightarrow \text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ при 880 К ($\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$) [15], $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ формується на перетині перерізів $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{TlInSe}_2-\text{P}_2\text{Se}_4$. Триангуляція системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ [16] показала, що вона поділяється квазібінарними перерізами $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2-\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{TlInP}_2\text{Se}_6-\text{P}_2\text{Se}_4$ на шість вторинних квазіпотрійних підсистем, серед яких квазіпотрійна система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ є предметом нашого дослідження.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідні тернарні сполуки TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ одержували прямим однотемпературним методом шляхом сплавлення стехіометричних кількостей попередньо синтезованого талій (І) селеніду з елементарними індієм, фосфором та селеном у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Використовували елементарні компоненти високого ступеня чистоти (не менше 99.99 %): талій марки ТІ-000, індій ос.ч. Іп-7N, фосфор ос.ч. 9-3, селен ос.ч. 17-3. Максимальна температура синтезу становила: для TlInSe_2 — 1073, $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ — 853 К, витримка при максимальних температурах — 72 години. Лінійність процесів нагрівання та охолодження (швидкість 50 К/год) контролювали програмованим пристроєм РІФ-101. Для вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ з вихідних сполук було синтезовано 26 подвійних та потрійних сплавів, склад яких підбирався для встановлення координат нонваріантних процесів, границь взаємної розчинності компонентів та проведення математичного моделювання фізико-хімічної взаємодії. Максимальна температура синтезу та час витримки сплавів становили відповідно 1073 К та 48 годин, швидкість нагрівання та

охолодження 250 К/год. Для приведення сплавів у рівноважний стан при 573 К проводили гомогенізуючий відпал протягом 336 годин з наступним загартуванням у “льодяній воді”.

Ідентифікацію складних сполук та дослідження сплавів системи здійснювали методами диференціального термічного (ДТА) (хромель-алюмелева термопара, точність визначення 5 К, автоматична фіксація процесів на комп'ютері), рентгенівських фазового (РФА) (ДРОН-3, ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$, Ni-фільтр) та структурного (РСА) (Guinier Huber G670 за методом Гінье на проходження випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$), мікроструктурного (МСА) (металургійний мікроскоп Lomo Metam R-1) аналізів. При встановленні фазового складу сплавів використовували комплекс програм Powder Cell 2.1, кристалохімічних розрахунків — WinCSD [17]. Для математичної побудови проекції поверхні ліквідусу моделювали фізико-хімічну взаємодію у багатокомпонентних системах за симплексним методом [18, 19].

На основі результатів ДТА, РФА, МСА, математичного моделювання та термічних досліджень [14, 20] вперше побудовані просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 1), проекція ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 2). Температури конгруентного плавлення сполук складають Tl_2Se (655 К), TlInSe_2 (1029 К), $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (789 К), відповідають вершинам тригональної призми А, В, С. Для сполуки $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, вище за температури гомогенізуючого відпалу 573 К, зафіксовані поліморфні перетворення при 689 К (С') та 772 К (С"). Сторони квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ утворюють три системи евтектичного типу з формуванням граничних твердих розчинів на основі складних селенідів: α — на основі Tl_2Se , β — TlInSe_2 , γ , δ , ϵ — на основі *ltm*-, *mtm*- та *htm*- $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (де *ltm*-, *mtm*- та *htm*- відповідно низько-, середньо- та високотемпературні модифікації). В системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2$ відбувається бінарний нонваріантний евтектичний процес $\text{L} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Se} + \text{TlInSe}_2$ (e_1 — 614 К) [17]; у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (часткова від $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{P}_2\text{Se}_4$) — нонваріантний евтектичний процес $\text{L} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Se} +$

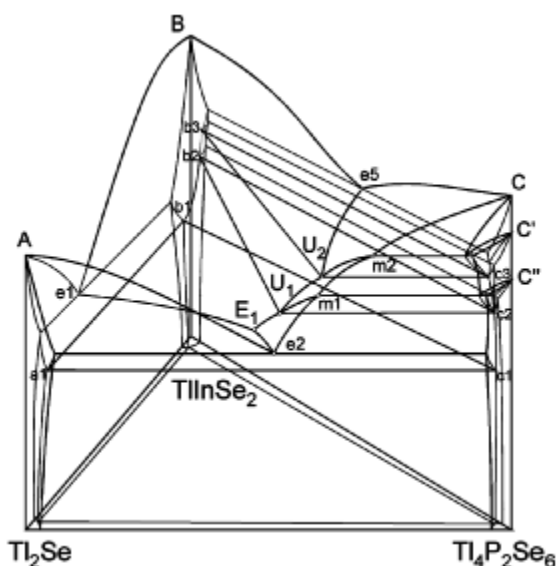


Рис. 1. Просторова діаграма стану квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

$ltmTl_4P_2Se_6$ ($e2 - 610$ K), метатектичний процес $htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow L + mtmTl_4P_2Se_6$ ($m2 - 47$ K), метатектичний процес $mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow L + ltmTl_4P_2Se_6$ ($m1 - 40$ K); у системі $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ (квазібінарний переріз загальної трикомпонентної системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$) — неваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow htmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$ ($e5 - 776$ K) [20].

Ліквідус системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ (рис. 2) утворюють поля первинних кристалізацій α -фази $Tl_2Se-e1-E1-e2-Tl_2Se$, β -фази $TlInSe_2-e5-U2-U1-E1-TlInSe_2$, γ -фази $m1-U1-E1-e2-m1$, δ -фази $m2-U2-U1-m1-m2$, ϵ -фази $Tl_4P_2Se_6-e5-U2-m2-Tl_4P_2Se_6$. Площина $a1b1c1$ відповідає неваріантному евтектичному перетворенню $LTl_2Se + TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (539 K). Дві поверхні характеризуються проходженням перитектичних процесів на основі поліморфних перетворень тернарної сполуки $Tl_4P_2Se_6$ — $U2b3c3U2$ ($L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow mtmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$, 693 K) та $U1b2c2U1$ ($L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow$

$ltmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$, 620 K). Система $Tl_2Se - TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ характеризується проходженням моноваріантних евтектичних процесів: $L \leftrightarrow htmTl_4P_2Se_6 + TlInSe_2$ ($e5-U2$, 776–693 K), $L \leftrightarrow Tl_2Se + TlInSe_2$ ($e1-E1$, 614–539 K), $L \leftrightarrow Tl_2Se + ltmTl_4P_2Se_6$ ($e2-E1$, 610–539 K); моноваріантних перитектичних процесів: $L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow ltmTl_4P_2Se_6$ ($m1-U1$, 640–620 K), $L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow mtmTl_4P_2Se_6$ ($m2-U2$, 747–693 K), $L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2$ ($U2-U1$, 693–620 K), $L + ltmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2$ ($U1-E1$, 620–539 K). Лінії моноваріантних рівноваг перетинаються в трьох точках: $U2$ — неваріантний перитектичний процес $L + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2 + mtmTl_4P_2Se_6$ (12 % мол. Tl_2Se , 20 % мол. $TlInSe_2$, 68 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 693 K), $U1$ — неваріантний перитектичний процес $L + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (38 % мол. Tl_2Se , 9 % мол. $TlInSe_2$, 53 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 620 K), $E1$ — неваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow Tl_2Se + TlInSe_2 + ltmTl_4P_2Se_6$ (47 % мол. Tl_2Se , 7 % мол. $TlInSe_2$, 46 % мол. $Tl_4P_2Se_6$, 539 K).

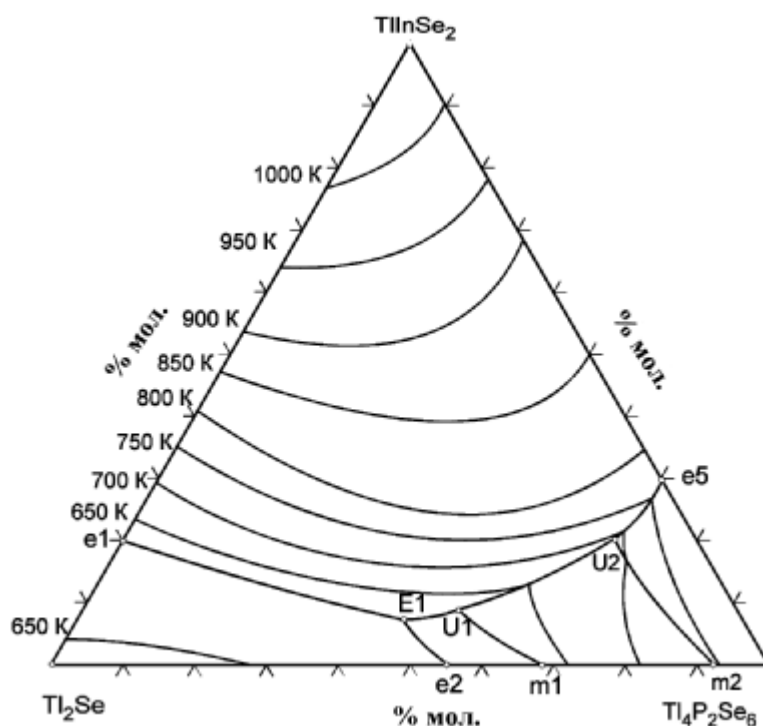


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

Т а б л и ц я 1

Кристалохімічні параметри сполук Tl_2Se , TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$

Сполука	Сингонія, пр.гр.	Параметри кристалічної ґратки
Tl_2Se [23]	Тетрагональна, $P4/n$	$a = 8.5400$; $c = 12.3800$ Å
TlInSe_2 [20]	Моноклінна, $P12_1/c1$	$a = 12.239(2)$, $b = 9.055(2)$, $c = 12.328(2)$ Å, $\beta = 98.83(1)$
$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ [24]	Тетрагональна, $I4/mcm$	$a = 8.06413(4)$, $c = 6.83310(4)$ Å

Кристалоструктурні дослідження складних селенідів TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ проводили методом порошку. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда, шляхом порівняння теоретично розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним (табл. 1). В якості вихідної моделі для сполуки $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ використовували модель, взятую з роботи [21], для сполуки TlInSe_2 розрахунки

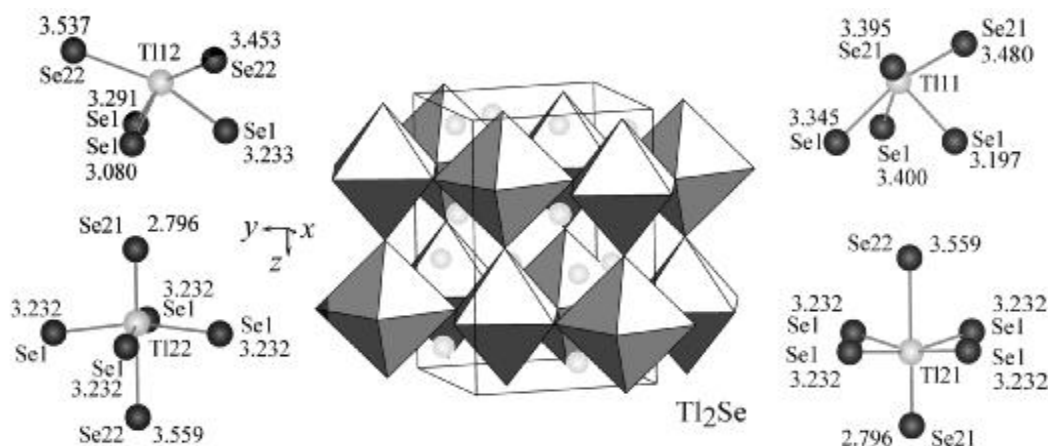


Рис. 3. Укладання октаедрів $[\text{TlSe}_6]$, координаційне оточення атомів талію у структурі сполуки Tl_2Se та міжатомні відстані $\text{Tl}-\text{Se}$ [23].

