

SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

WESTERN SCIENTIFIC CENTER OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE AND MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

PROCEEDINGS

of the SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

Volume XLVIII

Chemical sciences

Lviv-2017

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ім. ШЕВЧЕНКА

ЗАХІДНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР НАН УКРАЇНИ ТА МОН УКРАЇНИ

ПРАЩІ наукового товариства ім. шевченка

Том XLVIII

Хімічні науки

Львів-2017

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

Printed by the decision of the Publishing Board of the Shevchenko Scientific Society in Lviv and Executive Committee of the Western Scientific Center of the National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine

CHIEF EDITOR:

Roman KUSHNIR corresponding member of the NAS of Ukraine, professor, the Head of the Shevchenko Scientific Society

ASSOCIATE EDITORS:

Roman GLADYSHEVSKII corresponding member of the NAS of Ukraine, professor *Rostyslav STOIKA* corresponding member of the NAS of Ukraine, professor

EDITORIAL BOARD:

prof. Borys BILYNSKY prof. Mykhaylo GONCHAR prof. Yaroslav DOVHYI prof. Ihor ZAVALIY prof. Oksana ZAYACHKIVSKA corr. member of the NAMSU, prof. Borys ZIMENKOVSKY prof. Oleksandr KITSERA dr. Myroslava KOVBUZ dr. Mykola KOZLOVSKY prof. Bogdan KOTUR prof. Maxim LUTSYK prof. Oleksandr LUTSYK prof. Lesya MATESHUK-VACEBA dr. Galyna MIDYANA acad. of the NASU, prof. Ihor MRYGLOD prof. Bogdan NOVOSYADLYI prof. Mykola OBUSHAK prof. Yosyp OPEIDA prof. Roman PLYATSKO prof. Roman PLYATSKO prof. Myroslava SOROKA corr. member of the NASU, prof. Ihor STASYUK prof. Lidiya TASENKEVICH prof. Platon TRETYAK prof. Yurij CHERNOBAY dr. Yurij YAREMKO prof. Yosyp YATCHYSHYN

Address: Shevchenko Scientific Society Generala Chuprynky Str. 21, 79013, Lviv, Ukraine, e-mail: ntshoffice@gmail.com

ISSN 1563-3950

© Shevchenko Scientific Society, 2017

ББК 26 П 70 УДК 551

ПРАЦІ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА PROCEEDINGS OF THE SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

Друкується за ухвалою Видавничої ради Наукового товариства ім. Шевченка у Львові та виконкому Західного наукового центру НАН України і МОН України

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР:

Роман КУШНІР чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професор, Голова Наукового товариства ім. Шевченка

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА:

Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ чл.-кор. НАН України, д.х.н., професор *Ростислав СТОЙКА* чл.-кор. НАН України, д.б.н., професор

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Борис БІЛИНСЬКИЙ д.м.н., професор Михайло ГОНЧАР д.б.н., професор Ярослав ДОВГИЙ д.ф-м.н., професор Ігор ЗАВАЛІЙ д.х.н., ст.н.сп. Оксана ЗАЯЧКІВСЬКА д.м.н., професор *Борис ЗІМЕНКОВСЬКИЙ* чл.-кор. НАМН України, д.фарм.н., професор Олександр КІЦЕРА д.м.н., професор Мирослава КОВБУЗ к.х.н., доцент Микола КОЗЛОВСЬКИЙ д.б.н., ст.н.сп. Богдан КОТУР д.х.н., професор Максим ЛУЦИК д.б.н., професор Олександр ЛУЦИК д.м.н., професор Леся МАТЕШУК-ВАЦЕБА д.м.н., професор Галина МІДЯНА к.х.н., ст.н.сп.

Ігор МРИГЛОД академік НАН України, д.ф-м.н., професор *Богдан НОВОСЯДЛИЙ* д.ф-м.н., професор *Микола ОБУШАК* д.х.н., професор *Йосип ОПЕЙДА* д.х.н., професор *Роман ПЛЯЦКО* д.ф-м.н. *Мирослава СОРОКА* д.б.н., доцент *Ігор СТАСЮК* чл.-кор. НАН України, д.ф-м.н., професор *Лідія ТАСЕНКЕВИЧ* д.б.н., професор *Платон ТРЕТЯК* д.б.н., професор *Юрій ЧЕРНОБАЙ* д.б.н., професор *Юрій ЯРЕМКО* к.ф-м.н. *Йосип ЯТЧИШИН* д.х.н., професор

Адреса: Наукове товариство ім. Шевченка вул. Генерала Чупринки, 21 79013, м. Львів, Україна e-nouma: ntshoffice@gmail.com

ISSN 1563-3950

© Наукове товариство ім. Шевченка, 2017

УДК 544.032:541.64

Олена АКСІМЕНТЬЄВА¹, Володимир ДУТКА¹, Юлія ГОРБЕНКО¹, Галина МАРТИНЮК², Уляна РІЙ¹, Галина ГАЛЕЧКО¹

КОМПОЗИТИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ У МАТРИЦЯХ СТИРОМАЛЮ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: aksimen@ukr.net

²Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна e-mail: galmart@ulr.net

Вивчено електричні властивості і морфологію полімер-полімерних композитів на основі електропровідних поліаміноаренів – поліортотолуїдину, поліаніліну і поліортоанізидину в діелектричних матрицях стиромалю (кополімеру стирену з малеїновим ангідридом, CmMA). Вміст і хімічна будова електропровідного полімеру суттєво впливають на електропровідність і морфологію їхніх композитів із CmMA. Концентраційна залежність електропровідності композитів виявляє перколяційну поведінку зі значенням порогу перколяції на рівні 8–10 % вмісту поліаміноарену. За даними температурної залежності питомого опору підтверджено напівпровідниковий характер провідності композитів, водночас наявність стиромалю в композиті спричиняє збільшення енергії активації перенесення заряду порівняно зі спряженим поліаміноареном. Дослідження морфології плівкових композитів показало, що електропровідний полімер у матриці стиромалю формуює власну перколяційну сітку, а канали провідності, контактуючи між собою, забезпечують підвищену провідність композитів оз таматрицею CmMA.

Ключові слова: полімерні композити, стиромаль, поліаміноарени, електропровідність, морфологія.

Струмопровідні композити на основі спряжених поліаміноаренів та еластичних полімерних матриць є представниками нового типу композиційних матеріалів, у яких на відміну від традиційних металічних наповнювачів (струмопровідних компонентів) використовують спряжені полімери з власною електронною провідністю [1–8]. Для отримання полімерних композитів такого типу широко застосовують як водорозчинні (ПВС, ПАК, ПМАК) полімерні матриці [1–4], так і нерозчинні у воді промислові полімери – поліметилметакрилат [5, 6], полістирен [7], полівінліденфторид [8] та інші. Перспективною матрицею для застосування у композитах може бути кополімер стирену з малеїновим ангідридом (СтМА – стиромаль) – відомий плівкоутворювач, який широко використовують у промисловості, є основою отримання іонно-обмінних смол, лакофарбових композицій та лікарських препаратів [9–11]. Цей полімер частково розчиняється у воді і добре – в органічних та водно-органічних розчинниках. Сформовані на його основі композити з електропровідними полімерами можуть бути використані для отримання нових матеріалів для антистатичних покрить, гнучких екранів, сенсорів та ін.

На відміну від відомих методів формування композитів шляхом механічного чи ультразвукового диспергування компонентів [4, 6], сучасним нанотехнологічним підходом є синтез електропровідного полімерного наповнювача безпосередньо в матриці полімеру ("*in situ*") [2, 5]. Цим методом отримують полімер-полімерні композити з упорядкованою структурою, а також нанорозмірні композити, які не можна отримати з готових полімерів унаслідок нерозчинності одного з них [12]. Спряжені поліаміноарени – поліанілін і його похідні – нерозчинні у воді та у більшості органічних розчинників, натомість володіють власною електронною провідністю і можуть бути електропровідними наповнювачами полімерних композитів [1, 2, 4].

Мета нашої праці – дослідити фізико-хімічні властивості електропровідних полімерних композитів на основі СтМА як полімерної матриці і поліаміноаренів – поліортотолуїдину (ПоТ), поліортоанізидину (ПоА), поліаніліну (ПАн) як електропровідних полімерних наповнювачів, використовуючи метод полімеризації аміноаренів різної будови "in situ" в розчині (гелі) стиромалю.

Експериментальна частина

Стиромаль – це продукт кополімеризації стирену і малеїнового ангідриду, структурну формулу якого зображена на рис. 1. Кополімер СтМА синтезовано традиційним методом радикальної кополімеризації еквімолярної суміші стирену і малеїнового ангідриду в розчині бензену [11]. Як ініціатор, використано пероксид бензоїлу [9]. Молекулярна маса СтМА, визначена віскозиметрично [10], становила 5,6×10⁴.



Рис. 1. Структурна формула елементарної ланки кополімеру СтМА.

Fig. 1. Structural formula of the elementary link of StMA copolymer.

Як електропровідні полімерні наповнювачі, використовували спряжені поліаміноарени – поліанілін та його похідні, що містять замісник у бензольному ядрі. Хімічну структуру елементарної ланки поліаміноаренів зображено на рис. 2.

Синтез полімер-полімерних композитів проводили шляхом окисної полімеризації аміноаренів у розчинах стиромалю різної концентрації у змішаному розчиннику вода-діоксан (1:1) в присутності еквімолярних кількостей окисника (персульфат амонію) та 0,5 М толуенсульфокислоти (ТСК). Реакцію проводили за температури 293–295 К упродовж 24 год. Вибір експериментальних умов ґрунтувався на раніше проведених дослідженнях [9], у яких встановлено область концентрацій стиромалю й аміноарену (5–70%), тривалість процесу і температуру синтезу, за яких формувались полімер-полімерні композити. Ступінь перетворення аміноаренів у полімер, за даними гравіметричного аналізу, становив близько 96 %.



Рис. 2. Хімічна структура елементарної ланки поліаміноаренів:0 *а* – поліортоанізидин, *б* – поліортотолуїдин, *в* – поліанілін.

Fig. 2. The chemical structure of the elementary link of polyaminoarenes: a - polyorthoanisidine, b - polyorthotoluidine, c - polyaniline.

Плівкові зразки товщиною до 0,5 ± 0,05 мм формували на поверхні предметного скла або тефлону шляхом поливу полімеризаційної суміші та її монолітизації у вакуумі впродовж 72 год за температури 293 К та 8 год при 323 К.

Електропровідність полімерів та полімерних композитів визначали за стандартним двоконтактним методом [4, 6] за температури T = 293 К. Для вивчення температурної залежності опору виміри проводили в умовах динамічної зміни температури зі швидкістю 5 град./хв. Зразок у вигляді спресованої під тиском 10 кг/см² таблетки (d = 2 мм, h = 2 мм) поміщали у кварцовий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами з вмонтованою термопарою. Електричний опір фіксували за цифровим вольтметром-омметром В7-35. Для вимірювання високих опорів (понад 1010 Ом) застосовували тераомметер Е6-ІЗА. Нагрівання зразка забезпечували пічкою, змонтованою на кварцовому циліндрі.

Зображення поверхні полімерних композитів на основі стиромалю та поліаміноаренів отримували за допомогою оптичного мікроскопа "Micromed" з цифровою фотокамерою Nicon-2500", збільшення 600 разів.

Результати і обговорення.

У процесі формування полімер-полімерних композитів полімеризаційним методом можливі різноманітні механізми утворення і самоорганізації електропровідної фази, яка складається з фрагментів спряжених поліаміноаренів. Використані в роботі аміноарени відрізняються наявністю та природою замісника бензольного кільця, причому замісник розташований в орто-положенні стосовно аміногрупи. В молекулі о-анізидину таким замісником є електрондонорна метоксильна група – OCH₃. Відомо, що наявність метоксильного замісника в молекулах полімерів та низькомолекулярних речовин часто спричиняє пластифікуючу дію, а у випадку спряжених поліаміноаренів зумовлює навіть деяку розчинність полімеру в органічних розчинниках [13, 14] на відміну від ПАн. У випадку метильного замісника – CH₃, який знаходиться в орто-положенні до аміногрупи у молекулі о-толуїдину, його наявність зумовлює гідрофобні властивості аміноарену та здатність сегментів ланцюга поліортотолуїдину до торсійного обертання [15, 16], що також підвищує його здатність до розчинення у традиційних розчинниках. На основі цього, варто чекати сприятливих умов формування композитів у змішаному водно-органічному розчиннику та впливу природи мономера на структуру, морфологію та електропровідність композитів стиромаль-поліаміноарен.

Кополімер СтМА характеризується досить високими значеннями питомого опору (понад 1015 Ом см). Формування електропровідного полімерного наповнювача (ПоТ, ПАн або ПоА) у процесі полімеризації аміноаренів у матриці СтМА приводить до отримання полімерного композита, здатного проводити електричний струм. Як бачимо з даних табл. 1, питомий опір композита зменшується майже на 8–9 порядків порівняно з опором СтМА, не досягаючи, однак, значень, притаманних електропровідному наповнювачу.

Відомо, що під час уведення в діелектричну полімерну матрицю електропровідного наповнювача залежність електропровідності σ від об'ємного вмісту наповнювача φ є нелінійною [17–19]. За малого вмісту наповнювача величина σ близька до провідності чистого полімеру (σ_0), у цьому випадку частинки або агрегати частинок ізольовані одна від одної.

Таблиця 1

Вплив вмісту поліаміноарену на питому провідність композитів стиромаль-поліаміноарен Table 1

Поліаміноарен, допант	Вміст поліаміноарену мас. %	Питомий опір, _{<i>P</i>293} , Ом∙см
ПоТ-ТСК	0	$2 \cdot 10^{15}$
	10	10 ¹⁵
	20	$9,82 \cdot 10^{6}$
	25	$3,48 \cdot 10^{6}$
	50	$2,12 \cdot 10^{6}$
	76	1,10.106
	100	$1,26 \cdot 10^4$
ПоА–ТСК	8	$5,4\cdot 10^{14}$
	11	2,6.106
	20	8,85·10 ⁴
	33	$2,42 \cdot 10^5$
	48	6·10 ⁷
	100	8,3·10 ⁴
ПАн–ТСК	8,4	8,6·10 ¹⁴
	22	1,53.106
	32	1,63.106
	45	1,31.106
	100	2,5.104

Influence of polyaminoarene's content on specific conductivity of the composites styromal-polyaminoarene

Збільшення вмісту наповнювача призводить до різкого переходу з непровідного у провідний стан на порозі перколяції $\varphi = \varphi_c$ з відповідним значенням провідності (σ_c) внаслідок формування нескінченного кластера провідності [17, 19]. За даного значення φ досягається граничний вміст наповнювача в полімерній матриці, усі частинки стають провідними, а композиція має максимальну провідність σ_m .

Напівлогарифмічна залежність питомої провідності синтезованих композитів на основі СтМА від об'ємної концентрації поліаміноаренів має перколяційний характер (рис. 3, *a*, *б*, *в*).



Рис. 3. Залежність логарифму питомої електропровідності композитів на основі СтМА від об'ємної концентрації поліаміноарену: *a* – ПоТ, *б* – ПАн, *в* – ПоА.

Fig. 3. Dependence of the logarithm of the specific conductivity of composites based on StMA on the volume concentration of polyaminoarene: a - PoT, b - PAn, c - PoA.

Як бачимо з рис. 3, за збільшення вмісту електропровідного наповнювача питома провідність композитів на основі СтМА різко зростає. Досягненню порогу перколяції $\varphi = \varphi_c$ відповідають концентрації ПоТ – 10 %, ПАн – 8,4 % та ПоА – 8 %. Максимальна провідність σ_m композитів залежить від типу поліаміноарену як електропровідного наповнювача і становить 9,0910⁻⁷ (СтМА–ПоТ), 1,1310⁻⁵ (СтМА–ПоА) і 7,6310⁻⁷ См/см для композита СтМА–ПАн. Водночас значення питомої провідності (або питомого опору), характерні для індивідуальних наповнювачів ПоТ і ПАн (див. табл. 1), не досягаються. Характер концентраційної залежності провідності σ_c залежить від типу поліаміноарену, і для композитів. СтМА–ПоА після досягнення максимального значення σ_m при 20 % ПоА питома провідність спадає (рис. 3, *в*). З іншого боку, цей композит має найвищу з досліджених зразків електричну провідність, і при 20 % вмісті наповнювача в композиті значення σ_m наближаються до значень, властивих "чистому" наповнювачу (див. табл. 1, рис. 3, *в*).

Ймовірно, така поведінка пов'язана з тим, що ПоА–ТСК утворює окрему фазу [10], можливо, внаслідок специфічної міжмолекулярної і міжфазової взаємодії з макромолекулами стиромалю. Властивості цієї фази, головно, ідентичні індивідуальному наповнювачу ПоА, і значення електропровідності полімеру в композиті і самого наповнювача дуже близькі. Однак за великих вмістів цієї фази порушується цілісність композита, змешується щільність контакту частинок, що спричиняє зростання його електроопору і, відповідно, зменшення провідності [4].

Температурна залежність питомого опору композитів стиромаль-поліаміноарен має складний характер (рис. 4). З ростом температури опір як поліаміноаренів (рис. 4, a), так і їхніх композитів з СтМА (рис. 4, δ) спадає за експоненціальним законом:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a/2kT), \tag{2}$$

де E_a – енергія активації перенесення заряду, ρ_0 – приведений опір, k – стала Больцмана, T –температура.

Лінійна залежність логарифму питомого опору від оберненої температури для поліаміноаренів простежується в температурному інтервалі 293–423 К, тоді як для композитів – тільки до T = 373 К (рис. 4, δ), вище якої після перехідної області відбувається зростання опору.



Рис. 4. Температурна залежність питомого опору: $a - \Pi \circ T$; $\delta - CTMA(80 \%) - \Pi \circ T(20 \%)$. **Fig. 4.** Temperature dependence of specific resistance: $a - P \circ T$; $b - StMA(80\%) - P \circ T(20\%)$.

Збільшення омічного опору композита при T > 373 К зумовлено порушенням термічної стійкості полімерної матриці СтМА [11] і руйнуванням структури композитів. На основі температурної залежності питомого опору знайдено, що наявність СтМА не змінює напівпровідникового характеру провідності, проте спричиняє зростання енергії активації перенесення заряду, наприклад, від $E_a = 0,30 \pm 0,02$ eB (100 % ПоТ) до $E_a = 0,78 \pm 0,04$ eB (20 % ПоТ, 80 % СтМА). Визначені параметри перенесення заряду свідчать, що отримані композити СтМА з поліаміноаренами, як і подібні до них композити [4, 6, 18], є типовими органічними напівпровідниками. Водночає природа поліаміноарену зумовлює особливості як електричних, так і морфологічних властивостей композитів.

Незаміщений аміноарен – анілін – має високу реакційну здатність і полімеризується у водно-діоксановому розчині стиромалю під дією персульфату амонію за відомим механізмом окисного сполучення [2, 5], що передбачає окиснення аміноарену з утворенням катіон-радикалів, здатних до хіноїдної ізомеризації, та їх послідовному сполученню в пара-положенні з утворенням полімерного ланцюга. Залежнос від вихідної концентрації мономера можна спостежувати різні морфологічні особливості утвореної плівки (рис. 5).



Рис. 5. Мікрофотографії плівок композитів СтМА–ПАн при різних вмістах ПАн: *a* - 8,4 %; *б* - 15,5 %; *в* - 31,5 %.

Fig. 5. Microphotographs of StMA–PAn composite films with different contents of PAn: a - 8,4 %; b - 15,5 %; c - 31,5 %.

За невеликих концентрацій поліаніліну (до досягнення φ_c) утворений провідний полімер рівномірно розподіляється в матриці стиромалю (рис. 5, *a*). За збільшення концентрації утворюються лінійні, майже нерозгалужені ланцюжки (фібрили), які створюють канали провідності (рис. 5, *б*) і забезпечують суттєве зменшення питомого опору композитів. За вищих концентрацій полімеру відбувається розширення провідних каналів з утворенням ламельних ділянок (рис. 5, *в*). Композит сягає максимальної провідності.

Якщо ж електропровідна полімерна фаза формується з *о*-анізидину, морфологія плівок значно змінюється (рис. 6, *a*–*в*). За малих концентрацій анізидину в матриці стиромалю формування електропровідного полімеру відбувається у вигляді окремих областей. Якщо концентрація мономера зростає вдвічі (20 %), простежується утворення розгалужених ланцюжків провідності, ріст яких відбувається переважно в одному напрямі, з утворенням фрактальних структур (рис. 6, δ). За концентрації анізидину 26,8 % утворюється суцільна композитна структура СтМА–ПоА (рис. 6, δ).

Цікава поведінка простежується у випадку композитів СтМА і поліортотолуїдину. Якщо за невеликих концентрацій полімеру формуються окремі глобулярні утворення (розміром від 0,03 до 0,5 мкм), вкраплені в матрицю СтМА (рис. 7, *a*), то за великих концентрацій ПоТ така структура трансформується в розгалужену багатоканальну перколяційну сітку з численними каналами провідності (рис. 7, б).



Рис. 6. Мікрофотографії плівок композитів СтМА-ПоА за різних вмістів ПоА: a - 10,9 %; $\delta - 19,6$ %; s - 26,8 %.

Fig. 6. Microphotographs of StMa-PoA composite films with different contents of PoA: a - 10.9 %; b - 19,6 %; c - 26,8 %.



Рис. 7. Мікрофотографії плівок композитів СтМА–По
Т за різних вмістів ПоТ: a - 9,7%; $\delta - 24,3$ %.

Fig. 7. Microphotographs of composite StMA-PoT films with different contents of PoT: a - 9.7 %; b - 24.3 %.

На основі отриманих даних можна зробити висновок, що в кожному окремому випадку існує оптимальна концентрація поліаміноарену, за якої відбувається максимальна взаємодія електропровідного полімеру зі стиромалем. Природа цієї взаємодії доволі складна, проте можна припустити, що матриця стиромалю є "м'яким шаблоном" або темплатом під час формування композиційного матеріалу, де наявний "матричний ефект" [12]. Молекули мономера – аміноарену – містять у своїй структурі аміногрупу з основними властивостями, отже, можлива взаємодія аміногруп поліаміноарену з кислотними групами малеїнового ангідриду. Унаслідок такої взаємодії утворюється композиційна структура, де електропровідний полімер формується "від" початково прищепленого до матриці стиромалю фрагмента й утворює власну дендритну сітку, а за досягнення критичної концентрації (порогу перколяції) формується нескінчений кластер провідності. Це припущення доводять результати оптичної мікроскопії (рис. 5–7), згідно з якими електропровідний полімер у матриці стиромалю формуює власну перколяційну сітку, а канали провідності, контактуючи між собою, забезпечують підвищену провідність композитів порівняно з матрицею СтМА.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. *Mirmchseni A., Wallace G. G.* Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 3523–3528.
- Hoa C. H., Liub C. D., Hsieha C. H., Hsiehb K. H., Lee S. N. High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization // Synthetic Metals. – 2008. – Vol. 158. – P. 630–637.
- Smirnov M. A., Bobrova N. V., Dmitriev I. Yu., Bukolšek V., Elyashevich G. K. Electroactive hydrogels based on poly(acrylic acid) and polypyrrole // Polymer Science, Ser. A. – 2011. – Vol. 53, № 1. – P. 67–74.
- Українець А. М., Аксіментьєва О. І., Мартинюк Г. В., Конопельник О. І., Євчук О. М. Термомеханічні і електричні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з полівініловим спиртом // Вопросы химии и химической технологи. – 2004. – Т. 3. – С. 132–135.
- Мартинюк Г., Аксіментьєва О., Конопельник О., Польовий Д. Електрохімічний синтез і оптичні властивості композитів спряжених поліаміноаренів з поліметилметакрилатом // Вісник Львівського університету. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 366 – 371.
- 6. Aksimentyeva O., Konopelnyk O., Opaynych I., Tsizh B., Ukrainets A., Ulansky Y., Martyniuk G. Interaction of components and conductivity in polyaniline-polymethylmethacrylate nanocomposites // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. Vol. 23. P. 14–34.
- Tarkuc S., Sahin E., Toppare L., Colak D., Cianga I., Yagci Y. Synthesis, characterization and electrochromic properties of a conducting copolymer of pyrrole functionalized polystyrene with pyrrole // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 2001–2009.
- Лисенков Е.А., Лобков С.В., Гомза Ю.П., Клепко В. В., Рехтета М. А., Пуд О. А., Фатеева К. Ю., Носков Ю. В. Структура та перколяційні властивості композитів на основі полівініліденфториду і допованого поліаніліну // Полімерний журнал. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 322–327.
- Рій У., Дутка В., Аксіментьєва О. Синтез і електричні властивості композитів стиромалю з поліортотолуїдином // Міжнар. наук. конф. мол. учених з хімії і технології полімерів: Львівська політехніка, Львів, 24–26 листопада 2011 р. – С. 14–15.
- 10. *Тюрина Т. Г., Зайцева В. В., Булавин А. В., Гайнулина М. Р.* Синтез и этерификация сополимеров стирола с малеиновым ангидридом // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 2. С. 78–81.
- Абдрашитов Я. М., Семенова Л. Г., Шаповалов В. Д., Курганов И. В., Курганова В. В., Шаповалова Е. В., Шергенг Н. А., Мудрик Т. П. Получение низкомолекулярного сополимера малеинового ангидрида со стиролом в гомогенном растворителе // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 9. – С. 106–110.
- 12. Кабанов В. А., Паписов И. М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1979. – Т. 21, №2. – С. 243–281.
- Аксіментьєва О. І. Електрохімічні методи синтезу і провідність спряжених полімерів // Львів.: Світ. – 1998. – 154 с.

- 14. *Saharan R., Kaur A., Dhawan S. K.* Synthesis and characterization of poly(o-metoxy aniline) and its copolymer for electrochromic device energy application // Indian Journal of Pure&Applied Physics. 2015. V. 53. P. 316–319.
- 15. *Капралова В. М., Косяков В. И.* Химия и физика макромолекул // С. Петербург: Изд-во Политехнического ун-та 2008. 327 с.
- Khan A. A., Shaheen S. Electrical conductivity, isothermal stability and amine sensing studies of a synthetic poly-otoluidine/multiwalled carbon nanotube/Sn(IV) tungstate composite ion exchanger doped with p-toluene sulfonic acid // Anal. Methods. – 2015. – Vol. 7. – P. 2077– 2086.
- Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедєв Є. В., Левченко В. В., Черваков О. В., Матковська О. К., Свердліковська О. С. Електроактивні полімерні матеріали // К.: Альфа Реклама. 2013. 402 с.
- Aksimentyeva O. I., Konopel'nik O. I., Shapovalov V. A., Yurkiv V. V., Martiniyk G. V. Percolation phenomena and spin dynamics PANI-PMMA blends // Molec.Cryst.&Liq.Cryst. – 2007. – Vol. 468. – P. 309–316.
- 19. *Тарасевич Ю. Ю.* Перколяция. Теория. Приложение. Алгоритмы // М.: Химия. 2002. С. 110.

SUMMARY

Olena AKSIMENTYEVA¹, Volodymyr DUTKA¹, Yulia HORBENKO¹, Halyna MARTYNYUK², Ulyana RIY¹, Halyna GALECHKO¹

COMPOSITES OF THE CONDUCTIVE POLYAMINOARENES IN THE MATRIX OF STYROMAL

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: aksimen@ukr.net

> ²*Rivne State Humanitarian University, Ostafova, 31, 33000 Rivne, Ukraine e-mail:* galmart@ulr.net

The electrical properties and morphology of polymer-polymer composites based on conducting polyaminoarenes – polyorthotoluidine, polyaniline and polyorthoanisidine in dielectric matrices of styromal (styrene copolymer with maleic anhydride, StMA) have been studied. Synthesis of polymer-polymer composites was conducted by oxidative polymerization of aminoarenes in styromal solutions of various concentrations in a mixed solvent of water-dioxane (1:1) in the presence of equimolar amounts of oxidant (ammonium persulfate) and 0.5 M toluensulphonic acid. The content and chemical structures of the conductive polymer exert significant influence on morphology and conductivity of the StMA composites. Concentration dependence of the electrical conductivity of composites reveals percolation behavior with the value of percolation threshold at 8–10 % content of polyaminoarenes. According to the temperature dependence of styromal in the composite causes the increasing of activation energy of charge transfer compared to conjugated polyaminoarene. The study of the morphology of film composites has showed that the conducting polymer in the matrix of styromal forms its own percolation net. Channels of conductivity, contacted with each other, provide enhanced conductivity of composites compared with StMA matrix.

Keywords: polymer composites, styromal, polyaminoarenes, conductivity, morphology.

Стаття надійшла 27.03.2017. Після доопрацювання 22.06.2017. Прийнята до друку 20.08.2017. УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

Вікторія МАКОГОН, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК

ПРИРОДНІ МІНЕРАЛИ – КОМПОНЕНТИ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна e-mail: viktorymakogon@gmail.com

Природні мінерали та глини – окремий клас неорганічних матеріалів, який широко використовують у різних галузях промисловості, вони є одними з головних неорганічних компонентів різноманітних композитних матеріалів із полімерами різної природи, які завдяки їхнім хімічним структурам, формам і розмірам частинок надають композитам нових гібридних функціональних властивостей, зокрема, термічних, електричних, електромагнітних, оптичних, адсорбційних, каталітичних, механічних та інших, чим значно розширюють спектр застосування як неорганічних матеріалів, так і полімерів. Використання природних мінералів та мінеральних глин, зокрема шаруватої структури, для синтезу мікро- та нанокомпозитів з електропровідними полімерами є актуальним питанням сучасного матеріалознавства. З'ясовано, що завдяки структурі шаруватих природних мінералів, таких як монтморилоніт, каолініт та інші, відбувається інтеркаляція електропровідних полімерів у шаруваті структури з утворенням гібридних композитних матеріалів. Іншим важливим аспектом застосування природних мінералів є їхня функція підкладок-носіїв для крихких електропровідних полімерів, яка забезпечує утворення та зберігання властивостей певних мікро- та наноструктур на своїх поверхнях чи в порожнинах. Розглянуто структуру найбільш поширених природних мінералів та мінеральних глин, зокрема, монтморилоніту, каолініту, бентоніту, палигорськіту, глауконіту, каоліну та інших, які активно використовують для синтезу гібридних композитів із поліаніліном.

Ключові слова: природні мінерали, мінеральні глини, поліанілін, гібридні композити.

Синтез та дослідження властивостей органічно-неорганічних матеріалів на основі неелектропровідних чи електропровідних полімерів (ЕПП) та неорганічних речовин ϵ актуальною проблемою сьогодення. Головна причина зацікавлення вчених поляга ϵ в отриманні нового виду композиційних матеріалів із синергетичною або комплементарною поведінкою, які отримали назву гібридні матеріали [1–4].

Гібридні органічно-неорганічні (чи неорганічно-органічні) матеріали загалом є природним зв'язком між двома "світами" хімії, кожний з яких є дуже вагомим внеском у матеріалознавчу галузь, і кожен із характерними властивостями, які призводять до різних переваг та обмежень [5]. Термін органічно-неорганічні (чи неорганічно-органічні) матеріали залежить від умісту компонентів. За переважаючого вмісту якогось із компонентів у назві на першому місці повинен стояти той компонент, якого в композиті є більше. Дуже часто неорганічними компонентами таких гібридних композитів (ГК) з різними полімерами є неорганічні матеріали

природного та синтетичного походження [1, 6]. Матеріалами природного походження, які використовують для синтезу різних композитів, є природні мінерали (ПМ), серед яких монтморилоніт (ММт), бентоніт (Бт), вермикуліт (Вт) галоїзит (Гт), глауконіт (Гл), каолініт (Кт), палигорськіт (Пл), перовськіт (Пт) та багато інших. Практично усі ЕПП використовують як важливі компоненти таких композитів, проте найбільш використовуваними є поліанілін (ПАн), поліпірол і політіофен [6–8]. Неорганічні компоненти завдяки їхнім хімічним структурам, формам і розмірам частинок надають композитам нові функціональні властивості, зокрема, термічні, електричні, електромагнітні, оптичні, адсорбційні, каталітичні, механічні та інші, чим значно розширюють спектр застосування як неорганічних матеріалів, так і ЕПП [6–8]. Електропровідні полімери надають таким композитам насамперед електропровідності, адже природні мінерали є ізоляторами. Через крихкість ЕПП вони потребують підкладок-носіїв, які забезпечують для ЕПП утворення певних мікро- та наноструктур на своїх поверхнях чи в порожнинах.

Важливу увагу дослідники надають створенням мікро- а особливо наноматеріалів на основі ПМ та ЕПП, які є дуже перспективними матеріалами для різних технологічних застосувань. У техніці полімерні нанокомпозити є новим класом композиційних матеріалів, де нанорозмірні ПМ, дисперговані в полімерній матриці за низької концентрації або об'єму, утворюють інтеркальовані нанокомпозити [1–4] і є значним збільшенням фізико-хімічних властивостей.

1. Природні мінерали як компоненти поліанілінвмісних композитів

Природні мінерали — це велика кількість речовин неорганічної природи, які залягають у земній корі як окремими покладами, так і сумісно з іншими ПМ. Серед них варто виділити глинисті мінерали (*clay minerals*) – групу силікатних мінералів, головно, шаруватих силікатів, які входять до складу основної маси глин як основна їхня складова і є так званими філосилікатами. Інша велика група ПМ – це оксиди, складні оксиди (металів та неметалів) та гідроксиди металів.

За структурою природні мінерали розрізняють:

- з одношаровим пакетом (брусит, гідраргіліт, хлорити та ін.);

- з двошаровими пакетами (галуазит, каолініт та ін.);

- з тришаровими пакетами (гідрослюда, монтморилоніт, глауконіт та ін.);

 - змішаношаруваті – чергування тришарових пакетів типу тальку, пірофіліту з одношаровим пакетом типу бруситу, гідраргіліту, тощо [9].

Особливе зацікавлення у дослідників викликають ПМ з тришаровими пакетами (2:1), як, наприклад, монтморилоніт, гекторит, сапоніт, ілліт і вермикуліт, які належать до груп смектиту, ілліту та вермикуліту [10–13], відповідно. Структуроутворювальними одиницями філосилікатів є паралельно укладені нанорозмірні шари з алюмінієвих октаедрів та шари з тетраедрів кремнію, розділені пустотами (галереями), які заповнені гідратованими іонами, головно, Na⁺ та Ca²⁺. Ізомофні заміщення, які переважають у ПМ, а саме (наприклад, тетраедричного Si⁴⁺ на Al³⁺ або октаедричного Al³⁺ на Mg²⁺, або Fe²⁺) створюють негативні заряди на поверхні силікатного та алюмінатного шарів, які компенсуються лужними і лужно-земельними катіонами (зазвичай Na⁺ або Ca²⁺), розташованими всередині галереї [1–4]. Між собою шари утримуються силами Ван-дер-Ваальса, отже, міжшарові відстані можуть змінюватися залежно від радіуса присутнього катіона та ступеня його гідратації. Зменшення міжшарової відстані простежується при втраті води, а збільшення (розширення) – при проникненні в міжшарові простори – інтеркалювання, наприклад, молекул, здатних до полімеризації. Здатність ПМ до розширювання може призвести до легкого інтеркалювання малих молекул та іонів між цими шарами. Одна з важливих характеристик філосилікатів 2:1, таких як ММт, є їхня можливість поглинати деякі катіони та зберігати їх в придатному для обміну (обмінному) стані [1–4].

Під час формування органічно-неорганічних нанокомпозитів на основі філосилікатів головним питанням є ефект заряду силікатного шару, що суттєво впливає насамперед на поведінку інтеркаляції, отже, і на структуру та властивості інтеркальованої поверхні, модифікованої філосилікатами [14]. За наявності у їхньому складі Феруму ПМ можна було б розділити на дві групи: ферумвмісні та неферумвмісні, хоча такого поділу не дотримуються в літературі. Йдеться про Ферум, який є включеним у структуру ПМ, а не домішкових оксидів Феруму. До першої групи належать глауконіт, вермикуліт, монтморилоніт тощо, а до другої – бентоніт, галоїзит, діатоміт, каолініт, кремнезем, палигорськіт, пемза, перовськіт, сепіоліт, цеоліт та ін.

Використовувані дослідниками для синтезу композитів із ЕПП ПМ мають інколи відмінні структурні формули та оксидний склад, а також можуть містити різні домішки природного походження, що залежить від умов утворення, відповідно, і території їхнього видобування. Особливістю структури ПМ є наявність мікро- чи нанорозмірних різних форм пор, каналів і порожнин (галерей), у які може абсорбуватись, наприклад, анілін, а при полімеризації утворюватись ПАн, який буде так більш захищеним від деградації в різних умовах, наприклад, кисню чи вологому повітрі. Шаруваті чи пористі ПМ можуть сприяти зменшенню старіння ЕПП завдяки інкапсулюванню макромолекул у свої порожнисті структури. Елементний склад ПМ, а також склад та вміст домішок може бути змінним, що залежить від родовищ, з яких були отримані ПМ, способу та рівня очистки від різноманітних домішок, якот оксиди кремнію, металів та інших мінералів.