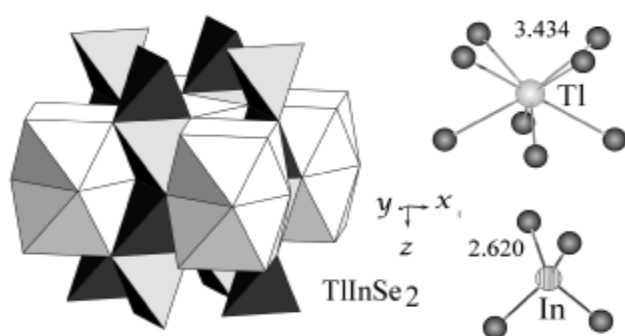


Рис. 4. Укладання тетраедрів $[\text{InSe}_4]$, тетрагональних антипризм $[\text{TlSe}_8]$ у структурі сполуки TlInSe_2 та міжатомні відстані $\text{Tl}-\text{Se}$, $\text{In}-\text{Se}$ [20].

Утворення нових складних сполук в системі не виявлено. Найбільш протяжні області гомогенності встановлено для сполук TlInSe_2 та $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (5–8 % мол.).

проводили у наближенні до структурного типу TlGaTe_2 [22].

У структурі Tl_2Se (структурний тип Tl_5Se_3) можна виділити два сорти атомів талію (рис. 3). Катіонну підґратку утворюють іони Tl11^+ та Tl12^+ , які координують навколо себе іони Se^{2-} (розташовані відповідно у вершинах сильно деформованого та дефектного -1 октаедрів). Tl21^+ та Tl22^+ виступають в якості центрального аніоноутворюючого атома і розташовуються всередині октаедрів $[\text{TlSe}_6]$.

Структуру сполуки TlInSe_2 можна розглядати як похідну структури бінарного TlSe , в якій шляхом ізовалентного заміщення іони In^{3+} займають позиції P1^{3+} у центрах тетраедрів з іонів Se^{2-} (рис. 4). Катіони Tl^+ координують навколо себе вісьмома зв'язками з Se^{2-} аніонні групи $[\text{InSe}_4]^{5-}$.

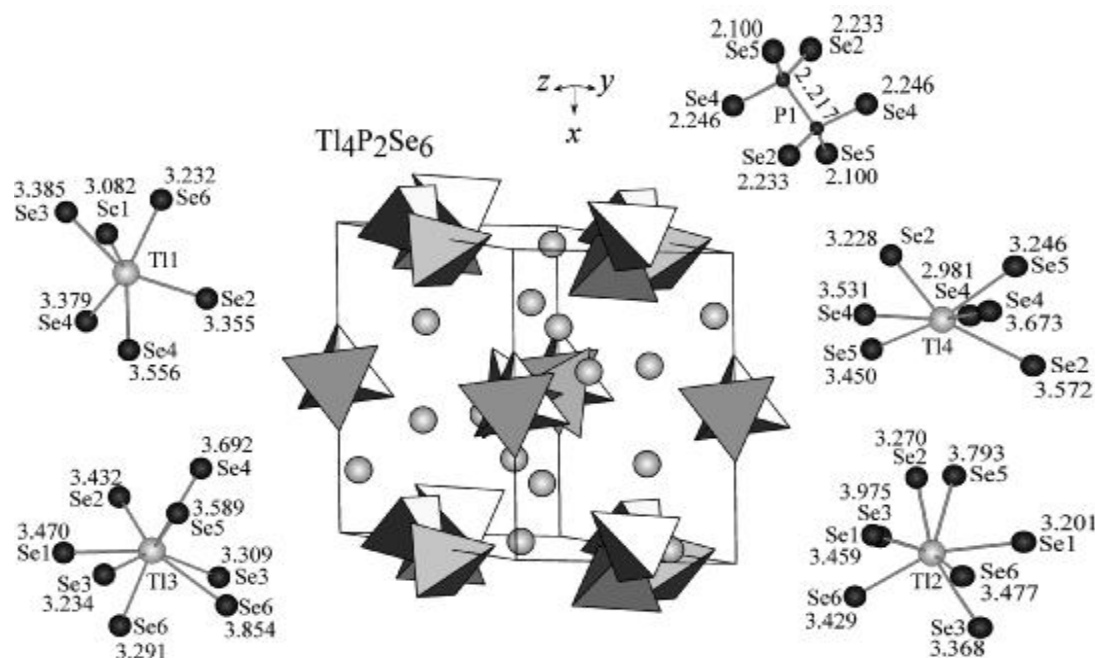


Рис. 5. Укладання зрощених тетраедрів аніонної групи $[P_2Se_6]^{4-}$ у структурі сполуки $Tl_4P_2Se_6$ та міжатомні відстані $Tl-Se$ [24].

Кристалічна структура $Tl_4P_2Se_6$ формується атомами аніонної групи $[P_2Se_6]^{4-}$, між якими у тетраедричних пустотах розташовані катіони Tl^+ (рис. 5). Аніонна група $[P_2Se_6]^{4-}$ утворюється парою атомів $P-P$, кожний з яких зв'язаний з трьома іонами Se^{2-} (розташовуються у вершинах зрощених тетраедрів).

Кристалохімічні дослідження дозволили дати оцінку типу хімічного зв'язку у складних селенідах шляхом співставлення розрахункових та експериментальних значень міжатомних відстаней (табл. 2). Аналіз результатів вказує на те, що для бінарного талій (I) селеніду характерний змішаний тип хімічного зв'язку — іонно-ковалентний. Довжина зв'язку $Tl-Se$ наближається до суми іонних радіусів Tl^+ і Se^{2-} , що свідчить про перевагу іонної складової.

При переході від бінарного Tl_2Se до тернарної сполуки $Tl_4P_2Se_6$, завдяки транс-впливу у системі зв'язків $Tl-Se-P$, збільшується поляризація зв'язків $Tl-Se$, що вказує на зростання вкладу іонної складової хімічного зв'язку. Протилежна картина спостерігається для зв'язків $In-Se$ у сполуці $TlInSe_2$, поляризація яких

Таблиця 2

Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней у складних селенідах Tl_2Se , $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$

Сполука	$Tl-Se$	$In-Se$	$P-Se$
Експериментальні відстані, Å			
Tl_2Se	3.11–3.82		
$TlInSe_2$	3.43	2.62	
$Tl_4P_2Se_6$	2.98–3.98		2.10–2.25
Розрахункові відстані, Å [25]			
$\sum r_{ков}$	2.64	2.60	2.22
$\sum r_{іон}$	3.38	2.72	2.35

Примітка. Міжатомні відстані представлені між катіонами Tl^+ , In^{3+} та Se^{2-} аніонних груп. $\sum r_{ков}$ і $\sum r_{іон}$ — відповідно сума ковалентних та іонних радіусів для кристалів.

зменшується (для бінарного In_2Se_3 зв'язок $In-Se$ складає 2.75–3.52 Å), що приводить до підвищення вкладу ковалентної складової.

Таблиця 3

Розрахунок кристалохімічних формульних складів сполук TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ і твердих розчинів на її основі

Фаза	Кристалохімічний склад
$(\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{Tl}_2\text{Se})_{0.05}$	$\text{Tl}_{3900}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{950}[\text{I}]_{100} \leftrightarrow \text{Tl}_{3900}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5700}[\text{I}]_{100}$
Стехіометрія $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	$\text{Tl}_{4000}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{1000} \leftrightarrow \text{Tl}_{4000}\text{P}_{2000}\text{Se}_{6000}$
$(\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{TlInSe}_2)_{0.05}$	$\text{Tl}_{3850}\text{In}_{50}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{950}\text{Se}_{100} \leftrightarrow \text{Tl}_{3850}\text{In}_{50}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5800}$
$(\text{TlInSe}_2)_{0.95}(\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_{0.05}$	$\text{Tl}_{523}\text{In}_{432}\text{P}_{45}\text{Se}_{1000}$
Стехіометрія TlInSe_2	$\text{Tl}_{500}\text{In}_{500}\text{Se}_{1000}$
$(\text{TlInSe})_{0.95}(\text{Tl}_2\text{Se})_{0.05}$	$\text{Tl}_{525}\text{In}_{475}\text{Se}_{975}[\text{I}]_{25}$

Розглянемо механізм утворення твердих розчинів на основі сполук TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ з позицій кристалохімічних формульних складів [26].

Для сполуки TlInSe_2 стехіометричного складу кристалохімічна формула відповідає $\text{Tl}_{500}\text{In}_{500}\text{Se}_{1000}$. На 1000 атомів (500 ат. Tl + 500 ат. In), які формують катіонну підгратку, припадають 1000 ат. Se в аніонній підгратці (табл. 3). При розчиненні 5 % мол. Tl_2Se у матричній структурі TlInSe_2 одержано склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $\text{Tl}_{525}\text{In}_{475}\text{Se}_{975}[\text{I}]_{25}$. У катіонній підгратці завдяки ізовалентній заміні In^{3+} на 3Tl^+ загальне число атомів залишається сталим (525 ат. Tl + 475 ат. In). В аніонній підгратці число атомів Se менше, ніж для стехіометричного складу, що вказує на утворення вакансій. Твердий розчин утворюється за механізмом заміщення у катіонній підгратці та віднімання у аніонній підгратці. Кристалохімічний склад твердого розчину $(\text{TlInSe}_2)_{0.95}(\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_{0.05}$ описується формулою $\text{Tl}_{523}\text{In}_{432}\text{P}_{45}\text{Se}_{1000}$. Число атомів у катіонній та аніонній підгратках залишається сталим, що вказує на формування твердого розчину за механізмом заміщення ($\text{In}^{3+} + 3\text{Tl}^+\text{P}^{4+}$).

Стехіометричному складу сполуки $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ відповідає кристалохімічна формула $\text{Tl}_{4000}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{1000}$ ($\text{Tl}_{4000}\text{P}_{2000}\text{Se}_{6000}$), де на 4000 атомів

Tl та 2000 атомів P (катіонна підгратка) припадає 6000 атомів Se (утворюють 1000 аніонних груп $[\text{P}_2\text{Se}_6]$). При розчиненні 5 % мол. Tl_2Se у матричній структурі $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ одержуємо склад твердого розчину, який описується кристалохімічною формулою $\text{Tl}_{3900}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5700}[\text{I}]_{100}$, де на 5800 іонів $\text{Tl}^+ + \text{P}^{4+}$ катіонної підгратки припадає 5700 іонів Se^{2-} (утворюють 950 аніонних груп $[\text{P}_2\text{Se}_6]$), що приводить до утворення в аніонній підгратці вакансій, і, відповідно, структури віднімання. При розчиненні 5 % мол. TlInSe_2 кристалохімічний склад твердого розчину $(\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{TlInSe}_2)_{0.05}$ описується формулою $\text{Tl}_{3850}\text{In}_{50}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5800}$ ($\text{Tl}_{3850}\text{In}_{50}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{950}\text{Se}_{100}$). За рахунок гетеровалентного заміщення $\text{Tl}^+ \leftrightarrow \text{In}^{3+}$ та заповнення утворених 50 вакансій по аніонній групі $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ іонами Se^{2-} формування твердого розчину відбувається за механізмом заміщення як в катіонній, так і аніонній підгратках.

ВИСНОВКИ. За результатами ДТА, РФА, МСА та математичного моделювання вивчено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{TlInSe}_2-\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, побудовано просторову діаграму стану та проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлено, що в системі відбуваються неваріантні процеси: евтектичний $\text{E1} - \text{L} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Se} + \text{TlInSe}_2 + \text{ltmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (47 % мол. Tl_2Se , 7 % мол. TlInSe_2 , 46 % мол. $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, 539 K), перитектичний $\text{U1} - \text{L} + \text{mtmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlInSe}_2 + \text{ltmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (38 % мол. Tl_2Se , 9 % мол. TlInSe_2 , 53 % мол. $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, 620 K), $\text{U2} - \text{перитектичний} \text{L} + \text{htmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlInSe}_2 + \text{mtmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (12 % мол. Tl_2Se , 20 % мол. TlInSe_2 , 68 % мол. $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, 693 K). В системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних компонентів (до 5–8 % мол.). Формування нових сполук не зафіксовано. Кристалохімічний аналіз сполук Tl_2Se , TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ показав, що вони характеризуються змішаним іонно-ковалентним типом хімічного зв'язку. При переході від бінарного Tl_2Se до тернарної сполук TlInSe_2 відбувається посилення кова-

лентної складової зв'язку In–Se, до $Tl_4P_2Se_6$ — спостерігається протилежна зміна, зростання іонної компоненти зв'язку Tl–Se. Результати досліджень механізмів формування твердих розчинів з позицій кристалохімічних формульних складів вказують на утворення структур заміщення при взаємній розчинності тернарних сполук $TlInSe_2$, $Tl_4P_2Se_6$. Розчинення бінарного Tl_2Se у тернарних селенідах приводить до формування твердих розчинів за механізмом заміщення та віднімання.