1.1. Ферумвмісні природні мінерали

Найбільш поширеними ПМ, які використовують для синтезу ГК із ЕПП, є монтморилоніти як природні, так і модифіковані. Загальна структурна формула ММт є така:

 $M_x(Al_{4x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4(Ca_{0,24}K_{0,06}Na_{0,09}Mg_{0,10})(Al_{2,52}Fe^{3+}_{0,54}Mg_{0,90}Ti_{0,04})(Si_{7,96}Al_{0,04})O_{20}(OH)_4.$

Цей мінерал є комерційно доступним, має високу питому поверхню і високу здатність до модифікації та набрякання [8]. Модифікацією природного ММт отримують Na⁺-MMt [15–20], K⁺-MMt [16, 17], Cu²⁺-MMt [21–23], Co³⁺ чи Ni²⁺ [21], Ce⁴⁺-MMt [19] тощо, а також органо-MMt [24–28] та інші.

Глауконіт (Гл) – мінерал класу силікатів групи гідрослюд, до складу якого входять як основні елементи: Si, Al, Fe, K тощо з емпіричною формулою: (K,Na,Ca)(Al,Fe³⁺,Fe²⁺,Mg)₂[(OH)₂Al_{0,35}Si_{3,65}O₁₀]·(Na,K)₂·(Al,Fe)₂O₃·nSiO₂·mH₂O] [9], у перерахунку на оксиди містить, (%): SiO₂ – 44–56; Al₂O₃ – 3–22; Fe₂O₃ – 0–27; FeO – 0–8; MgO – 0–10; K₂O до 10, H₂O – 4–1. За структурою Гл – типовий шаруватий силікат [10–13, 29]. Склад Гл може значно відрізнятися, залежно від родовищ [9, 10, 12, 29–33], що залежить від багатьох чинників, у тім числі від різноманітних особливостей мінералу, проявів у ньому ізоморфних заміщень та катіонного обміну. Зовнішні та внутрішні чинники впливають на співвідношення в мінералі Fe³⁺ і Fe²⁺, Mg²⁺ і Al³⁺ та вміст у ньому К⁺, Na⁺, Ca²⁺ і H₂O. Загалом для Гл характерні високий вміст Fe³⁺ в октаедричних позиціях (~15 % Fe₂O₃), дефіцит К (0,7–0,9 %

на формульну одиницю), високе співвідношення Fe^{3^+} : Al^{3^+} (2–3) і незначний ступінь заміщення Si^{4^+} на Al^{3^+} в тетраедрах (0,35–0,70). Серед октаедричних катіонів переважає Fe^{3^+} . В складі Гл постійно наявний Mg (2,5–5,0%). Вміст Fe^{2^+} , як і молекул H₂O, сильно коливається (0–0,4%). Характерним для Гл є співвідношення між оксидами Феруму Fe^{3^+} : Fe^{2^+} , яке становить 4–5:1, а іноді воно може становити 30:1.

Глауконіт, як і монморилоніт, іліт і нотроніт, є філосилікатом 2:1. Однак ММт і Нт є членами підгрупи смектитів, проте не є остаточною номенклатура, яка існує для ілітів і глауконітів. Іліти та глауконіти, зазвичай, містять К⁺ як міжшаровий катіон і тому часто класифіковані як слюди [34]. За вмістом Fe в їхньому складі іліти та глауконіти є проміжними між ММт, який узагалі має низький вміст Fe, а також нонтронітом, який має вищий вміст Fe [35]. Глауконіт є одним із найцікавіших колоїдних мінералів – екзогенних мінералів з цінною властивістю не оборотності гелю. У різновікових відкладах України Гл зображений декількома морфологічними різновидами – зернистим, тонкодисперсним, рідкісним лускуватим та дуже рідкісним радіально-променевим, трапляються мікроконкреції (глобули), які часто містять включення зерен кварцу, кальциту, польових шпатів, апатиту, піриту тощо. Загалом взірці тонкодисперсного Гл мають однакову морфологічну будову – слюдоподібну. Це переважно неправильні, часто ізометричні, іноді дещо витягнуті лусочки з нерівними, розірваними, проте чіткими контурами [9]. В структуроутворенні глауконітів цікавим є ефект втрати води у великих кількостях, де простежується зміна густини Гл. Глауконіт Адамівського родовища досліджений як адсорбент іонів хрому(ІІІ) та калію [36, 37].

Палигорськіт є філосилікатом, збагаченим Mg, з фібрилярною морфологією і загальною формулою, yMg₅Si₈O₂₀ (OH)₂·(1-y) [xMg₂Fe₂(1-x)Mg₂Al₂]Si₈O₂₀(OH)₂ і є пов'язаний безперервним ізоморфним рядом з сепіолітом [38]. Загальні формули Пт за Є. Лазаренком: Mg_{2.5}Al₂ [Si₈O₂₀](OH)₂·8H₂O [29], а за "Fleischer's Glossary" (2004): (Mg, Al)₂[Si₄O₁₀](OH)·4H₂O [39]. Відомо, що Al³⁺ в Пт може ізоморфно заміщуватись на Fe³⁺, а Mg²⁺– на Fe²⁺. Палигорськіт має ланцюжково-шарувату будову і складається з щільно упакованих стрижнів з діаметром до 100 нм і довжиною від сотень нм до декількох мкм. Він має велику питому площу поверхні та помірну ЄКО [40].

Вермикуліт (Вт) – мінерал класу силікатів групи триоктаедричних гідрослюд, має шарувату структуру з близьким укладанням шарів товщиною ~1 нм. Його структурна формула [(Mg,Ca)_{0,7}(Mg,Fe,Al)₆[(Al,Si₈)](OH₄·8H₂O)], що містить у перерахунку на оксиди, %: 38,41 – SiO₂, 23,42 – Fe₂O₃, 14,57 – Al₂O₃, 11,15 – MgO та 0,89 – CaO [41]. Вермикуліт може містити різні домішки оксидів металів [38].

1.2. Неферумвмісні природні мінерали

Каолініт (Кт) — шаруватий алюмосилікат — октаедричний глинистий мінерал 1 : 1 з ідеальним складом Al₂Si₂O₅(OH)₄, утворений двома молекулярними шарами (Si₂O₅)²⁻ і [Al₂(OH)₄]²⁺. Одна сторона шаруватої структури є силікатним шаром, утворений атомами Si, координованими з атомами O в тетраедричному розташуванні. Інша сторона — шар, утворений атомами Al, координованими з атомами O і гідроксильних (–OH) груп в октаедричній формі [42, 43]. Така його структура сприяє легкому диспергуванню у воді і можливістю зміни змочування поверхні з використанням різних гідрофобних або органофільних іонних і/або полярних поверхнево активних речовин (ПАР). Склад Кт у перерахунку на оксиди є таким, %: Al₂O₃ – 39,56, SiO₂ – 46,5, H₂O – 13,94. У випадку наявності ізоморфних домішок Fe³⁺, Fe²⁺, Ti⁴⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ та ін. [44], Кт стає каоліном, який у перерахунку на оксиди містить, наприклад, %: 0,37 – Fe₂O₃, 0,38 – TiO₂, 0,17 – CaO, 0,13 – MgO, 0,20 – Na₂O, 0,14 – K₂O і 0,1 – SO₃ [45, 46]. Завдяки відсутності у складі Кт будь-яких іонів він може легко утворювати з ЕПП структури інтеркальованого типу [43].

Однозначності у поданні хімічних формул алюмосилікатів, наприклад, ММт, Кт, Кн та інших мінералів, у працях немає. В деяких із них каолінітом називають каолін із широким вмістом різних компонентів включно з залізом [43, 45], оскільки, як відомо, Кт є ПМ зі структурною формулою Al₂Si₂O₅(OH)₄ [42, 43].

Одним із найпоширеніших ПМ є бентоніт, а точніше бентонітова глина, яка є шаруватим матеріалом, з великою площею поверхні [47]. Бентоніт (Бт) – гідроалюмосилікат, який складається, головно, з мінералів групи монтморилоніту (Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂×nH₂O) або бейделіту (Al₂[AlSi₃O₉×(OH)](OH)₂×nH₂O). Структуру описують усередненою хімічною формулою (Na,Ca)_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si₄O₁₀(OH)·2nH₂O [48]. В бентоніті іони Al³⁺ і Mg²⁺ займають октаедричні шари між двома тетраедричними силікатними шарами. Укладання шарів 2:1 дає шарувату структуру, яка містить змінну кількість молекул води і катіонів у їхніх міжплощинних прошарках [47]. Бентоніт може містити домішки гідрослюд, каолініту, палигорськіту, цеоліту [38].

Галоїзит – двошаровий алюмосилікат зі структурною формулою $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \times 2H_2O$, який складається з супертонких шарів із алюмінольними Al–OH групами на внутрішній поверхні та Si–O–Si групами на зовнішній поверхні. Він належить до каолінової групи, часто трапляється в природі у вигляді ультрамікроскопічних трубок з багатошаровими стінками, володіє регулярною нанотубулярною морфологією, має велику питому площу поверхні і багато мезо- і нанопор. Завдяки своїй нанотрубчастій формі і субмікронному діаметру Гт є природним наноконтейнером, який успішно використовують для іммобілізації косметичної продукції, а також у фармацевтиці для доставки ліків та синтезі композитів із ПАн [49]. Останнім часом зросло зацікавлення галоїзитом для створення складних структур як економічно доступної нанотрубчастої сировини взамін таких матеріалів, як нанотрубки вуглецю або нітриду бору. Крім того, поєднання ЕПП з Гт для формування нанокомпозитів поліпшує фізичні, механічні та електричні властивості ЕПП [43, 49].

Діатоміт (Дт) – своєрідний біогенний осадовий камінь з кремнезему (кізельгур), який є майже чистим діоксидом кремнію (SiO₂) [38], який має дрібне зерно, високу пористість, низьку теплопровідність та хорошу стійкість [50]. Діатоміт є неелектропровідним, негорючим, нерозчинним у воді і не реагує з іншими речовинами на повітрі. Тому його широко використовують як наповнювач у фарб, паперу і гуми [51]. Домішки різних оксидів у Дт надають йому різний колір від біло-сірого до жовтого та червоного. Для Дт властива висока гігроскопічність – він поглинає вологу в кількості, яка є в два-три рази більшою його власної маси [52], завдяки чому його також широко використовують як фільтруючий матеріал та адсорбент.

Сепіоліт (Ст) – шаруватий силікат – мінеральна глина з гідратованими силікатами магнію зі структурною формулою Si₁₂O₃₀Mg₈(OH)₄(OH₂)₄(H₂O)₈ [53]. Поверхня Ст покрита Si–OH групами, розташованими на відстані 5 Å одна від одної, внутрішні канали покриті Mg(OH₂)₂ з двох сторін, а з двох інших сторін Si–O–Si і ці канали заповнені водою [54]. У праці [55] показано, що Ст має нанометрову тунельну структуру з розміром частинок у 2–10 мкм в довжину. Така структура забезпечує високу питому площу поверхні (>300 м²·г⁻¹) і пористий об'єм (~0,4 см³·г⁻¹) [56].

Для синтезу композитних матеріалів із ПАн використовують також такі каркасні ПМ, як природні цеоліти та пемзу, яку умовно можна віднести до каркасних матеріалів.

Цеоліт (Цт) - полікристалічний алюмосилікат, мікропористий матеріал з практично рівномірним розподілом пор за розмірами. Загальна формула цеолітів: $M_2/nO\cdotAl_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O_3$, де M – лужний або лужноземельний метал; n – ступінь його окиснення. Основу тривимірної відкритої аніонної структури цеолітів становлять кільця з тетраедрів, утворених SiO₄⁴⁻ і AlO₄⁵⁻, великі порожнини між якими з'єднані канальцями, які заповнені водою [29]. Під час нагрівання вода випаровується, при чому об'єм мінералу на відміну від шаруватих ПМ не змінюється – його структура не руйнується. Як і для інших ПМ, для цеолітів властивий катіонний обмін, який проходить шляхом дифузії катіонів, наприклад, катіони Ca²⁺, Na⁺, які знаходяться в порожнинах і каналах цеолітів, можуть замінюватися на K^+, Mg^{2+} чи Fe²⁺ [57]. Адсорбція речовини цеолітами відбувається через канали, які мають певні розміри. Проникнути через ці канали всередину цеоліту можуть тільки молекули, величина яких менша діаметра каналу. Це обумовлює можливість застосування цеолітів як молекулярних сит. Відомо близько 50 мінеральних видів природних Цт, проте найбільш використовуваними для синтезу ГК з ПАн є кліноптилоліт і морденіт.

Цеоліти завдяки своїй мікропористій природі і селективності відіграють важливу роль у каталізі [58] і в адсорбції важких металів, органічних речовин тощо [57, 59, 60]. Однак мала питома площа поверхні та мікропориста природа обмежують їхнє застосування як електрохімічні датчики для виявлення великих молекул. Для усунення цих недоліків цеоліти використовують для синтезу композитів з поліаніліном [58, 61]. Для покращання властивостей цеоліти піддають модифікації різними речовинами [60].

Пемза (Па) – матеріал вулканічного походження, є вспіненим розплавленим склом (SiO₂), проте може містити оксиди металів, зокрема, %: Al₂O₃ – 11–14, FeO – 0,5–5, Fe₂O₃ – 0,8–2, Fe₃O₄ – 0,2–1, CaO – 0,2–2,5, Na₂O – 2,5–5, K₂O – 1,5–5, інші – 1,9. Наявність оксидів заліза надає їй забарвлення від білого до чорного [62].

Однак природний перовськіт титанат кальцію каркасної будови формули CaTiO₃ [44] не використовують для синтезу композитів із ЕПП, а використовують синтетичні шаруваті перовськіти, такі як $HCa_2Nb_3O_{10}$ і $HCa_2Nb_2MO_9$ (де M = Al, Fe) [63] чи RbLaNb₂O₇ та $KCa_2Nb_3O_{10}$ [64].

Природні мінерали володіють значною схильністю до поглинання води та катіонного обміну і тому є хорошими сорбентами, які використовують у різних галузях, зокрема, як сорбенти важких металів, радіонуклідів, пестицидів, гербіцидів, нафтопродуктів тощо. Завдяки своїй специфічній структурі і високій термічній стабільності ПМ можуть бути використані також як каталізатори [58] або носії каталізаторів та теплоізолюючі матеріали. Зазвичай поверхня ПМ має невеликі виступи і характеризується різним ступенем шершавості [13, 65] (див. рис. 1). Завдяки наявності поверхневих гідроксильних –О–Н (силанольних Si–OH) груп ПМ володіють високою гідрофільністю й утворюють водневі зв'язки з макромолекулами ПАн, що поліпшує сумісність компонентів у композитному матеріалі [47, 54]. Структура ПМ сприяє легкому диспергуванню у воді і можливістю зміни змочування поверхні з використанням різних гідрофобних або органофільних іонних і/або полярних поверхнево активних речовин (ПАР).



Рис. 1. СЕМ зображення агрегатів частинок Гл (*a*) та поверхні частинки кремнезему (б).

Fig. 1. CEM image of aggregates of particles Gl (a) and surface of silica particles (6).

Як бачимо з рис. 1, поверхні мінералів є високорозвиненими – володіють рельєфною топологією, що також є немаловажним чинником у збільшенні адгезивності шарів чи плівок ЕПП із поверхнею частинок ПМ.

Усі перелічені вище ПМ використовують для синтезу композитних матеріалів із ЕПП і поліаніліном, зокрема. Наявність одного з компонентів у таких композитах посилює властивості іншого, і загалом отримані композити володіють кращими властивостями, ніж окремо взяті компоненти. Сьогодні синтезовано широкий спектр гібридних композитних матеріалів на основі поліаніліну з різним умістом природних та синтетичних глин чи багатокомпонентних мінералів – природних мінералів.

2. Підготовка природних мінералів для синтезу композитів з поліаніліном

Зазвичай підготовку природних мінералів для синтезу ГК з ПАн можна розділити на первинну – очищення, помел, сушіння чи температурна обробка (прожарювання) при 300 – 500°С [41] та вторинну – обробка спеціальними реагентами (розчини кислот, лугів, солей, ПАР, полімерів [15–28] тощо.

Перед використанням для синтезів композитів із ПАн очищені ПМ можуть спеціально не готувати, піддавати різним видам спеціальної підготовки чи використовувати торгові марки ПМ. Спеціальна підготовка ПМ полягає у переведенні з однієї форми в іншу, збільшенні катіонообмінної ємності (КОЄ), модифікації поверхні органічними речовинами, адсорбції реагентів тощо.

Мінерали Дт та високого ступеня чистоти Кт з питомою площею поверхні 26 м²/г для синтезу композитів з ПАн використовували без додаткового очищення [43, 66]. Практично чистий Бт (99 %) та пемзу перед синтезом композитів із ЕПП обробляли 1 М розчином HCl і сушили у вакуумній шафі впродовж 24 год [62, 67]. Бентоніт багаторазово промивали насиченим розчином NaCl для отримання Naбентоніту з катіонообмінною ємністю 55 мекв/100 г [48]. Поверхня Бт завдяки паралельно орієнтованим тонким шарам силікату алюмінію легко піддається модифікації різними речовинами, зокрема амфіфільними речовинами [48] та V₂O₅ [47]. Суспензію Бт з водою перед синтезом композитів енергійно перемішували впродовж п'яти днів, відстоювали ~2 год, розчин декантували, фільтрували отриманий колоїдний Бт сушили при 110 °C [47]. Для модифікації Бт поліванадатну кислоту з суспензією колоїдного Бт у воді витримували 24 год. Відстояні колоїдні частинки Бт декантували, промивали для видалення надлишку поліванадатної кислоти та отримували ламелярні частинки бентоніт-ванадій(V) оксиду.

Вермикуліт упродовж 20 год обробляли розчином 2 М HCl, промивали і сушили. Потім Бт витримували, перемішуючи, у 300 мл води ще впродовж 10 год, піддавали дії ультразвуку (УЗ), центрифугували і сушили у вакуумі при 70°С [41]. Отриманий Бт використовували для синтезу композитів з поліаніліном.

Монтморилоніт очищали від домішок шляхом осадження з водного розчину, центрифугуванням і сушінням [68]. Унаслідок цього глиниста фракція мала дрібнозернисту структуру з розміром частинок до 2 мм з катіонообмінною ємністю 90 мекв/100 г. Си–ММт отримували перемішуванням 10 % суспензії ММт з 1,0 М водним розчином Cu(NO₃)₂ за кімнатної температури впродовж 48 год, промивали дистильованою водою, а потім центрифугували і сушили [23]. Na⁺-MMт перед синтезом диспергували у воді за кімнатної температури, яка містила стехіометричну кількість цетилтриметилбромідамонію, як катіонну ПАР для повної заміни катіонів Na⁺ [18]. А в праці [25] ММт модифікували аміноундекановою кислотою (ММт–СООН).

Багатостадійній і трудомісткій обробці піддавали нанотрубки Гт (НТГт) перед синтезом композитів із ПАн, а саме НТГт модифікували моношаром меркаптопропілтриметоксісилану шляхом його самоорганізації на поверхні НТГт з наступним окисненням тіолу H_2O_2 (30%) до сульфокислоти та протонуванням H_2SO_4 [43]. Природну суміш Кр-Гл перед використанням багато разів промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Гл-Кр отримували збагаченням за допомогою електромагнітного сепаратора, або магніту багаторазово промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Глауконіт отримували збагаченням природних сумішей кремнезем-глауконіту [69].

Як бачимо, підготовка ПМ для синтезів композитів із ПАн у багатьох випадках є простою, а в інших – достатньо складною і багатостадійною, що залежить від мети досягнення кінцевого результату, а саме досягнення інтеркаляції ПАн в ПМ, високих показників механічної міцності, електропровідності, адсорбційних та каталітичних властивостей тощо.

Вміст ПМ у реакційних сумішах може становити від декількох відсотків до 50– 80 %, а то і значно (в два і більше разів) перебільшувати вміст аніліну [61–75]. Зазвичай низький вміст (2–6 %) ПМ у реакційній суміші використовують для отримання інтеркальованих нанокомпозитів ПАн/ПМ [1–4]. Існує три типи композитів на основі шаруватих силікатів і ПАн (див. рис. 2), а саме фазорозділених – незмішаних (мікрокомпозити), інтеркальованих і розшарованих – ексфолійованих (нанокомпозити).

Фазорозділені композити залежно від розміру частинок ПМ можуть бути також і нанокомпозитами. У незмішаних композитах полімер частково проникає або не проникає у галереї алюмосилікатних шарів ПМ. У випадку дифузії мономера чи полімеру у галереї, без зміни укладки шарів ПМ, під час полімеризації мономера утворюється інтеркальований нанокомпозит. Якщо ж міжпланарна взаємодія шарів алюмосилікатів подолана і силікатні шари відокремлені один від одного, а полімер обволік частинки цих шарів, тоді нанокомпозит називається розділеним (розшарованим) [1, 3, 76]. На міжчастинковому рівні синтез мікрокомпозита охоплює стадію адсорбції аніліну чи іншого мономера з водного розчину кислот (НА) з наступним додаванням окисника, головно, амонійпероксодисульфату (АПС) та стадії самого синтезу з утворенням плівок чи шарів ЕПП на поверхні частинок ПМ (див. рис. 3).





Fig. 2. Scheme of formation of polyaniline/natural mineral composite.



Рис. 3. Схема синтезу на міжчастинковому рівні. **Fig. 3.** Scheme of synthesis at interparticle level.

За наявності в ПМ іонів Cu²⁺ чи Fe²⁺, уведених штучно, як от Cu²⁺ в ММт [21–23] чи природно наявних Fe²⁺, у багатьох ферумвмісних ПМ [6] може відбуватися окиснення адсорбованого аніліну на поверхні частинок ПМ з утворенням катіон-радикалів з зародженням макромолекули поліаніліну. Звичайно, за наявності окиснювача (АПС, FeCl₃ чи ін.) частку внеску іонів металів в окиснення Ан визначити важко. Однак такий ефект матиме місце за використання ферумвмісних ПМ.

Утворення розділених нанокомпозитів, як і мікрокомпозитів ПАн/ПМ, є практично аналогічними процесами, які призводять до утворення на поверхні ПМ плівок чи шарів ПАн, які є неоднорідними за товщиною – складаються з різнорозмірних агрегатів поліаніліну [41–43].

Висновки

Варто відмітити, що на відміну від традиційних полімерів, таких як поліетилен, поліметилметакрилат полістирол та інші, електропровідні полімери не є пластичними речовинами. Це зазвичай порошкоподібні матеріали. Подібними матеріалами є природні мінерали чи мінеральні глини. Важливою проблемою, яка б вирішувала чимало існуючих питань, є створення механічно міцних, гнучких, з високим коефіцієнтом лінійного розширення композитів на основі поєднання властивостей як ЕПП, так і ПМ. Зрушення у розв'язанні цієї проблеми можна досягнути підбором природи ПМ, його кількості, наявності мінімальних кількостей одного або декелькох різних термопластичних полімерів, умов формування композитів ПАн/ПМ та форми кінцевого продукту композитного матеріалу.

Синтезовані мікрокомпозити чи розділені (ексфолійовані) нанокомпозити за високих вмістів ПМ можуть слугувати ефективними підкладками-матрицями для формування і зберігання морфологічних особливостей форм поліаніліну, які забезпечать високу електропровідність, мікротвердість, електричні, адсорбційні, каталітичні та реологічні властивості.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф "Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями").

ЛІТЕРАТУРА

- 1. *Hussain F., Hojjati M. I., Okamoto M., Gorga R. E.* Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview // J. Composit. Mater. 2006. Vol. 40. P. 1511–1565.
- Utracki L. A., Sepehr M., Boccaleri E. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). Review // Polym. Adv. Technol. – 2007. – Vol. 18. – P. 1–37.
- 3. *Pomogailo A. D.* Hybrid Intercalative Nanocomposites // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41, Is. 1. P. S47–S74.
- 4. *Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В. и др.* Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к високотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013 Вип. 82, Ч. 4 С. 303–332.
- Gomez-Romero P. Hybrid Organic-Inorganic Materials In Search of Synergic Activity // Adv. Mater. – 2001. – Vol. 13, Is. 3 – P. 163–174.

- 6. *Malinauskas A*. Chemical deposition of conducting polymers // Polymer 2001. V. 42, Is. 9. P. 3957–3972.
- 7. Nanostructured Conductive Polymers / Ed. Eftekhari A. // Wiley. 2010. 810 p.
- Pande S., Swaruparani H., Bedre M. D. et al. Synthesis, Characterization and Studies of PANI-MMT Nanocomposities // Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 2, Is. 4. – P. 90–98].
- Матковський О., Павлишин В., Сливко Є. Основи мінералогії України // Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка. 2009. 856 с.
- 10. *Hower J.* Some factors concerning the nature and origin of glauconite // Amer. Miner. 1961. Vol. 46. P. 313–334.
- 11. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Rock-forming minerals, v. 3, sheet silicates // N. Y.: John Wiley. 1963. P. 35–41.
- 12. *Bentor Y.K., Kastner M.* Notes on the mineralogy and origin of glauconite // J. Sed. Petrol. 1965. Vol. 35. P. 155–166.
- Buckley H.A., Bevan J.C., Brown K.M., Johnson L.R., Farmer V.C. Glauconite and celadonite: two separate mineral species // Mineral. Mag. – 1978. – Vol. 42. – P. 373–382.
- Tokarský J., Kulhánková L., Stýskala V. et al. High electrical anisotropy in hydrochloric acid doped polyaniline/phyllosilicate nanocomposites: Effect of phyllosilicate matrix, synthesis pathway and pressure // Appl. Clay Sci. – 2013. – Vol. 80–81. – P. 126–132.
- Song D. H., Lee H. M., Lee K.-H., Choi H. J. Intercalated conducting polyaniline–clay nanocomposites and their electrical characteristics // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – Vol. 69. – P. 1383–1385.
- Su P.-G., Chen C.-Y. Humidity sensing and electrical properties of Na- and Kmontmorillonite // Sensor. Actuat. B. Chem. – 2008. – Vol. 129, Is. 1. – P. 380–385.
- 17. Lee E. C., Chandra S., Leong Y.-K. Structural recovery behaviour of kaolin, bentonite and K-montmorillonite slurries // Powder Technol. 2012. Vol. 223. P. 105–109.
- Abd El-Ghaffar M.A., Youssef A. M., Abd El-Hakim A. A. Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite: Preparation and characterization // Arabian J. Chem. – 2014.
- 19. Wijeratne W. M. K. T., Rajapakse R. M. G., Wijeratne S., Velauthamurty K. Thermal properties of montmorillonite–polyaniline nanocomposites // J. Compos. Mater. – 2012. – Vol. 46, Is. 11. – P. 1335–1343.
- De Barrosa A., Ferreirab M., Constantinoc C. J. L., Ferreira M. Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodiummontmorillonite clay // Synth. Met. – 2014. – Vol. 197. – P. 119–125.
- Narayanan B. N., Koodathil R., Gangadharan T. et al. Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite Nanocomposites // Mater. Sci. Engineer. B. – 2010. – Vol. 168, Is. 1-3. – P. 242–244.
- Do Nascimento G. M., Temperini M. L. A. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // Eur. Polymer J. – 2008. – Vol. 44.– P. 3501–3511.
- Bekri-Abbes I., Srasra E. Solid-state synthe sis and electrical properties of polyaniline/Cumontmorillonite nanocomposite // Mater. Res. Bull. – 2010. – Vol. 45. – P. 1941–1947.
- 24. Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M. Synthesis and Characterization of Polyaniline– Organoclay Nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 107. – P. 1981–1989.
- Marins J.A., Soares B.G. A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline–clay composite nanofibers // Synth. Met. – 2012. – Vol. 162. – P. 2087–2094.
- Zhang Y., Shao Y., Zhang T. et al. High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys // Progr. Org. Coat. – 2013. – Vol. 76, Is. 5. – P. 804–811.

- 27. Wang J., Iroh J. O., Hall S. Effect of polyaniline-modified clay on the processing and properties of clay polyimide nanocomposites // Appl. Clay Sci. 2014. Vol. 99. P. 215-219.
- Navarchian A. H., Joulazadeh M., Karimi F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces // Progr. Org. Coat. – 2014. – Vol. 77. – P. 347–353.
- 29. Лазаренко Є.К., Винар О.М. Мінералогічний словник, К.: Наукова думка. 1975. 774 с.
- 30. Odin G. S., Matter A. De glauconite origin // Sedimentary. 1981. Vol. 28. P. 611-641.
- Mackenzie K. J. D., Cardile C. M., Brown I. W. M. Thermal and Mossbauer Studies of Iron-Containing Hydrous Silicates. VII. Glauconite // Thermochim. Acta. – 1988. – Vol. 136. – P. 247–261.
- Мурашко Л. И. Глауконит в палеогеновых отложениях Беларуси // Литосфера. 1996. №4. – С. 111–120.
- Жабин А. В. Минеральный состав глауконитовых сферолитов в верхнемеловых и палеогеновых отложениях воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. – 2000. – Вып. 5. – Ч. 10. – С. 58–63.
- Fanning, D. S. and Keramidas, V. Z. Illite and glauconite: in Minerals in Soil Environments / Eds. J. B. Dixon and S. B. Weed // Soil Society of America, Madison, Wisconsin. – 1977. – P. 206–208.
- Johnston J. H., Cardile C. M. Iron Substitution in Montmorillonite, Illite, and Glauconite by ⁵⁷Fe Mossbauer Spectroscopy // Clays Clay Minerals. – 1987. –Vol. 35, No. 3. – P. 170–176.
- 36. Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стоків шкіряного виробництва природними адсорбентами // Вісник Хмельницького національного університету. – 2011. – № 4 – С. 154–157.
- Хоп'як Н.А. Глауконіт (глауконітоліт): характеристика гігієнічних та екосорбційних властивостей (огляд) // Довкілля та здоров'я. – 2012. – № 3. – С. 65–73.
- 38. Вікіпедія // https://uk.wikipedia.org/wiki.
- Mandarino J. A., Back M. E. Fleischer's Glossary of Mineral Species (ninth edition): Mineralogical Record Inc., P.O. Box 35565, Tucson, Arizona 85740, U.S.A. – 2004. – 310 p.
- Chae H. S., Zhang W. L., Piao S. H., Choi H. J. Synthesized palygorskite/polyaniline nanocomposite particles by oxidative polymerization and their electrorheology // Appl. Clay Sci. – 2015. – Vol. 107. – P. 165–172.
- Lin J., Tang Q., Wu J., Sun H. Synthesis, characterization and properties of polyaniline/expanded vermiculite intercalated nanocomposite // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – Vol. 9 – P. 025010 (6pp).
- Acar H., Karakışla M., Saçak M. Preparation and characterization of conductive polypyrrole/kaolinite composites // Mater. Sci. Semicond. Proc. – 2013. – Vol. 16. – P. 845–850.
- Wang B., Liu C., Yin Y. et al. The Electrorheological Properties of Polyaniline Nanofiber/ Kaolinite Hybrid Nanocomposite // J. Appl. Polym. Sci. – 2013. – Vol. 130, Is. 2. – P. 1104– 1113.
- Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького // Д.: Східний видавничий дім. – 2004–2013.
- Duran N.G., Karakışla M., Aksu L., Saçak M. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 118. – P. 93–98.
- Anaklı D., Çetinkaya S. Preparation of poly(2-ethyl aniline)/kaolinite composite materials and investigation of their properties // Curr. Appl. Phys. – 2010.– Vol. 10. – P. 401–406.
- Anaissi F. J., Demets G. J.-F., Timm R. A., Toma H. E. Hybrid polyaniline/bentonitevanadium(V) oxide nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol.347. – P. 374–381.

- Sudha J. D., Reena V. L. Structure Directing Effect of Renewable Resource Based Amphiphilic Dopants on the Formation of Conducting Polyaniline-Clay Nanocomposite // Macromol. Symp. – 2007 – Vol. 254. – P. 274–283.
- Tierrablanca E., Romero-García J., Roman P., Cruz-Silva R. Biomimetic polymerization of aniline using hematin supported on halloysite nanotubes // Appl. Catal. A-Gen. – 2010. – Vol. 381. – P. 267–273.
- Yu Y., Hu Z., Wang Y., Gao H. Magnetic SN-functionalized diatomite for effective removals of phenols // Int. J. Miner. Process. – 2017. – Vol. 162. – P. 1–5.
- Li X., Bian C., Chen W. et al. Polyaniline on surface modification of diatomite: a novel way to obtain conducting diatomite fillers // Appl. Surf. Sci. – 2003. – Vol. 207. – P. 378–383.
- 52. *Li X., Li X., Wang G.* Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 249. P. 266–270.
- 53. Пушкарьов О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Приймаченко В. М. Сепіолітцеолітові композити як потенційні водопроникні реакційні бар'єри / Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища // – 2014. – Вип. 23. – Р. 75–84.
- Marins J. A., Giulieri F., Soares B. G., Bossis G. Hybrid polyaniline-coated sepiolite nanofibers for electrorheological fluid applications // Synth. Met. – 2013. – Vol. 185. – P. 9–16.
- Garcuía N., Hoyos M., Guzmán J., Tiemblo P. Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene // Polymer Degrad. Stability. – 2009. – Vol. 94. – P. 39–48.
- Chen H., Zeng D., Xiao X. et al. Influence of organic modification on the structure and properties of polyurethane/sepiolite nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A.– 2011. – Vol. 528. – P. 1656–1661.
- Shyaa A. A., Hasan O. A., Abbas A. M. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution // J. Saudi Chem. Soc. - 2012. - Vol. 19. - P. 101-107.
- Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D. et. al. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // Mater. Sci., Eng. B. – 2005. – Vol. 117. – P. 276–282.
- Alexandrina I., Szidonia-Katalin T., Octavian D. et al. Compozite zeolite-polyaniline membrane material for water treatement // U.P.B. Sci. Bull., Series B. – 2013. –Vol. 75, Iss. 3. – P. 53–64.
- Kaur B., Srivastava R. Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline-zeolite organic-inorganic hybrid materials // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2015. – Vol. 211. – P. 476–488.
- Marjanovic G. C., Dondur V., Milojevic M. et al. Synthesis and characterization of conducting self-assembled polyaniline nanotubes/zeolite nanocomposite // Langmuir – 2009. – Vol. 25, Is. 5 – P. 3122–3131.
- Yılmaz K., Akgoz A., Cabuk M. et al. Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline–pumice composites // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 130. – P. 956–961.
- 63. *Uma S., Gopalakrishnan J.* Polymerization of aniline in layered perovskites // Mater. Sci. Engineer. 1995. Vol. B34. P. 175–179.
- 64. *Takei T., Muraki N., Xu N., Miura A., Kumada N. C.* Anodic hybridization of fluorinated layered perovskite nanosheetwith polyaniline for electrochemical capacitor // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014. Vol. 459. P. 186–193.
- Shaikh S. M. R., Nasser M.S., Hussein I. A., Benamor A. Investigation of the effect of polyelectrolyte structure and type on the electrokinetics and flocculation behavior of bentonite dispersions // Chem. Eng. J. – 2016. – Vol. 311. – P. 265–276.
- Li X., Li X., Dai N., Wang G. Large-area fibrous networ k of polyaniline formed on the surface of diatomite // Appl. Surf. Sci. – 2009. – Vol. 255. – P. 8276–8280.

- Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid / // J. Polym. Environm. – 2016. – Vol. 24. – P. 196–205.
- Kulhankova L., Tokarsky J., Peikertova P. et al. Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines // J. Phys. Chem. Sol. – 2012. – Vol. 73. – P. 1530–1533.
- 69. *Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V., Dumanchuk N. Ya., Kulyk Yu. O., Fartushok N. V., Stadnyk Yu. V.* Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // Chem. Chem. Technol. 2013. № 4. P. 441–444.
- Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O., Demchenko P., Dumanchuk N., Stadnyk Yu. Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // Chem. Chem. Technol. – 2016. № 4. – P. 429–435.
- Яцишин М. М. Макогон В. М., Стеців Ю. А., Демченко П. Ю. Струмопровідний магнітний композитний матеріал на основі поліаніліну та глауконіту / Патент України на корисну модель №114301. // Заявка №и 201607810 від 15.07.2016 р. Опубл. 10.03.2017. Бюл. № 5.
- Макогон В., Семенюк Ю., Яцишин М., Закордонський В., Думанчук Н., Фартушок Н. Термічна стабільність гібридних композитів на основі глауконіту і поліаніліну допованого оксалатною кислотою // Праці НТШ. Хім. науки. – 2016. – Т. XLIV. – С. 57–69.
- Tilki T., Karabulut O., Yavuz M. et. al. Irradiation effects on transport properties of polyaniline and polyaniline/bentonite composite // Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 135. – P. 563–568.
- Макогон В., Яцишин М., Демченко П. Композити глауконіт/поліанілін, допований хлоридною кислотою // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. – С. 471–483.
- 75. Яцишин М.М., Ільків З.В., Галамай Р.І., Струк В.М., Решетняк О.В. Спосіб очистки глауконіту від кремнезему та інших домішок / Патент України на корисну модель № 86632 // Заявка № u201307148; заявл. 06.06.2013 ; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1/2014.
- Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Sharif F. Synthesis of exfoliated polyaniline–clay nanocomposite in supercritical CO₂ // J. Supercritic. Fluids. – 2011. – Vol. 59. – P. 124–130.