КВАЗИТРОЙНАЯ СИСТЕМА $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$

И.Е.Барчий^{1*}, В.А.Трвт¹, М.Пясецки², А.А.Федорчук³, А.И.Погодин¹, М.И.Филеп¹, И.П.Стерчо¹

¹ Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, Ужгород, 88000, Украина

² Ченстоховский университет имени Яна Длугоша, ул. Армии Крайовой, 13/15, Ченстохова, 42200, Польша

³ Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологии, ул. Пекарска, 50, Львов, 79010, Украина

* e-mail: i_barchiy@ukr.net

Классическими методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) и математического моделирования впервые изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$, построена пространственная диаграмма состояния, проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник, установлен характер и координаты невариантных процессов. Показано, что система характеризуется эвтектическим типом взаимодействия с образованием граничных твердых растворов на основе исходных соединений. С кристаллохимических позиций рассмотрены закономерности изменения типа химической связи при переходе от Tl_2Se к тройным соединениям $TlInSe_2$ и $Tl_4P_2Se_6$, механизма образования твердых растворов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: селенидфосфаты, фазовые равновесия, диаграмма состояния, кристаллическая структура, твердые растворы.

$Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ QUASITERNARY SYSTEM

I.E.Barchiy¹, V.A.Trvt¹, M.Piasęcki², A.A.Fedorchuk³, A.I.Pogodin¹, M.Y.Filep¹, I.P.Stercho¹

¹ Uzhhorod National University, 46 Pidgirna Str.,

Uzhgorod, 88000, Ukraine

² J.Dlugosz University, 13/15 Armii Krajowej Str., Czestochowa, 42200, Poland

³ Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, 50 Pekarska Str., Lviv, 79010, Ukraine

* e-mail: i_barchiy@ukr.net

Complex chalcogenide compound are widely used as working elements for semiconductor optical technology, thermal generation, solar power. Special attention is paid to compounds of the $M_2P_2Se_6$ type ($M - Ag, Cu$) which due to its layer crystal structure possess promising ferroelectric, thermoelectric and electro-optical properties. Heterovalent substitutions of cations $2M^{2+} \leftrightarrow 4M^{1+}$ in the composition of $M_2P_2Se_6$ type compounds must leads to deformation of the crystal structure, changing in the value of the dipole moment and, accordingly, to change the electro-physical properties.

The $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ system characterized by the formation of intermediate complex compounds which melts congruently $TlInSe_2$ (1023 K), $Tl_4P_2Se_6$ (758 K), $TlInP_2Se_6$ (875 K) and $TlIn_5Se_8$ (melts incongruently $L + In_2Se_3TlIn_5Se_8$ at 1029 K), $In_4(P_2Se_6)_3$ (formed by syntactic reaction at 880 K). Triangulation of the $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ system was shown that then divided on secondary quasiternary systems, one of them is $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$.

Phase equilibria in the $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ quasiternary system were studied using classical methods of physicochemical analysis DTA (chromel-alumel thermocouple, with an accuracy of 5 K), XRD (DRON-4-13 diffractometer, CuK_{α} radiation, Ni filter, Guinier Huber G670 diffractometer, $CuK_{\alpha 1}$ radiation), MSA (metallographic microscope Lomo Metam R1) in combination with the simplex method of mathematical modeling of phase equilibria in multi-component systems. Crystal structure calculation was carried out with program WinCSD.

Investigation of physical-chemical interaction allowed to constructed perspective view of phase state diagram and liquidus surface projection of the $Tl_2Se-TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ ternary system. In the ternary system formed the boundary solid solution: α — on the basis of Tl_2Se , β — on the basis of $TlInSe_2$, γ , δ , ϵ — on the basis of ltm -, mtm - and htm - $Tl_4P_2Se_6$ (ltm -, mtm -, htm — low, middle and high temperature modification, respectively). The liquidus of the ternary system consists of primary crystallization areas: $Tl_2Se-e1-E1-e2-Tl_2Se$ (α phase), $TlInSe_2-e3-U2-U1-E1-TlInSe_2$ (β phase), $m1-U1-E1-e2-m1$ (γ phase), $m2-U2-U1-m1-m2$ (δ phase) and $Tl_4P_2Se_6-e5-U2-m2-Tl_4P_2Se_6$ (ϵ phase). The $Tl_2Se-TlInSe_2-$

Tl₄P₂Se₆ quasiternary system is characterized by the processes: monovariant eutectic $L \leftrightarrow \text{htmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 + \text{TlInSe}_2$ (e5-U2, 776–693 K), monovariant eutectic $L \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Se} + \text{TlInSe}_2$ (e1-E1, 614–539 K), monovariant eutectic $L \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Se} + \text{ltmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (e2-E1, 610–539 K); monovariant peritectic $L + \text{mtmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{ltmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (m1-U1, 640–620 K); monovariant peritectic $L + \text{htmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{mtmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (m2-U2, 747–693 K); monovariant peritectic $L + \text{mtmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlInSe}_2$ (U2-U1, 693–620 K); monovariant peritectic $L + \text{ltmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlInSe}_2$ (U1-E1, 620–539 K). Lines of the monovariant equilibria are crossed in three point: U2 — invariant peritectic process $L + \text{htmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlInSe}_2 + \text{mtmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (12 % mol. Tl₂Se, 20 % mol. TlInSe₂, 68 % mol. Tl₄P₂Se₆, 693 K), U1 — invariant peritectic process $L + \text{mtmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlInSe}_2 + \text{ltmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (38 % mol. Tl₂Se, 9 % mol. TlInSe₂, 53 % mol. Tl₄P₂Se₆, 620 K), E1 — invariant eutectic process $L \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Se} + \text{TlInSe}_2 + \text{ltmTl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (47 % mol. Tl₂Se, 7 % mol. TlInSe₂, 46 % mol. Tl₄P₂Se₆, 539 K). New complex compounds were not observed in the ternary system. Limited solid solutions on the basis of TlInSe₂, Tl₄P₂Se₆ initial compounds are not up to 5–8 % mol.

Crystal-structure studies of Tl₂Se, TlInSe₂ and Tl₄P₂Se₆ complex chalcogenides were carried out by a powder method, refinement of the structural parameters — by the Rietveld method. The lattice parameters are: Tl₂Se — *P4/n*, *a* = 8.540, *c* = 12.380 Å; TlInSe₂ — *I4/mcm*, *a* = 8.064, *c* = 6.833 Å, Tl₄P₂Se₆ — *P121/c1*, *a* = 12.239, *b* = 9.055, *c* = 12.328 Å, β = 98.83. Crystal-chemical analysis of the compounds showed that they are characterized by a mixed ion-covalent type of chemical bond. During the transition from the binary Tl₂Se to TlInSe₂ ternary compound the covalent component of the In–Se bond is enhanced, the opposite change is observed for Tl₄P₂Se₆, an increase in the ion component of the Tl–Se bond. The study of the mechanisms of formation of solid solutions showed that with the reciprocal solubility of the TlInSe₂, Tl₄P₂Se₆ ternary compounds characterized by the formation of substitution structure, the dissolution of Tl₂Se in ternary selenides follows the substitution and subtraction mechanism.

Key words: selenodiphosphate, phase diagrams, state diagrams, crystal structure, solid solutions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kanadzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials // *Semiconductors and Semimetals* / Ed. Terry M. Tritt. -San Diego, San Francisco,

N.Y.: Academ. Press, 2001.

2. Шевельков А.В. Химический аспект в создании термоэлектрических материалов // *Успехи химии*. -2008. -77. -С. 3–21.
3. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides // *Chem. Mater.* -2005. -17. -P. 2875–2884. DOI: 10.1021/cm050412c.
4. Barchij I.E., Sabov M.Yu, El-Naggar A.M. et al. Tl₄SnS₃, Tl₄SnSe₃ and Tl₄SnTe₃ crystals as novel IR induced photovoltaic materials // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* -2016. -27. -P. 3901–3905. DOI: 10.1007/s10854-015-4240-4.
5. Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I. et al. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl₄PbX₃ (X = Se or Te): Experimental and Theoretical investigations // *RSC Adv.* -2015. -5. -P. 1–9. DOI: 10.1039/C5RA20956K.
6. Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M. et al. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, Sn₂P₂Se₆, in the ferroelectric and paraelectric phase. // *Z. Kristallogr.* -1998. -213. -P. 34–41. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.1.34>.
7. Kanatzidis M.G. New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids // *Solid State Mat. Sci.* -1997. -2. -P. 139, 149. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80058-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80058-7).
8. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. [P₆Se₁₂]⁴⁻: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers // *Inorg. Chem.* -2006. -45. -P. 2785–2787. DOI: 10.1021/ic0601135.
9. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP₂Se₆ with A = Cu, Ag and M = Bi, Sb // *Mat. Res. Bull.* -2003. -38. -P. 1063–1072. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
10. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates (IV): M(I)M(III)[P₂Se₆], (M(I) = Cu, Ag; M(III) = Cr, Al, Ga, In) // *J. Alloys Comp.* -1992. -186. -P. 111–133. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90626-K](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90626-K).
11. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D. et al. On the lamellar compounds CuBiP₂Se₆, AgBiP₂Se₆ and AgBiP₂S₆. antiferroelectric phase transitions due to cooperative Cu⁺ and Bi³⁺ ion motion // *Inorg. Chem.* -2005. -44. -P. 5293–5303. DOI: 10.1021/ic050357+.
12. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V. et al. Copper ordering in lamellar CuMP₂S₆ (M = Cr, In) Transition to an antiferroelectric or ferroelectric

- phase // *Ferroelectrics*. -1996. -**185**. -P. 135–138. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199608210497>.
13. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B. et al. Copper sublattice ordering in layered $CuMP_2S_6$ ($M = Cr, In$) // *J. Alloys Comp.* -1999. -**283**. -P. 122–127. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00899-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00899-8).
 14. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium (I) selenide–indium (III) selenide system // *Thermochim. Acta*. -2012. -**550**. -P. 1–4. DOI: 10.1016/j.tca.2012.09.028.
 15. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system $In-P-Se$ and crystal structure of $\beta-In_4(P_2Se_6)_3$ // *Inorg. Mater.* -1991. -**27**. -P. 2141–2144.
 16. Товт В.О., Барчий І.Є., П'ясецькі М. та ін. Триангуляція квазіпотрійної системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ // *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. -2016. -**2 (36)**. -С. 14–17.
 17. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver. 4) // *J. Appl. Crystallogr.* -2014. -**47**. -P. 803–805. DOI: 10.1107/S1600576714001058.
 18. Барчий І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі $Tl_2Se-Tl_5Se_2I$ // *Укр. хим. журн.* -2001. -**67 (11)**. -С. 18–23.
 19. Barchiy I.E., Tatzkar A.R., Fedorchuk A.O., Plucinski K. // *J. Alloys Comp.* -2016. -**671**. -P. 109–113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.078>.
 20. Товт В.О., Барчий І.Є., Федорчук А.О. та ін. Взаємодія в системі $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ // *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. -2017. -**1(37)**. -С. 55–58.
 21. Brockner W., Ohse L., Patzmann U. et al. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$ // *Z. Naturforsch.* -1985. -**40a**. -P. 1248–1252.
 22. Banys J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of $TlGaTe_2$, $TlInTe_2$ and $TlInSe_2$ // *Mater. Lett.* -1990. -**9**. -С. 269–274. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90059-U](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90059-U).
 23. Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase Tl_5Se_3 // *Kristallografiya*. -1980. -**25**. -P. 1070–1072.
 24. Barchii I.E., Tovt V.A., Piasecki M. et al. Physicochemical Interaction in the $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$ System. // *Rus. J. Inorg. Chem.* -2018. -**63(4)**. -P. 537–542. DOI: 10.1134/S0036023618040034.
 25. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. -М.: Изд-во стандартов, 1986.
 26. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. -М.: Высш. школа, 1982.