SUMMARY

Viktoriia MAKOGON, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK NATIVE MINERALS AS A COMPONENTS OF COMPOSITE POLYANILINE- BASED MATERIALS

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: viktorymakogon@gmail.com

Native minerals and clays is a separate class of inorganic materials that uses widely in various branches of industries and are one of the main inorganic components of various composite materials on the base of the polymers of different nature. They affords to the composites the new hybrid functional properties, namely thermal, electrical, electromagnetic, optical, adsorption, catalytic, mechanical and etc., due to their chemical structure, shape and size of particles. As a result, the application area of both inorganic materials and polymers expands considerably. The use of minerals and clays with layered structure for the synthesis of micro- and nanocomposites with electroconductive polymers is a actual problem of modern material science. It has been determined that due to the structure of natural minerals, such as montmorillonite, kaolinite and others, the intercalation of conductive polymers in a layered structure occurs with the formation of hybrid composite materials. Another important aspect of the application of natural minerals is their function of substrate/carriers

for fragile conductive polymers, which ensures the formation and storage of properties of certain micro and nanostructures on their surfaces or in cavities. The structure of the most common native minerals and mineral clays, including montmorillonite, kaolinite, bentonite, palygorskite, glauconite, kaolin and others which used widely for the synthesis of hybrid composites with polyaniline, is considered in this paper.

Keywords: native minerals, clays, polyaniline, hybrid composites.

Стаття надійшла 20.07.2017. Після доопрацювання 10.08.2017. Прийнята до друку 20.08.2017. УДК 54-161+544.653.22

Оксана ГЕРЦИК, Мирослава КОВБУЗ, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА, Софія ШУРКО, Богдан КОТУР

ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: o hertsyk@yahoo.com

Розглянуто різні методи модифікації електродів. Електрохімічними методами (потенціометрією, циклічною вольтамперометрією, електрохімічною імпедансною спектроскопією) досліджено вплив модифікації термообробкою, змінним магнітним полем та олігопероксидами на електрохімічні характеристики аморфних сплавів $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, $Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}$, $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$. Показано ефективність комбінованої модифікації для підвищення корозійної тривкості поверхні сплавів.

Ключові слова: модифікація, аморфні металеві сплави, олігопероксиди.

Вступ

Модифікація електродів електрохімічних систем полягає у цільовій зміні властивостей поверхні електроду через формування на ній молекулярно-організованих шарів хімічних сполук, які можуть оборотньо відновлюватися чи окислюватися при накладанні зовнішнього потенціалу. Модифікація зумовлює появу нових властивостей поверхні: електрохімічних, адсорбційних, каталітичних, оптичних та інших, що дозволяє застосовувати її з метою надання електродові:

каталітичних властивостей у електрохімічних процесах;

- здатності акумулювати електричну енергію у вигляді продуктів окисновідновних реакцій, які відбуваються у модифікованому шарі;
- селективності основного цільового процесу у випадку зміни початкових умов реакції (концентрації реагентів, температури, дифузії та інших);
- здатності конвертувати енергію світла у електричну енергію за рахунок фотостимульованих окисно-відновних процесів за участю компонентів модифікованого шару [1–4].

Термін «модифікований електрод» (МЕ) вперше запропонований Мюреєм у 1975 р., потім з'явилися терміни «хімічно модифікований електрод» (ХМЕ) і «полімер модифікований електрод» (ПМЕ) [5, 6].

Мета роботи полягала у формуванні поверхневих оксидних шарів (ХМЕ) і полімерних плівок (ПМЕ) для підвищення каталітичної дії та антикорозійного захисту аморфних металевих сплавів, що використовуються у електрокаталізі.

Електрокаталіз із застосуванням ХМЕ використовується, в основному, для визначення аналітичних кількостей органічних та неорганічних речовин. Такі

високочутливі електроди часто застосовуються для визначення біологічно-активних сполук [7–9]. При розгляді механізму електрокаталізу виділено дві групи електродів. До першої групи входять електроди на основі міді, срібла і золота. В процесі анодної поляризації в лужних розчинах вони пасивуються внаслідок утворення відповідних оксидів. В присутності органічних деполяризаторів, в свою чергу, безпосередньо утворюються активовані комплекси за участю оксидів. Наприклад, каталітичне електроокиснення глюкози відбувається за участю оксиду міді (II), що утворилася на поверхні електроду в процесі поляризації [10]. Друга група електродів – це нікелеві, кобальтові, залізні, свинцеві. Скачки потенціалів окислення на вольтамперограмах зумовлені оксидами металів високого ступеню окиснення. У випадку окиснення глюкози у присутності нікелевого електроду простежується підвищення піку при потенціалі 0,40 В, зумовленого переходом Ni (II) у Ni (III), а в результаті утворення глюконової кислоти регенерується Ni (II) [11].

Отже, оксиди металів відіграють роль медіаторів електронного переносу, прискорюючи оксидно-відновні процеси, підвищують струми електрохімічних процесів, в результаті чого підвищується чутливість хімічно-модифікованих електродів.

Не менш цікавими є поверхневі і електрокаталітичні явища на твердих електродах, модифікованих полімерами, органічними комплексами і нанорозмірними частинками каталітично активних металів [12–16].

В електрохімічних системах використовуються електропровідні полімери, які володіють йонообмінними властивостями, але електронів не проводять. Обидва види полімерів здатні прискорювати електродні процеси, або прямим переносом електронів, або як медіатори у системі металевий електрод – полімерна плівка. Окрім цього, полімерні покриття захищають метал від корозії, а також адсорбують інтермедіати каталітичного процесу [17–18].

В структурі електропровідних полімерів існує ланцюг спряжених зв'язків між електроактивними групами, який при відповідному потенціалі проявляє особливо високу провідність. Можливості медіаторного каталізу електропровідними полімерними плівками можуть бути суттєво розширені введенням у них функціональних невалентно зв'язаних груп, або сорбованих з розчину полізарядних йонів за рахунок кулонівської взаємодії із зарядами полімерної матриці.

Електрокаталіз на модифікованих полімерами (П) металевих електродах (М) вже застосовується у процесах електроокиснення водню і простих органічних сполук, відновлення кисню, які пов'язані з проблемою паливних елементів [4]. Найчастіше застосовуються такі йонообмінні полімери як нафіон, полівінілпіридин, поліпірол [19, 20], а електронопровідні – поліанілін і поліпірол [21, 22]. Особлива увага приділена системам з електрокаталітично-активними поверхнями, сформованими включенням мікрочастинок благородних металів у полімерні матриці. Однак електроди аморфних металевих сплавів є більш перспективними, оскільки в процесі електрокаталізу активні центри, що беруть участь у реакції, постійно оновлюються, а також легко регенеруються у магнітному полі [23].

Модифікацію металевої поверхні полімерами можна проводити різними способами (табл. 1), які використовують відповідно до специфіки використання електродів. Плівки йонообмінних полімерів закріплюють на металевій поверхні хімічним шляхом за рахунок адсорбційної взаємодії [24, 25]. Плівки провідних полімерів синтезують на твердій поверхні як хімічним, так і електрохімічним способами [26, 27]. У деяких випадках полімерні плівки функціональних високомолекулярних сполук закріплюються обома способами.

Найбільш відомими каталізаторами процесів, що відбуваються з розривом міжатомних зв'язків (наприклад, окиснення водню, органічних сполук) є метали платинової групи. Застосовуючи аморфні металеві сплави (AMC) як електродний матеріал, можна з успіхом замінити дорогі метали платинової групи AMC – електродами [28], не знижуючи електрокаталітичного ефекту.

Зручними для формування активного електродного матеріалу є електрохімічне включення у полімерні матриці металічних частинок. Для цього необхідно регулювати потенціал, струм і тривалість процесу. Змінюючи умови електроосадження (розчин фону, концентрації компонентів, режими електрохімічного процесу) можна отримувати плівки з різною морфологією, з різним вмістом і розподілом активних частинок. Процес осадження частинок можна проводити двостадійно [29]. Якщо підчас першої стадії частинки металу осідають у порах поверхні підкладки, то вторинне осадження металу сприяє одноріднішому покриттю ними полімерної плівки у випадку електронопровідної плівки (рис. 1).

Таблиця 1

Способи поверхневої та об'ємної модифікації електродів

Table 1



Methods of surface and bulk electrodes modification



Рис. 1. Схема нагромадження частинок металу на поверхні йонообмінної (*a*) та електропровідної (б) полімерної плівки на скловуглецевій підкладці.



Якщо на йонообмінній підкладці частинки металу входять у пори плівки і зберігають контакт між собою, то на електронопровідній плівці частинки металу адсорбуються на всій поверхні індивідуально. Цікавим є те, що форма, у якій нагромаджується платина у плівці, залежить від потенціалу початку циклічної вольтамперометрії. Так, у діапазоні (0,1–0,7) В концентруються на плівці переважно Pt^{2+} або Pt^{4+} частинки, а у інтервалі (0–0,7) В – частинки металічної Pt, що впливає на активність поверхні.

Отже, такі невеликі зміни електрохімічного процесу приводять до помітних відхилень експериментальних результатів, що зумовлено рядом причин:

використання різних методик отримання шарів: підкладка полімерна плівка – метал-каталізатор;

велика різниця між масою полімеру і металу – каталізатора;

різні умови одержання поляризаційних кривих;

точність визначення критерію стаціонарності.

Складність одержання відтворюваних результатів, у цьому випадку, відпадає при використанні аморфних сплавів, як електропровідної підкладки і, одночасно, джерела металевих активних частинок.

Застосування аморфних металевих сплавів на основі Fe в медицині, як різного роду імплантантів так і у вигляді керованих носіїв медпрепаратів, вимагає їх ізоляції від безпосереднього контакту із навколишнім середовищем полімерними шарами: по-перше, для збереження їхньої поверхні від зовнішніх шкідливих реакційних впливів, по-друге, від можливого впливу металевих елементів сплаву на інші металеві або біосистеми, а, по-третє, для подальшого закріплення на відповідних шарах біоактивних речовин з пролонгованим їх вивільненням в людському організмі. З врахуванням цих положень, проведена модифікація ряду сплавів Fe–(Me)–Si–B олігомерними шарами та опробування тривкості покриттів термообробкою (TO) і дією змінного магнітного поля (ЗМП).

Для модифікації вибрані стрічки аморфних металевих сплавів на основі Fe:

 $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ (AMC-1); $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (AMC-2); $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ (AMC-3); $Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}$ (AMC-4), одержані методом швидкого гартування (10⁶ K/c) розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки

шириною ≈20 мм і товщиною біля 35 мкм. Внаслідок технологічних особливостей одержання аморфних сплавів у вигляді стрічок розрізняють контактну (к) та зовнішню (3) поверхню, які відрізняються фізико-хімічними властивостями. Сплави виготовлені і передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

Досліджені нанорозмірні плівкові покриття, що формувалися з розчинів олігомерів за рахунок їх високої адсорбційної здатності. Первинними плівкоутворюючими речовинами було вибрано нові перспективні щодо застосуваня у біологічних процесах гетерофункціональні олігомери на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилпероксі-2метил-5-гексен-3-їну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ВЕП:МА=1:1:1 загальною формулою:



T_{кип.} = 48 50°С, M_n = 1800, O_{акт.} = 4,9 %

та на основі вінілацетату 3-трет-бутилпероксі-3-фенілбутилметакрилату та малеїнового ангідриду, загальною формулою:

$$\begin{bmatrix} -CH_{3} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-} \end{bmatrix}_{n} - \begin{bmatrix} CH_{2} - CH_{-} \\ -CH_{2} - CH_{-}$$

 $T_{KUII.} = 46 \quad 48^{\circ}C, M_n = 1040, O_{aKT.} = 3,8 \%.$

Для плівкоутворюючих розчинів використовували олігопероксиди з середньою молекулярною масою М_п = 2000, які синтезовані співробітниками кафедри органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка».

Олігомерні покриття на АМС-електродах формували шляхом витримування зразків протягом 10 або (10+10) хв у 1% водно-аміачному розчині.

Мікроскопічні дослідження поверхні проводили на скануючому (растровому) електронному мікроскопі JSM-6480 фірми JEOL, в якому зображення досліджуваного об'єкту формується при скануванні його поверхні точно сфокусованим (5–10 нм) пучком електронів.

Для оцінки змочування (соз *θ*) поверхні АМС розчинами олігопероксидів, краплю наносили на поверхню піпеткою і на її збільшеному зображенні. Вимірювали висоту і довжину основи краплі:
$$\cos\Theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2},$$

де *d* – довжина основи краплі, *h* – висота краплі.

Вимірювання поверхневого натягу (σ_{p-r}) водно-аміачних розчинів гетерофункційних олігомерів здійснювали методом максимального тиску в бульбашці. Роботу адгезії (W_a) водно-аміачних розчинів олігопероксидів до поверхні аморфних металевих сплавів на основі Fe, обчислювали, за формулою:

$$W_a = \sigma_{p-r} (1 + \cos\theta).$$

Оцінювали тривкість поверхні АМС в агресивних середовищах 0,5 М водних розчинів NaCl, NaOH, HCl за зміною величини потенціалу електроду протягом 20 хв у відсутності зовнішньої напруги за двоелектродною схемою та методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу в межах ($-1,5\div1,0$) В за трьохелектродною схемою на потенціостаті Jaisssle Potentiostat-Halvanostat IPM 88 PC-R: робочий електрод (пластинка AMC ($s = 0,15 \text{ см}^2$)) – хлорсрібний електрод порівняння ($E_{Ag+/Ag} = 0,222B$) – допоміжний електрод (платинова пластинка).

Дослідження методом електрохімічної імпедансної спектроскопії проводили з використанням приладу Autolab[®]/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем Есо Chemie B.V. the Netherlands з подальшою обробкою відповідними комп'ютерними программами ZView та GamrySoftware. Для розрахунку складових імпедансу використовували схему, складену з двох резисторів та конденсатора ($R_1(Q_d R_2)$), де R_1 – опір електроліту, R_2 – опір переносу заряду та Q_{dl} – елемент сталої фази, що характеризує ємність подвійного шару.

У зв'язку з оптимізацією створення на поверхні АМС щільних олігопероксидних плівок з високим ступенем адгезії, які є частково захисними від зовнішніх впливів, але, в основному, використовуються для прищеплення різних мономерів і створення полімерних покриттів, досліджено змочування водно-аміачними розчинами ОП-1 та ОП-2 різної концентрації поверхонь аморфних сплавів. При всіх концентраціях олігомерів для різних сплавів краще змочується контактний бік стрічки, який зберігає вищий ступінь аморфності (табл. 2).

Сплав Fe₅₉Ni₂₆Cr_{6,6}Mo_{0,9}W_{1,6}V_{0,3}Si_{1,5}B_{2,9} характеризується в більшості випадків найвищою спорідненістю до олігомерних молекул. Досить висока адгезія спостерігається також у випадку сплаву Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}. Можна стверджувати, що додаток молібдену сприяє закріпленню олігомерних молекул. Як відомо [30], Мо і Сг утворюють поверхневі оксиди, які краще адсорбують органічні молекули. На основі результатів, отриманих з дослідження змочування водно-аміачними розчинами ОП-1 та ОП-2, розрахована робота адгезії, яка є прямою характеристикою прилипання захисних шарів до поверхні (рис. 2).

Ланки молекул ОП-1 і ОП-2 відрізняються лише середньою пероксидною групою. Дві крайні – вінілацетат та малеїновий ангідрид, однакові. В пероксидній групі ОП-1 метильний радикал



замінено на – C_6H_5 у ОП-2 і це зумовлює його вищу поверхневу активність у порівнянні з ОП-1. Введення фенільного радикала у ОП-2 сприяє підвищенню його адсорбційної здатності на межі повітря/розчин як у початковій, так і рівноважній фазі процесу формування поверхневих шарів у порівнянні з ОП-1. Проте ОП-1 володіє багатьма іншими необхідними характеристиками (хороша розчинність у воді, легший спосіб одержання і т.п), тому подальші дослідження проводились саме з цим олігопероксидом.

Таблиця 2

Змочування (cos θ) контактної (к) та зовнішньої (з) поверхонь АМС водно-аміачними розчинами олігопероксидів різної концентрації

Table 2

Сплав		Концентрація олігопероксиду С, мМ						
		2,5	0	1,	25	0,	50	
		0П-1	0П-2	0П-1	0П-2	0П-1	0П-2	
			Змочування, $\cos \theta$					
$Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$	к	0,55	0,52	0,48	0,58	0,56	0,43	
	3	0,68	0,64	0,65	0,58	0,63	0,74	
Ea Ni Ma Si D	к	0,71	0,63	0,54	0,47	0,49	0,33	
F e _{78,5} 1N1 _{1,0} 1N10 _{0,5} S1 _{6,0} D _{14,0}	3	0,75	0,65	0,67	0,73	0,61	0,44	
Ea Ni Cr. Ma W. V. Si P	к	0,86	0,77	0,77	0,72	0,72	0,71	
$\Gamma C_{591} N_{126} C_{16,61} V_{100,9} W_{1,6} V_{0,3} S_{1,5} D_{2,9}$	3	0,59	0,66	0,71	0,40	0,69	0,35	

Wetting (cos θ) of contact (c) and external (e) surfaces of the AMA by aqueous-ammonia oligoperoxide solutions with different concentration

Результати дослідження методом EIC електрохімічних параметрів корозії зразків AMC Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} і Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4} після 10-и хвилинного формування полімерного покриття (табл. 3) підтверджують, що у випадку першого сплаву зовнішня поверхня стрічки володіє вищою спорідненістю до полімеру, оскільки опір R₂ для зовнішньої поверхні на межі полімер-метал вищий від контактного.

Подібна залежність спостерігається і у випадку сплаву Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}. Кількісна характеристика R₂ вцілому вища у AMC Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4} у порівнянні із Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}, для якого при відносно невисоких значеннях R₂ висока ємність ПЕШ (Q_{dl}), а також шерохуватість покриття (R_f). Це свідчить про пористість утворених поверхневих шарів. Це також підтверджує той факт, що наявність Cu і Nb в сплаві дає основу для створення щільних захисних шарів.

Модифікація поверхні аморфних сплавів нанесенням олігомерних покриттів передбачає отримання стійких щільних захисних шарів, тому важливе значення має підготовка поверхні підкладки і, безсумнівно, їх закріплення [31]. Для виявлення можливості міцнішого закріплення захисного шару здійснювали попередню термообробку АМС-електродів при 373 та 473 К (1 год), після чого витримували їх у розчині плівкоутворювача (ТО+ОП). У другому випадку спочатку наносили на зразок олігомер, після чого зразки відпалювали (ОП+ТО) при 373 та 473 К протягом 1 години.



Рис. 2. Залежність роботи адгезії розчину ОП-1 від концентрації на поверхні АМС $Fe_{80}Si_6B_{14}(a)$; $Fe_{75,5}Ni_{3,5}Mo_{3,0}Si_{2,0}B_{16,0}(\delta)$; $Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}W_{1,6}V_{0,3}Si_{1,5}B_{2,9}(\delta)$.

Fig. 2. The dependence of the adhesion OP-1 solution upon concentration on AMA surface of Fe₈₀Si₆B₁₄ (*a*); Fe_{75,5}Ni_{3,5}Mo_{3,0}Si_{2,0}B_{16,0} (*b*); Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}W_{1,6}V_{0,3}Si_{1,5}B_{2,9} (*c*).

Результати потенціометричних досліджень (рис. 3) свідчать про те, що хімічний опір зовнішньої поверхні стрічки Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} дещо вищий від контактної. У випадку Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}, в основному, спостерігається обернена залежність, що пов'язано із структурною відмінністю сплаву при 3% вмісті Nb.

Очевидно, наявність Cu та Nb підвищує активність поверхні, сприяючи утворенню щільного захисного оксидного шару, про що свідчать значення потенціалу, які, в основному, на (0,2–0,3) В додатніші у порівнянні із АМС Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}.

Витримування модифікованих різними способами зразків сплавів у 0,5 М водному розчині NaCl приводить до руйнування захисних оксидних і олігомерних покриттів. Попередня термообробка поверхні як до нанесення олігомеру, так і відпал зразка з плівкою зумовлюють закріплення захисного покриття. Поверхня попередньо відпалених зразків характеризується вищою спорідненістю до олігопероксиду у зв'язку з переходом поверхневих гідроксидів Fe в оксиди, на яких інтенсивніше адсорбуються макромолекули.

Таблиця З

Результати EIC аморфних металевих сплавів на основі Fe, попередньо покритих плівкою олігопероксиду (ОП-1), у 0,5 М водному розчині NaCl

Table 3

			-			
АМС	Тривалість формування плівки, хв	Поверхня	<i>R</i> ₂ , Ом	$Q_{\rm dl} \cdot 10^4, \Phi \cdot {\rm cm}^{-2}$	α	$R_{ m f}$
	Duvinum	к	2370	10,12	0,77	50,6
	Бихідний	3	5950	7,82	0,83	39,1
Fo Ni Mo Si D	10	к	870	18,28	0,75	91,4
FC78,51N11,01VIO0,5316,0D14,0	10	3	3220	4,52	0,77	22,6
	10+10	к	430	38,38	0,76	191,9
	10+10	3	5500	10,21	0,70	51,2
	Durinum	к	3180	0,54	0,80	2,72
	Бихіднии	3	6640	0,15	0,84	0,75
Fo Cu Nh Si D	10	к	1920	0,53	0,80	2,63
$\Gamma C_{73,1} C u_{1,0} N U_{3,0} S I_{15,5} D_{7,4}$	10	3	9230	0,25	0,82	1,23
	10+10	к	4420	0,59	0,81	2,94
	10+10	3	2880	0,28	0,81	1,41

The results of EIS of Fe-based amorphous metallic alloys pre-coated with	
oligoperoxide film (OP-1) in 0.5 M aqueous NaCl	





Fig. 3. The graph of the potential values (20 minutes in contact with an aggressive medium) of the contact (*a*) and external (*b*) surfaces of the initial and annealed (1 hour) and OP-coated samples of Fe-based AMA in 0.5 M NaCl solution.

Наступна після нанесення олігомеру термообробка зразків приводить до повної дисоціації пероксидних зв'язків в адсорбованих олігопероксидах і, очевидно, часткового зшивання полімеру, що помітно знижує його відшарування внаслідок

довготривалого витримування в агресивному середовищі. Після термообробки такі шари не розчиняються у метанолі та диметилформаміді, які є добрими розчинниками для вихідних ОП [32].

Аналіз результатів ЕІС зразків АМС із різними способами закріплення полімерних шарів термічною обробкою (табл. 4, рис. 4) показує, що шерхавість полімерних шарів на поверхні сплаву значно зростає, якщо спочатку нанести плівку, а тоді нагріти зразок. Це, очевидно, пов'язано із можливим розтріскуванням плівки або змінами її морфології, спричиненими зшиванням полімеру. Проте такі шари далі залишаються доволі стійкими і виконують захисну роль для аморфного сплаву. Величини опорів R_2 у випадку такої послідовності комбінованого впливу є нижчими, ніж у разі відпалу і наступного нанесення полімеру.

У 0,5 М розчині NaCl величини R_2 , Q_{dl} та R_f свідчать, що у формуванні захисних шарів беруть участь безпосередньо іони Cl, які, гідратуючись, відтягують на себе молекули води і, тим самим, знижують ємність подвійного електричного шару.

Таблиця 4

Результати вимірювань хімічної активності АМС Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} методом EIC (термообробка 1 година, тривалість формування олігомерного шару 10 хвилин) у 0,5 М водному розчині NaCl

Table 4

Results of chemical activity measurements of the AMA Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} B _{6,0} Si _{14,0} by the EIS method
(1 hour heat treatment, 10 minutes of formation an oligomeric layer)
in 0.5 M aqueous NaCl solution

Обробка	Поверхня	<i>R</i> ₁ , Ом	Е, В	<i>R</i> ₂ , Ом	$Q_{\rm dl} \cdot 10^4, \Phi \cdot { m cm}^{-2}$	α	$R_{ m f}$
373 К + ОП	к	51,54	-0,68	916	7,40	0,59	3,70
57510 011	3	52,31	-0,61	476	6,64	0,67	3,32
$473 \text{ K} \pm 0 \Pi$	к	60,38	-0,70	1803	7,96	0,70	3,98
473 K + 011	3	53,54	-0,64	756	3,65	0,72	1,83
	к	56,30	-0,69	1849	13,6	0,63	6,82
011 + 3/3 K	3	59,34	-0,61	396	28,5	0,82	14,3
$O\Pi + 473 K$	к	58,24	-0,63	766	16,5	0,91	8,23
011 + 473 K	3	56,05	-0,57	271	24,6	0,73	12,3

Олігомерне покриття створювали на поверхні зразків АМС також шляхом витримування 10 та 30 хв у 1%-ому водно-аміачному розчині гетеро-функціонального олігопероксиду ОП-1. Висушували в атмосфері повітря за кімнатної температури. Також проводили витримування АМС-електродів у ЗМП на 1 та 3 години, після чого витримували їх у розчині плівкоутворювача (ЗМП+ОП). У другому випадку спочатку наносили на зразок олігомер, після чого зразки вносили у змінне магнітне поле (ОП+ЗМП), експозиція така ж, що і в першому випадку. З'ясовано (рис. 5), що важливим є не лише елементний склад зразків, а й послідовність операцій, тобто початкове витримування АМС у ЗМП та подальше нанесення плівки ОП і навпаки. Під час контакту зразків АМС з агресивним середовищем,



підданих спочатку дії ЗМП і після цього нанесенню плівки ОП, простежується зсув значень потенціалів у анодний бік (рис. 5).

Рис. 4. Залежність модуля імпедансу (a) і фазового кута (б) від частоти струму та криві Найквіста (в) для контактної (1, 3) та зовнішньої (2, 4) поверхонь АМС Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} після 1-о годинної термообробки при 373 K (1, 2) та 473 K (3, 4) та попереднього вкривання плівкою ОП у 0,5 М водному розчині NaCl.

Fig. 4. The dependence of the impedance module (*a*) and phase angle (*b*) upon the current frequency and the Nyquist curves (*c*) for the contact (1, 3) and external (2, 4) surfaces of the AMA Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} after 1 hour heat treatment at 373 K (1, 2) and 473 K (3, 4) and the previous OP coating in a 0,5 M aqueous solution of NaCl.

Дія ЗМП та нанесення плівки ОП на АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ стабілізує його поверхню. Значення потенціалів зсуваються в анодний бік, що свідчить про підвищення стійкості до розчинення (рис. 5). Збільшення часу експозиції у ЗМП до 3 год за різних послідовностей комбінованої обробки призводить до зсуву значень в той же бік. Для АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ додатніші значення потенціалів спостерігаються лише у випадку попереднього покриття поверхні плівкою оліго-





Рис. 5. Гістограма значень потенціалу поверхонь АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (*a*) та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ (*б*) у 0,5 М водному розчині NaCl: вихідних та попередньо витриманих в змінному магнітному полі різний час і з нанесеними полімерними шарами.



Вольтамперометрично оцінено стійкість до розчинення зразків аморфних сплавів, витриманих у ЗМП та вкритих плівкою ОП, в процесі циклічного сканування потенціалу в інтервалі від –1,2 до 0,2 В. На циклічних вольтамперограмах (рис. 6) АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,5 М водному розчині NaCl простежуються дві характерні ділянки, які відповідають стадійному переходу $Fe^0 \rightarrow Fe^{3+}$. Стадія переходу Fe^0 до Fe^{2+} супроводжується різким зростанням струму вольтамперометричних кривих, що спостерігали для всіх зразків за потенціалу E = -0,6 В. Відповідні до цього потенціалу значення струмів зображені у вигляді кривих залежності потенціалу від номера циклу сканування на рис. 7. Під час контакту сплаву з агресивним середовищем та циклічним скануванням потенціалу поверхня сплаву, очевидно, руйнується, про що свідчить збільшення струмів, особливо на ділянці, що відповідає другій стадії окиснення до Fe^{3+} . Значення потенціалів корозії зсуваються в катодний бік.

Аналіз результатів вольтамперометричного дослідження зразків АМС Fe_{78,5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6,0}B_{14,0}, на поверхні яких формували олігопероксидний шар і попередньо витримували у магнітному полі або в разі зворотного порядку модифікації, засвідчив, що найвищу стійкість до розчинення має поверхня сплаву після нанесення плівки ОП і подальшої одногодинної дії ЗМП За такої ж послідовності комбінованої обробки тригодинна експозиція у ЗМП не є ефективною.



Рис. 6. Вольтамперограми контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС-електроду Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} у 0,5 M водному розчині NaCl, зразки якого витримано 10 хв у розчині ОП, а потім 1 год у ЗМП (1-, 5-, 10-й цикли).

Fig. 6. Voltamperograms of the contact (a) and external (b) surfaces of the AMA electrode Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} in a 0.5 M NaCl aqueous solution, samples were settled for 10 minutes in the solution of OP and then 1 hour in the alternating magnetic field (1-, 5-, 10-th cycles).



Рис. 7. Значення струмів, визначені з вольтамперограм за потенціалу E = -0,6 В у 0,5 M водному розчині NaCl контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь AMC-електроду Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0} витриманого: 1 – 1 год ЗМП + 10 хв ОП; 2 – 3 год ЗМП + 10 хв ОП; 3 – 10 хв ОП + 1 год ЗМП; 4 – 10 хв ОП + 3 год ЗМП.

Fig. 7. The current values determined from voltamperograms at the potential E = -0.6 V in 0.5 M NaCl aqueous solution of the contact (a) and external (b) surfaces of the AMA electrode $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ settled: 1 - 1 hour alternating magnetic field + 10 min OP; 2 - 3 hours alternating magnetic field + 10 min OP; 3 - 10 min OP + 1 hour alternating magnetic field; 4 - 10 min OP + 3 hours alternating magnetic field.

ЛІТЕРАТУРА

1. Подловченко Б. И., Андреев В. Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах // Усп. химии. 2002. Т. 71, № 10. С. 950–966.

- 2. *Lyons M. E. G.* Electroactive Polymer-Electrochemistry. Part 2. Methods and Applications. New Jork: Plenum Press, 1996. 332 pp.
- 3. *Trueba M., Trasatti S.P., Trasatti Š.* Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 98, № 1. P. 165–171.
- 4. *Tsirlina G. A., Grafov B. M., Petrii O. A.* Workshop on electrochemistry of electroactive polymer films // Rus. J. Electrochem. 2001. V. 37, № 6. P. 763–764.
- Maksimov Y., Khaldoun M., Podlovchenko B. Electrochemical-behavior of poly(phenylenamine) films on platinum and glassy-carbon electrodes // Soviet electrochem. 1990. V. 26, № 3. P. 296–301.
- 6. *Murray R.W.* Techniques of Chemistry: Molecular Design of Electrode Surfaces. New York Wiley, 1992. 448 pp.
- 7. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии, медицине. Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. 416 с.
- Tymoczko J., Calle-Vallejo F., Schuhmann W., Bandarenka A.S. Making the hydrogen evolution reaction in polymer electrolyte membrane electrolysers even faster // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 1–6.
- 9. *Малев В.В., Кондратьев В.В., Тимонов А.М.* Полимер-модифицированные электроды. Санкт-Петербург: Нестор-История, 2012. 346 с.
- Raoof J.-B., Hosseini S.R., Mousavi-Sani S.Z. Improved hydrogen evolution on glassy carbon electrode modified with novel Pt/cetyltrimethylammonium bromide nanoscale aggregates // Chinese J. Catal. 2015. V. 36, Is. 2. P. 216–220.
- Bednarska L., Kotur B., Kovbuz M., Budniok A., Lagiewka E. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the passivation layers on the surface of the Co–Fe–Si– B–M amorphous metallic alloys // J. Phys. Conf. Ser. 2007. V. 79. P. 1–5.
- 12. *Liang H.-W., Bruller S., Dong R., Zhang J., Feng X., Mullen K.* Molecular metal-Nx centres in porous carbon for electrocatalytic hydrogen evolution // Nat. Commun. 2015. V. 7. P. 1–-8.
- Ковбуз М., Герцик О., Беднарська Л., Котур Б. Формування олігомерних покривів на поверхні кобальтових аморфних сплавів // Праці НТШ. Хемія і біохімія. 2008. Т. XXI. С. 139–149.
- Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Mitina N.E., Khimyak, Y.Z. Bednarska, L.M. Formation of protective coating on amorphous metallic surfaces by controlled adsorption of functional oligoperoxides from aqueous solutions // Polish J. Chem. 2008. V. 82, Iss. 1–2. P. 93–100.
- Герцик О.М., Ковбуз М.О., Беднарська Л.М., Заіченко О.С., Мітіна Н.Є. Електрохімічна імпедансна спектроскопія олігомерних пероксидних шарів на аморфних металевих сплавах // Наук. вісник Чернів. ун-ту. Хімія. 2009. Вип. 401. С. 17–19.
- Vishwanath R.S., Kandaiah S. Electrochemical growth of triazine based metal ion containing polymers on nanostructured nickel electrodeposits and their hydrogen evolution activities in acidic condition // Int. J. Hydrogen Energ. 2016. V. 41, Is. 21. P. 8829–8838.
- 17. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, 1991. 224 с.
- 18. Тарасевича М.Р., Хрущевой Е.М. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.
- Itaya K., Akahoshi H., Toshima S. Polymer-modified electrodes II. Spectroelectrochemical properties of ligand (Bathophenantroline disulfonic acid) bound to polyelectrolytes on electrodes and the use of the modified electrodes for an electrochromic display device // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129, Is. 4. P. 762–767.
- 20. Riquelme M.A., Lucero M.A., Villagran M., Arevalo M.C., Hernandez-Creus A., Velez J.H., Aguirre M.J., Arce R., Ramirez G. Glassy carbon modified electrode: polymer and supramolecular

assembly of Co(II)-[tetra(o-aminophenyl)porphyrin] new material for electrocatalytic assays // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7, Is. 10. P. 9738–9747.

- Ying T., Ming L., Xiaohui Z., Liping H., Zongyu L., Baonei A. Inhibition of hydrogen evolution reaction on polypyrrole-modified electrode in acid media // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161, Is. 3. P. E23–E27.
- 22. *Maouche N., Nessark B.* Cyclic Voltammetry and impedance spectroscopy behavior studies of polyterthiophene modified Electrode // Int. J. Electrochem. 2011. P. 1–5.
- Патент України на корисну модель № 82842. Бойчишин Л.М., Герцик О.М., Ковбуз М.О., Котур Б.Я., Переверзсва Т.Г. Спосіб підвищення електрокаталітичної активності аморфних сплавів на основі Fe. ЛНУ імені Івана Франка; опубл. 12.08.2013, Бюл. №15. 6 с.
- Ковбуз М., Заіченко О., Мітіна Н., Герцик О. Конформаційні зміни та реакційна здатність гетеро функціональних олігопероксидів // Праці НТШ. Хемія і біохімія. 2005. Т. XV. С. 87–92.
- Ковбуз М., Герцик О., Бойчишин Л., Котур Б. Колоїдно-хімічні властивості гетерофункційних олігомерних пероксидів на поверхні аморфних металевих сплавів на основі заліза // Праці НТШ. Хемія і біохемія. 2010. Т. XXV. С. 142–152.
- 26. Yatsyshyn M.M., Boichyshyn L.M., Demchyna I.I., Hnizdiukh Yu.A. Morphology of polyaniline's films electrochemically deposited on the surface of Al-based amourphous metal alloys. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press, 2017. P. 61–91.
- Hnizdiukh Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshethyak O.V. Surface modification of polymeric materials by polyaniline and application of polyanalina/polymeric composites. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press, 2017. P. 423–473.
- Kovbuz M.A., Pereverzeva T.G., Boichyshyn L.M., Kotur B.Ya. An effect of low temperature processing on stability of physical and chemical properties of amorphous alloy Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86, № 6. P. 802–806.
- Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Гладышева Т.Д., Колядко Е.А. Электрокаталитическая активность систем платина-полианилин и палладий-полианилин, полученных при циклировании электродного потенциала // Электрохимия. 2000. Т.36, №7. С.825–829.
- Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. 743 с.
- Hertsyk O., Kovbuz M., Yezerska O., Bednarska L., Khimyak Ya. Optimization of the preparation of oligoperoxide films on an amorphous metallic surface Fe–(Me)–Si–B // Chem. Met. Alloys. 2009. № 2. P. 94–101.
- 32. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Коструба А.М., Беднарська Л.М. Поліфункціональні полімерні плівки на металевих поверхнях // Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості: тези доповідей, Київ, Україна, 12–14 жовтня 2004. К.: НАН України. С. 302.

SUMMARY

Oksana HERTSYK, Myroslava KOVBUZ, Tetiana PEREVERZIEVA, Sofiia SHURKO, Bogdan KOTUR

SURFACE MODIFICATION OF THE AMORPHOUS METALLIC ELECTRODES

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: o hertsyk@yahoo.com

Different methods of the amorphous electrodes modification were analyzed. It was investigated by electrochemical methods (potentiometry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy) the

effect of modification by heat treatment, alternating magnetic field and oligoperoxides on the electrochemical characteristics of the amorphous alloys $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$, $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, $Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}$. It was shown the efficiency of the combined modification for increasing the corrosion resistance of the amorphous alloys surface.

The $Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}$ alloy is mostly characterized by the highest affinity for oligomeric molecules. Sufficiently high adhesion is also observed in the case of $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ alloy. It can be argued that the application of molybdenum facilitates the fixation of oligomeric molecules.

The analysis of the voltamperometric study results of the $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ samples, on the surface of which the oligoperoxide layer was formed and pre-maintained in a magnetic field or in the case of reverse modification, showed that the highest resistance to dissolution has the surface of the alloy after application of the oligoperoxide film and the subsequent one-hour action of the alternating magnetic field. In the same sequence of combined treatment, the three-hour exposure in the alternating magnetic field is not effective.

Keywords: modification, amorphous metallic alloys, oligoperoxides.

Стаття надійшла 17.06.2017. Після доопрацювання 10.08.2017. Прийнята до друку 20.08.2017. УДК 546.736.4

Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ, Богдан КОТУР

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО БОРОКАРБІДУ Sm₁₀B₉C₁₂

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com

Електродуговою плавкою чистих компонентів в атмосфері очищеного аргону з наступним відпалом при 1270 К упродовж 1000 год синтезовано новий тернарний борокарбід $Sm_{10}B_9C_{12}$. Кристалічну структуру вивчено рентгенівським методом монокристала. Структура має тетрагональну симетрію, належить до CT Ce₁₀B₉C₁₂: просторова група P4₁2₁2, Z = 4, параметри гратки a = 8,2452(8), c = 25,167(5) Å (R1 = 0,034, wR2 = 0,080 для 1620 рефлексів з I₀ > 2 σ (I₀)). У структурі Sm₁₀B₉C₁₂ атоми металу утворюють слабкодеформовані квадратні сітки, що вибудовують тривимірну гратку, в якій є два типи порожнин, заповнених, відповідно, двома видами бор-карбонових груп: B₄C₄ та B₅C₈. Синтезована сполука доповнює ряд ізоструктурних сполук R₁₀B₉C₁₂ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm).

Ключові слова: борокарбіди рідкісноземельних металів, монокристал, кристалічна структура.

Вступ

Більшість борокарбідів рідкісноземельних металів (РЗМ) виявлено під час дослідження тернарних систем R–B–C, ізотермічні перерізи яких побудовано для R =Sc, Y, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Ho [1–8]. Потрійну систему Sm–B–C досі систематично не вивчали. Раніше виявлено чотири тернарні фази і визначено їхні кристалічні структури: SmB₂C₂ [9], Sm₅B₂C₅[10], Sm₆B₂C₆ [11] та SmBC [12]. Кристалічні структури борокарбідів РЗМ (R) зазвичай складаються із планарних квадратних сіток, утворених атомами металів та розміщених одна над одною [13]. З іншого боку, ці сітки також повернуті одна відносно іншої на кут ~90°. Отже, топологія шарів з атомів металу приводить до утворення структур з тетрагональною симетрією. Бор і Карбон, утворюючи ізольовані аніони різного складу (B_xC_v)ⁿ⁻, займають порожнини, утворені атомами R. Такі структури утворюються за концентрації валентних електронів у сполуках у межах приблизно від 5,0 до 6,5. Сьогодні відомі бор-карбонові групи, що мають склад від 3 до 13 атомів неметалів. До цієї групи кристалічних структур належить структурний тип (СТ) Ce₁₀B₉C₁₂. Уперше кристалічну структуру сполуки Се₁₀В₉С₁₂ дослідив Гужон 1996 року [14]. Дослідження структур ізоструктурних сполук $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Pr, Nd) показали дещо інше чергування атомів Бору та Карбону у бор-карбоновій групі B₅C₈, на противагу до знайденого у структурі Се₁₀В₉С₁₂ [15, 16]. Проведені у [16] дослідження фізичних властивостей сполук $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd) засвідчили, що сполука $La_{10}B_9C_{12}$ ϵ парамагнетиком Паулі. Для сполук R_{10} B₉C₁₂ (R = Pr, Nd) за температур понад 50 К температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості відповідає закону Кюрі-Вайса, а при T < 10 К за високих магнітних полів виявлено тенденцію до феромагнітного упорядкування. $R_{10}B_9C_{12}$ характеризуються металічним типом електричної провідності.

Під час систематичного дослідження сплавів системи Sm–B–C за температури 1270 К ми виявили нову тернарну сполуку Sm₁₀B₉C₁₂, яка належить до структурного типу Ce₁₀B₉C₁₂ і продовжує ряд раніше знайдених ізоструктурних сполук $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd).

Мета нашої праці – синтез монокристалів нового борокарбіду та вивчення його кристалічної структури методом монокристала.

Матеріали та методика дослідження

Для дослідження кристалічної структури сполуки та її можливої області гомогенності синтезовано зразки складів (в ат. %) Sm₃₃B₂₅C₄₂, Sm₃₃B₂₈C₃₉ та Sm₃₃B₃₁C₃₆ шляхом сплавляння чистих елементів: тербій (Alfa-Aesar, Johnson Matthey Company, чистотою \geq 99,99 мас. %), графітовий порошок (Aldrich, \geq 99,999 мас. %), кристалічний бор (Н. С. Starck, Germany, чистотою \geq 99,9 мас. %). Порошки графіту та бору перед використанням дегазували прожарюванням за 1270 К та тиску $p < 10^{-5}$ мбар. Стружку самарію перемішували з порошками бору та графіту, узятими у стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій пресформі. Спресовані таблетки масою ~1 г сплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал сплавів, загорнутих у молібденову фольгу, проводили при 1270 К упродовж 1000 год у вакуумованих кварцових ампулах. Відпалені зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Оскільки зразки легко гідролізують на повітрі, їх готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону.

З подрібненого зразка складу Sm₃₃B₃₁C₃₆ вибрано кристал неправильної форми та поміщено у капіляр, заповнений аргоном. На етапі попереднього дослідження методами Лауе та коливання (камера Бюргера, Си Ка-випромінювання) визначили тетрагональну симетрію кристала та приблизні значення періодів гратки. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі STOE IPDS II (Мо Ка-випромінювання). Кристалохімічні характеристики сполуки та деталі знімання наведено в табл. 1.

Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [17] та уточнено в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Самарію за допомогою програми SHELX-97 [18] у комплексі програм WinGX [19]. Координати та параметри зміщення атомів наведено у табл. 2, 3. Рентгенофазовий аналіз проводили за рентгенограмами порошку дифрактограм (дифрактометр STOE STADI P, Мо Кα-випромінювання) з використанням пакета програм WinCSD [20].

Результати дослідження та їх обговорення

За допомогою рентгенофазового аналізу виготовлених зразків виявлено існування нового борокарбіду $Sm_{10}B_9C_{12}$, що перебуває у рівновазі з раніше відомими сполуками SmB_2C_2 [9] та $Sm_5B_2C_6$ [11]. Уточнені параметри гратки для SmB_2C_2 : a = 5,3719(2), c = 3,6960(2) Å практично не відрізнялися від наведених раніше у [9]. Для відомої сполуки $Sm_5B_2C_6$ (CT $Sm_5B_2C_6$) уперше виявлено зміну параметрів елементарної комірки від a = 8,2137(8), c = 11,879(1) Å для зразка з меншим вмістом Бору до a = 8,2403(6), c = 11,971(1) Å для зразка з більшим вмістом Бору. Ця зміна

свідчить про область гомогенності сполуки. Результати її дослідження будуть висвітлені у нашій наступній праці.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки Sm10B9C12

Table 1

$Sm_{10}B_9C_{12}$
P41212
<i>tP</i> 124, 4
8,2452(8)
25,167(5)
1710,9(4)
6,674
33,712
0,096×0,52×0,011
Μο <i>K</i> α; 0,71073
STOE IPDS II
89
F^2
54,86; 0,657
$-10 \le h \le 10$
$-10 \le k \le 10$
$-31 \le l \le 31$
14833
$1740 (R_{int} = 0.054)$
$1620 (R_{\sigma} = 0.025)$
0,034 (0,035)
0,080 (0,079)
1,20
-4,32; +1,83

Crystallographic characteristics, details of data collection and refinement of crystal structure of Sm. B.C.

 $\begin{aligned} & R_1(F) = [\Sigma(|F_0| - |F_c|)] / \Sigma|F_0|; \\ & b \ wR_2(F^2) = [\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma[w(F_0^2)^2]]^{1/2}; \\ & [w^{-1} = \sigma^2(F_0)^2 + (0.048P)^2 + 8.903P], \text{ ge} \ P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3 \end{aligned}$

Дослідженя рентгенівським методом монокристала кристалічної структури нового борокарбіду Sm10B9C12 показало, що сполука кристалізується у тетрагональній сингонії та належить СТ Се₁₀В₉С₁₂. У кристалічній структурі сполуки Sm₁₀B₉C₁₂ атоми Самарію утворюють слабкодеформовані планарні квадратні сітки, які вибудовують тривимірну ґратку (рис. 1). У такій ґратці з атомів металу є два типи порожнин, утворених з 18 та 26 атомів Самарію. Такі два типи поліедрів центровані, відповідно, групами B₄C₄ та B₅C₈. Поліедр з 18 атомів металу утворений трьома деформованими тетрагональними антипризмами, центрованими з обох кінців атомами Самарію. Тринадцятиатомні бор-карбонові групи знаходяться у поліедрах із 26 атомів РЗМ, які можна розглядати як п'ять сильно деформованих квадратних антипризм зі спільними основами та центрованими з двох сторін у напрямку

конденсації атомами РЗМ з утворенням координаційних багатогранників крайніх атомів С групи В₅С₈ у вигляді квадратної слабкодеформованої піраміди.

Таблиця	2
---------	---

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі Sm ₁₀ B ₉ C ₁₂	
	Table 2

	Coordinates and isotropic displacement parameters of atoms in $Sm_{10}B_9C_{12}$ structure						
Атом	ПСТ	x	у	Ζ	$U_{\rm eq}/U_{\rm iso,}{\rm \AA}^2$		
Sm1	8b	0,48197(7)	0,40202(7)	0,31165(2)	0,0075(1)		
Sm2	8b	0,67925(6)	0,00605(7)	0,33225(2)	0,0063(1)		
Sm3	8b	0,39852(6)	0,09806(6)	0,20952(2)	0,0066(1)		
Sm4	8b	0,19797(7)	0,08741(8)	0,69694(2)	0,0148(1)		
Sm5	8b	0,28647(7)	0,79678(7)	0,32048(2)	0,0066(1)		
C1	8b	0,382(1)	0,103(1)	0,3105(4)	0,006(2)		
C2	8b	0,294(1)	0,186(1)	0,4179(3)	0,007(2)		
C3	8b	0,685(1)	0,004(1)	0,4317(4)	0,007(2)		
C4	8b	0,098(1)	0,009(1)	0,1998(4)	0,011(1)		
C5	8b	0,918(1)	0,213(1)	0,9628(4)	0,012(2)		
C6	8b	0,207(1)	0,475(1)	0,2630(5)	0,015(2)		
B1	8b	0,305(1)	0,411(1)	0,1548(5)	0,005(2)		
B2	8b	0,777(1)	0,293(2)	0,2744(4)	0,007(2)		
B3	8b	0,856(1)	0,367(1)	0,3830(4)	0,005(2)		
B4	8b	0,369(1)	0,508(1)	0,1076(5)	0,011(2)		
B5	4 <i>a</i>	0,418(1)	x	0	0,013(3)		

Примітка. ПСТ – правильна система точок.

0,0078(2)

Sm5

0,0063(2)

Таблиця 3

0,0007(2)

Анізотропні параметри зміщення атомів самарію у структурі $Sm_{10}B_9C_{12}$, Å² Table 3

0,0009(1)

-0.0006(2)

Anisotropic displacement parameters of Sin atoms in $Sin_{10}B_9C_{12}$ structure, in A							
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U ₁₂	
Sm1	0,0086(2)	0,0076(2)	0,0093(2)	-0,0002(2)	0,0006(2)	0,0009(1)	
Sm2	0,0066(2)	0,0071(2)	0,0052(2)	0,0003(2)	-0,0003(2)	0,0002(2)	
Sm3	0,0071(3)	0,0076(3)	0,0050(2)	-0,0004(3)	-0,0005(8)	0,0005(2)	
Sm4	0.0095(3)	0.0082(3)	0.0265(3)	-0.0018(2)	-0.0019(2)	0.0012(2)	

0,0059(2)

Міжатомні віддалі добре узгоджуються зі сумами атомних радіусів та для атомів РЗМ перебувають у межах від $\delta_{\text{Sml}-\text{Sml}} = 3,385(1)$ до $\delta_{\text{Sm2}-\text{Sm3}} = 4,073(1)$ Å. Міжатомні віддалі Sm–B, Sm–C подібні до віддалей, характерних для цього типу борокарбідів [16].

Тринадцятиатомна бор-карбонова група $B_5C_8 \in$ найдовшою відомою групою серед досліджених сьогодні борокарбідів і характерна лише для СТ $Ce_{10}B_9C_{12}$. Результати дослідження кристалічних структур сполук $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) методом монокристала показали певні розбіжності в упорядкуванні атомів Бору та Карбону у групах B_5C_8 . При уточненні кристалічної структури $La_{10}B_9C_{12}$ [15] у B_5C_8 виявлено зв'язки B–B, на відміну від структури $Ce_{10}B_9C_{12}$, в якій існують лише зв'язки B–C. У дослідженій кристалічній структурі $Sm_{10}B_9C_{12}$ міжатомні віддалі $\delta_{B1-B4} = 1,52(1)$ Å є близькими до $\delta_{B1-B4} = 1,59$, $\delta_{B1-B4} = 1,56 - до$

 $\delta_{\text{B1-B4}} = 1,54$ Å, знайдених, відповідно, для $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Pr, Nd) у [15, 16]. Дещо збільшені міжатомні віддалі, визначені для $\delta_{\text{C6-C5}} = 1,48(1)$ Å, свідчать про утворення одинарних зв'язків у групі B_5C_8 між атомами Карбону.

Восьмиатомна бор-карбонова група B_4C_4 простежується у структурному типі $Ce_5B_4C_5$ [21]. Сума міжатомних віддалей у цій групі становить 10,3 Å і є приблизно однаковою у структурах $R_{10}B_9C_{12}$ (R = Pr, Nd, Sm). У групі B_4C_4 кристалічної структури $Sm_{10}B_9C_{12}$ міжатомні віддалі становлять $\delta_{B2-B2} = 1,49(2)$ Å і є близькими до $\delta_{B2-B2} = 1,56$ Å та $\delta_{B2-B2} = 1,52$ Å, виявлених, відповідно, для $R_{10}B_9C_{12}$ (R = Pr, Nd). Групи B_4C_4 у кристалічних структурах $R_5B_4C_5$ (R = Pr, Nd) є дещо довшими, ~10,6 Å, і міжатомні віддалі B–B також більші, ніж у $R_{10}B_9C_{12}$, та становлять, відповідно, $\delta_{B-B} = 1,63$ Å та $\delta_{B-B} = 1,61$ Å. Сполуку складу $Sm_5B_4C_5$ не виявлено. Варто зазначити, що групи B_4C_4 та B_5C_8 – нелінійні унаслідок деформації поліедрів із атомів металів (рис. 1, δ , e).



Рис. 1. Кристалічна структура сполуки Sm₁₀B₉C₁₂ (*a*). Виділені бор-карбонові групи B₅C₈ та B₄C₄. Оточення з атомів Самарію для груп B₅C₈ (δ) та B₄C₄ (*в*).

Fig.1. Crystal structure of $Sm_{10}B_9C_{12}(a)$. Boron-carbon groups B_5C_8 and B_4C_4 are indicated. Samarium atoms environment for $B_5C_8(\delta)$ and $B_4C_4(a)$ groups.

Розраховані у [16] ефективні магнітні моменти для атомів РЗМ у сполуках ряду $R_{10}B_9C_{12}$ (R = Ce, Pr, Nd) свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Як бачимо з рис. 2, для ряду $R_{10}B_9C_{12}$ об'єм їхніх елементарних комірок незначно відхиляється від лінійної залежності у ряду La–Sm, що свідчить про ступінь окиснення атомів Самарію +3. Проведені у [22] розрахунки електронної структури борокарбіду

 $Ce_{10}B_9C_{12}$ свідчать про можливі заряди бор-карбонових груп: $(B_4C_4)^{8-}$ та $(B_5C_8)^{9-}$, що також свідчить про металічні властивості сполуки, підтверджені пізніше у [16].



Рис. 2. Зміна об'ємів елементарних комірок сполук $R_{10}B_9C_{12}$ у ряду R = La-Sm.

Fig. 2. Unit cell volume change for $R_{10}B_9C_{12}$ compounds in the row R = La-Sm.

Висновки

У системі Sm–B–C синтезовано новий тернарний борокарбід Самарію Sm₁₀B₉C₁₂, який кристалізується у структурному типі Ce₁₀B₉C₁₂. Сьогодні відомо п'ять сполук ізоструктурного ряду $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm), що кристалізуються у цьому структурному типі. Дослідження кристалічної структури нової сполуки методом монокристала підтвердило існування двох бор-карбонових груп B₄C₄ та B₅C₈ та її спорідненість до кристалічних структур з ізольованими аніонами різного складу (B_xC_y)^{*n*-}. З'ясовано, що синтезована сполука при 1270 К перебуває у рівновазі з раніше відомими сполуками SmB₂C₂ та Sm₅B₂C₆.

ЛІТЕРАТУРА

- Shi Y., Leithe-Jasper A., Tanaka T. New ternary compounds Sc₃B_{0.75}C₃, Sc₂B_{1.1}C_{3.2}, ScB₁₅C_{1.60} and subsolidus phase relations in the Sc–B–C system at 1700 °C // J. Solid State Chem. – 1999. – Vol. 148. – P. 250–259.
- Bauer J., Nowotny H. Der Dreistoff Yttrium–Bor–Kohlenstoff // Monatsh. Chem. 1971. Vol. 102. – P. 1129–1145.
- Babizhetskyy V., Simon A., Bauer J. Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry // Monatsh. Chem. – 2014. – Vol. 145. – P. 869–876.
- Бабіжецький В., Гембара М., Левицький В. Фазові рівноваги в системі Се-В-С при 1270 та 970 К // Праці НТШ. Хім. науки. – 2016. – Т. XLIV. – С. 21–29.
- Babizhetskyy V., Simon A., Halet J.-F. Investigations in the ternary praseodymium-boroncarbon system: solid-state phase diagram and structural chemistry // Solid State Sci. – 2015. – Vol. 47. – P. 73–77.
- Schwetz K. A., Hoerle M., Bauer J. Contribution to the system europium–boron–carbon // Ceramurgia Intl. – 1979. – Vol. 5. – P. 105–109.

- 7. *Ruiz D., Garland M. T., Saillard J-Y., Halet J.-F., Bohn M., Bauer J.* Electron probe microanalysis in the ternary Gd–B–C system // Solid State Sci. – 2002. – Vol. 4. – P. 1173–1178.
- 8. *Bauer J., Venneguès P., Vergneau J. L.* The ternary system Holmium-boron-carbon; isothermal section at 1500°C // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 110. P. 295–298.
- Babizhetskyy V., Hoch C., Mattausch Hj., Simon A. Boron-carbon order and symmetry control: single-crystal X-ray study of SmB₂C₂ // Z. Naturforsch. – 2006. – Vol. 61b. – P. 727–732.
- Bidaud E., Hiebl K., Hofmann R-D., Pöttgen R., Jardin C., Bauer J., Gautier R., Gougeon P., Saillard J-Y., Halet J.-F. Structural, electronic, and magnetic properties of ternary rare-earth metal borocarbides R₅B₂C₅ (R = Y, Ce–Tm) containing BC₂ "molecules" // J. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 154. – P. 286–295.
- Bidaud E., Hiebl K., Bauer J. Structural and magnetic properties of the rare-earthborocarbides, R₅B₂C₆ (R = Y, Ce–Tm) // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 316. – P 75–81.
- Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Crystal structure of lanthanum borocarbide, La₅B₄C_{5-x} (x = 0.15) // Z. Kristallogr. - 2003. - Vol. 218. - P. 417-418.
 Bauer J., Boucekkine G., Frapper G., Halet J-F., Saillard J.-Y., Zouchoune B. Small boron
- Bauer J., Boucekkine G., Frapper G., Halet J-F., Saillard J.-Y., Zouchoune B. Small boron carbon chains stabilized in rare earth metallic frameworks: A bonding analysis // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 133. – P. 190–194.
- Gougeon P., Halet J.-F., Ansel D., Bauer J. Crystal structure of deca-cerium nonaboride dodecacarbide, Ce₁₀B₉C₁₂ // Z. Kristallogr. – 1996. – Vol. 211. – P. 825.
- 15. Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A. Crystal structure of lanthanum borocarbide, La₁₀B₉C₁₂// Z. Kristallogr. NCS. 2004. Vol. 219. P. 11.
- Babizhetskyy V., Hiebl K., Kremer R. K., Mattausch Hj., Simon A. Crystal chemistry and physical properties of the ternary conpounds R₁₀B₉C₁₂ (R = La, Ce, Pr, Nd) // Solid State Sci. – 2007. – Vol. 9. – P. 1126–1134.
- 17. *Altomare A., Burla M. C, Camalli M. et al.* SIR97: a new program for solving and refining crystal structures // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32. P. 115–119.
- Sheldrick M. G. SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany. – 1997.
- Farrugia L. J. WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – Vol. 32. – P. 837–838.
- Akselrud L. G., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
- Gougeon P., Halet J.-F., Ansel D., Bauer J. Crystal structure of pentacerium tetraboride pentacarbide, Ce₅B₄C₅ // Z. Kristallogr. NCS. – 1996. – Vol. 211. – P. 822.
- Ansel D., Bauer J., Bonhomme F. et al. In Seltenerdmetall Gerüststrukturen stabilisierte Bor-Kohlenstoff-Ketten // Angew. Chem. – 1996. – Vol. 108. – P. 2245–2247.

SUMMARY

Volodymyr BABIZHETSKYY, Volodymyr LEVYTSKYY, Bogdan KOTUR CRYSTAL STRUCTURE OF THE NEW BOROCARBIDE Sm10B9C12

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com

New ternary samarium borocarbide $Sm_{10}B_9C_{12}$ has been prepared by arc melting the initial elements in argon atmosphere, followed with annealing in silica tubes at 1270 K for 1000 h. Crystal structure of $Sm_{10}B_9C_{12}$ was determined using single crystal X-ray diffraction data. It has a tetragonal symmetry and refers to $Ce_{10}B_9C_{12}$

type of structure: space group $P4_{1}2_{1}2$, Pearson symbol tP124, Z = 4, a = 8.2452(8), c = 25.167(5) Å (R1 = 0.034, wR2 = 0.080 for 1620 reflections with $I_0 > 2\sigma(I_0)$). Samarium atoms are in slightly corrugated square sheets which form a three-dimensional network with two types of voids filled with B_4C_4 and B_5C_8 finite chains. Borocarbide $Sm_{10}B_9C_{12}$ prolongs a row of isostructural compounds $R_{10}B_9C_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm).

Keywords: rare earth metal borocarbides, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла 29.06.2017. Після доопрацювання : 03.07.2017. Прийнята до друку 05.07.2017. УДК 544.421.081.7 : 544.474 : 546.57

Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ПРИСУТНОСТІ ЦЕНТРІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, вул. Наукова, За, м. Львів, 79060, Україна e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com

Методом фотоколориметрії досліджено кінетику формування наночастинок срібла в присутності додатково внесених у реакційну суміш центрів кристалізації. Показано, що для опису такого процесу доцільним є використання автокаталітичної схеми $A+B\rightarrow 2B$. Розраховано кінетичні параметри росту наночастинок срібла і виявлено, що визначені за кінетичними кривими значення концентрацій зародків нуклеації добре узгоджуються з концентрацією поверхневих атомів срібла, внесених у реакційне середовище центрів кристалізації. Показано можливість регулювання розміру отримуваних наночастинок срібла за допомогою підбору вихідних концентрацій. АдNO₃ і центрів нуклеації.

Ключові слова: наночастинки срібла, кінетика, центри кристалізації.

Закономірності формування золів наночастинок срібла (AgNPs) за умов їх гомогенної нуклеації, а також вплив кінетичних параметрів процесу на розмір і форму отримуваних наночастинок є досить докладно вивчений [1–4]. Однак основним недоліком такої групи методів є низька концентрація наночастинок в золях, що ускладнює їх виділення і практичне застосування. Такого недоліку позбавлена інша група методів – синтез наночастинок металів в гетерогенних умовах [5–9].

Під час гетерогенної нуклеації утворення наночастинок відбувається на поверхні наявних у системі сторонніх включень. Енергетичний бар'єр такого процесу є значно нижчим, і відбувається він зі значно вищою швидкістю. Водночас варто зазначити, що такі способи синтезу металевих нанопорошків також є досить широко відомими. Зокрема, відомі способи синтезу AgNPs, у яких гетерофаза (свіжоприготовлений золь оксиду срібла) одночасно є і прекурсором [5–8]. На першій стадії процесу відбувається утворення мікрочастинок оксиду срібла, стабілізованих синтетичними фульвокислотами [5, 6] або додецилбензолсульфокислотою [7], поверхня яких слугує каталізатором процесу відновлення з подальшим утворенням стабільного золю AgNPs. Кінетику такої реакції описують рівнянням нульового порядку за Ag_2O [6], а тому, за такої схеми зародження нової фази, неможливо ефективно контролювати швидкість реакції і, відповідно, характеристики утворюваних нано-

частинок. Однак беззаперечною перевагою такого способу отримання наночастинок є можливість формування висококонцентрованих золів срібла.

Також відомі способи синтезу AgNPs з використанням уведених в систему попередньо синтезованих центрів кристалізації (ЦКр) [9, 10], наприклад, формування AgNPs із зародків срібла ~10 нм з подальшим їх ростом до 150 нм [9], нанокубів та нанооктаедрів срібла з розмірами 20–70 нм [10].

Однак незважаючи на значну кількість публікацій, у яких досить докладно описано різні методи синтезу, кінетичні параметри формування AgNPs за присутності ЦКр вивчено недостатньо. Мета нашої праці – дослідити вплив концентрації додатково внесених у реакційне середовище срібних ЦКр і початкової концентрації іонів Ag⁺ на кінетику формування AgNPs.

ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Використані реактиви

Як прекурсор для синтезу срібних ЦКр та AgNPs, використано срібла нітрат (х.ч., "Сфера Сім"); як відновник іонів срібла використано гідразину гідрат (ч., "Сфера Сім"); як стабілізатор наночастинок, використано натрію цитрат (Na₃Cit) (ч.д.а., "Сфера Сім"); для регулювання рН середовища, використано натрій гідроксид (ч.д.а., "Сфера Сім").

Кінетичні дослідження

Кінетику синтезу AgNPs вивчали за методом фотоколориметрії в термостатованій кварцовій кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см з використанням фотоколориметра "Туре KF-77" (ZALIMP, Poland), обладнаного аналогово-цифровим перетворювачем MTech ADC-24-3 (Україна) (частота фіксації даних – 10 Гц) з використанням світлофільтра "400".

Дослідження форми і розміру зародків кристалізації і наночастинок срібла

Дослідження форми і розміру AgNPs проводили з використанням трансмісійно го електронного мікроскопа Zeiss Libra 120, а також за методом спектроскопії в УФ/видимому діапазоні [11] з використанням спектрофотометра Shimadzu Uvmini-1240.

Синтез золю срібних зародків кристалізації

Зародками кристалізації під час дослідження кінетики гетерогенного росту AgNPs був золь срібла з середнім діаметром частинок 15±4 нм (рис. 1), отримані за методикою, описаною в [3] за таких вихідних концентрацій реагентів: $[AgNO_3]_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $[N_2H_4]_0 = 2 \times 10^{-4}$ моль/л, $[NaOH]_0 = 7,5 \times 10^{-4}$ моль/л, $[Na_3Cit]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л.

Концентрацію ЦКр розраховували за рівнянням (1) [4]:

$$[\amalg Kp] = \frac{[Ag^+]_0 M_{Ag}}{\int\limits_0^\infty f(r) \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_{Ag} \cdot dr},$$
(1)

де M_{Ag} і ρ_{Ag} – молекулярна маса і густина срібла, відповідно; r і f(r) – радіус і функція розподілу за розміром AgNPs, відповідно.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

AgNPs синтезували у водному середовищі за реакцією відновлення нітрату срібла гідразином у присутності цитрату натрію як стабілізатора. Реакцію проводили при 25 °C за таких вихідних концентрацій реагентів: $[AgNO_3]_0 = (1 \div 2,5) \times 10^{-4}$ моль/л,

 $[N_2H_4]_0 = 7 \times 10^{-4}$ моль/л і $[Na_3Cit]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л. Відповідну кількість золю ЦКр вносили в реакційну суміш перед додаванням розчину гідразину.



Рис. 1. ТЕМ-зображення (*a*) та електронний спектр поглинання (б) срібних зародків кристалізації.



Досліджено вплив концентрації ЦКр (у всіх випадках початкова концентрація AgNO₃ становила 1×10^{-4} моль/л) та початкової концентрації AgNO₃ (у всіх випадках початкова концентрація ЦКр становила 6×10^{12} π^{-1}) на кінетику відновлення іонів Ag⁺ гідразином (рис. 2).



Рис. 2. Зміна оптичної густини (О.D.) золів срібла з часом за різних концентраціях зародків кристалізації (*a*: *1* – 0; *2* – 2×10¹²; *3* – 5×10¹²; *4* – 1×10¹³; *5* – 2×10¹³ л⁻¹) і різних початкових концентрацій AgNO₃ (*б*: *1* – 1×10⁻⁴; *2* – 1,5×10⁻⁴; *3* – 2×10⁻⁴; *4* – 2,5×10⁻⁴ моль/л).

Fig. 2. Change of optical density (O.D.) of silver sols vs. time at different concentrations of centers of nucleation (*a*: 1 - 0; $2 - 2 \times 10^{12}$; $3 - 5 \times 10^{12}$; $4 - 1 \times 10^{13}$; $5 - 2 \times 10^{13}$ $[^{-1})$ and different starting concentrations of AgNO₃ (*b*: $1 - 1 \times 10^{-4}$; $2 - 1,5 \times 10^{-4}$; $3 - 2 \times 10^{-4}$; $4 - 2,5 \times 10^{-4}$ mole/l).

Визначено (рис. 2), що за присутності в реакційній системі зародків нової фази тривалість індукційного періоду реакції відновлення Ag⁺ гідразином знижується на порядок і зменшується з ростом концентрації ЦКр. Водночас, тривалість індукційного періоду практично не залежить від початкової концентрації AgNO₃, що, ймовірно, свідчить про відсутність гомогенної нуклеації AgNPs. Отже, для опису кінетики відновлення Ag⁺ гідразином за присутності ЦКр можна використати рівняння автокаталітичного процесу:

$$A + B \xrightarrow{k} 2B,$$
 (2)

де $A = Ag^+$, $B = Ag^0$.

Відповідно, швидкість зміни концентрації Ад⁺ можна описати виразом:

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -k \cdot [\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{B}]. \tag{3}$$

Зважаючи на те, що на початку процесу в системі наявна деяка кількість зародків [В]₀, концентрацію В можна записати як

$$[B] = [A]_0 - [A] + [B]_{0.}$$
(4)

Під час підстановки (4) в (3) та інтегруванні в межах (0, t) і ([A]₀, 0), отримаємо вираз для обчислення концентрації А:

$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp[-k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t]}.$$
(5)

З урахуванням того, що [A]₀ >> [B]₀, вираз (5) можна легко лінеаризувати:

$$\ln \frac{a}{1-a} = k[A]_0 t - \ln \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \right),$$
(6)

де *α* = O.D./O.D._{max} – конверсія іонів срібла; O.D. і O.D._{max} – біжуча і максимально досяжна оптична густина реакційної суміші, відповідно.

Варто зазначити, що в досліджених системах максимум поглинання робочого розчину досить помітно зміщується в довгохвильову область (vide infra), а тому для розрахунку ефективних констант швидкостей росту AgNPs використано початкові ділянки кінетичних кривих. Кінетичні криві відновлення іонів Ag⁺ гідразином при різних концентраціях зародків кристалізації в координатах рівняння (6) наведено на рис. 3.

Значення [B]₀ доцільно порівняти з вихідною концентрацією ЦКр. Однак, варто відмітити, що каталізатором процесу відновлення Ag^+ гідразином є поверхневі атоми зародків. Згідно з [12], частка поверхневих атомів у наночастинках срібла з середнім діаметром 15 нм становить 0,11. В табл. 1 наведено розраховані значення концентрації поверхневих атомів срібла [Ag]_s, попередньо внесених у реакційну суміш ЦКр. Як бачимо з наведених у табл. 1 даних, значення [B]₀ і [Ag]_s досить добре узгоджуються між собою, що свідчить про адекватність запропонованого рівняння (6) для опису кінетики росту AgNPs за присутності зародків нуклеації. Водночас, дещо вище значення [B]₀ для вихідної концентрації $Ag^+ 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л імовірно свідчить про те, що зі збільшенням концентрації прекурсору в системі відбувається також і гомогенна нуклеація наночастинок срібла.

Розраховані за кінетичними кривими з використанням методу найменших квадратів значення $[B]_0$ і *k* наведено в табл. 1.

Для визначення середнього діаметру отриманих AgNPs, досліджено спектри поверхневого плазмонного резонансу (ППР) отриманих золів (рис. 4).



Рис. 3. Лінійні анаморфози кінетичних кривих відновлення іонів Ag⁺ гідразином за різних концентрацій ЦКр: $1 - 2 \times 10^{12}$, $2 - 5 \times 10^{12}$, $3 - 1 \times 10^{13}$, $4 - 2 \times 10^{13}$ л⁻¹.

Fig. 3. Linear anamorphoses of kinetic curves of Ag⁺ ions reduction by hydrazine at different concentrations of CCr: $1 - 2 \times 10^{12}$, $2 - 5 \times 10^{12}$, $3 - 1 \times 10^{13}$, $4 - 2 \times 10^{13}$ l⁻¹.

Таблиця 1

Розраховані значення кінетичних параметрів відновлення іонів Ag⁺ гідразином за присутності срібних зародків енуклеації

Table 1

Calculated values of kinetic parameters of ${\bf Ag}^{*}$ ions reduction by hydrazine in the presence of silver centers of the nucleation

$[Ag^{+}]_{0} \times 10^{4},$	[ЦКр]×10 ⁻¹² ,	$[B]_0 \times 10^7$,	$[Ag]_{S} \times 10^{7}$,	$k \times 10^{-4}$,
моль/л	π^{-1}	моль/л	моль/л	л·моль ⁻¹ с ⁻¹
1	—	-	—	0,35 [4]
1	2	0,2	0,5	2,6
1	5	0,7	1,1	2,5
1	10	1,7	2,3	2,2
1	20	6,1	4,6	2,3
1,5	5	1,1	1,1	1,8
2	5	1,3	1,1	1,4
2,5	5	3,1	1,1	1,1

Розраховані за значенням довжини хвилі в максимумі ППР, а також за рівнянням (7) теоретично очікувані значення середнього діаметру (d_{exp} і d_{theor} відповідно) отриманих AgNPs наведено в табл. 2.

$$d_{\text{theor}} = d(\mathcal{U}\mathcal{K}p) \left(\frac{[\mathbf{Ag}^+]_0}{[\mathbf{Ag}]^0_{\mathrm{I}\mathcal{U}\mathcal{K}p}} \right)^{\frac{1}{3}},\tag{7}$$

де *d*(ЦКр) і [Ag⁰_{ЦКр} – діаметр і концентрація (в одиницях моль/л) центрів кристалізації, відповідно.



Рис. 4. Спектри ППР золів срібла, отриманих за різних початкових концентрацій зародків кристалізації (*a*: $1 - 2 \times 10^{12}$; $2 - 5 \times 10^{12}$; $3 - 1 \times 10^{13}$; $4 - 2 \times 10^{13}$ л⁻¹) і різних початкових концентрацій AgNO₃ (*б*: $1 - 1 \times 10^{-4}$; $2 - 1,5 \times 10^{-4}$; $3 - 2 \times 10^{-4}$; $4 - 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л).

Fig. 4. SPR–Spectra of silver sols obtained at different initial concentrations of centers of nucleation (*a*: $1 - 2 \times 10^{12}$; $2 - 5 \times 10^{12}$; $3 - 1 \times 10^{13}$; $4 - 2 \times 10^{13}$ l⁻¹) and different starting concentrations of AgNO₃ (*b*: $1 - 1 \times 10^{-4}$; $2 - 1,5 \times 10^{-4}$; $3 - 2 \times 10^{-4}$; $4 - 2,5 \times 10^{-4}$ mole/l).

Таблиця 2

Значення середнього діаметру і концентрації AgNPs, синтезованих за присутності зародків енуклеації

Table 2

[Ag ⁺] ₀ ×10 ⁴ , моль/л	[ЦКр]×10 ⁻¹² , л ⁻¹	$[AgNPs] \times 10^{-12}, \pi^{-1}$	d_{theor} , нм	$d_{\rm exp}$, нм
1	2	2	93	100
1	5	4	70	77
1	10	13	54	52
1	20	30	43	40
1,5	5	4	80	90
2	5	5	87	90
2,5	5	8	93	85

The values of mean diameter and concentration of AgNPs, synthesized in the presence of seeds

За рівнянням (1), з врахуванням

$$\int_{0}^{\infty} f(r) dr = 1$$

розраховані значення концентрації наночастинок срібла ([AgNPs]) в отриманих золях, які також наведені в табл. 2.