REFERENCES

1. Kanadzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials. In: Terry M. Tritt (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*. (San Diego, San Francisco, N.Y.: Academ. Press, 2001).
2. Shevelkov A.V. Chemical aspects of creation of thermoelectric materials. *Usp. Khim.* 2008. **77**: 867.
3. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005. **17**: 2875. DOI: 10.1021/cm050412c
4. Barchij I.E., Sabov M.Yu, El-Naggar A.M., Al-Zayed N. S., Albassam A.A., Fedorchuk A.O., Kityk I.V. Tl_4SnS_3 , Tl_4SnSe_3 and Tl_4SnTe_3 crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016. **27**: 3901. DOI: 10.1007/s10854-015-4240-4
5. Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I., Sabov M., Plucinski K.J., Kityk I.V., Fedorchuk A.O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl_4PbX_3 ($X = Se$ or Te): Experimental and Theoretical investigations. *RSC Adv.* 2015. **5**: 1. DOI: 10.1039/C5RA20956K
6. Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M., Beurskens P.T., Eijt S.W.H., Rasing T.H., Van Kempen H., Maior M.M., Motrya S.F. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, $Sn_2P_2Se_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998. **213**: 34. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.1.34>
7. Kanatzidis M.G. New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids. *Solid State Mat. Sci.* 1997. **2**: 139. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80058-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80058-7)
8. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[P_6Se_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006. **45**: 2785. DOI: 10.1021/ic0601135
9. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP_2Se_6 with $A = Cu, Ag$ and $M = Bi, Sb$. *Mat. Res. Bull.* 2003. **38**: 1063. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0
10. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV): $M(I)M(III)[P_2Se_6]$, ($M(I) = Cu, Ag$;

- M(III) = Cr, Al, Ga, In). *J. Alloys Comp.* 1992. **186**: 111. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90626-K](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90626-K)
11. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G.: On the lamellar compounds $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and AgBiP_2S_6 . antiferroelectric phase transitions due to cooperative Cu^+ and Bi^{3+} ion motion. *Inorg. Chem.* 2005. **44**: 5293. DOI: 10.1021/ic050357+
 12. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 (M = Cr, In) Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase. *Ferroelectrics*. 1996. **185**: 135. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199608210497>
 13. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2S_6 (M = Cr, In). *J. Alloys Comp.* 1999. **283**: 122. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00899-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00899-8)
 14. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium (I) selenide–indium (III) selenide system. *Thermochimica Acta*. 2012. **550**: 1. DOI: 10.1016/j.tca.2012.09.028
 15. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system In–P–Se and crystal structure of $\beta\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. *Inorg. Mater.* 1991. **27**: 2141.
 16. Tovt V.O., Barchij I.E., Piasecki M., Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Solomon A.M., Pogodin A.I. Triangulation of the Tl_2Se – In_2Se_3 –“ P_2Se_4 ” quasiternary system. *Nauch. Vestn. Uzhgorod. Univ. (Ser. Khim.)*. 2016. **2**(36): 14. [in Ukrainian].
 17. Akselrud L., Grin Yu.: WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014. **47**: 803. DOI: 10.1107/S1600576714001058
 18. Barchij I.E. Mathematical design of phase equilibria in the Tl_2S – Tl_2Se – $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ quasiternary system. *Ukr. Khim. Zh.* 2001. **67**(11):18. [in Ukrainian].
 19. Barchij I.E., Tatzkar A.R., Fedorchuk A.O., Plucinski K. Phase diagrams of novel Tl_4SnSe_4 – TlSbSe_2 – Tl_2SnSe_3 quasi-ternary system following DTA and X-ray diffraction. *J. Alloys Comp.* 2016. **671**: 109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.078>
 20. Tovt V.O., Barchij I.E., Fedorchuk A.O., Piasecki M., Kityk I.V., Solomon A.M., Pogodin A.I. Interaction in the TlInSe_2 – $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ system. *Nauch. Vestn. Uzhgorod. Univ. (Ser. Khim.)*. 2017. **1**(37): 55. [in Ukrainian].
 21. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B., Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. *Z. Naturforsch.* 1985. **40a**: 1248.
 22. Banyas J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of TlGaTe_2 , TlInTe_2 and TlInSe_2 . *Mater. Lett.* 1990. **9**: 269. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90059-U](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90059-U)
 23. Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase Tl_5Se_3 . *Kristallografiya*. 1980. **25**: 1070.
 24. Barchij I.E., Tovt V.A., Piasecki M., Fedorchuk A.A., Solomon A.M., Pogodin A.I. Physicochemical Interaction in the TlInSe_2 – $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. **63**(4): 537. DOI: 10.1134/S0036023618040034
 25. Batsanov S.S. *Experimental basics of structural chemistry*. (Moscow: Standards Publishing, 1986). [in Russian].
 26. Ormont B.F. *Introduction to the physical chemistry and crystalchemistry of semiconductors*. (Moscow: High School, 1982). [in Russian].

Надійшла 02.04.2019

Общие требования. Редакция принимает к рассмотрению обзорные и оригинальные научные статьи, а также краткие сообщения, отвечающие тематике издания: синтез, исследование строения и свойств неорганических, органических и высокомолекулярных соединений, актуальные проблемы физической химии, в частности, кинетика и катализ, термодинамика, электрохимия, фотоэлектрохимия, сенсорные и энергогенерирующие системы.

Решение о соответствии статьи профилю журнала принимает редакционная коллегия.

Статья представляется в электронном виде и в виде двух твердых копий на русском, украинском или английском языке, пронумерованная с первой до последней страницы.

Предельный объем статьи — 25 страниц, краткого сообщения — 6 страниц (включая рисунки и таблицы). Объем заказных и обзорных статей не ограничивается.

Текст должен быть набран в редакторе Word шрифтом 14 кегля через 1,5–2 интервала на одной стороне листа бумаги формата А4. Поля страниц: левое, верхнее и нижнее — не менее 20 мм, правое — 10 мм.