Як бачимо з наведених у табл. 2 даних, значення d_{exp} і d_{theor} та [ЦКр] і [AgNPs] є досить близькими, що свідчить про можливість контролювання розміру отримуваних наночастинок срібла за допомогою підбору вихідних концентрацій AgNO₃ і центрів нуклеації. Окремі розбіжності між значеннями [ЦКр] та [AgNPs] імовірно можна пояснити похибкою при розрахунку середнього діаметру отриманих наночастинок срібла, яка, згідно з [11], становить близько 5 %. Відповідно, оскільки

[AgNPs] ~d³, відносна похибка при розрахунку концентрації отриманих наночастинок срібла становить близько 30 %.

На основі дослідження реакції відновлення іонів Ag⁺ гідразином у присутності натрій цитрату показано доцільність використання автокаталітичної схеми для опису кінетики синтезу наночастинок срібла за присутності центрів кристалізації. Розраховано кінетичні параметри росту наночастинок срібла і виявлено, що значення [B]₀ добре узгоджуються з концентрацією поверхневих атомів срібла, внесених у реакційне середовище центрів кристалізації. Показано можливість регулювання розміру отримуваних наночастинок срібла за допомогою підбору вихідних концентрацій AgNO₃ і центрів нуклеації.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. *Patakfalvi R., Papp S., Dekany I.* The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers // J. Nanopart. Res. 2007. Vol. 9. P. 353–364.
- Harada M., Inada Y., Nomura M. In situ time-resolved XAFS analysis of silver particle formation by photoreduction in polymer solutions // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. Vol. 337. P. 427–438.
- Kytsya A., Bazylyak L., Hrynda Y., Horechyy A., Medvedevdkikh Y. The Kinetic Rate Law for the Autocatalytic Growth of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles // Int. J. Chem. Kin. 2015. Vol. 47 (6). P. 351–360.
- Киця А. Гомогенна нуклеація наночастинок срібла в трактуванні концепції кінетично ефективного ядра та класичної теорії зародження нової фази // Вісник Львівського університету. Сер. хім. 2016. Вип. 57 (2). С. 513–519.
- 5. *Литвин В. А. Галаган Р. Л., Мінаєв Б. П.* Експериментальне і теоретичне дослідження механізму формування срібних нанокластерів у реакції відновлення Аg+-йона 1,2дигідроксиантрахіноном // Укр. хім. журн. 2010. Т. 76. № 7. С. 24–28.
- 6. *Litvin V. A., Galagan R. L., Minaev B. F.* Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances // Colloids and Surfaces A. 2012. № 414. P. 234–243.
- Yang J., Yin H., Jia J., Wei Y. Facile Synthesis of High-Concentration, Stable Aqueous Dispersions of Uniform Silver Nanoparticles Using Aniline as a Reductant // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 5047–5053.
- Huang Z.-Y., Mills G., Hajek B. Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11542–11550.
- 9. *Малинич С. 3.* Синтез та оптичні властивості водних суспензій ультрадисперсного срібла // Ж. Фіз. Досл. 2009. Т. 13. № 1. С. 1801.
- Wang Y., Wan D., Xie S., Xia X., Huang C. Z., Xia Y. Synthesis of silver octahedra with controlled sizes and optical properties via seed-mediated growth // ACS nano. 2013. Vol. 7. N 5. P. 4586–4594.
- Kytsya A. R., Reshetnyak O. V., Bazylyak L. I., Hrynda Yu. M. Extinction spectra of aqueous sols of silver nanoparticles as characteristics of their size and size distribution // J. Nano-Electron Phys. 2013. Vol. 4. P. 04064.
- 12. Schmidt A. F., Smirnov V. V. Concept of "magic" number clusters as a new approach to the interpretation of unusual kinetics of the Heck reaction with aryl bromides // Topics in Catalysis. 2005. Vol. 32. № 1, 2. P. 71–75.

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ПРИСУТНОСТІ ЦЕНТРІВ... 63

SUMMARY

Andriy KYTSYA, Liliya BAZYLYAK

KINETICS OF SILVER NANOPARTICLES FORMATION IN THE PRESENCE OF NUCLEATION CENTERS

Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova Str., 3a, Lviv, 79060, Ukraine e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com

The kinetics of formation of silver nanoparticles via reduction of silver nitrate by hydrazine hydrate in the presence of added into the reaction medium silver nucleation centers with mean diameter 15 nm have been investigated using photocolorymetry method. It was shown that such process can be described using simple autocatalytic scheme $A + B \rightarrow 2B$. Kinetic parameters of silver nanoparticles growth have been calculated and it was found that obtained from the kinetic data values of concentrations of nucleation centers are in good agreement with the concentrations of silver surface atoms of added seeds. The possibility of stable controlling of size of obtaining silver nanoparticles by starting concentrations of silver nitrate and nucleation centers has been shown.

Keywords: silver nanoparticles, kinetics, nucleation centers.

Стаття надійшла 04.05.2017. Після доопрацювання 10.08.2017. Прийнята до друку 20.08.2017. УДК 544.22:621.315.59

Олег ПАРАСЮК¹, Людмила ПІСКАЧ¹, Галина МИРОНЧУК¹, Оксана ЗАМУРУЄВА¹, Ганна МАХНОВЕЦЬ¹, Оксана ЦІСАР¹, Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ², Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ²

ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ ТІGa(In)Se₂ ТА ВПЛИВ КАТІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ЇХНІ ФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна; e-mail: Parasyuk.Oleg@eenu.edu.ua

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,

Методом Бріджмена-Стокбаргера одержано монокристали твердих розчинів $Tl_{I-x}B^{II}_{I-x}D^{I'}{}_{x}Se_{2}$. Вивчено вплив катіонного заміщення на оптичні властивості кристалів $TlGa(In)Se_{2}$. Виявлено три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненціальну область в інтервалі $0-100 \text{ см}^{-1}$ й області непрямих і прямих дозволених оптичних переходів. Оцінено ширину забороненої зони та її зміну в діапазоні температур 100–300 К. Визначено параметри правила Урбаха.

Ключові слова: кристали, катіонне заміщення, заборонена зона, правило Урбаха.

Вступ

За останні роки у напівпровідниковому матеріалознавстві простежується посилений інтерес до кристалічних матеріалів, які виявляють яскраво виражені анізотропні властивості [1, 2]. У них атоми розташовані так, що рух електронів обмежений в одному або двох напрямах [3]. До таких матеріалів належать, зокрема, шаруваті сполуки групи А^ШВ^ШС^{VI}₂, у яких в різних площинах формуються різні типи зв'язків – ковалентний і молекулярний [1]. Кристали А^ШВ^ШС^{VI} проявляють одночасно напівпровідникові і сегнетоелектричні властивості, мають високу фотопровідність, у них простежуються нелінійні ефекти у вольтамперних характеристиках, а також наявність оптичної генерації другої гармоніки [2–4]. Ці сполуки є матеріалами для створення на їх основі різних сенсорів, оптоелектронних приладів, високоефективних і стабільних сонячних елементів, нових типів приймачів ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювань тощо [1]. Дослідження А^ШВ^ШС^{VI}, ведуться досить широко і присвячені питанням розробки технології синтезу і вирощування високоякісних монокристалів зазначеного класу [4], їх різних фізичних властивостей, причому в значній частині публікацій [5-7] вивчають природу структурних фазових переходів, які реалізуються за зниження температури [1, 5]. Активно досліджують вплив дефектно-домішкової підсистеми кристалів на специфіку їх фізичних властивостей і особливості фазових переходів [2]. Разом із тим,

відомостей про вплив катіонного заміщення на властивості сполук групи $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ недостатньо, і досить часто вони є суперечливими [1, 6, 8, 9]. Мета нашої праці – одержати монокристали та визначити вплив катіонного заміщення (В^{III}(Ga,In)→D^{IV}(Si,Ge,Sn)) на властивості ТІВ^{III}Se₂. Це дасть можливість з'ясувати умови утворення та існування нових тетрарних фаз і твердих розчинів, закономірності кристалічної будови, залежність фізичних параметрів від складу, що буде цінною інформацією для прогнозу взаємодії в інших системах такого типу та пошуку нових сполук для перспективних матеріалів. Раніше ми побудували діаграми фазових рівноваг у системах TlInSe₂– D^{IV}_{2} та TlGaSe₂–SnSe₂ [10], у яких є наявність широких областей твердофазної розчинності на основі тернарних сполук. У системі TlInSe₂-SiSe₂ твердий розчин на основі тернарної сполуки знаходиться в інтервалі 0-35 мол. % SiSe₂, у системі TlInSe₂-GeSe₂ - 0-25 мол. % GeSe₂, а в системі TlInSe₂-SnSe₂ - 28 мол. % SnSe₂. Заміна Іп→Gа приводить до зменшення величини твердого розчину (0-18 мол. % SnSe₂ у системі TlGaSe₂-SnSe₂), що закономірно, з огляду на розмірний фактор. У межах існування твердих розчинів Tl_{1-x}B^{III}_{1-x}D^{IV}_xSe₂ відбувається монотонне зменшення об'єму елементарних комірок зі збільшенням х внаслідок віднімання атомів Tl в його кристалографічних положеннях. Атоми D^{IV} своєю чергою, розміщуються в позиціях атомів In(Ga), утворюючи з ними статистичні суміші.

Методика експерименту

Ріст кристалів твердих розчинів, що утворюються в системах $TIB^{III}X_2-D^{IV}X_2$, проводили методом Бріджмена-Стокбаргера. Умови росту кристалів вибирали з урахуванням аналізу побудованих *T*-х діаграм.

Процес росту монокристалів проводили на установці, схему якої зображено на рис. 1. Вона складається з двох температурних зон із незалежним регулюванням температури. Для створення градієнта температур на фронті кристалізації використовували дві печі, розділені диском із нержавіючої сталі, що відіграє роль тепловідводу. В центрі диска є отвір, діаметр якого збігається з діаметром нагрівних елементів печей. Набір дисків різного діаметру і товщини допомагає суттєво змінювати температурний профіль печі. Точність підтримування температури в печах становила ±0,5 K, що досягнуто за допомогою високоточних регуляторів температури ВРТ-3. Розподіл температури вздовж нагрівників показано у правій частині рис. 1. Наявність незалежного регулювання температури в різних зонах нагрівника разом із диском допомагає змінювати градієнт у зоні кристалізації в межах 2-6 К/мм. Швидкість росту змінювалась у межах 0,1-0,2 мм/год, причому вертикальне переміщення площини, в якій перебуває зона кристалізації, змінювали за допомогою редукторів. Використовували два варіанти: переміщення нагрівника у фіксованому положенні контейнера і навпаки. Наважку шихти масою 10-15 г, приготовану з високочистих вихідних елементів, завантажували у кварцові контейнери, які вакуумовували і запаювали. Попередньо синтезовані полікристалічні зразки в контейнері поміщали у верхню "гарячу" зону ростової печі, де зразки розплавлялися, їх витримувалися протягом 4-5 год.

Тоді проводили опускання ампули так, щоб закристалізувати 2–4 мм розплаву з метою отримання зародка в нижній частині ростової ампули з наступним рекристалізаційним відпалом протягом двох діб. Шляхом переміщення фронту кристалізації починали нарощування монокристала. Після кристалізації усього розплаву проводили відпал протягом 100 год. Охолодження до кімнатної темпера-



тури проводили зі швидкістю 20–30 К/год. Одержані монокристали мали довжину до 30 мм та діаметр 9–12 мм. Вигляд отриманих кристалів показано на рис. 2.

Рис. 1. Схема ростової установки: 1 – металевий флянець; 2 – азбесто-цементний кожух; 3 – Pt/Pt-Rh-термопара; 4 – ростовий контейнер; 5 – розплав; 6 – металевий диск; 7 – нагрівник; 8 – термоізолятор; 9 – блок для переміщення ампули; 10 – розподіл температури.

Fig. 1. Scheme of the growth setup: 1 – metallic flange; 2 – asbestos-cement casing; 3 – Pt/Pt-Rh thermocouple; 4 – growth container; 5 – melt; 6 – metallic disk; 7 – heater; 8 – thermoinsulator; 9 – block for moving the ampoule; 10 – temperature distribution.

Монокристали належать до шаруватих напівпровідників і легко сколюються вздовж площини спайності, утворюючи дзеркально гладку поверхню, яка не потребує додаткової обробки під час проведення досліджень. За даними рентгеноструктурного аналізу визначено, що вирощені кристали $Tl_{1-x}In_{1-x}D^{V}xSe_{2}$ кристалізуються у тетрагональній структурі (пр. гр. *I4/mcm*), а $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_{x}Se_{2} - у моноклінній структурі (пр. гр.$ *C2/c*).

Для вивчення спектрів оптичного поглинання отриманих твердих розчинів зразки сколювалися від монокристалічного злитка і мали форму тонких пластинок. Світло спрямовувалось на зразки паралельно кристалографічній осі *с*, тобто перпендикулярно шарам. Дослідження спектрів оптичного пропускання проводили з використанням азотного кріостата з можливістю стабілізації температури в інтервалі 77–300 К (точність стабілізації становила $\pm 0,2$ К). Як монохроматор, використовували МДР–206 (похибка встановлення довжини хвилі $\lambda = \pm 0,5$ нм).

Для вивчення фотоелектричних властивостей халькогенідних кристалів (з отриманих злитків) вирізали монокристалічні блоки у формі паралелепіпеда. Для електричних контактів використовували галій-індієву евтектику, нанесену на торець зразка методом утирання.



Рис. 2. Монокристали $Tl_{0,9}In_{0,9}Si_{0,1}Se_2(a)$, $Tl_{0,9}In_{0,9}Ge_{0,1}Se_2(b)$, $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2(b)$, $Tl_{0,9}Ga_{0,9}Sn_{0,1}Se_2(c)$.

Fig. 2. Single crystals of $Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Se_2(a)$, $Tl_{0.9}In_{0.9}Ge_{0.1}Se_2(b)$, $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2(b)$, $Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.1}Se_2(c)$.

Результати експерименту та їх обговорення

Вагомими характеристиками, які визначають комплекс оптичних властивостей матеріалів, є положення й форма краю фундаментального поглинання. Ми за спектрами пропускання в області краю власного поглинання (КП) за формулою, яка враховує багатократне внутрішнє відбивання в плоскопаралельному зразку, розраховували коефіцієнт поглинання (α)[11]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2\tilde{T}} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2\tilde{T}}\right]^2 + R^2} \right\}$$

де d – товщина зразка; $T = I/I_0$ – коефіцієнт пропускання; R – коефіцієнт відбивання.

Обчислюючи коефіцієнт оптичного поглинання, використано значення коефіцієнта відбивання (R) за кімнатної температури. Зміна температури від 100 до 300 К призводить до незначних змін у R, що узгоджується з даними праці [12]. На рис. З зображено спектральну залежність коефіцієнта поглинання (а) досліджуваних кристалів при 300 К.



Рис. 3. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання світла в кристалах при 300 К.

Fig. 3. Spectral dependence of the light absorption coefficient in the crystals at 300 K.

На краю смуги фундаментального поглинання залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона має вигляд степеневої функції

$$\alpha(hv) = B(hv - E_g)^N$$

де *В* – коефіцієнт пропорційності; *N* – показник степеня, який має значення 1/2, 3/2, 2 і 3, залежно від характеру електронного переходу, відповідального для

поглинання. N = 1/2 для прямого дозволеного переходу, N = 3/2 для забороненого прямого переходу, N = 2 для непрямого дозволеного переходу, N = 3 для забороненого непрямого переходу [11].

У досліджуваних кристалах виявлено три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненціальну область в інтервалі 0–100 см⁻¹ й області непрямих і прямих оптичних переходів. Це свідчить про те, що в досліджуваних твердих розчинах реалізуються одночасно і непрямі, і прямі дозволені переходи [12]. Про реалізацію непрямих і прямих дозволених переходів у кристалах типу $A^{1}B^{11}C^{V_{1}}_{2}$ йшлося у [13, 14].

Для оцінювання ширини забороненої зони за непрямих E_{gi} і прямих E_{gd} дозволених переходах прямі $(ahv)^{1/2} = f(hv)$ та $(ahv)^2 = f(hv)$ екстраполювалися до $(ahv)^{1/2} = 0$ та $(ahv)^2 = 0$ (рис. 4) [15]. Аналогічні дослідження проведено для монокристалів $Tl_{1-x}C^{III}_{1-x}D^{IV}_{x}Se_{2}$. Результати оцінювання за температур 100–300 К подано в табл. 1.



Рис. 4. Спектральна залежність $(\alpha hv)^{1/2}$ (а) і $(\alpha hv)^2$ (б) для кристалу $Tl_{0,9}In_{0,9}Si_{0,1}Se_2$ за різних температур.

Fig. 4. Spectral dependence $(\alpha hv)^{1/2}$ (a) and $(\alpha hv)^2$ (6) for a crystal of $Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Se_2$ at different temperatures.

Із табл. 1 випливає, що зі збільшенням x (тобто збільшенням вмісту SnSe₂, SiSe₂ та GeSe₂) край смуги фундаментального поглинання зміщується в область більших енергій. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу [16], зі збільшенням x відбувається два процеси: статистичне заміщення атомів In(Ga) атомами Sn(Si,Ge) і збільшення концентрації вакансій талію. Отже, можна припустити, що саме ці процеси є домінуючими в зміні ширини забороненої зони [17], що добре узгоджується з рентгеноструктурними даними [16]. В межах існування твердих розчинів $Tl_{1-x}In_{1-x}D^{IV}xSe_2$ проходить монотонне зменшення об'єму елементарної комірки зі збільшенням x унаслідок віднімання атомів Tl в положенні 4a, яке, очевидно, не може компенсуватися внаслідок заміщення атомів In(Ga) на атоми Sn, Si, Ge. Крім того, додатковий внесок у зміну E_g можуть робити вакансії кристалографічної гратки, які створюють деформаційний потенціал, що відповідає розтягу гратки

70

[11]. Більшість експериментальних результатів різних авторів засвідчують, що зменшення параметрів кристалічної гратки веде до зростання E_g , це добре проявляється в експериментах з гідростатичного стиску кристалів [11].

Таблиця 1

Table 1

Оцінка ширини забороненої зони кристалів при різних температурах

	Estimation of	the the band g	ap of the crysta	ls at different	temperatures	
Зразок / <i>T</i> , К		100	150	200	250	300
		Tl ₁	$_{-x}In_{1-x}Sn_{x}Se_{2}$			
x = 0	E_{gd} , eB	1,41	1,39	1,38	1,36	1,35
	E_{gi} , eB	1,21	1,20	1,19	1,17	1,16
<i>x</i> = 0,1	E_{gd} , eB	1,69	1,68	1,67	1,65	1,64
	E_{gi} , eB	1,48	1,47	1,46	1,44	1,42
<i>x</i> = 0,2	E_{gd} , eB	1,81	1,80	1,79	1,78	1,77
	E_{gi} , eB	1,66	1,64	1,63	1,59	1,57
		Tl ₁	$_{-x}In_{1-x}Si_{x}Se_{2}$			
x = 0, 1	E_{gd} , eB	1,76	1,73	1,71	1,68	1,65
	E_{gi} , eB	1,61	1,58	1,56	1,54	1,53
x = 0,2		1,94	1,92	1,91	1,90	1,88
		1,79	1,78	1,76	1,74	1,73
		Tl ₁ .	$_{-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$			
x = 0, 1	E_{gd} , eB	1,72	1,71	1,70	1,68	1,66
	E_{gi} , eB	1,67	1,65	1,61	1,58	1,56
x = 0,2	E_{gd} , eB	1,88	1,85	1,82	1,78	1,77
	E_{gi} , eB	1,69	1,66	1,62	1,59	1,58
		Tl ₁₋	$_{x}Ga_{1-x}Sn_{x}Se_{2}$			
x = 0,05	E_{gd} , eB	2,03	2,02	1,99	1,97	1,96
	E_{gi} , eB	1,81	1,80	1,79	1,78	1,76
x = 0,1	E_{gd} , eB	2,02	2,01	2,00	1,98	1,97
	E_{ai} eB	1.84	1.83	1.81	1.79	1.77

Велика концентрація V_{Tl} , спричинена неповним заповненням атомами Tl кристалографічної позиції 4*a*, а також статистичний характер заміни атомів B^{III} атомами D^{IV} у позиціях 4*b* і наявність інших дефектів, характерних для шаруватих структур, – головна причина порушення далекого порядку в розміщенні атомів кристалічної гратки [18]. Флуктуація концентрації заряджених домішок порушує періодичний характер потенціальної енергії електрона й веде до виникнення дефектних енергетичних станів та зон, зокрема хвостів густини станів, які примикають до країв зон [19].

З аналізу залежності коефіцієнта поглинання в області краю поглинання бачимо, що нижче області сильного поглинання у всьому діапазоні можливих складів і температур коефіцієнт поглинання добре описується експоненційною функцією від енергії фотона (рис. 5), яка характерна для невпорядкованих систем, і засвідчує участь хвостів щільності станів, зумовлених структурними дефектами у формуванні власних оптичних переходів.



Рис. 5. Логарифмічна спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\ln \alpha = f(hv)$ кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2(\alpha)$ та $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2(\delta)$ для x = 0,1 за різних температур.



На рис. 5. показано експериментальну залежність $\ln \alpha = f(hv)$ в області краю поглинання для кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si(Ge)_xSe_2$ в області температур 100–300 К. Аналогічні результати отримано для кристалів усіх досліджуваних складів.

Область експоненційної зміни α зі зростанням hv називають "хвостом Урбаха". На експоненційній ділянці залежність $\alpha(hv)$ підпорядковується правилу Урбаха [20]: $\alpha = \alpha_0 \exp(E - E_0/E_U)$, де E_U – енергія Урбаха ($E_U = k_B T / \sigma(T)$; k_B – стала Больцмана, $\sigma(T)$ – параметр, який характеризує нахил краю поглинання; α_0 і E_0 – сталі, які визначаються з точки перетину прямих $\ln \alpha = f(hv, T)$.

Апроксимація спектрів поглинання за правилом Урбаха дала змогу отримати такі значення a_0 і E_0 : 2000 см⁻¹, 2,16 еВ для кристала $Tl_{0.95}Ga_{0.95}Sn_{0.05}Se_2$; 2000 см⁻¹, 2,14 еВ – для кристала $Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$; 3000 см⁻¹, 1,94 еВ – для кристала $Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Se_2$; 3000 см⁻¹, 2,17 еВ – для кристала $Tl_{0.8}In_{0.8}Si_{0.2}Se_2$; 4000см⁻¹, 1,83 еВ – для кристала $Tl_{0.9}In_{0.9}Ge_{0.1}Se_2$; 5000 см⁻¹, 2,12 еВ – для кристала $Tl_{0.8}In_{0.8}Ge_{0.2}Se_2$; 1,75 еВ – для кристала $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$; 1,91 еВ – для кристала $Tl_{0.8}In_{0.8}Sn_{0.2}Se_2$.

Визначена енергія Урбаха змінювалась у межах 0,02–0,07 еВ. Великі значення E_g , які наближаються до таких, що й в аморфних сплавах свідчать про основний внесок у розупорядкування структури статичного безладу. Очевидно, у досліджуваній системі параметр E_g визначається флуктуаціями концентрації заряджених дефектів, які модулюють випадково електричне поле й, відповідно, спотворюють періодичну залежність потенціалу електрона в кристалі. На відміну від аморфних систем, у яких E_g , крім великого значення, не залежить від температури, у досліджуваних матеріалах E_g зменшується під час зниження температури до 100 К. Вважаємо, що це пов'язано з перезарядкою дефектних центрів під час зниження

температури, яка веде до нейтралізації частини заряджених центрів і зменшенню їх впливу на випадкову модуляцію електричного поля в зразках [21].

Зі збільшенням x зростає E_g , що можна пояснити збільшенням вкладу статичного безладу, пов'язаного зі зростанням концентрації структурних дефектів (що підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями) й зменшенням ролі динамічного безладу.

Висновки

У праці описано технологію одержання кристалів $Tl_{1-x}B^{III}_{1-x}D^{IV}_{x}Se_{2}$ методом Бріджмена–Стокбаргера. Досліджено зміну їх оптичних спектрів за катіонного заміщення та оцінено ширину забороненої зони. Під час дослідження спектральної залежності коефіцієнта поглинання виявлено експоненційну область в інтервалі 0–100 см⁻¹, область непрямих і прямих дозволених оптичних переходів. Визначено, що за збільшення температури від 100 до 300 К зменшується ширина енергетичної щілини як за прямих, так і непрямих дозволених переходів.

Результати, отримані в цій статті, наочно ілюструють, як властивості шаруватих структур можуть бути змінені за катіонного заміщення. Це може бути важливим і цікавим для ефективної розробки матеріалів з керованими властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

- Daud S. A., Grivitskas V., Mamedov T. G., Drozdov N. A., Korolik O. V., Mazanik A. V., Tarasik M. I., Fedotov A. K. Optical propetries of A³B³C⁶₂ crystals derived by different applications // Bul. BSU. – 2012. – Vol. 1. – P. 63–65.
- 2. *Panich A. M., Sarlarly R. M.* Physical properties of the low dimensional A³B⁶ and A³B³C⁶₂ compounds N.Y.: Nova Sci. Publ. Inc., 2010. 287 p.
- Gurbulak B., Duman A., Ates A. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor TIGaSe₂ and TIGaS₂ single crystals // Czech. J. Phys. – 2005. – Vol. 55. – P. 93–103.
- Kulyk B., Sahraoui B., Krupka O., Kapustianyk V., Rudyk V., Berdowska E., Tkaczyk S., Kityk I. Linear and nonlinear optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 093102(1–6).
- Babaev S. S., Başaran E., Mammadov T G., Mikhailov F. A., Salehli F. M., Seyidov M. Yu., Suleymanov R. The effect of impurities on the phase transitions in the ferroelectricsemiconductors TIInS₂ and TIGaSe₂ // J. Phys.: Cond. Matt. – 2005. – Vol. 17. – P. 85–93.
- Mikhailov F. A., Rameev B. Z., Kulibekov A. M., Şentürk E., Aktaş B. EPR study of the structural phase transitions in chromium doped thallium indium disulphide // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 258–259. – P. 419–422.
- Seyidov M. Yu., Mikailzade F. A., Uzun T., Odrinsky A. P., Yakar E., Aliyeva V. B., Babayev S. S., Mammadov T. G. Identification of intrinsic deep level defects responsible for electret behavior in TlGaSe₂ layered semiconductor // Phys. B. – 2016. – Vol. 483. – P. 82–89.
- Godzhaev E. M., Allakhyarov E. A., Khalilova Kh. S., Suleimanova A. M. Transport Properties of TlInSe₂{Ln} (Ln = Eu, Sm, Yb) // Inorg. Mater. – 2003. – Vol. 39. – P. 676–679.
- Abdinbekov S. S., Guseinov G. D. Physico-Chemical Investigation of TlInSe2–TlGaTe2 // Bul. Soc. Chem. Fr. – 1986. – Vol. 3. – P. 355–357.
- Мирончук Г. Л., Кітик І. В., Піскач Л. В., Хижун О. Ю., Федорчук А. О., Замуруєва О. В., Данильчук С. П., Мозолюк М. Ю. Системи TIInX₂–D^{IV}X₂: фазові рівноваги та оптоелектронні властивості твердих розчинів – Луцьк: Вежа-Друк, 2016. – 148 с.
- 11. Pankove J. I. Optical Processes in Semiconductors New Jersey: Prentice-Hall, 1971. 422 p.

72
- Данильчук С. П., Мельник М. В. Оптичні властивості твердого розчину Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂ (x=0-0,25) // Матер. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчен. та студ. "Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи" (24–25 жовтня, 2014) – Луцьк, 2014. – С. 137–138.
- Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D., Efendiena I., Babaev S., Mamedov T. G., Salaeva Z., Allakhverdiev K. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered TlInSe₂ and TlInSe₂–TlInS₂ Solid Solutions // Phys. Stat. Sol. (a). – 1980. – Vol. 179. – P. 199–203.
- Gasanly N. M. Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in TIGaS₂, TIGaSe₂, and TIInS₂ Layered Single Crystals // J. Korean Phys. Soc. – 2010. – Vol. 57. – P. 164–168.
- Tauc J. Optical properties of non-crystalline solids, in: Optical Properties of Solids (F. Abeles ed.) – North-Holland Publ., Amsterdam, 1972. – p. 279.
- Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., Kityk I. V., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase diagram of the quasi-binary system TlInSe₂–SnSe₂ // J. Alloys Compds. – 2011. – Vol. 509. – P. 2693–2696.
- Davydyuk G. E., Piasecki M., Parasyuk O. V., Myronchuk G. L., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Piskach L. V., Mozolyuk M. Yu., AlZayed N., Kityk I. V. Two-photon absorption of Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys and their nanocrystallites // Opt. Mater. - 2013. - Vol. 35. - P. 2514-2518.
- 18. *Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р. и др.* Электронная теория неупорядоченных полупроводников М.: Наука, 1981. 672 с.
- Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристллических веществах. М.: Мир, 1974. – 472 с.
- Görbulak B., Duman S., Ateş A. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor TIGaSe₂ and TIGaS₂ single crystals // Czech J. Phys. – 2005. – Vol. 55. – P. 93.
- Myronchuk G. L., Davydyuk G. E., Parasyuk O. V., Khyzhun O. Y., Andrievski R. A., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Piskach L. V., Mozolyuk M. Yu. Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials // J. Mater. Sci: Mater. Electr. – 2014. – Vol. 24. – P. 3555–3563.

SUMMARY

Oleg PARASYUK¹, Lyudmyla PISKACH¹, Galyna MYRONCHUK¹, Oksana ZAMURUYEVA¹, Ganna MAKHNOVETS¹, Oksana TSISAR¹, Volodymyr BABIZHETSKYY², Volodymyr LEVYTSKYY²

PRODUCTION OF TIGa(In)Se₂ CRYSTALS AND THE EFFECT OF CATION SUBSTITUTION ON THEIR PHYSICAL PARAMETERS

¹Lesya Ukrainka Eastern European National University, Voli Ave., 13, 43025 Lutsk, Ukraine; e-mail: Parasyuk.Oleg@eenu.edu.ua

²Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine

The crystals of $Tl_{1-x}D^{III}_{1-x}D^{IV}_x$ Se₂ solid solutions were obtained using Bridgman-Stockbarger method. Band gap energy in the cation substitution by Sn, Ge, Si atoms was estimated from the analysis of the spectral distribution of the absorption coefficient of the TlGa(In)Se₂ crystals. Regions of indirect and direct permitted optical transitions were found in the investigated crystals. It was determined that the increase of x (i.e. the increase of the content of SnSe₂, SiSe₂, or GeSe₂) shifts the edge of the fundamental absorption band to higher

energies. Below the region of strong absorption, the absorption coefficient fits well the exponential function on the photon energy in the entire range of possible compositions and temperatures. This is typical of disordered systems and indicates the participation of the tails of the density of states in the formation of intrinsic optical transitions. Determined Urbach's energy varies in the range of 0.02–0.07 eV in the investigated crystals. The found increase of Urbach's energy with x may be explained by the increased contribution of static disorder due to increased concentrations of structure defects (as confirmed by XRD studies) and decreased role of dynamic disorder. Approximation of the absorption spectra using Urbach's rule yielded the following values of α_0 i E_0 : 2000 cm⁻¹, 2.16 eV for Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.0}SR₂; 2000 cm⁻¹, 2.14 eV – for Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.1}Se₂; 3000 cm⁻¹, 1.94 eV – for Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Se₂; 3000 cm⁻¹, 2.17 eV – for Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Se₂ and 1.91 eV – for Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.2}Se₂.

Keywords: crystals, cation substitution, band gap, Urbach's rule.

Стаття надійшла 05.07.2017. Після доопрацювання 10.07.2017. Прийнята до друку 10.07.2017. УДК 544.344:544.022.51

Оксана ЦІСАР¹, Людмила ПІСКАЧ¹, Анатолій ФЕДОРЧУК², Олег ПАРАСЮК¹, Лариса МАРУШКО¹, Богдан КОТУР³

ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ Tl₂S–Ga₂S₃ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ Tl₂Ga₂₀S₃₁

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна;

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна;

> ³Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: oksana tsisar@i.ua

Використовуючи методи диференційного термічного та рентгенофазового` аналізів, досліджено фазові рівноваги системи Tl_2S – Ga_2S_3 . Підтверджено існування сполук $TlGaS_2$ і $Tl_7Ga_3S_8$. Виявлено нову тернарну сполуку $Tl_2Ga_{20}S_{31}$, яка плавиться інконгруентно, кристалізується у структурному типі MgAgAs, ПГ F–43т, період гратки a = 0,52000(1) нм.

Ключові слова: фазова діаграма, ренгенофазовий аналіз, диференційний термічний аналіз, тернарна сполука.

Вступ

Фазові рівноваги у системах на основі сполуки Ga_2S_3 досліджено та описано у працях [1–10]. Для систем A^1_2S – Ga_2S_3 (де A^1 = Li, Na, K, Rb, Cs) характерне утворення сполук A^1GaS_2 [1]. У системах, де A^1 – елемент І групи побічної підгрупи (Cu, Ag), крім еквімолярних сполук, знайдено ще сполуки інших складів. У системі Ag₂S–Ga₂S₃ знайдено сполуки Ag₉GaS₆ та Ag₂Ga₂O₃₁ [2–4]. У Cu-вмісній системі існують фази CuGa₃S₅ і CuGa₅S₈ [1, 5, 6]. У системах, де сульфід галію взаємодіє з сульфідами елементів ІІ групи головної підгрупи (Ca, Sr), виявлено сполуки стехіометричного складу та фази за вмісту 20 мол. % Ga₂S₃ (Ca₄Ga₂S₇) та 33,3 мол. % Ga₂S₃ (Sr₂Ga₂S₅) [7, 8]. Для систем, де A^1 – Cd і Hg, формуються сполуки (Cd)HgGa₂S₄. У випадку системи HgS–Ga₂S₃ повідомляється про утворення фази HgGa₆S₁₀, яка має область гомогенності від 65 до 80 мол. % Ga₂S₃ [9]. У системі CdS–Ga₂S₃ утворюється сполука Cd₅Ga₂S₈, а також проміжна фаза, яка існує в інтервалі концентрацій 80–85 мол. % Ga₂S₃ [10].

Характер фізико-хімічної взаємодії у системі Tl_2S – Ga_2S_3 вивчали у праці [11]. Виявлено утворення сполуки $TlGaS_2$, яка плавиться конгруентно при 1165 К. В області, збагаченій Tl_2S за перитектичною реакцією L + $TlGaS_2 \leftrightarrow Tl_7Ga_3S_8$ при 663 К, утворюється сполука Tl₇Ga₃S₈, структуру якої не визначено. Натомість, рентгенографічний аналіз сполуки TlGaS₂ свідчить про її належність до моноклінної (ПГ *C*2/*c*, *a* = 1,0299, *b* = 1,0284, *c* = 1,5175 нм, β = 99,603°) [12] або тетрагональної (ПГ *I*4/*mcm*, *a* = 0,7290, *c* = 2,9900 нм) сингонії [13].

Сполуки Tl₂S і Ga₂S₃, які утворюють квазібінарну систему Tl₂S–Ga₂S₃, мають конгруентний характер плавлення при 723 К і 1393 К, відповідно [14]. Tl₂S кристалізується у тригональній сингонії (ПГ *R*3, *a* = 1,2150, *c* = 1,8190 нм) [15]. Сполука Ga₂S₃ за даними [14, 16] існує у трьох поліморфних модифікаціях: кубічній, з дефектною структурою типу сфалериту (ПГ *F*–43*m*, *a* = 0,517 нм), гексагональній типу вюрциту (ПГ *P*6₃*mc*, *a* = 0,3678, *c* = 0,6018 нм) та моноклінній (ПГ *Cc*, *a* = 1,1107, *b* = 0,6395 нм, *c* = 0,7021 нм, β = 121,17°).

Мета нашої праці – уточнити діаграму фазових рівноваг у системі Tl_2S – Ga_2S_3 та визначити кристалічну структуру нової тернарної сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$.

Методика експерименту

Фазові рівноваги у системі $Tl_2S-Ga_2S_3$ досліджували на 20 зразках. Компонування шихти проводили із високочистих (не менше 99,99 мас. %) металів (Tl, Ga) та сірки (S). Усі зразки синтезували у вакуумованих до залишкового тиску 1,33·10⁻² Па кварцових ампулах. Зразки спочатку нагрівали до температури 720 К зі швидкістю 30 К/год, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки), а потім нагрівали до 1220 К. За такої температури розплави витримували 5 год. Охолоджували зразки зі швидкістю 10–20 К/год. Гомогенізаційний відпал проводили при 520 К протягом 240 год. Після відпалу зразки загартовували до кімнатної температури на повітрі.

Порошкограми зразків одержували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням Си Кα-випромінювання. Розрахунок дифрактограм виконували із застосуванням комплексу програм CSD [17]. Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey; температуру контролювали платино-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh). Точність визначення температур фазових перетворень становить ±5 К.

Результати експерименту та їх обговорення

У системі Tl_2S – Ga_2S_3 за температури відпалу 520 К підтверджено існування сполук постійного складу $TlGaS_2$ і $Tl_7Ga_3S_8$ та виявлено існування нової тернарної сполуки постійного складу $Tl_2Ga_{20}S_{31}$. Найбільш типові дифрактограми зразків зображено на рис. 1.

За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи Tl₂S–Ga₂S₃, зображену на рис. 2. Система Tl₂S–Ga₂S₃ характеризується наявністю трьох тернарних проміжних сполук: TlGaS₂, яка плавиться конгруентно при 1165 K, а також Tl₇Ga₃S₈ i Tl₂Ga₂₀S₃₁, які утворюються за такими перитектичними реакціями: L + TlGaS₂ \leftrightarrow Tl₇Ga₃S₈ при 651 K та L + Ga₂S₃ \leftrightarrow Tl₂Ga₂₀S₃₁ при 1240 K. Склад евтектичних точок 60 і 20 мол. % Tl₂S з температурами плавлення 633 K і 1050 K, відповідно. Поліморфізм Ga₂S₃ на термограмах сплавів не проявляється, через це на рис. 2 процеси, пов'язані із ним, не показані.

Дифрактограму сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ проіндексовано в кубічній сингонії. Результати дослідження кристалічної структури сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ подано в табл. 1. Варто зазначити, що сполука аналогічного складу $Ag_2Ga_{20}S_{31}$ утворюється в Agвмісній системі і теж володіє перитектичним типом утворення (1268 K). При 298 K для неї характерне поліморфне перетворення. Високотемпературна модифікація β -Ag₂Ga₂₀S₃₁ кристалізується у просторовій групі *F*-43*m* [2-4].

		1					
and the support of the summer of the super-	and and the second second	~~~~	x			and a second and a second as a second a	1
*- *********************		m	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	and the second secon	2
manual	ut any marked and the second second	Mu	Ano Andrew	Mangahan	Autoreson	uture of heresta and a real for factor that	3
-	M	ml		m	human Anna	when you we have	4
ken fødstyne mer tydyser som	M	m	man Array Arm	hand	have a start and the start and		5
- was so reproved		m		·····	L.A.	A	6
ren an an deren		m			Lan Anna	A	7
		m			harmontener	<u></u>	
uneren errefe stanen gereke	M	ml			Landan Marine		9
Elevenings - for all grade more than	M	marful	un here working		h		10
	M		* 10 - Transa - 1944	N	······		11
							12
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		λ		13
	~~ <u>~~</u>						14
Λ	۸ Å		A Y	۱. I	N M N		15
10	20	30	40	5(0 (0 7	0 80

Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи Tl₂S–Ga₂S₃, відпалених при 520 К (з вмістом Ga₂S₃, мол. %): *I* – 0; *2* – 10; *3* – 30; *4* – 33,3; *5* – 40; *6* – 45; *7* – 50; *8* – 55; *9* – 60; *10* – 70; *I1* – 75; *I2* – 80; *I3* – 91; *I4* – 95; *I5* – 100.

Fig. 1. Diffractograms of the Tl₂S–Ga₂S₃ system alloys, annealed at 520 K (with Ga₂S₃ composition, mol. %): *1* – 0; *2* – 10; *3* – 30; *4* – 33.3; *5* – 40; *6* – 45; *7* – 50; *8* – 55; *9* – 60; *10* – 70; *11* – 75; *12* – 80; *13* – 91; *14* – 95; *15* – 100.



Рис. 2. Діаграма стану системи Tl₂S-Ga₂S₃. Fig. 2. Phase diagram of Tl₂S–Ga₂S₃ system.

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сполуки Tl₂Ga₂₀S₃₁

Table 1

Results of investigation of crystal structure of $Tl_2Ga_{20}S_{31}$						
Емпірична формула	$Tl_2Ga_{20}S_{31}$					
Просторова група	<i>F</i> –43 <i>m</i>					
а, нм	0,52000(1)					
<i>V</i> , нм ³	0,14060(1)					
Випромінювання; довжина хвилі, нм	Cu <i>K</i> a; 0,154056					
Дифрактометр	ДРОН 4-13					
Спосіб уточнення структури	Повнопрофільний					
Кількість атомів у комірці	6,8					
Розрахункова густина D_x , г/см ³	4,1024(3)					
Коефіцієнт абсорбції µ, 1/см	379,92					
Кількість атомних позицій	3					
2θ i $sin\theta/\lambda_{(Makc)}$	100,02 0,497					
$R_{\rm I}$ i $R_{\rm P}$	0,029 0,066					

Координати атомів, їхні теплові параметри та коефіцієнти заповнення кристалографічних позицій у структурі сполуки Tl₂Ga₂₀S₃₁ подано у табл. 2. Кристалічну структуру сполуки можна віднести до структурного типу MgAgAs з частковою зайнятістю позицій атомами металічного компонента.

Таблиця 2

Координати, заселеність позицій (КЗП) та ізотропні теплові параметри (*B*_{iзo}) атомів у структурі сполуки Tl₂Ga₂₀S₃₁

Table 2

Coordinates, site occupation and isotropic thermal parameters (B_{iso}) of atoms in the crystal structure of Tl₂Ga₂₀S₃₁

Атом	ПСТ	x	У	Z	КЗП	B_{i30} ·10 ² , HM ²
T1	4d	1/4	1/4	3/4	0,046(1)	3,8(5)
Ga	4a	0	0	0	0,651(6)	1,32(4)
S	4 <i>c</i>	1/4	1/4	1/4	1,0	1,19(6)

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ наведено на рис. 3.



Рис. 3. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми сполуки Tl₂Ga₂₀S₃₁. Позначено індекси *hkl* відбить.

Fig. 3. Experimental, calculated and difference diffractograms of $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ compound. The indices *hkl* are marked.

На рис. 4 показано друге координаційне оточення (ДКО [18]) атомів Сульфуру, найближче координаційне оточення катіонів та віддалі до атомів Сульфуру у структурі сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$. Як бачимо з рис. 4, *а* ДКО атомів Сульфуру у дослідженій структурі має вигляд кубооктаедра, що відповідає аніонній підгратці типу сфалериту.

На рис. 5 показано друге координаційне оточення атомів Сульфуру у структурі сполуки Ga₂S₃ [16]. Воно має вигляд гексагонального аналога кубооктаедра, що відповідає аніонній підгратці типу вюрциту. В обох структурах атоми Ґалію знаходяться напроти трикутних граней кубооктаедрів і займають тетраедричні порожнини у межах аніонної підгратки (рис. 4, *в*). Атоми Талію займають більші, октаедричні, порожнини (рис. 4, *б*), що, ймовірно, зумовлено розмірним фактором.



Рис. 4. Друге координаційне оточення атомів Сульфуру (*a*), найближче координаційне оточення катіонів (*б*, *b*) та віддалі до атомів Сульфуру у структурі сполуки Tl₂Ga₂₀S₃₁.

Fig. 4. Second coordination environment of S atoms *(a)*, nearest coordination environment of cations *(6, 6)* and distances to S atoms in the structure of Tl₂Ga₂₀S₃₁ compound.



Рис. 5. Друге координаційне оточення атомів Сульфуру у структурі сполуки Ga_2S_3 .

Fig. 5. Second coordination environment of S atoms in the structure of Ga₂S₃ compound.

Висновки

За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи Tl₂S–Ga₂S₃. Підтверджено за еквімолярного співвідношення компонентів утворення сполуки TlGaS₂, яка плавиться конгруентно за температури 1165 К та Tl₇Ga₃S₈, яка утворюється за перитектичною реакцією L + TlGaS₂ \leftrightarrow Tl₇Ga₃S₈ при 651 К. Визначено, що тернарна сполука Tl₂Ga₂₀S₃₁ утворюється за перитектичною реакцією L + Ga₂S₃ \leftrightarrow Tl₂Ga₂₀S₃₁ при 1240 К. При 40 і 80 мол. % Tl₂S простежуються дві евтектики з температурами плавлення 1050 К і 633 К, відповідно.

Рентгеноструктурним методом порошку визначено кристалічну структуру сполуки Tl₂Ga₂₀S₃₁: структурний тип MgAgAs, просторова група *F*-43*m*, період гратки a = 0,52000(1) нм.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. *Лазарев В. Б., Киш З. З., Переш Е. Ю., Семрад Е. Е.* Сложные халькогениды в системах AI–BIII–CVI М.: Металлургия, 1993. 240 с.
- Brand G., Kramer V. Phase investigations in the Silver–Gallium–Sulfur system // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11. – P. 1381–1388.
- 3. Prince A. Silver–Gallium–Sulfur // Ternary Alloys. 1988. Vol. 2. P. 144–147.
- Guittard M., Carcaly C., Kabre T.S. et al. The gallium sulfide-silver sulfide system. Phase diagram. Crystallographic study and ionic conductivity of silver gallium sulfide (Ag₉GaS₆) // Ann. Chim. – 1983. – Vol. 8. – P. 215–225.
- Белова Е. К., Кошкин В. М., Палатник А. С. Исследования структуры и оптических свойств сплавов CuGaS₂–Ga₂S₃// Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1967. – Т. 3. – С. 617– 623.
- Tsuyoshi M., Ying Y., Qing C., Kenta U., Takahiro W. Crystallographic and optical properties and band diagrams of CuGaS₂ and CuGa₅S₈ phases in Cu-poor Cu₂S–Ga₂S₃ pseudo-binary system // J. Appl. Phys. – 2017. – Vol. 56. – P. 1–12.
- Kertman A.V., Kraeva N. Phase Equilibria in the SrS–Ga₂S₃ System // Zh. Neorg. Khim. 2010. – Vol. 55. – P. 1359–1363.
- Кертман А. В., Кычкова Н. В., Андреев О. В. Фазовая диаграмма состояния системы CaS-Ga₂S₃ // Вестн. Тюменского гос. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 3–8.
- 9. Ильяшева Н. А., Синякова Е. Ф., Ненашев Б. Г., Синяков И. В. Диаграмма состояния системы HgS-Ga₂S₃ // Неорг. матер. 1985. Т. 21. С. 1860–1864.
- Галка В. О. Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах AI₂X–BIIX–CIII₂X₃ (AI Cu, Ag; BII – Zn, Cd, Hg; CIII – Ga, In; X – S, Se, Te): автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Львів, 2001. – 19 с.
- Guittard M., Palazzi M., Ecrepont C. Description de la ligne guasi-binare Ga₂S₃-Tl₂S, dans le ternaire Tl-Ga-S // Mater. Res. Bull. – 1991. – Vol. 26. – P. 137–143.
- Perez F. V., Gonzalez J., Mora A. J., Delgado G. E. Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide, TlGaS₂ // Ciencia. – 2008. – № 16. – P. 55–58.
- Hahn H., Weltman B. Über-ternare Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium // Naturwiss. – 1967. – B. 2. – S. 42–45.
- Медведева З. С. Халькогениды III Б подгруппы периодической системы М.: Наука, 1968. – 216 с.
- Giester G., Lengauer C. L., Tillmanns E., Zemann J. Tl₂S: re-determination of crystal structure and stereochemical discussion // J. Solid State Chem. – 2002. – Vol. 168. – P. 322– 330.
- Jones C. Y., Bryan J. C., Kirschbaum K., Edwards J. G. Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide, Ga₂S₃ // Z. Kristallogr. – 2001. – B. 216. – S. 327–328.
- 17. *Akselrud L., Zavalij P., Grin Yu. N. et al.* CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133. P. 335.
- Fedorchuk A. O., Parasyuk O. V., Kityk I. V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice // Mater. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 139. – P. 92–99.

SUMMARY

Oksana TSISAR¹, Lyudmyla PISKACH¹, Oleg PARASYUK¹, Anatoliy FEDORCHUK², Larysa MARUSHKO¹, Bogdan KOTUR³

PHASE DIAGRAM OF THE TL2S–GA2S3 SYSTEM AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE TL2GA20S31 COMPOUND

¹ Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Voli Ave., 13, 43025 Lutsk, Ukraine;

² Department of Inorganic and Organic Chemistry, Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine;

> ¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Srt. 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: oksana_tsisar@i.ua

Phase equilibria in the Tl₂S–Ga₂S₃ system were investigated using differential-thermal and X-ray phase analysis methods. The existence of TlGaS₂ and Tl₇Ga₃S₈ compounds was confirmed. Ternary thallium gallium sulfide TlGaS₂ melts congruently at 1165 K. The Tl₇Ga₃S₈ compound is incongruent; it forms in a peritectic process $L + TlGaS_{2}\leftrightarrow Tl_7Ga_3S_8$ that takes place at 651 K. A new ternary compound Tl₂Ga₂₀S₃₁ was found which is formed by a peritectic reaction $L + Ga_2S_3 \leftrightarrow Tl_2Ga_{20}S_{31}$ at 1240 K. It was determined by X-ray powder method that the compound crystallizes in the cubic structure of MgAgAs type, space group F-43m, lattice parameter a = 0.52000(1) nm. Sulfur atoms in the Tl₂Ga₂₀S₃₁ structure occupy the crystallographic site 4c. Cation atoms in its turn occupy defect sites 4a (Ga) and 4d (Tl). The second coordination surrounding of sulfur atoms has cuboctahedron shape which corresponds to sphalerite-type anion sub-lattice in which gallium atoms occupy tetrahedral voids, and thallium atoms are located in octahedral voids, due to their relative size. A small addition (~4 at. % Tl) in heterovalent isoelectron sub-lattice compared to the original structure. Such rebuilding of the crystal structure may be used in the design of new materials with interesting properties.

Keywords: phase diagram, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, ternary compound.

Стаття надійшла: 29.06.2017. Після доопрацювання: 05.07.2017. Прийнята до друку: 07.07.2017. УДК 548.736.4

Андрій СТЕЦЬКІВ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Dy-Li-Si ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400 °С

Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com

Методами рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy-Li-Si в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si за температури 400 °C. У досліджуваній системі вперше виявлено утворення шести нових тернарних фаз. Для сполук складів DyLiSi₂ (CT NdRuSi₂, символ Пірсона mP8, просторова група P2₁/m, a = 0.4010(1), b = 0.3869(1), c = 0.8119(2) нм, $\beta = 102.32(1)^\circ$, $R_B = 0.066$), DyLiSi (CT ZrNiAl, символ Пірсона hP9, просторова група P-62т, a = 0.7011(2), c = 0.4193(1) нм, $R_B = 0.059$), DyLi_{0.35}Si_{1.65} (CT α -ThSi₂, символ Пірсона t112, просторова група I4₁/amd, a = 0.4039(2), c = 1.3912(5) нм, $R_B = 0.073$) визначено кристалічну структуру методом порошку. Для dva DyLi₃Si₄, DyLi₃Si ma Dv₄LiSi₄ сполук DySi₂, DySi_{2-xx}, DySi₄, Dy₅Si₃, Li₂₂Si₅, Li₁₃Si₄, Li₁₄Si₆, Li₁₂Si₇, Li₂Si. За температури відпалу в системі не утворюються протяжні тверді розчини на основі бінарних фаз.

Ключові слова: потрійна система, фазові рівноваги, інтерметалічна сполука, кристалічна структура.

Головними способами пошуку нових матеріалів з певним комплексом фізикохімічних властивостей залишаються: вивчення діаграм фазових рівноваг багатокомпонентних систем; визначення кристалічної структури сполук, які утворюються в них; комплексне дослідження властивостей сплавів. Серед інтерметалічних сполук, які останнім часом активно вивчають, велику увагу приділяють сполукам, що утворюються в системах, які містять у своєму складі рідкісноземельні метали та Літій.

Літературні дані інформують про ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ce–Li–Si [1], Gd–Li–Si [2], Ho–Li–Si [3] та Er–Li–Si [4], які систематично вивчали за температури 200 °C. Вони характеризуються утворенням невеликої кількості потрійних сполук (максимум – 4 – у системах Ce–Li–Si, Gd–Li–Si i Ho–Li–Si) й областями незмішування з бінарними системами P3M–Li, які простягаються в потрійні системи до максимального вмісту Силіцію у 23 ат. %. Усі решта системи вивчали лише з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів і дослідження їх властивостей (зокрема, системи La–Li–Si, Pr–Li–Si, Nd–Li–Si, Sm–Li–Si, Eu–Li–Si та Yb–Li–Si).

Мета нашої праці – вивчити взаємодію компонентів у системі Dy-Li-Si в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si за температури 400 °C, побудову ізотермічного перерізу діаграми стану та визначити кристалічну структуру нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Для бінарної системи Dy–Si діаграму стану не побудовано, вивчали методом рентгеноструктурного аналізу лише окремі зразки на предмет утворення сполук, відтак, встановлено існування п'яти інтерметалідів. Подвійну систему Li–Si [5] досліджено достатньо добре. Для неї побудовано діаграму стану та визначено кристалічні структури сполук. Кристалографічні характеристики подвійних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Li–Si та Dy–Si

Table 1	
---------	--

Crystanographic data of binary compounds of Li–Si and Dy-Si systems							
Сполука	СТ	СП	ПГ	Пар	аметри комірки	, HM	Літ-ра
				а	b	С	
Li ₂₂ Si ₅	Li ₂₂ Pb ₅	cF432	F-43m	2,008	2,008	2,008	6
Li ₂₁ Si ₅	Li ₂₁ Si ₅	cF416	F-43m	1,8710	1,8710	1,8710	7
Li ₂ Si	Li ₂ Si	<i>mS</i> 12	C2/m	0,7700	0,4410	0,6560	8
					$\beta = 113,4^{\circ}$		
Li ₁₃ Si ₄	Li ₁₃ Si ₄	oP34	Pbam	0,799	1,518	0,443	9
Li ₇ Si ₂	Li ₇ Si ₂	oP36	Pbam	0,799	1,521	0,443	9
Li ₁₄ Si ₆	Li_5Sn_2	hR21	<i>R</i> -3 <i>m</i>	0,4435	0,4435	1,8134	10
Li ₁₂ Si ₇	Li ₁₂ Si ₇	oP152	Pnma	0,8600	1,9755	1,4336	10
LiSi	MgGa	<i>tI</i> 32	$I4_1/a$	0,9353	0,9353	0,5743	11
Dy ₅ Si ₄	Gd_5Si_4	oP36	Pnma	0,73673	1,45245	0,76616	12
Dy ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	hP16	$P6_3/mcm$	0,839	0,839	0,628	13
DySi	TlI	oS8	Cmcm	0,42438	1,04857	0,38151	12
DySi ₂	α -GdSi ₂	oI12	Imma	0,4032	0,3933	1,3306	14
DvSi _{2-x}	AlB ₂	hP3	P6/mmm	0.3837	0.3837	0.4111	15

Для дослідження системи було виготовлено 43 подвійних і потрійних сплави. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Dy з вмістом основного компоненту не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Si – 0,9999 мас. частки).

Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Аг) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 400 °С впродовж 480 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експерименттальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (Fe K α -випромінювання) та URD-6 (Cu K α -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрах STOE STADI P (Cu K α -випромінювання) та URD-6 (Си Ка-випромінювання) при кімнатній температурі. Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносили на поверхню кварцевої кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентній олії. Для усунення інструментальних похибок, що впливають на точність вимірів кутів відбить на дифрактограмі, в досліджуваний сплав вводили внутрішній стандарт – порошок Силіцію ($a_{\rm Si} = 0,543107$ нм).

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програм LATCON [16] (уточнення періодів гратки) і POWDER CELL-2.3 [17] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводили за допомогою програм WinCSD [18] та FullProf 98 [19]. Для з'ясування та підтвердження фазового складу деяких зразків системи застосовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом PEMMA-102-02.

Оскільки Літій неможливо визначити за допомогою рентгенівських спектральних мікроаналізаторів, то його вміст у сплавах встановлювали за допомогою методу полуменевої фотометрії, використовуючи полуменевий фотометр Carl Zeiss Flapho-4. Для експериментального визначення вмісту Літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 25 мл 1М HCl, а потім приготований розчин досліджували за допомогою полуменевого фотометру Flapho-4, використовуючи інтерференційний фільтр (671 нм). Виміряне значення вмісту Літію у приготовленому розчині вимірювали в мг/л, що дало змогу перелічити в атомні або масові відсотки лужного металу в сплаві.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Dy–Li–Si за 400 °С в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si побудовано на основі результатів рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізів. З метою перевірки літературних даних про сполуки подвійних систем Dy–Si та Li–Si виготовлено сплави, склади яких відповідають описаним у літературі бінарним сполукам [6–15]. За температури 400 °С підтверджено існування сполук DySi_{2-x}, DySi₂, DySi, Dy₅Si₄, Dy₅Si₃, Li₂₂Si₅, Li₁₃Si₄, Li₁₄Si₆, Li₁₂Si₇ та Li₂Si. Існування інших бінарних фаз системи Li–Si, про які зазначають автори [7, 9], за температури відпалу не підтверджено.

Унаслідок експериментальних досліджень цієї системи було підтверджено існування десяти бінарних фаз подвійних систем Dy–Si та Li–Si, які формують дво- та трьохфазові області. Крім того, система характеризується утворенням шести тернарних сполук і відсутністю твердих розчинів на основі бінарних фаз (рис. 1).

Для фаз τ_1 – DyLi₅Si₄, τ_2 – DyLi₃Si та τ_6 – Dy₄LiSi₄ кристалічну структуру не визначено через важкість отримання якісних монокристалів або хоча б однофазних зразків, а потрійні сполуки τ_3 – DyLiSi₂, τ_4 – DyLiSi та τ_5 – DyLi_{0,35}Si_{1.65} згідно з методом порошку кристалізуються, відповідно, у структурних типах NdRuSi₂ (R_B = 0,066), ZrNiAl (R_B = 0,059) та α-ThSi₂ (R_B = 0,073). Область незмішування компонентів простежується до максимального вмісту Si у 28 ат. %. Кристалографічні характеристики знайдених потрійних сполук наведено в табл. 2.

Під час порівняння досліджуваної системи та систем {La, Ce, Gd, Tb, Ho, Er}-Li-Si, для яких було побудовано ізотермічні переріз діаграм стану, найменшу кількість сполук має система з Ербієм (виявлено існування трьох тернарних сполук). Система Dy-Li-Si характеризується максимальним значенням потрійних фаз (6). У табл. 3 подано літературні дані про потрійні системи РЗМ-Li-Si та кількість сполук, які в них утворюються.



Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy-Li-Si при 400 °C. **Fig. 1.** Isothermal section of phase diagram of the Dy-Li-Si system at 400 °C.

Кристалографічні характеристики сполук системи Dy-Li-Si

Таблиця 2

Table 2

Crystallographic data of ternary compounds of the Dy–Li–Si system						
Cramma	СТ	СП	ΠГ	Параметри комірки, нм		
Сполука	CI	CII		а	b	С
$\tau_1 - DyLi_5Si_4$		•••				
$\tau_2 - DyLi_3Si$		•••	•••			
$\tau_3 - DyLiSi_2$	NdRuSi	mP8	$P2_1/m$	0,4010(1)	0,3869(1)	0,8119(2)
	2				$\beta = 102,32(1)^{\circ}$	
$\tau_4 - DyLiSi$	ZrNiAl	hP9	P-62m	0,7011(2)	0,7011(2)	0,4193(1)
$\tau_5 - DyLi_{0,35}Si_{1,65}$	α -ThSi ₂	<i>tI</i> 12	$I4_1/amd$	0,4039(2)	0,4039(2)	1,3912(5)
$\tau_6 - Dy_4 Li Si_4$						

Усі системи не містять твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук і в них утворюються лише сполуки постійного хімічного складу. Спільною характеристикою порівнюваних систем є наявність фаз, що кристалізуються в структурному типі α -ThSi₂ та Ce₂Li₂Ge₃. Інші структурні типи простежуються максимум у двох системах (ZrNiAl, CaLiSi₂, NdRuSi₂). Варто зауважити, що більшість фаз, які синтезовані в системах РЗМ–Li–Si, кристалізуються у гексагоннальній і тетрагональній симетрії.

Таблиця 3

Характеристика потрійних систем РЗМ-Li-Si	
---	--

Table 3

Characteristics of the ternary systems R-Li-Si							
Система	Наявність ізотермічного перерізу	Кількість сполук	Література				
La–Li–Si	+	4	20, 21				
Ce-Li-Si	+	4	1				
Pr-Li-Si		1	21				
Nd–Li–Si		2	21, 22				
Sm-Li-Si		1	21				
Eu–Li–Si		1	23				
Gd–Li–Si	+	4	2				
Tb-Li-Si	+	5	20				
Dy-Li-Si	+	6	20				
Ho-Li-Si	+	4	3				
Er-Li-Si	+	3	4				
Tm-Li-Si		-					
Yb-Li-Si		1	3				
Lu–Li–Si		-					

Одержані тернарні сполуки можна використовувати як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз, так і твердих розчинів заміщення на основі потрійних фаз шляхом заміщення атомів Літію атомами *d*-металу (Co, Ni, Cu aбo Zn) [20].

ЛІТЕРАТУРА

- 1. Павлюк В. В., Печарський В. К., Бодак О. І. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Ce-Li-{Si, Ge} при 470 К // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1989. № 2. С. 51–54.
- Павлюк В. В., Бодак О. И. Фазовые равновесия в системах Gd–Li–Si (Ge) при 470 К // Металлы. 1993. №2. С. 211–214.
- Павлюк В. В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: автореф. дис. ... дра хім. наук. Львів, 1993. 38 с.
- 4. *Матвіїшин Р. І.* Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та релементами IV групи (Si, Ge): автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2009. 21 с.
- Окатото Н. Li–Si (Lithium–Silicon) // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11. Р. 306–312.
 Гладышевский Е. И., Олексив Г. И., Крипякевич П. И. Новые представители структур-
- ного типа Li₂₂Pb₅ // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 338–341.
- Nesper R., Von Schnering H. G. Li₂₁Si₅, a Zintl Phase as Well as a Hume-Rothery Phase // Solid State Chem. 1987. Vol. 70. P. 48–57.

- Axel H., Schafer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von Lithium silicid Li₂Si // Angew. Chem. 1965. Bd. 77. S. 379-380.
- Schafer H., Axel H., Weiss A. Die Kristallstruktur der Phase Li₇Si₂ // Z. Naturforsch. B. 1965. Bd. 20. S. 1302.
- 10. *Dębski A., Gąsior W., Góral A.* Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li–Si system // Intermetallics. 2012. Vol. 26. P. 157–161.
- 11. Evers J., Oehlinger G., Sextl G. LiSi, a unique Zintl phase although stable, it long evaded synthesis // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. Vol. 34. P. 773–784.
- Roger J., Babizhetskii V. S., Guizouarn T. et al. The ternary RE–Si–B systems (RE = Dy, Ho, Er and Y) at 1270 K: Solid state phase equilibria and magnetic properties of the solid solution REB_{2-x}Si_x (RE = Dy and Ho) // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 417. P. 72–84.
- Mayer I., Shidlovsky I. M₅X₃-type rare earth silicides and germanides and their ternary phases with carbon. // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8. P. 1240–1243.
- Morozkin A. V. Phase equilibria in the Dy–V–Si system at 1200 K // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 346. P. L4–L6.
- 15. Nirmala R., Morozkin A. V., Buddhikot D. et al. Magnetocaloric effect in the binary intermetallic compound DySi // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 1184–1187.
- 16. *Schwarzenbach D.* Program LATCON: refine lattice parameters. Lausanne: University of Lausanne, 1966.
- 17. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
- Akselrud L. G., Grin Yu. N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
- 19. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.
- Стецьків А. О. Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів: автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 2017. 35 с.
- Merlo F., Palenzona A., Pani M. et al. Structural and magnetic properties of the new R₂Li₂Si₃ compounds (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm). // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 394. P. 101–106.
- Steinberg G., Schuster H. U. Ternare silizide des lithiums mit yttrium oder neodym mit modifizierter U₃Si₂-structur // Z. Naturforsch. 1979. Bd. 34b. S. 1237–1239.
- 23. Xie Q., Nesper R. Structural and electronic characterization of Eu₂LiSi₃, Eu₂LiGe₃ and Eu_xSr_{2-x}LiGe₃ mixed crystals // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. Vol. 632. P. 1743–1751.

SUMMARY

Andrij STETSKIV

PHASE EQUILIBRIA IN THE TERNARY SYSTEM Dy-Li-Si AT 400 °C

Ivano-Frankivsk National Medical University, Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system Dy–Li–Si based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses was constructed at the temperature 400 °C in the range 30–100 at. % Si.

Six new ternary compounds have been synthesized for the first time: DyLiSi₂ (ST NdRuSi₂, Pearson symbol *mP8*, space group P2₁/m, a = 0.4010(1), b = 0.3869(1), c = 0.8119(2) nm, $\beta = 102.32^{\circ}$, $R_B = 0.066$), DyLiSi (ST ZrNiAl, Pearson symbol *hP9*, space group *P-62m*, a = 0.7011(2), c = 0.4193(1) nm, $R_B = 0.059$), DyLi_{0.35}Si_{1.65} (ST α -ThSi₂, Pearson symbol *t112*, space group *I*4₁/*amd*, a = 0.4039(2), c = 1.3912(5) nm, $R_B = 0.073$), DyLi₅Si₄ (unknown structure), Dy₄LiSi₄ (unknown structure) and DyLi₃Si (unknown structure).

All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometers STOE STADI P and URD-6 (Cu $K\alpha$ -radiation)). The existence of the binary phases DySi_{2-x}, DySi₂, DySi, Dy₅Si₄, Dy₅Si₃, Li₂₂Si₅, Li₁₃Si₄, Li₁₄Si₆, Li₁₂Si₇, Li₂Si was confirmed. Solubility of the third component in the binary compounds was not observed.

Keywords: ternary system, phase equibria, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття надійшла: 22.06.2017. Після доопрацювання: 03.07.2017. Прийнята до друку: 05.07.2017. УДК 546.831.74.181.1

Ольга ЖАК

УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ ZrNi_{0,8}P_{2-x}

Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: olgazhak@yahoo.com

Рентгеноструктурним методом полікристала вперше вивчено кристалічну структуру раніше відомого тернарного фосфіду $ZrNi_{0,75}P_2$ і за результатами уточнення коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій у структурі визначено, що його склад описує уточнена формула $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$ (x = 0,2): просторова група P4/nmm, структурний тип HfCuSi₂, a = 0,35806(2) нм, c = 0,88711(5) нм, $R_I = 0,0417$, $R_P = 0,0390$, $R_{wP} = 0,0526$.

Ключові слова: кристалічна структура, цирконій, нікель, фосфід.

Потрійну систему Zr–Ni–P неодноразово вивчали різні автори, ізотермічний переріз її діаграми стану при 1070 К за вмісту 0–0,67 мол. част. Р побудовано у праці [1]. У цій системі за температури дослідження виявлено 13 тернарних сполук, які, зазвичай, характеризуються сталими складами та відсутністю помітних областей гомогенності. Натомість простежується утворення твердих розчинів заміщення фосфору на нікель на основі бінарних сполук Zr₁₄P₉ та β-ZrP, і навпаки – нікелю на фосфор у разі твердого розчину на основі інтерметаліду Zr₂Ni.

Варто зазначити, що кристалічну структуру багатьох тернарних сполук, які відомі в системі Zr–Ni–P, повністю досліджено за допомогою рентгеноструктурного методу монокристала, причому для багатьох фосфідів виявлено, що вони кристалізуються у власних структурних типах (CT): Zr₂NiP [2], Zr₂Ni_{0,48}P [3], Zr₆Ni₂₀P₁₃ [4], Zr₂Ni₃P₃ [5], Zr₉Ni₂P₄ [6]. Фосфід Zr₉Ni₂P₄ виявлено значно пізніше, ніж опубліковано ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Ni–P, тому на діаграмі фазових рівноваг в [1] цю сполуку не наведено.

Методом монокристала вивчено й структуру сполук, що є представниками відомих раніше структурних типів, це, зокрема, $ZrNi_4P_2$ (CT $ZrFe_4Si_2$) [7, 8] і $Zr_2Ni_{12}P_7$ (CT $Zr_2Fe_{12}P_7$). Сполуку $Zr_2Ni_{12}P_7$ вперше синтезовано і вивчено її кристалічну структуру методом порошку у праці [9], згодом опубліковано дані монокристального уточнення структури цієї сполуки [4].

Фосфід Zr_2NiP_2 має гексагональну структуру типу Zr_2NiAs_2 , що є похідною включення до типу TiP [10]. Кристалічну структуру тернарного арсеніду вивчено методом монокристала, водночас координат атомів у структурі фосфіду не уточнювали, в літературі наведено лише параметри його елементарної комірки. Сполуку

еквімолярного складу ZrNiP досліджено методом порошку [11] та визначено, що вона кристалізується у структурі типу ZrBeSi (упорядкована надструктура до AlB₂).

За результатами дослідження полікристалічних зразків системи Zr–Ni–P сполуці з найменшим умістом фосфору приписують склад Zr₃Ni₄P₂ [12] або Zr₃Ni_{4,5}P_{1,5} [1] та гексагональну структуру типу Fe₂P. Невідомими сьогодні залишаються кристалічні структури тернарних фосфідів цирконію та нікелю, яким автори [1] приписують приблизні склади ~Zr₅Ni₈P₆ та ~ZrNi₄P₃.

Сполуку складу ZrNi₂P₂ вперше виявили під час систематичного вивчення взаємодії компонентів у системі Zr–Ni–P і за результатами рентгенофазового аналізу методом порошку припустили для неї тетрагональну структуру типу CeAl₂Ga₂ (просторова група (ПГ) *I4/mmm*, a = 0,3580 нм, c = 0,8877 нм) [7]. Згодом автори праці [13] рентгеноструктурним методом монокристала вивчили кристалічну структуру тернарного арсеніду ZrNi_{0,75}As₂ (ПГ *P4/nmm*), яку описали як дефектну похідну від структури типу CaBe₂Ge₂. Зазначимо, що наведений у праці [13] спосіб розподілу атомів у структурі арсеніду ZrNi_{0,75}As₂ аналогічний до раніше вивченого для типу HfCuSi₂ (ПГ *P4/nmm*) з частковим заповненням позиції 2*b* атомами перехідного металу [14]. У цій же праці [13] повідомляють про утворення тернарного фосфіду з такою ж тетрагональною структурою, якому приписано приблизний склад ZrNi_{0,75}P₂ (ПГ *P4/nmm*, a = 0,3589 нм, c = 0,8859 нм), проте детального вивчення структури не проведено.

Варто зазначити, що типи CeAl₂Ga₂, CaBe₂Ge₂ та його дефектна похідна HfCuSi₂ є спорідненими, тому дифрактограми сполук ZrNi₂P₂ та ZrNi_{0,75}P₂ будуть відрізнятися лише наявністю слабких ліній з h+k+l=2n+1, що притаманні примітивній комірці. Під час повторного дослідження цього фосфіду в праці [1] підтверджено дані [13] про існування лише однієї сполуки приблизного складу ZrNi_{0,75}P₂.

Оскільки координат атомів та коефіцієнтів заповнення правильних систем точок у структурі фосфіду ZrNi_{0,75}P₂ раніше не уточнювали, то мета нашої праці – синтезувати цю сполуку і детально вивчити її кристалічну структуру за допомогою рентгенівських методів аналізу.

Матеріали та методика дослідження

Як вихідні матеріали використовували порошки цирконію, нікелю та червоного фосфору (усі чистотою понад 0,9995 масової частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки компонентів, узяті у стехіометричному співвідношенні, ретельно перемішували і пресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа. Наважку розраховували на 1 г. Для компенсації втрат фосфору до шихти додавали його надлишок (приблизно 2 ат. %). Спресовані брикети запаювали у вакуумовані кварцові ампули та спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град./добу) підвищення температури від кімнатної до 1070 К і витримували за цієї температури протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, ретельно перетирали спечені брикети, знову спресовували, запаювали у вакуумовані ампули і гомогенізували при 1070 К протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Усі зразки досліджували за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-3М (Си K_{α} -випромінювання, кроковий метод реєстрації дифракційної картини, $\theta 2\theta$ -сканування, інтервал кутів $15 \le 2\theta \le 100$ із кроком 0,05 2θ , час сканування в точці

15 с). Рентгенівський профільний аналіз та рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [15].

Результати дослідження та їхнє обговорення

Дифрактограма зразка вихідного складу $Zr_{27}Ni_{20}P_{53}$ містила відбиття головної фази, які проіндексували в тетрагональній сингонії з параметрами елементарної комірки, наведеними в табл. 1. Спосіб розташування відбить на дифрактограмі та їхні інтенсивності свідчили про можливу належність цієї структури до типу HfCuSi₂. Оскільки кристалічну структуру фосфіду приблизного складу ZrNi_{0,75}P₂ раніше детально не вивчено [1, 13], а отримана дифрактограма була хорошої якості та не містила відбить від домішкових фаз, то ми визначили параметри атомів у структурі цього фосфіду рентгеноструктурним методом порошку, використавши повнопрофільний метод уточнення.