Рукопись оформляется следующим образом. На первой странице в левом верхнем углу шифр УДК, под ним — инициалы и фамилии авторов, название статьи (жирным шрифтом), название организации (организаций), где выполнена работа, и почтовый адрес (адреса), электронный адрес одного из авторов (курсив), далее — аннотация (не более 10 строк) на языке статьи с ключевыми словами (до 10), текст статьи печатается со второй страницы. Перед резюме на украинском (русском) языке указываются название статьи, фамилии авторов с инициалами, почтовый адрес (адреса) организации, электронный адрес автора, то же предваряет резюме на английском языке. Резюме на английском языке должно составлять не менее 1800 знаков, включая ключевые слова. Если статья представлена не на украинском языке, то резюме на украинском должно также составлять не менее 1800 знаков. В конце рукописи — дата отправления ее в редакцию, подписи авторов, адрес для переписки. На полях рукописи отмечается место рисунков и таблиц. Дублирование материала в тексте, таблицах и рисунках не допускается.

При выборе единиц измерения авторы должны придерживаться международной системы единиц СИ.

К печати принимаются **структурированные** статьи: постановка проблемы (*введение*), формулирование целей статьи (*цель*), изложение основного материала (*эксперимент и обсуждение*), выводы.

Формулы. Все формулы (простые и сложные,

структурные) передаются буквами латинского алфавита и набираются прямым шрифтом. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки. Все пронумерованные формулы выключаются в красную строку, а номер ставится в круглых скобках. Знаки препинания ставят по смыслу непосредственно за формулой.

Таблицы. Таблицы, если их более одной, нумеруются и вкладываются непосредственно после страниц, на которых есть первая ссылка на них. Заголовки граф необходимо писать полностью, без сокращений, с указанием единиц измерения. В таблицах следует помещать только переменные величины, постоянные условия опытов даются в тексте или заголовке таблицы в скобках. Сноски и примечания к таблице печатаются непосредственно под ней.

Иллюстрации. Рисунки следует представлять в двух идентичных экземплярах. Надписи на них должны быть краткими, их следует по возможности заменять цифрами или буквами, которые расшифровываются в подписях к ним; кривые нумеруются арабскими цифрами. Однотипные кривые выполняются в одинаковом масштабе на одном рисунке. Рекомендуется применять несколько масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Изображение на рисунках структурных и других формул нежелательно. Фотографии должны быть черно-белыми, четкими и контрастными. Все иллюстрации нумеруются в последовательности, соответствующей упоминанию их в рукописи. На странице с рисунками указывается фамилия автора, название статьи. Рисунки и фотографии прилагаются в виде отдельных файлов формата tif, psx, ipg, bmp.

Библиографические ссылки. Список библиографических ссылок составляется в порядке упоминания источников в тексте, где они отмечаются цифрами, заключенными в квадратные скобки, и дается в конце статьи на отдельной странице. Ссылки на иностранные источники приводятся на языке оригинала. На неопубликованные материалы ссылки не допускаются.

Список библиографических ссылок оформляется следующим образом. В статье на английском языке при цитировании англоязычных изданий, переведенных на украинский или русский язык, дается ссылка на оригинальное издание, при цитировании источников на украинском или русском языке в конце указывается (in Russian / in Ukrainian). Однако, если такие источники имеют перевод на английский язык, указываются выходные данные англоязычного издания.

Если статья представлена на украинском или русском языке, то приводятся два списка литературы. Первый (ЛИТЕРАТУРА) и второй (REFERENCES) списки литературы дублируют друг друга и оформляются согласно с приведенными ниже образцами.

ЛИТЕРАТУРА

Статьи в периодических изданиях (журналах и сборниках):

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. -2009. -**78**, № 9. -С. 867–887.

2. Acherman M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures // J. Phys. Chem. Lett. -2010. -**1**. -Р. 2837–2843.

Книги:

3. Иванов В.В., Слета Л.А. Квантовая химия. -Харьков: Фолио, 2007.

4. Ebeling W. Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen. -Leipzig: Teubner-Verlag, 1976.

Авторефераты диссертаций:

5. Иванов М.И. Исследование термодинамических свойств двойных жидких сплавов серебра с редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1984.

6. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 2000.

Патенты:

7. Пат. UA 92263 U. Спосіб одержання наночастинок срібла у рідкокристалічній капілярній матриці / Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Асаула В.М. та ін. -Опубл. 2014.

Материалы конференций:

8. Иони Ю.В., Ткачев С.В. Применение композита на основе наночастиц Rh на поверхности модифицированного оксида графена в качестве катализатора в реакции гидроформилирования // Ломоносов-2013: тез. докл. Международ. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. -Москва, 2013.

Прочее:

9. ГОСТ 8.134-98. Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала рН водных растворов. Межгосударственный стандарт. -М.: Изд-во стандартов ИПК, 1998.

REFERENCES

1. Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A. Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.* 2009. **78** (9): 801.

2. Achermann M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. **1**: 2837.

3. Ivanov V.V., Sleta L.A. *Quantum chemistry*. (Kharkov: Folio, 2007). [in Russian].

4. Ebeling W. *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen*. (Leipzig: Teubner-Verlag, 1976).

5. Ivanov M.I. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1984). [in Russian].

6. Perminova I.V. Doctoral (Chem.) Thesis. (Moscow, 2000). [in Russian].

7. Patent UA 92263. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N.A., Volkov S.V. Process for the preparation of silver nanoparticles in liquid-crystalline caprylate matrix. 2014.

8. Ioni Y.V., Tkachev S.V. Use of a composite nanoparticles Rh on surface modified graphene oxide as catalyst in the hydroformylation reaction. In: Lomonosov-2013: Proc. Int. Conf. (Moscow, 2013). P. 34. [in Russian].

9. Interstate Standard (GOST 8.134-98). State system for ensuring the uniformity of measurements. pH Scale for aqueous solutions. <http://docs.cntd.ru/document/gost-8-134-98-gsi>

Кроме перечисленных, редакция просит учитывать следующие требования:

- обзорные статьи заказываются редколлегией;
- необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не допускается;
- к рукописи необходимо приложить данные об авторах (место работы, адрес, телефон, фамилия, полное имя и отчество) и сопроводительное письмо, в котором должно быть отмечено, что статья не посылалась в другие журналы;
- после доработки статьи авторами в редакцию вместе с переработанным текстом (2 экз.) возвращается первый вариант рукописи. При задержке статьи автором более месяца первоначальная дата поступления не сохраняется;
- отклонив рукопись, редакция оставляет за собой право не возвращать автору один экземпляр.

Несоблюдение авторами при оформлении рукописей правил нашего журнала является основанием для отклонения представляемых статей.