Кристалографічні характеристики вивченої сполуки та умови експериментального дослідження її кристалічної структури наведено в табл. 1, а уточнені кординати атомів, коефіцієнти заповнення правильних систем точок (ПСТ) і параметри теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні – у табл. 2. Уточнений склад сполуки описує формула $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$, де x = 0,2, що відрізняється від наведеної в праці [13] вищим умістом нікелю та дефектністю однієї з кристалографічних позицій, зайнятих атомами фосфору.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та умови уточнення структури сполуки ZrNi_{0.8}P_{2-x} (x = 0,2) *Table 1*

Experimental details and crystanographic data for $\sum 140.81 2 x (x = 0.2)$ compound					
Структурний тип	HfCuSi ₂				
Просторова група	P4/nmm				
Кількість формульних одиниць, Z	2				
Параметри комірки: а, нм	0,35806(2)				
С, НМ	0,88711(5)				
Об'єм елементарної комірки, V, нм ³	113,73(2)				
Обчислена густина, г/см ³	5,6480(8)				
Абсорбційний коефіцієнт, см ⁻¹	563,40				
Дифрактометр	ДРОН-ЗМ				
Випромінювання і довжина хвилі, нм	Cu Ka, 0,154185				
Кількість атомів у комірці	7,2				
Кількість атомних позицій/параметрів для уточнення	4/12				
$2\theta_{\text{max}} i (\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	100,50 0,499				
Кінцеві <i>R</i> -фактори: <i>R</i> _I	0,0417				
$R_{\rm P}$	0,0390				
$R_{ m wP}$	0,0526				
Скалярний фактор	0,18250(1)				

Experimental details and crystallographic data for $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$ (x = 0.2) compound

Отримані результати підтверджують належність вивченої структури фосфіду $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$ (x = 0,2) до типу HfCuSi₂ з частково упорядкованим розташуванням атомів у кристалографічних позиціях просторової групи *P4/nmm*. Ми підтвердили часткове заповнення позиції 2*b* атомами нікелю (G = 80(1)%), як раніше повідомляли для структури тернарного арсеніду ZrNi_{0,75}As₂ та ізоструктурного фосфіду в [13].

Таблиця 2

Координати і параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки $ZrNi_{0,8}P_{2,x}$ (x = 0,2) Table 2

110	onne positio	nai and isoti op	ne displacement	parameters	101 211 (1 _{0.8} 1 2-x (X	0.2) sti uctui c
Атом	ПСТ	<i>G</i> , %	x/a	y/b	z/c	$B_{i_{30}} \times 10^2$, HM^2
Zr1	2c	100	1/4	1/4	0,2333(3)	0,59(8)
Ni1	2b	80(1)	3/4	1/4	1/2	0,7(2)
P1	2a	80(2)	3/4	1/4	0	0,8(3)
P2	2c	100	1/4	1/4	0,6533(9)	1,2(2)

Atomic positional and isotropic displacement parameters for ZrNi_{0.8}P_{2-x} (x = 0.2) structure

Примітка. ПСТ – правильна система точок; G – коефіцієнт заповнення позиції.

Крім того, за умови повного заселення позицій 2*a* і 2*c* атомами фосфору, у першій з них простежувалося вдвічі більше значення параметра теплового зміщення атома Р1 ($B_{i30} = 2,5 \text{ Å}^2$), тоді як для атома Р2 ця величина становила близько 1,2 Å². Ми уточнили величину коефіцієнта заповнення, *G*, позиції 2*a* атомами фосфору й отримали значення *G* = 80(2) %, у цьому разі величина параметра B_{i30} стає значно меншою, як наведено в табл. 2. Уточнення коефіцієнта заповнення (*G* = 100 %, див. табл. 2).

Отже, на підставі отриманих результатів обчислень уточнений склад сполуки можна описати формулою ZrNi_{0.8}P_{1.6} або ZrNi_{0.8}P_{2-x}, де x = 0,2. Простежується добре узгодження між теоретично розрахованою дифрактограмою сполуки ZrNi_{0.8}P_{2-x} та експериментально отриманою для зразка вихідного складу Zr₂₇Ni₂₀P₅₃ (рис. 1).



Рис. 1. Експериментальна (точки) і розрахована (суцільна лінія) дифрактограми сполуки ZrNi_{0.8}P_{2-x} (x = 0,2) та різницева діаграма (внизу рисунка).

Fig. 1. Observed (points), calculated (solid line) and difference X-ray diffraction patterns of $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$ (x = 0.2) compound.

Міжатомні віддалі б та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки ZrNi_{0,8}P_{2-x} (x = 0,2) наведено у табл. З. Міжатомні віддалі у структурі фосфіду добре узгоджуються з сумами відповідних атомних радіусів чистих компонентів: $r_{\rm Zr} = 0,1660$ нм, $r_{\rm Ni} = 0,1246$ нм, $r_{\rm P} = 0,110$ нм [15]. Скорочення віддалей між

атомами металів і фосфору не сягає 5 % від суми відповідних радіусів, що засвідчує переважний внесок металевого типу зв'язку у цій сполуці.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі δ та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки ZrNi_{0.8}P_{2-x} (x = 0,2)

Table 3

Interatomic distances δ and coordination numbers (CNs) of atoms in the structure of $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$ (x = 0.2) compound

Атоми	δ, нм	КЧ	Атоми	δ, нм	КЧ
Zr-4P2	0,2725(3)	12	Ni - 4P2	0,2248(5)	12
4P1	0,2737(2)		4Ni1	0,25319(1)	
4Ni	0,2967(2)		4Zr1	0,2967(2)	
P1 - 4P1	0,25319(1)	8	P2 - 4Ni	0,2248(5)	8
4Zr	0,2737(2)		4Zr	0,2725(3)	

Проекцію структури сполуки ZrNi_{0,8}P_{2-x} (x = 0,2) на площину YZ та координаційні поліедри атомів наведено на рис. 2. Атоми цирконію та нікелю розташовані в центрах ромбічних призм з чотирма додатковими атомами навпроти прямокутних граней, відповідно, їхні координаційні числа (КЧ) дорівнюють 12. КЧ усіх атомів фосфору становить 8. Поліедри атомів Р2 – це тетрагональні антипризми, утворені виключно атомами металів; атоми Р1 розташовані в центрах здвоєних тригональних призм, сполучених через прямокутну грань, утворену атомами Р1.



Рис. 2. Проекція структури $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$ (x = 0,2) на площину *YZ* та координаційні поліедри атомів.

Fig. 2. Projection of $ZrNi_{0.8}P_{2.x}$ (x = 0.2) structure on YZ-plane and coordination polyhedra of atoms.

У структурі фосфіду ZrNi_{0,8}P_{2-x} (x = 0,2) можна виділити гофровані шари, утворені атомами Ni та P2, які розділені плоскими сітками з атомів P1 (рис. 3, *a*). З іншого боку, цю структуру можна також описати як укладання шарів тетрагональних антипризм складу [4Ni4Zr], центрованих атомами P2, і порожніх антипризм складу [4P₁4Zr], що чергуються вздовж осі Z (рис. 3, δ).



Рис. 3. Структура фосфіду $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$ (x = 0,2): *a* – гофровані шари з атомів Ni та P2, розділені плоскими сітками з атомів P1; δ – спосіб укладання заповнених і порожніх тетрагональних антипризм уздовж осі *Z*.

Fig. 3. Structure of $ZrNi_{0.8}P_{2.x}$ (x = 0.2) phosphide: *a* – puckered layers of Ni and P2 atoms, separated by flat nets formed by P1 atoms; *b* – mode of the filled and empty tetragonal antiprisms packing along *Z*-axis.

Як було зазначено, кристалічна структура фосфіду ZrNi_{0,8}P_{2-x} (x = 0,2) та ізоструктурного арсеніду ZrNi_{0,75}As₂ належить до типу HfCuSi₂ (або ZrCuSi₂) [14], що є близькоспорідненим з типом CaBe₂Ge₂: обидва типи характеризуються однаковою просторовою групою та близькими величинами параметрів елементарних комірок і відрізняються лише наявністю однієї додаткової позиції 2*c* у структурі типу CaBe₂Ge₂. Останній, своєю чергою, є деформованим похідним від бінарного типу BaAl₄ або його упорядкованої надструктури CeAl₂Ga₂ [17]. Цікаво, що часткове заповнення однієї з кристалографічних позицій атомами перехідного металу у структурі типу HfCuSi₂ виявлено для багатьох тернарних інтерметалідів [14], зокрема, це стосується низки тернарних антимонідів рідкісноземельних і перехідних металів, наприклад, антимоніду NdPd_{0,85}Sb₂ [18], натомість часткове заповнення позиції 2*a* атомами фосфору виявлено у структурі тернарного фосфіду ZrNi_{0,8}P_{2-x} вперше і може бути предметом подальших досліджень у споріднених системах.

Висновок

Методом полікристала вперше уточнено параметри атомів у кристалічній структурі раніше відомого тернарного фосфіду приблизного складу ZrNi_{0,75}P₂ (просторова група *P4/nmm*, структурний тип HfCuSi₂) та виявлено часткове заповнення атомами нікелю кристалографічної позиції 2*b* (*G* = 80(1)%), а також атомами фосфору – позиції 2*a* (*G* = 80(2)%), унаслідок чого склад сполуки описано уточне-

ною формулою $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$ (x = 0,2). Уточнені величини параметрів елементарної комірки дослідженої сполуки добре узгоджуються з літературними даними.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. *Heeger A. J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Curr. Appl. Phys. 2001. Vol. 1. P. 247–267.
- 2. Ломницька Я. Ф., Кузьма Ю. Б. Взаємодія компонентів у системі Zr-Ni-P // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1991. – Вип. 31. – С. 24–28.
- 3. *Kleinke H., Franzen H. F.* Structure and properties of the new phosphides M₂M'P (M = Zr, Hf; M' = Co, Ni) and their relations to ZrNi and HfNi // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 131. P. 379–386.
- 4. *Брусков В. А., Ломницкая Я. Ф., Кузьма Ю. Б.* Кристаллическая структура соединения Zr₂Ni_{1-x}P // Кристаллография. – 1988. – Т. 33. – № 2. – С. 341–344.
- Guerin R., El Chadraoui E. H., Pivan J. Y., Padiou J., Sergent M. Nouveau type structural dans la chimie des phosphures: Le compose ternaire Ni₂₀Zr₆P₁₃. Preparation, structure et propriétés // Mater. Res. Bull. – 1984. – Vol. 19. – P. 1257–1270.
- 6. *El Ghadraoui E. H., Guerin R., Pivan J. Y., Padiou J., Sergent M.* Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides: Ni₃Zr₂P₃, Ni₃Zr₂As₃, Ni₃Hf₂P₃, and Ni₃Hf₂As₃ // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 105. P. 187–196.
- 7. *Kleinke H., Franzen H. F.* Zr₉Co₂P₄ and Zr₉Ni₂P₄: a new 3D structure type, consisting of edge- and vertex-condensed Zr6 octahedra // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 5272–5277.
- Ломницкая Я. Ф., Кузьма Ю. Б. Новые фосфиды ZrNi₄P₂ и ZrNi₂P₂ // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31. – № 9. – С. 2412–2414.
- Pivan J. Y., Guerin R., El Ghadraoui E. H., Rafiq M. Tetrahedral Ni4 clusters in a marcasitetype host structure: The preparation and crystal structure of MNi₄X₂ compounds (X = P, As; M = Zr, Hf, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // J. Less-Common Met. – 1989. – Vol. 153. – P. 285–292.
- 10. *Кузъма Ю. Б., Ломницкая Я. Ф.* Новые фосфиды со структурами типа Zr₂Fe₁₂P₇ и Hf₂Co₄P₃ // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 16. № 5. С. 852–854.
- 11. *El Chadraoui E. H., Pivan J. Y., Guerin R., Sergent M.* New ternary pnictides Ln₂NiX₂ (X = P, As) with a filled TiP-type structure // Mater. Res. Bull. 1988. Vol. 23. P. 891–898.
- Кузьма Ю. Б., Палфий Я. Ф. Новый фосфид ZrNiP // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. – № 9. – С. 2556–2557.
- Ломницкая Я. Ф. Кристаллическая структура соединения Zr₃Ni₄P₂ // Вестн. Львов. унта. – Серия хим. – 1984. – Вып. 25. – С. 23–24.
- 14. *Pivan J. Y., Guerin R., El Ghadraoui E. H.* New ternary pnictides $MNi_{0.75}X_2$ ($M \equiv Zr$, Hf) with a defective CaBe₂Ge₂-type structure-structure and properties // J. Less-Common Met. 1988. Vol. 136. P. 303–312.
- 15. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997. Vol. 1–2. 2886 p.
- Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: Software Package for Crystallographic Calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
- 17. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
- Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. – 288 с.

 Zhak O., Oryshchyn S., Malanyak Kh., Babizhetskyy V., Köhler J. Crystal structure of neodymium palladium antimonide NdPd_{0.85}Sb₂ // Z. Kristallogr. NCS. – 2012.– Vol. 227. – P. 287–288.

SUMMARY

Olga ZHAK

REFINEMENT OF THE ZrNi_{0.8}P_{2-x} CRYSTAL STRUCTURE

Ivan Franko National University of Lviv Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: olgazhak@yahoo.com

Crystal structure of the earlier known ternary phosphide with approximate composition $ZrNi_{0.75}P_2$ was refined by X-ray powder diffraction method and atomic positional parameters were calculated that leading to the exact composition described by a formula $ZrNi_{0.8}P_{2.x}$ (x = 0.2): space group *P4/nmm*, HfCuSi₂-type structure, lattice parameters a = 0.35806(2) nm, c = 0.88711(5) nm, residual values $R_1 = 0.0417$, $R_P = 0.0390$, $R_{wP} = 0.0526$.

Starting materials for the samples preparation were powders of zirconium, nickel, and red phosphorus, all with the stated purity not less than 99.95 mass %. Mixtures of the constituents in the stoichiometric ratio were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 1070 K (200 K per day), kept at this temperature over 100 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were grounded, pressed again into pellets, and then were annealed within evacuated fused silica tubes at 1 070 K during 1000–1200 h, and quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using DRON-3M diffractometer (Cu K_a -radiation). For all calculations the WinCSD software has been used.

Crystal structure of the ternary phosphide $ZrNi_{0.8}P_{2.x}$ (x = 0.2) was found to be isotypic with the earlier known ternary arsenide $ZrNi_{0.75}As_2$ (HfCuSi₂-type structure, defective derivative from the tetragonal CaBe₂Ge₂ structure) with the partial occupation by Ni and P1 atoms of the crystallographic positions 2*b* and 2*a*, respectively.

Interatomic distances in the structure of the $ZrNi_{0.8}P_{2.x}$ phosphide are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the components. Distances reducing being observed between atoms of metals and phosphorus $d_{Ni-P2} = 0.2248(5)$ nm, and $d_{Zr-P2} = 0.2725(3)$ nm are less than 5 % of the respective sum of the atomic radii values, so can indicate predominantly metallic type of bonding between metals and phosphorus atoms.

Peculiarities of the $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$ structure and its relationship with the $CaBe_2Ge_2$ -type structure have been discussed.

Keywords: crystal structure, transition metal, nickel, zirconium, phosphide.

Стаття надійшла: 03.07.2017. Після доопрацювання: 10.08.2017. Прийнята до друку: 20.08.2017. УДК 547.551.1+544.72.023.2

Анна ЛАВРИСЬ¹, Олег ВЕРЕЩАГІН², Михайло ЯЦИШИН¹

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ МЕТИЛГІДРОКСИЕТИЛЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН

¹Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

²SE Tylose GmbH & Co. AG, Wiesbaden, Federal республіка Німеччина e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com

Механохімічним (твердофазовим) синтезом отримано композити целюлоза/поліанілін. Синтезовані зразки відповідають ознакам композитних матеріалів. Визначено, що структура композитів є аморфною. Усі синтезовані композити володіють електропровідністю. Фізико-хімічні властивості зразків композитів целюлоза/поліанілін досліджено за допомогою ультра фіолетово-видимого (CADAS 100), рентгенофазового (ДРОН-4), інфра червоного з Фур'є перетворенням (NICOLET IS 10), дериватографічного (DERIVATOGRAF Q 1500 D) аналізів та вимірювання опору.

Ключові слова: поліанілін, целюлоза, композити, структура, властивості.

1. Вступ

Використання різних модифікованих природних полімерів для синтезу органічно-органічних композитних матеріалів із синтетичними електропровідними полімерами (ЕПП), як-от поліанілін (ПАн), поліпірол тощо, є надзвичайно актуальним питанням сучасної науки про ЕПП [1–4]. Одне з чільних місць серед природних полімерів належить целюлозі, яку широко використовують у різних технологіях [5]. Перед використанням целюлозу модифікують різними функціональними групами для покращання розчинності, адгезивності тощо. Похідні Цл можуть бути дуже ефективними складовими різноманітних мікро- і наноструктурованих композитів із ЕПП, надаючи їм інших властивостей, зокрема розчинності [1, 6], тоді як ЕПП надають таким композитам електропровідності [7, 8], вогнетривкості [1], термостійкості [7, 9]. Такі композити можуть бути перспективними матеріалами для електродів, датчиків сенсорів газу і мембран [10, 11], антистатичних покрить [2], компонентів антикорозійних покрить металів [12], біологічних приводів [13], суперконденсаторів [11] тощо.

Композитні матеріали на основі волокон целюлози і ПАн демонструють властивості, притаманні обом компонентам, а саме електричні та хімічні властивості ПАн, міцність та гнучкість целюлозного волокна [7, 14], що є надзвичайно важливим елементом для крихкого ПАн.

Синтез таких композитних матеріалів проводять, головно, хімічним окисненням аніліну (Ан) різними окисниками у водних розчинах різних кислот за наявності

дисперсних частинок целюлози [1-13]. Альтернативним методом синтезу може слугувати механохімічний синтез композитних матеріалів на основі ПАн та целюлози.

У цій роботі ми дослідили можливість використання механохімічного синтезу композитів ПАн з метилгідроксиетилцелюлозою (умовне позначення Цл/ПАн).

2. Матеріали та методика дослідження

Для синтезу використовували кристалічні: анілінсульфат – (C₆H₅NH₂)₂H₂SO₄ (АнСт), амоній пероксодисульфат – (NH₄)₂S₂O₈ (АПС) і порошкоподібну модифіковану Цл – метилгідроксиетилцелюлозу. Синтез проводили механічним перетиранням компонентів у фарфоровій ступці впродовж 1 год. Після чого зразки залишали на 24 год в деаерованому аргоном ексикаторі, промивали 500 мл дистильованої води і 50 мл ацетону, а зразок Цл/ПАн 3 після промивання водою додатково промивали 50 мл 0,5 М розчину H₂SO₄ і 50 мл ацетону і сушили у вакуумній шафі за 50 оС при зрідженні 0,9 кС/см2 впродовж 24 год.

Масові співвідношення компонентів, які використовували для синтезу зразків, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

				Table 1			
Composition of the initial mixtures for the synthesis of Cel/PAn composites							
19201		<i>т</i> (АнСт) г	<i>т</i> (АПС) г	<i>т</i> (Цл) г			

Склад вихідних сумішей для синтезу композитів Цл/ПАн

Зразок	<i>m</i> (АнСт), г	т (АПС), г	<i>т</i> (Цл), г
Цл/ПАн 1	1,310	3,531	1,000
Цл/ПАн 2	1,310	1,766	1,000
Цл/ПАн 3	1,310	1,766	0,500
Цл/ПАн 4	1,310	1,766	0,250
Цл/ПАн 5	3,060	5,460	0,250

Структуру композитів Цл/ПАн досліджували за допомогою ультрафіолетововидимого (УФ-В) (CADAS 100), рентгенофазового (РФ) (ДРОН-4), інфрачервоного з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) (NICOLET IS 10) і дериватографічного (DERIVATOGRAF Q 1500 D) аналізів.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У процесі перемішування компонентів простежується зміна забарвлення порошкоподібних зразків. На рис. 1 зображено світлини сумішей компонентів (АнСт, Цл і АПС) в процесі синтезу композитів Цл/ПАн. Аналогічно відбувається зміна забарвлення суміші компонентів (АнСт і АПС) в процесі синтезу поліаніліну. Тільки тривалість індукційного періоду під час синтезу ПАн є меншою (~20 хв), тоді як під час синтезу композита вона становить (~30 хв).

Суміш компонентів змінює забарвлення від світло-білого (див. рис. 1, а) до насиченого темно-зеленого кольору по завершенню твердофазової реакції (див. рис. 1. г). Зміна забарвлення реакційної суміші засвідчує про утворення емеральдинової солі поліаніліну як за наявності Цл, так і за її відсутності [11, 12, 15].

3.1. Структура композитів Цл/ПАн

Отримані продукти – порошки темно-зеленого кольору – досліджували за допомогою різних фізико-хімічних методів. Промивання зразків простежувалось стабільне зелене забарвлення фільтрату (промивної води), спричинене наявністю

водорозчинної фракції ПАн. Аналіз електронних спектрів поглинання фільтрату зразка Цл/ПАн 3 після синтезу і через чотири місяці показав, що спектри відповідають допованій формі ПАн (див. рис. 2) [14-16].



в / с г / d

Рис. 1. Візуалізація зміни забарвлення реакційної суміші під час механохімічного синтезу композитів Цл/ПАн, хв після початку синтезу: 0 - a; 20 - b; 60 - b; $24 \operatorname{rog} - c$.

Fig. 1. Visualization of colour changes of the reaction mixture during the mechanochemical synthesis of Cel/PAn composites, min after the beginning of synthesis: 0-a; 20-b; 60-c; 24 hours -d.

Наявність смуги при λ ≈ 350 нм, плеча при 420 нм і широкої смуги з максимумом при ~800 нм відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$, полярон $\rightarrow \pi^*$ та $\pi \rightarrow$ полярон переходам, відповідно [9]. На кривій, зображеній на рис. 2, б, пік при $\lambda \approx 350$ нм відсутній, два інші – наявні, проте меншої інтенсивності, що може засвідчувати про "старіння" ПАн. Ці результати підтверджують наявність водорозчинної фракції поліаніліну у складі синтезованого композита. Осаду на дні пробірок не виявлено.



Рис. 2. УФ-В спектри фільтрату зразка Цл/ПАн 3: після синтезу – *a*; через чотири місяці після синтезу – *б*.

Fig. 2. UV-Vis spectra of the filtrate of Cel/PAn 3 sample: after the synthesis -a; four months after the synthesis -b.

3.1.1. Рентгенофазовий аналіз

Дифрактограми синтезованих зразків, а також Цл зображено на рис. 3. Вигляд дифрактограм композитів відповідає таким, які описані в [11, 13]. На дифрактограмах (див. рис. 3) наявність широкого гало при $2\theta = 12-33^{\circ}$ засвідчує про аморфну структуру отриманих зразків. Однак наявність двох характеристичних піків при $2\theta = ~20,4^{\circ}$ та $2\theta = ~25,3^{\circ}$ засвідчує про незначний вміст кристалічної фази ПАн у структурі композитів. Поліанілін у синтезованих зразках має вигляд двох основних форм, характерних для ПАн, а саме – ЕмО та ЕмС [15, 17]. Очевидно, що дифрактограми композитів є сукупністю дифрактограм Цл і ПАн.

Дифрактограма зразка Цл (рис. 3, *e*) засвідчує про те, що целюлоза теж має аморфну структуру з незначною кількістю кристалітів [11, 13].

3.1.2. ІЧ-ФП спектроскопія зразків

Форма ІЧ-ФП спектрів зразків у діапазоні 4000–600 см⁻¹ і набір характеристичних смуг відповідають композитам Цл/ПАн [1, 12] (див. рис. 4). Дві характеристичні смуги при ~1554 і ~1481 см⁻¹ відповідають коливанням хіноїдного і бензеноїдного кілець, які чергуються в структурі макромолекулярних ланцюгів ПАн і є ідентифікаційними смугами для поліаніліну [6, 7, 12–18].

Смуги при ~1283 і ~1235 см⁻¹ відповідають ЕмС та ЕмО поліаніліну та свідчать про його високий ступінь допування [6, 7, 12]. Основні характеристичні смуги та їхні хвильові числа наведено у табл. 2. Інтенсивна характеристична смуга в спектрі Цл при 1053 см⁻¹ проявляється і в спектрах композитів, що підтверджує наявність Цл у цих зразках.

З рис. 4, *a*-*в* бачимо, що інтенсивна смуга валентного коливання О–Н групи целюлози при 3453 см⁻¹ (див. рис. 4, *г*) відсутня у спектрах зразків композитів. Це може бути ознакою сильної міжфазової взаємодії між макромолекулами Цл та ПАн. Смуга при 2917 см⁻¹ проявляється внаслідок асиметричного С–Н коливання у кільці Цл [12, 18].



Рис. 3. Дифрактограми зразків: Цл/ПАн 1 – *a*; Цл/ПАн 2 – б; Цл/ПАн 3 – *в*; Цл/ПАн 4 – *г*; Цл/ПАн 5 – *д*; Цл – *e*.

Fig. 3. X-ray diffractograms of samples: Cel/PAn 1 - a; Cel/PAn 2 - b; Cel/PAn 3 - c; Cel/PAn 4 - d; Cel/PAn 4 - e, and Cel -f.

3.2. Термогравіметричний аналіз

Зважаючи на подібність результатів, наведених на рис. 2–4, термічний аналіз проводили тільки для перших трьох зразків (див. табл. 1).





Fig. 4. FTIR spectra of samples: a - Cel/PAn 1(1) and Cel/PAn 2 (2); b - Cel/PAn 3; c - Cel/PAn 4(1) and Cel/PAn 5 (2); d - Cel.

Таблиця 2

Основні характеристичні смуги зразків Цл/ПАн

Table 2

The main characteristic bands of Cel/PAn samples							
Зразки	Хвильові числа коливань груп атомів, см ⁻¹						
	NH _{2ce} , N–H _e	$N=Q=N_{e}$	N-B-N _e	C-N _e	$C-N_{\theta}^{+\bullet}$		
Цл/ПАн 1	3396	1554	1481	1283	1235		
Цл/ПАн 2	3396	1548	1474	1286	1244		
Цл/ПАн 3	3394	1547	1459	1281	1235		
Цл/ПАн 4	3384	1557	1455	1283	1235		
Цл/ПАн 5	3389	1547	1449	1280	1225		

103





За результатами термогравіметричного аналізу (ТГА) бачимо, що зразки композитів Цл/ПАн 1, Цл/ПАн 2 і Цл/ПАн 3 втрачають масу практично однаково. В межах температур 50–140°С відбувається втрата фізично зв'язаної води [12], втрата допанта (H₂SO₄) і води з його гідратної оболонки зразками при ~176°С. По досягненню 200°С розпочинається термоокиснювальна деструкція ПАн і Цл у композиті, яка супроводжується виділенням летких продуктів деструкції [1, 12].

Завершення деструкції компонентів зразків відбувається при ~700°С. Втрата маси зразками при цьому становить 100 % (див. рис. 5, *a*). На кривих диференціального термогравіметричного (ДТГ) аналізу відповідно до втрати маси зразками простежуються два вузькі мінімуми і один широкий у межах 230–700°С (див. рис. 5, δ).

3.3. Електропровідність зразків

Поліанілін у формі ЕмС будь-яких кислот володіє електронною провідністю [5–8]. Результати вимірювань та обчислення значень питомої електропровідності для отриманих зразків наведено в табл. 3.

Electric conductivity of Cel/PAn samples				
Зразок	$\sigma \times 10^{-3} (CM \cdot cM^{-1})$			
Цл/ПАн 1	2,3			
Цл/ПАн 2	18,6			
Цл/ПАн 3	97,7			
Цл/ПАн 4	9,1			
Цл/ПАн 5	19,5			

Електропровідність зразків Цл/ПАн

Отримані зразки володіють електропровідністю, яка практично відповідає літературним даним [1, 8, 14], що підтверджує гібридність цих композитів з урахуванням того факту, що целюлоза не є електропровідною речовиною [1, 8, 16].

Table 3

Таблиця 3

Електропровідність зразка Цл/ПАн 3 становить 97,7 См·см⁻¹, що майже у п'ять разів перевищує електропровідність зразків Цл/ПАн 2 і Цл/ПАн 5 (див. табл. 3). Такий ефект зумовлений додатковим допуванням зразка Цл/ПАн 3 шляхом промивання його розчином H₂SO₄.

4. Висновки

За допомогою механохімічного синтезу отримано композити Цл/ПАн з аморфною структурою. Використання метигідроксиетилцелюлози як компонента композитів із поліаніліном приводить до утворення аморфних, електропровідних композитів в складі яких є поліанілін, метигідроксиетилцелюлоза і сульфатна кислота як допант поліаніліну. Завдяки наявності метигідроксиетилцелюлози частина композита є водорозчинною фракцією, а інша частина дисперсним порошком. Термічна стабільність зразків композитів є такою ж, як і стабільність чистого поліаніліну. Усі синтезовані композити володіють електропровідністю.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. *Mo Z.-L., Zhao Z.-L., Chen H. et al.* Heterogeneous preparation of cellulose-polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties // Carbohyd. Polym. 2009. Vol. 75. P. 660–664..
- Casado U. M., Quintanilla R. M., Aranguren M. I., Marcovich N. E. Composite films based on shape memory polyurethanes and nanostructured polyaniline or cellulose-polyaniline particles // Synth. Met. – 2012. – Vol. 162. – P 1654–1664.
- 3. *Gu Y., Huang J.* Nanographite sheets derived from polyaniline nanocoating of cellulose nanofibers // Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. P. 429–434.
- Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V. Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites / Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov (Eds) // Toronto; New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group). – 2017. – P. 423–473.
- 5. *Mokhothu T. H., John M. J.* Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites // Carbohyd. Polym. 2015. Vol. 131. P. 337–354.
- 6. *Wu X., Qian X., An X.* Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization // Carbohyd. Polym. 2013. Vol. 92. P. 435–440.
- 7. *Liu D. Y., Sui G. X.* Bhattacharyya D. Synthesis and characterization of nanocellulose-based polyaniline conducting films // Compos. Sci. Technol. 2014. Vol. 30. P. 31–36.
- Bober P., Kovářová J., Pfleger J., et al. Twin carbons: The carbonization of cellulose or carbonized cellulose coated with a conducting polymer, polyaniline // Carbon. – 2016. – Vol. 16. – DOI 10.1016/j.carbon.2016.08.061
- Lee B.-H., Kim H.-J., Yang H.-S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films // Curr. Appl. Phys. – 2012 – Vol. 12. – P. 75–80.
- Dutta D., Sarma T. K., Chowdhury D., Chattopadhyay A. A polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases // J. Coll. Interf. Sci. – 2005. – Vol. 283. – P. 153–159.
- Yang C., Chen C., Pan Y., et al. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol. 182. – P. 264–271.

- 12. *Borsoi C., Zattera A. J., Ferreira C. A.* Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline for epoxy coatings // Appl. Surf. Sci. 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc. 2015.12.140.
- 13. Hong C.-H., Ki S.-J., Jeon J.-H. et al. Electroactive bio-composite actuators based on cellulose acetate nanofibers with specially chopped polyaniline nanoparticles through electrospinning // Compos. Sci. Technol. 2013. Vol. 87. P. 135–141.
- Kelly F. M., Johnston J. H., Borrmann T., Richardson M. J. Functionalised Hybrid Materials of Conducting Polymers with Individual Fibres of Cellulose // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – P. 5571–5577.
- Яцишин М., Завіховська Н., Макогон В. та ін. Механохімічний синтез композитів поліанілін/глауконіт вмісний мінерал // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56, Ч. 2. – С. 388–398.
- 16. *Banerjee P.* Polyaniline/carboxymethylcellulose network composites of polyaniline and Carboxymethylcellulose // Eur. Polym. J. 1998. Vol. 34, No. 10. P. 1557–1560.
- Zou Y., Sun L.-X., Xu F. Biosensor based on polyaniline–Prussian Blue/multi-walled carbon nanotubes hybrid composites // Biosens. Bioelectron. – 2007. – Vol. 22. – P. 2669–2674.
- Стеців Ю., Галущак І., Яцишин М., Серкіз Р. Властивості плівок поліаніліну, осаджених іп situ на ацетат целюлозний субстрат // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. – С. 418–431.

SUMMARY

Anna LAVRYS¹, Oleg VERESHCHAGIN², Mykhaylo YATSYSHYN¹

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF THE METYLHYDROXYETHYLCELLULOSE/POLYANILINE COMPOSITES

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: m yatsyshyn@franko.lviv.ua

²SE Tylose GmbH & Co. AG, Wiesbaden, Federal Republic of Germany e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com

The cellulose/polyaniline composites has been produced by mechanochemical (solid-phase) synthesis. The synthesized samples correspond to characteristics of composite materials. It is determined that the structure of composites is amorphous. Due to the presence of methylhydroxyethylcellulose, which is soluble partially in water, the part of the composites is a water-soluble fraction, while the other part is a disperse powder.

The thermal decomposition of composites in the air atmosphere occurs in three stages, which correspond to the evaluations of water and dopant, thermooxidative destruction of polyaniline and methylhydroxyethylcellulose and products of their destruction, respectively. Thermal stability of composites is the same: it does not depend on the content of cellulose and corresponds to the thermal stability of pure polyaniline. All synthesized composites have electrical conductivity.

An analysis of the results indicate that the nano- and microparticles of polyaniline are encapsulated in a methylhydroxyethylcellulose shell which forms during washing of the samples with water.

Keywords: polyaniline, cellulose, composites, structures, properties.

Стаття надійшла: 17.07.2017. Після доопрацювання: 10.08.2017. Прийнята до друку: 20.08.2017. УДК 547.551.1+544.72.023.2

Юлія СТЕЦІВ

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОМУ СУБСТРАТІ

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: yulya_hnisdyuch@ukr.net

Хімічним окисненням іп situ 0,05 М розчину аніліну амоній пероксодисульфатом у водному 0,5 М розчині цитратної кислоти синтезовано одно- та двошарові плівки поліаніліну на поліетилентерефталатному плівковому субстраті. За допомогою скануючої електронної та атомно силової спектроскопій вивчено топологію плівок поліаніліну на поліетилентерефталатній матриці. Виявлено, що для плівки поліаніліну характерна глобулярна морфологія. Оптичні властивості поліаніліну на поліетилентерефталатному плівковому субстраті поліаніліну на поліетилентерефталатній матриці. Виявлено, що для плівки поліаніліну характерна глобулярна морфологія. Оптичні властивості поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті досліджено за допомогою ультрафіолетової та видимої спектроскопії. Показано можливість використання плівок поліаніліну для виявлення парів амоніаку. Визначено, що поліанілін, допований цитратною кислотою, дає швидкі оптичні відклики на амоніак в діапазоні концентрацій від 20 до 1000 ppm. З'ясовано, що чутливість одно- та двошарової плівок поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті до сазоподібного амоніаку у межах його концентрацій 200–1000 ppm — 0,57 $\cdot 10^{-4}$ /ppm та 0,24 $\cdot 10^{-4}$ /ppm, відповідно.

Ключові слова: поліанілін, поліетилентерефталат, плівки, морфологія, сенсори.

Вступ

Як відомо, ПАн можна використовувати для конструювання оптичних сенсорних пристроїв [1, 2], оскільки в допованому стані ПАн (у формі емеральдинової солі (ЕмС)) може слугувати як оптичний сенсор для основ, а в дедопованому стані (у формі емеральдинової основи (ЕмО)) – для кислот. Перехід ПАн з одного стану в інший обумовлює зміну його електронних властивостей, що проявляється у зміщенні максимуму положення спектральної смуги [2]. Такі оптичні сенсори стосовно сенсорів, робота яких ґрунтується на вимірюванні питомої електропровідності, характеризуються швидким відкликом на аналіт і відносно легко регенеруються. Крім того, перевагою оптичних сенсорів стосовно резистивних є те, що вологість повітря має незначний вплив на електронний спектр.

Зокрема, плівки ПАн, осаджені на поверхні поліетилену, застосовано для виявлення газоподібного амоніаку з використанням методу абсорбційної спектроскопії [3]. Час відклику такого сенсора становив 15 с, час регенерації – 2 хв за кімнатної температури. Межа виявлення становила 1 ррт, з лінійним діапазоном від 180 до 18000 ррт. Автори [4] показали, що використання ПАн–HCl, осадженого на полі-

етилентерефталатний субстрат (ПЕТ), з реєстрацією за допомогою двоканальної оптичної схеми дає можливість виявляти NH₃ в межах його концентрацій 1-20000 ррт. Обробка поверхні композита ПАн-ПЕТ розчином КОН упродовж 12-48 год дає змогу отримати більш розвинуту (пористу) поверхню, що полегшує доступ молекул аналіту до кластерів ПАн і, відповідно, забезпечує швидкі, оборотні й лінійні відклики оптичного сенсора [4]. Композитні плівки поліанілін/гліцидиловий естер бісфенолу А використано для виявлення газоподібного амоніаку (90-4620 ppm) [5]. Для калібрувальної кривої $\log(\ln(A/A_0) - \log C(NH_3))$ характерна лінійна залежність у межах концентрації NH₃ від 460 до 4620 ppm з коефіцієнтом лінійної регресії 0,99 [5]. Плівки ПАн, отримані на склі, апробовано як чутливий матеріал для оптичного детектування водного розчину амоніаку (10-4000 ррт) [6]. Час відклику та регенерації такого матеріалу становив менше 10 с за кімнатної температури. Для хімічно осаджених плівок ПАн на поверхні скла та скла, вкритого напівпровідниковим шаром SnO₂, а також поліметилметакрилату виявлено високу чутливість до парів NH₃ (до 1 000 ppm), що проявляється у зсуві смуги пропускання (від 550 до 510 нм) і зменшенні її інтенсивності (18–20 %). Час відклику такого матеріалу становив 30-60 с [7]. У працях [8, 9] показано, що композитні плівки ПАн/поліметилметакрилат оптично чутливі до низьких концентрацій газоподібного NH₃ (10-1000 ppm). Автори [10] використали електрохімічно одержані плівки ПАн/камфорсульфонова кислота на скляному субстраті як оптичний сенсор для визначення газоподібного NH₃ за довжини хвилі 1 300 нм. Для одержаних плівок ПАн властива висока чутливість на низькі концентрації NH₃ (нижче 6 ppm).

Проте постійне збільшення кількості аналітів, а також необхідність покращення характеристик уже існуючих сенсорних матеріалів, зокрема, їхньої чутливості, селективності, зумовлюють інтенсивні дослідження у цій області.

Мета нашої праці — синтезувати, дослідити морфологію та визначити можливості використання плівок ПАн, осаджених методом *in situ* на гнучкий поліетилентерефталатний субстрат, як активного матеріалу оптичних сенсорів для виявлення парів амоніаку.

Матеріали та методика дослідження

Для синтезу зразків використовували анілін (Aldrich, 99,5 %), який перед використанням переганяли за пониженого тиску 4 Торр і зберігали в атмосфері аргону за ~2 °C; амоній пероксодисульфат (АПС) та цитратну кислоту (ЦК) – х.ч., застосовували без перекристалізації. Усі розчини готували на дистильованій воді. Поліетилентерефталатним субстратом (ПЕТ) слугувала плівка марки XEROX товщиною ~90 мкм із розмірами 4×5 см.

Плівки ПАн на ПЕТ субстраті (ПЕТ/ПАн) синтезували за допомогою хімічної поліконденсації *in situ* аніліну відповідно до методики, описаної в [11]. Для сенсора використовували зразки плівки розміром 1×4 см.

Дослідження сенсорних властивостей плівок ПАн на ПЕТ субстраті проводили шляхом їхнього витримування в парах амоніаку різних концентрацій (20– 1000 ppm). Поглинання плівки ПАн вимірювали через 15 с експозиції у кожній концентрації NH₃. Після чого реєстрували електронні спектри зразків ПАн за допомогою спектрофотометра Cadas 100. Вимірювання поглинання плівок ПАн проводили безпосередньо на ПЕТ субстраті шляхом укладання зразків у кварцову кювету перпендикулярно падаючому променю. Спектри зразків в УФ-В ділянках
записували стосовно плівки ПЕТ. УФ-В спектри реєстрували в межах 270–900 нм, міжточковий інтервал становив 10 нм.

Морфологію плівок ПАн на ПЕТ субстратах досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа EVO 40XVP (Carl Zeiss) та атомно силового мікроскопа Asylum MFD-3D-BIO.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 зображено мікрофотографії ділянки поверхні плівок ПАн на ПЕТ субстраті. Як бачимо з рис. 1, *a*, одношарова плівка ПАн складається з агрегатів макромолекул ПАн, головно, сферичної та квазісферичної форми.



Рис. 1. СЕМ зображення плівки ПАн/ПЕТ, кількість шарів ПАн: a - 1; 6 - 2. Збільшення ×3000.

Fig. 1. CEM images of PAn/PET film, the number of PAn layers: a-1; b-2. Magnification ×3000.

На поверхні цієї плівки ПАн є невелика кількість делокалізованних нано- та мікророзмірних агрегатів ПАн, утворених злиттям агрегатів. За збільшення числа шарів кількість і розмір агрегатів макромолекул збільшується (рис. 1, б).

За допомогою атомно-силової мікроскопії також підтверджено гранулярну топографію поверхні плівки ПАн (рис. 2). Крім того, простежується дуже розвинена поверхня ПАн на ПЕТ субстраті, що є надзвичайно важливим елементом для сенсора.

Зокрема, така морфологія плівок ПАн на полімерних підкладках може бути корисною для їхнього застосування в оптичних сенсорах завдяки легкому і швид-кому проникненню іонів чи молекул аналітів в об'єм чутливого шару активного матеріалу [12].

Виявлено, що в допованому стані ПАн, осаджений на ПЕТ, дає швидкі і відтворювані оптичні відклики в межах концентрацій амоніаку від 20 до ~1000 ррт. На рис. 3 показано вплив різних концентрацій газоподібного амоніаку на електронні спектри одношарових плівок ПАн на ПЕТ субстраті.

Як бачимо з рис. 3, під час дії парів амоніаку відбувається дедопування ПАн в його плівках, що призводить до зміни форми УФ-В спектра, зокрема інтенсивність піка при $\lambda = 320$ нм зростає, а також з'являється смуга з піком при ~600 нм. Крім того, після витримування в парах амоніаку зразків простежується зменшення



інтенсивності оптичної густини спектрів поглинання ПАн (рис. 3, *a*) при $\lambda = 850$ нм стосовно чистого ПАн.

Fig. 2. AFM image of PAn/PET film (1 PAn layer).

Чутливість плівок ПАн до парів амоніаку визначали з побудованої залежності $D/D_0-C(\text{NH}_3)$ (рис. 3, δ): відношення оптичного поглинання (D) при зміні концентрації парів амоніаку до оптичного поглинання (D_0) плівки ПАн без витримки за заданої довжини хвилі (λ , нм) [6], результати подано у таблиці.



- Рис. 3. УФ-В спектр плівки ПАн/ПЕТ, один шар ПАн (*a*) після витримки впродовж 15 с у парах амоніаку різної концентрації, ppm: *I* 0; *2* 25; *3* 60; *4* 110; *5* 180; *6* – 270; 7 – 390; *8* – 560; *9* – 780; *10* – 1000 та залежність оптичної чутливості при λ = 850 нм плівки ПАн/ПЕТ від концентрації амоніаку (*б*).
- **Fig. 3.** UV-vis spectrum of PAn/PET film, 1 PAn layer (*a*) after exposure in ammonia vapors for 15 s, ppm: I 0; 2 25; 3 60; 4 110; 5 180; 6 270; 7 390; 8 560; 9 780; I0 1 000 and dependence of optical sensitivity at $\lambda = 850$ nm of PAn/PET film upon ammonia concentration (*b*).

Аналогічна тенденція до зниження інтенсивності оптичного поглинання при $\lambda = 850$ нм та поява характерного для ЕмО ПАн піка при $\lambda = 600$ нм простежувалася і для двошарової плівки ПАн, після її витримування в парах різної концентрації амоніаку (рис. 4, *a*).



Рис. 4. УФ-В спектри плівок ПЕТ/ПАн, два шари ПАн (*a*), витримані впродовж 15 с у парах амоніаку за різної концентрації, ppm: *l* – 0; *2* – 25; *3* – 60; *4* – 110; *5* – 180; *6* – 270; *7* – 390; *8* – 560; *9* – 780; *l0* – 1000, та залежність оптичної чутливості при λ = 850 нм плівки ПАн/ПЕТ від концентрації амоніаку (*б*).

Fig. 4. UV-vis spectrum of PAn/PET film, 2 PAn layers (a) after exposure in ammonia vapors for 15 s, ppm: 1-0; 2-25; 3-60; 4-110; 5-180; 6-270; 7-390; 8-560; 9-780; 10-1000 and dependence of optical sensitivity at λ = 850 nm of PAn/PET film upon ammonia concentration (b).

Як бачимо з рис. 3, δ та рис. 4, δ , на отриманих залежностях можна виділити дві лінійні ділянки з різними нахилами в межах концентрацій 20–200 ppm та 200–1000 ppm, відповідно. Для першої лінійної ділянки в межах низьких концентрацій NH₃ (20–200 ppm) характерний більший нахил кривої і, відповідно, вища чутливість, що, очевидно, відповідає відклику поверхневих кластерів ПАн, які легко доступні для молекул амоніаку. Для другої лінійної ділянки з меншим нахилом кривої у межах вищих концентрацій NH₃ (20–1 000 ppm) характерна менша чутливість, внаслідок ймовірної зміни швидкості взаємодії між ПАн і NH₃. Відповідно до [9], за високих концентрацій NH₃ відбувається швидке насичення поверхневого шару ПАн катіонами амонію, внаслідок чого ці катіони частково обмежують подальший рух молекул NH₃ в середину шару ПАн.

Аналіз отриманих результатів показав, що дещо кращою чутливістю на пари амоніаку в досліджуваному інтервалі концентрацій володіє одношарова плівка ПАн порівняно з двошаровою, особливо це простежується в інтервалі вищих концентрацій (див. таблицю). Це можливо пов'язано з відмінністю у їхній морфології. Нанесення другого шару поліаніліну очевидно сприяє ущільненню плівки ПАн першого шару, що перешкоджає проникненню молекул NH₃ всередину цього шару ПАн. Унаслідок чого адсорбція амоніаку відбувається, головно, на поверхні ПАн і чутливість, відповідно, зменшується.

Таблиця

Table

Значення чутливості плівки ПАн на пари амоніаку

The sensitivity of the PAn film to ammonia vanor

Характеристика	1 шар ПАн	2 шари ПАн					
Межі концентрацій 20–200 ррт							
Чутливість, 10 ⁴ /ррт	6,31	4,41					
R^2	0,96889	0,81731					
Межі концентрацій 200–1 000 ррт							
Чутливість, 10 ⁴ /ррт	0,57	0,24					
R^2	0,87626	0,9629					

Висновки

Апробовано плівки ПАн, осаджені *in situ* на гнучкому субстраті з ПЕТ, як чутливий компонент для оптичного сенсора на пари амоніаку. З'ясовано, що завдяки розвиненій топології поверхні такі композитні плівки дають швидкі відклики на газоподібний амоніак в діапазоні його концентрацій 20–1000 ррт. Визначено, що чутливість одно- та двошарової плівки ПАн на ПЕТ субстраті до парів NH₃ у межах його концентрацій 20–200 ррт становить 6,31·10⁻⁴/ррт та 4,41·10⁻⁴/ррт, відповідно, а в межах його концентрацій 200–1000 ррт – 0,57·10⁻⁴/ррт та 0,24·10⁻⁴/ррт, відповідно.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф "Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями").

ЛІТЕРАТУРА

- Stamenov P., Madathil R., Coey J. M. D. Dynamic response of ammonia sensors constructed from polyaniline nanofiber films with varying morphology // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2012. – Vol. 161, Is. 1. – P. 989–999.
- Duboriz I., Pud A. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407.
- 3. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // Sensor. Actuat. B-Chem. 2001. Vol. 72, Is. 1. P. 75–79.
- Пуд О. А., Дуборіз Є. П., Фатеєва К. Ю., Шаповал Г. С. Пристрій для реєстрації оптичного відгуку сенсорних плівкових полімерних матеріалів // Патент України. на корисну модель № 30781 Україна, заявл. 22.11.2007, опубл. 11.03.2008.
- Airoudj A., Debarnot D., Bêchec B., Poncin-Epaillard F. Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite // Talanta. – 2009. – Vol. 77. – P. 1590–1596.
- Castrellon-Uribe J., Nicho M. E., Reyes-Merino G. Remote optical detection of low concentrations of aqueous ammonia employing conductive polymers of polyaniline // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2009. – Vol. 141, Is. 1. – P. 40–44.
- Ціж Б. Р., Аксіментьєва О. І., Ольхова М. Р., Горбенко Ю. Ю. Сенсорні властивості плівок поліаніліну, отриманих на оптично-прозорих носіях // Наук. вісн. ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького. – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 121–125.

- Nicho M. E., Trejo M., García-Valenzuela A. et al. Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2001. – Vol. 76, Iss. 1–3. – P. 18–24.
- Hu H., Trejo M., Nicho M. E. et al. Adsorption kinetics of optochemical NH3 gas sensing with semiconductor polyaniline films // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2002. – Vol. 82, Is. 1. – P. 14–23.
- Christie S., Scorsone E., Persaud K., Kvasnik F. Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2003. – Vol. 90, Iss. 1–3. – P. 163–169.
- Стеців Ю., Демко Х., Яцишин М., Пандяк Н. Кінетика формування та дедопування плівок поліаніліну на полімерних підкладках-матрицях // Праці НТШ. Хім. науки. – 2016. – Т. XLIV. – С. 37–49.
- Dubal D. P., Patil S. V., Gund G. S., Lokhande C. D. Polyaniline–polypyrrole nanograined composite via electrostatic adsorption for high performance electrochemical supercapacitors // J. Alloy. Compound. – 2013. – Vol. 552. – P. 240–247.

SUMMARY

Yuliia STETSIV

SENSOR PROPERTIES OF POLYANILINE FILMS ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATE

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: yulya hnisdyuch@ukr.net

Single and bilayer films of polyaniline on the polyethylene terephthalate film substrate were synthesized by chemical oxidation in situ of 0.05 M aniline solution with ammonium peroxodisulfate in an aqueous solution of 0.5 M citric acid. The topology of polyaniline films on the polyethylene terephthalate matrix was studied using scanning electron and atomic force spectroscopies. It was discovered that polyaniline films are characterized by globular morphology. Optical properties of polyaniline on the polyethylene terephthalate substrate were investigated using ultraviolet and visible spectroscopy. It was shown that polyaniline films can be used to detect ammonia vapours. It was established that polyaniline doped with citric acid gives quick optical response to ammonia in the range of concentrations from 20 to 1000 ppm. It was determined that the sensitivity of single and bilayer films of polyaniline on the polyethylene terephthalate substrate to gaseous ammonia within its concentration of 20–200 ppm is $6.31 \cdot 10^{-4}$ /ppm, respectively, and within its concentration of 20–1000 ppm – 0.57 · 10^{-4}/ppm and 0.24 · 10^{-4}/ppm, respectively.

Keywords: polyaniline, polyethylene terephthalate, films, morphology, sensors.

Стаття надійшла: 27.06.2017. Після доопрацювання: 10.08.2017. Прийнята до друку: 20.08.2017. УДК 54-161+537.621

Tetiana PEREVERZIEVA¹, Oksana HERTSYK¹, Nataliia PANDIAK², Anatolii BORYSIUK³

MAGNETIC PROPERTIES OF THE Fe-BASED AMORPHOUS ALLOYS

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: djunjer1@gmail.com

²Ukrainian National Forestry University, Gen. Chuprynka Str. 103, 79057 Lviv, Ukraine

³Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences, Lviv Polytechnic National University, Mytropolyt Andrei Str. 5, Building 4, 79013 Lviv, Ukraine

The labile amorphous phase in Fe-based amorphous alloys passes to a metastable equilibrium state through a series of transformations, which are realized, in the first place, due to a change in the compositional (chemical) and topological (geometrical) short-range order of stacking of atoms and a decrease in the free redundant volume. Compositional ordering is connected with the possibility of rearrangement of the nearest neighboring atoms. Its characteristic feature consists of thermal reversibility, which manifests itself in the restoration of values of the Curie points under conditions of a cyclic change in the annealing temperature. Topological changes in the structure of amorphous alloys induce irreversibility of the magnetic properties of specimens, which is connected with a decrease in the fluctuations of local density in the course of annealing.

Keywords: magnetic properties, amorphous alloys based on Fe.

1. Introduction

Since the synthesis of a ferromagnetic Fe–P–C amprphous alloy in 1967, it has ben found that some ferromagnetic Fe- and Co-based amorphous alloys exhibit good soft magnetic properties.

Metalloid atoms form strong bonds with metal atoms and so they should have a considerable influence on the properties of amorphous ferromagnetic alloys. For metallic glasses it was found that the magnetic properties such as saturation magnetization (and magnetic moment), Curie temperature [1] and also mechanical properties such as for example density, microhardness [2] change significantly with metalloids content.

Young's modulus for example for the $Co_xSi_5B_{95-x}$ system increases linearly with the increase of metalloid (B+Si) content [3, 4]. It has been also found that changes of Young's modulus are nearly twice as large when metalloid elements are replaced in the alloys with fixed metal concentration ($Co_{70}Si_yB_{30-y}$) than during replacing metallic

element with fixed concentration of one metalloid (Co_xSi₅B_{95-x}). It is worth stating that for low Si contents value of Young's modulus change slower than for higher Si contents.

Probably for low Si content silicon atoms fit better into the Co–B amorphous structure (higher density) than for higher Si content (lower density). Young's modulus is a very sensitive parameter to the compositional short range order which probably changes from Co₃B to Co₃(Si, B) type. Linear saturation magnetostriction decreases with higher Si content. Also magnetic moment and Curie temperature have the same and all these parameters are lower for Co–Si–B than for Co–B alloys [5, 6]. This can be explained assuming that the presence of Si atoms which have larger size than B atoms increases the inter-atomic distance of Co-Co pairs.

Magnetic properties of amorphous alloys yield to changes during heating below the recrystallization temperature due to instability of their structure. One of research methods used for investigations of these instabilities is the measuring of magnetic permeability and permeability disaccommodation of amorphous ribbons because these quantities are sensitive to structural changes, too.

For example, magnetic permeability of $Co_{70.3}Fe_{4.7}Si_{15}B_{10}$ alloys and its disaccommodation in weak magnetic fields depend on the kind of heat treatment applied [7, 8]. Magnetic permeability of specimens heated at 580 K for 1 h without external magnetic field increases 6 times with respect to the specimens in as-quenched state. Heating in magnetic field parallel to the specimen axis almost does not change the permeability of specimens, where as heating at 680 K improves the permeability only 2 times.

For specimens tested there occurs the disaccommodation band of magnetic permeability within the temperature range 280–480 K that consists of two parts at least which maxima are at temperatures 350 K and 420 K. The intensity of this band maximum depends on the kind of heat treatment applied.

Two models of structure relaxators responsible for the magnetic after-effects in amorphous alloys are discussed at least [9–14]. However, the precise description of the relaxation mechanism responsible for the observed phenomenon requires further investigations.

All this results are presented for Co-based alloys, but in this article are showen investigation of the magnetic properties of the Fe-based amorphous alloys.

2. Experimental details

In the form of a tape amorphous alloys $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$; $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ was obtained by melt-spinning method (10⁶ K/s) on a copper cooling rotating drum. For such amorphous metallic ribbons identify contact (c) and external (e) sides, which are characterized by different physico-chemical properties. Some samples were dispersed in a powder.

The phase magnetic analysis of the alloys was carried out using a vibration magnetometer, which provided the recording of the specific saturation magnetization (σ_s) in the temperature range from 77 K to 1000 K at the magnetic field strength of 800 kA·m⁻¹.

3. Results and discussion

As a result of the comparison temperature dependence of the relative saturation magnetization of the amorphous alloy $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ in the form of a tape and a similar powder composition ($l<0,1\mu$ m), it was found that when heated with a rate of 10 K/min in the case of a tape material, a bimodal peak appears within the range (806÷838) K with a total area of 22 r.un. This testifies to the initial formation of an

unstable magnetic phase (FeNb)₃B ($\sigma_T/\sigma_0 = 0,22$, T_n = 806 K), which, with further heating, passes into (FeNb)₂₃B6 ($\sigma_T/\sigma_0 = 0,29$, Tn = 838 K). On magnetograms of a powder-like amorphous alloys, only one peak in the region of lower temperatures (726÷843) K appears (Fig. 1), and the course of the dependence $\sigma_s = f(T)$ until the paramagnetic zone is achieved in both cases is similar (Fig. 1).



Fig. 1. Temperature dependence σ_{T}/σ_0 of Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4} at v = 10 K/min: 1 – ribbon; 2 – powder, 3 – powder at v = 30 K/min.

The increase of the heating rate of the powdered alloy to 30 K/min does not make a significant change in the dependence of $\sigma_s = f(T)$ in general, except that the peak area of the ferromagnetic phase increases. Due to the previous annealing of amorphous powder to 940 K in a magnetic field the ferromagnetic phases are not recorded on a thermomagnetic graph (Fig. 2). Consequently, the milling of the alloying tape to particles of less than 0,1 µm, as well as the local half-width of the temperature, obviously somewhat limits the domain space and their three-dimensional motion. The initial value of the specific magnetization (σ_0) for almost all forms of the AMS varies around 138±1 A·m²·kg⁻¹. However, as a result of the heating with a constant magnetic field (H = 800 kA/m), the formation of the magnetic phase in the powder is already observed in the lower temperature interval (ΔT_i) than in the amorphous metallic alloys tape.

It was found (Fig. 3) that freezing the amorphous metallic alloys sample at the temperature of the liquid nitrogen (T = 77 K) does not affect its magnetic properties.

The presence of microscopic regions, whose sizes are measured in nanometers, and the probability of the formation of intermediate states of the same size at the change in temperature allow reducing the magnetization processes up to microscopic regions regardless of the ambient magnetic matrix. As a result of such properties of the amorphous alloy its magnetic susceptibility is stabilized.

Relative magnetization is close to unity, the Curie temperature, to 400 K. The formation of the magnetic phase occurs in the interval 500–700 K, regardless of prior exposure at T = 77 K. The temperature dependence of the ordering and magnetization

showed that in the precooled samples an inhibition of crystallization occurred at the subsequent heat treatment.



Fig. 2. Temperature dependences of relative saturation magnetization of alloy Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}, measured at heating (1, 2) and cooling (1', 2') initial (1, 1') and preliminary annealed to 940 K (2, 2'). Speed of heating and cooling 30 K/min.



Fig. 3. Thermomagnetograms (H = 800 kA·m⁻¹) of (1) the initial amorphous alloy $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ and (2–4) prior exposured samples (2–4) at T = 77 K. (T) Temperature (K). Preincubation time (hours): (2) 0,5; (3) 2,0; (4) 3,0.

LITERATURE

 B. Kekalo and V. Yu. Novikov. Magnetically soft alloys (crystalline and amorphous) // VINITI Series in Physical Metallurgy and Heat Treatment. 1984. V. 18. VINITI, Moscow. pp. 3–57 [in Russian].

- 2. P. Duwez and S. C. H. Lin. Amorphous Ferromagnetic Phase in Iron Carbon Phosphorus Alloys // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 4096–4097.
- 3. T. Masumoto. Materials Science of Amorphous Metals. Ohm, Tokyo, 1982.
- 4. A. Inoue: Acta. Mater., 48 (2000), 279–306.
- 5. A. Inoue and J. S. Gook: Mater. Trans., JIM, 36 (1995), 1282–1285.
- 6. A. Inoue, Y. Shinohara and J. S. Gook: Mater. Trans., JIM, 36 (1995), 1427–1433.
- 7. T. Itoi and A. Inoue: Mater. Trans., JIM, 39 (1998), 762-768.
- 8. C. H. Smith. Rapidly Solidified Alloys. New York. 1993. P. 617–663.
- 9. F. E. De Bore, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen. Cohesion in Metals. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, 1988.
- 10. M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU., 29 (1981), 351-358.
- 11. A. Parker and W. L. Jhonson: Appl. Phys. Lett., 63 (1993), 2342–2344.
- 12. A. Inoue, N. Nishiyama and T. Matsuda: Mater. Trans., JIM, 37 (1996), 181-184.
- 13. R. C. Sherwood, E. M. Gyorgy, H. S. Chen, S. D. Ferris, G. Norman and H. J. Leamy: AIP Conf. Proa, 24 (1974), 745–746.
- 14. T. Egami, P. J. Flanders and C. D. Graham: AIP Conf. Proa, 24 (1974), 697-701.

РЕЗЮМЕ

Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА¹, Оксана ГЕРЦИК¹, Наталія ПАНДЯК², Анатолій БОРИСЮК³ МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна e-mail: djunjer1@gmail.com

²Національний лісотехнічний університет України, вул. Генерала Чупринки, 103, 79000, Львів, Україна

³Інститут прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету «Львівська політехніка», вул. Митрополита Андрея 5, 4-й н.к., 79013, Львів, Україна

Лабільна аморфна фаза у Fe-вмісних аморфних сплавах переходить до мета-стабільного рівноважного стану через серію перетворень, які реалізуються, в першу чергу, внаслідок зміни композиційного (хімічного) та топологічного (геометричного) ближнього упорядкування атомів і зменшення вільного простору. Композиційне упорядкування пов'язане з можливістю перестановки найближчих сусідніх атомів. Його характерною особливістю є теплова оборотність, що проявляється у відновленні значень точок Кюрі за умов циклічної зміни температури відпалу. Топологічні зміни в структурі аморфних сплавів викликають незворотність магнітних властивостей зразків, що пов'язано зі зменшенням коливань локальної щільності в процесі відпалу.

Ключові слова: магнітні властивості, аморфні сплави на основі Феруму.

Стаття надійшла: 20.06.2017. Після доопрацювання: 10.08.2017. Прийнята до друку: 20.08.2017.

УДК 544.475:66.094.3-926.217:544.433.3

Михайло КОМПАНЕЦ¹, Тетяна КАМЄНЄВА², Ольга ЗОСЕНКО³, Ігор КРИЛОВ⁴, Олександр ШЕНДРИК³

АКТИВНІСТЬ 3-(ГІДРОКСИІМІНО)ПЕНТАН-2,4-ДІОНУ В РЕАКЦІЯХ З РАДИКАЛАМИ

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ, вул. Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна

> ²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ, вул. Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна

³Донецький національний університет ім. Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна e-mail: o.zosenko@donnu.edu.ua<u>;</u>

⁴Федеральна державна бюджетна організація науки, Інститут органічної хімії ім. Н. Д. Зелінського Російської академії наук Ленінський проспект, 47, 119991 Москва, Росія

Синтезовано ізонітрозокетон 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон (ГІПД) за реакцією нітрозування ацетилацетону. Методом ЕПР-спектроскопії підтверджено утворення стабільного діацетиліміноксильного радикала в процесі окиснення ГІПД йодбензол діацетатом $PhI(OAc)_2$ в оцтовій кислоті. У спектрі ЕПР простежується триплет з інтенсивностями ліній 1:1:1 через взаємодію спіну неспареного електрона зі спіном ядра атома азоту. Досліджено антирадикальну активність ГІПД в реакції з дифенілпікрилгідразилом (dpph[•]) методом UV/VIS-спектроскопії. Зіставленням величини EC_{50} (концентрація антиоксиданта, за якої відбувається знебарвлення вихідного розчину dpph[•] на 50 %) для оксиму та стандарту аскорбінової кислоти показано, що 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон проявляє низьку антирадикальну активність. Показано, що в процесах рідиннофазного ініційованого окиснення ізопропилбензолу та бензилового спирту ГІПД проявляє себе як слабкий інгібітор. Визначено константи ивидкості реакції обриву ланцюгів пероксирадикалами субстратів на молекулах ГІПД.

Ключові слова: **3**-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон, антирадикальна активність, антиоксидант, інгібітор.

Вступ

Оксими з загальною структурною формулою $R_2C=NOH$ мають слабкий O-H зв язок [1, 2] і легко утворюють іміноксильні радикали $R_2C=NO^{\bullet}$, які є досить стабільними. Відтак, для оксимів можна очікувати високий антиоксидантний потенціал під час інгібування радикальних процесів [3, 4]. Їх широко використовують в органічному синтезі у реакціях міжмолекулярного окиснювального кроссполучення [5], які перебігають за радикальним механізмом, а також проявляють високу ефективність як хелатори металів [6–8]. Перспективність застосування цієї групи сполук полягає у широких синтетичних можливостях та низькій токсичності. Разом із тим, антиоксидантну дію оксимів і можливість їх участі в радикальних реакціях вивчено недостатньо. Мета нашої праці – синтез і дослідження дії аліфатичного ізонітрозокетону 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діону в радикальних реакціях.

Методика експерименту

Бензиловий спирт марки "ч" витримували протягом 24 год над невеликою кількістю ацетилацетонату заліза (III) з наступною вакуумною дистиляцією в середовищі аргону. Сушили над попередньо прожареними при 300 °С молекулярними ситами (4 Å, Sigma-Aldrich, Німеччина) та повторно переганяли у вакуумі.

Ініціатор азодіізобутиронітрил (AIBN) марки "ч" очищали перекристалізацією з етанолу.

Ізопропілбензол і стабільний радикал 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразил (95,0 %) "Sigma-Aldrich", йодбензол діацетат PhI(OAc)₂ (98 %) "Acros", етанол (фарм.) (96,9 %) фірми ПАТ "Біолік" використовували без додаткової очистки.

ГІПД синтезували за реакцією нітрозування ацетилацетону [9]. 25,0 г (0,25 моль) пентан-2,4-діону розчиняли в 7 % (за масою) сірчаній кислоті при 15°С. До розчину доливали через крапельну воронку розчин 17,3 г (0,25 моль) нітриту натрію у воді (75 мл). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 2 год. По закінченню реакції продукт екстрагували трьома порціями етилацетату по 50 мл. Екстракт промивали дистильованою водою та сушили над безводним сульфатом натрію. Розчинник видаляли відгонкою у вакуумі. Отримали 28,5 г (88 %) оксиму у вигляді жовтуватого масла, що закристалізовувалось протягом наступних 4 год. Далі перекристалізовували з якомога меншої кількості хлороформу.

Індивідуальність отриманої сполуки підтверджували методами ЯМР- і УФспектроскопії. ¹Н-ЯМР-спектр реєстрували на спектрометрі Bruker BioSpin 400 з робочою частотою 399,9 МГц з використанням внутрішнього стандарту тетраметилсилану. ¹Н 400 МНz (DMSO-d₆): 2,416 (s 6H), 10,322 (1H, -OH, широка смуга). В УФспектрі простежується інтенсивна смуга поглинання з $\lambda_{max} = 231$ нм. УФ-спектри реєстрували спектрофотометром Analytic Jena SPECORD 50 з термостатуванням (±0,1°C) під управлінням прикладного пакета "WinASPECT" Version:2.5.0.0. Кінетику реакції ГІПД з dpph[•] вивчали при температурі 30°С, слідкуючи за розходуванням стабільного радикала при 517 нм, дискретність вимірювань – 0,5 с протягом 30 хвилин.

Для вивчення антирадикальної активності використовували стандартний метод з dpph[•] [10]. Робочий розчин dpph[•] готували розчиненням наважки 0,00197 г в 50 мл етанолу і залишали на 24 год за кімнатної температури в темному місці для повного розчинення. Розчин залишається стабільним не менше трьох діб під час зберігання в холодильнику. Розрахований молярний коефіцієнт екстинкції є для розчину dpph[•] при λ_{max} 517 нм в етанолі становить (1,05±0,03)·10⁴ л/(моль·см), що добре узгоджується з даними, наведеними у літературі [10].

Кінетику ініційованого (ініціатор AIBN) окиснення бензилового спирту (БС) та ізопропилбензолу (ІПБ) молекулярним киснем вивчали газоволюмометричним методом на манометричній установці в кінетичному режимі перебігу процесу.

Іміноксильний радикал *N*-оксил-імінопентан-2,4-діон генерували так: змішували за кімнатної температури розчин йодбензол діацетату PhI(OAc)₂ в оцтовій кислоті (0,005 M, 1,0 мл) з розчином діацетилоксиму в оцтовій кислоті (0,01 M, 1,0 мл).

ЕПР-спектр записували на спектрометрі Bruker ER-200D у трисантиметровому діапазоні (v ~9300 МГц). Як еталон, використовували радикал 2,2,6,6-тетраметилпіперидил-1-оксил (ТЕМПО).

Результати та обговорення

Іміноксильні радикали легко утворюються дією неорганічних та органічних окисників на оксими за реакцією (1) [11–14]:

В описаних у літературі способах одноелектронного окиснення 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діону до відповідного радикала використовують зазвичай такі неорганічні окисники, як Ce (IV), Pb(OAc)₄ [15], що ускладнює роботу з отриманим радикалом у подальших кінетичних дослідженнях елементарних радикальних реакцій з відриву атома чи приєднання. Автори праці [16] генерували радикал окисненням вихідного оксиму пероксидазою хрону в присутності пероксиду водню у буферному розчині, проте цей метод можна використовувати тільки у водних середовищах, реакція залежна від рН. Ми запропонували новий спосіб окиснення ГІПД йодбензол діацетатом, за яким іміноксильний радикал генерується в органічному середовищі, вільному від неорганічних домішок. Утворення іміноксильного радикала у такий спосіб окиснення підтверджено методом ЕПР-спектроскопії, збіганням спектра отриманого радикала (рис. 1) з наведеним у [15, 16].



Рис. 1. ЕПР-спектр іміноксильного радикала N-оксилімінопентан-2,4-діону в оцтовій кислоті.

Fig. 1. ESR spectrum of the iminoxyl radical N-oxyliminopentane-2,4-dione in acetic acid.

В ЕПР-спектрі спостерігається триплет з інтенсивностями ліній 1:1:1 через взаємодію спіну неспареного електрона із спіном ядра атома азоту, що є характерним для аміноксильних та іміноксильних радикалів [18–20]. ЕПР-спектр розчину іміноксильного радикала з високим значенням константи надтонкого розщеплення на атомі азоту ($a_N = 28.5 \text{ G}, g = 2.0047$) практично не змінюється протягом декількох діб, що свідчить про його стабільність. Останню пояснюють наявністю мезомерних структур – спінова густина в радикалі розподілена на С=N-О фрагменті (рис. 2) [21, 22]. Це дає змогу використовувати радикал у кінетичних дослідженнях без виділення з реакційної суміші.



Рис.2. Мезомерні структури іміноксильного радикала ГІПД.

Fig.2. Mesomeric structures of the iminoxyl radical of the HIPD.

Для кількісної оцінки антирадикальної активності сполук потенційних пасток вільних радикалів запропоновано і використовують чимало методик [23, 24]. Широкого розповсюдження набув простий спектрофотометричний метод з використанням стабільного радикала дифенілпікрилгідразилу. Він має забарвлення, є високостабільним у багатьох органічних розчинниках, практично не відриває Натом від С–Н зв'язків молекул органічних сполук, проте досить активно реагує з природними і синтетичними речовинами, що проявляють інгібуючу дію в радикальних реакціях окиснення. Метод грунтується на визначенні ефективної концентрації EC_{50} (efficient concentration) – концентрації антиоксиданта, за якої відбувається знебарвлення вихідного розчину dpph• на 50 %. Для цього будують залежність dpph•, % від концентрації інгібітора- антиоксиданта (InH):

dpph[•], % =
$$\frac{A_f}{A_0}$$
 × 100, % - f([InH]), (2)

де $A_{\rm f}$ і A_0 – абсорбція розчину радикала за довжини хвилі λ =517 нм на початку реакції і через 30 хв, відповідно.

Параметр EC₅₀ не є абсолютною мірою антирадикальної активності інгібітора у класичному розумінні цього поняття як константа швидкості, наприклад, k_1 , k_2 чи k_3 елементарних реакцій типу (3, 4, 5):

$$dpph^{\bullet} + InH \rightarrow dpphH + In^{\bullet} \qquad (k_1) \qquad (3)$$

dpph[•] + In[•]
$$\rightarrow$$
 молек. продукти (k_2) (4)

$$In^{\bullet} + In^{\bullet} \rightarrow$$
 молек. продукти (k_3) (5)

Однак він допомагає швидко і надійно виявити наявність у сполуки активності з відновлення радикала dpph[•] та оцінити кількість радикалів, що можуть відновитися у розрахунку на одну молекулу інгібітора, тобто визначити стехіометрію реакції, а через неї – так звану інгібуючу ємність.

Як стандарт антиоксидантної активності (ємності) за цією методикою, використовують, зазвичай, аскорбінову кислоту (AscH). Стандартну процедуру знаходження EC₅₀ для AscH виконують у такий спосіб [10]. До 60 µM розчину dpph[•] об'ємом 2,8 мл додають 0,2 мл розчину аскорбінової кислоти (0,15—0,45) mM за температури 30°C, витримують 30 хв у темному місці і спектрофотометрично визначають відсоток залишку dpph[•], що не прореагував. Отримана залежність dpph[•], % від концентрації AscH була лінійною включно до 3×10^{-5} M, а величина EC₅₀ становила 2,02×10⁻⁵ M.

Одержана для ГІПД залежність dpph[•], % від його концентрації є нелінійною (див. рис. 3), а величина $EC_{50} = 1,98 \times 10^{-5}$ на три порядки нижча за таку для аскорбінової кислоти, що явно свідчить про слабку інгібуючу активність оксима.



Рис. 3. Залежність глибини перетворення dpph[•], % за перші 30 хв реакції від концентрації ГІПД при 30°С, λ_{dpph}[•] = 517 нм.

Fig. 3. Dependence of the depth of transformation dpph[•],% in the first 30 minutes of reaction upon the concentration of HIPD at 30°C, $\lambda_{dpph}^{\bullet} = 517$ nm.

Крім того, сильним інгібіторам, взаємодія яких з ДФПГ перебігає до їх повного витрачання зі збереженням стехіометрії й не ускладняється побічними реакціями, притаманна лінійна залежність dpph[•], % від концентрації інгібітора. Для слабких, у багатьох випадках, особливо для природних сполук, простежується нелінійна залежність [25, 26]. Причин цьому може бути досить багато, а саме недостатньо висока константа швидкості або значна доля зворотного напряму перебігу реакції (3) для слабких інгібіторів, поява побічних потоків витрачання InH і т.ін. У будьякому випадку факт відхилення від лінійності потрібно досліджувати окремо, а сама методика такої оцінки антирадикальної ємності потребує більш глибокого спеціального доопрацювання.

Прямим методом оцінки антиоксидантної активності, який дає змогу отримати кількісні дані, є визначення поглинання кисню в процесах рідиннофазного окиснення органічних сполук. Тому інгібуючу активність ГІПД у радикальних реакціях досліджено в рамках моделі слабкого інгібітора [22]. Для цього вивчали кінетику гальмування ініційованого 2,2'-азо-*біс*-ізобутіронітрилом окиснення молекулярним киснем бензилового спирту за швидкості ініціювання $V_i = 2,98 \times 10^{-8}$ M/c та ізопропілбензолу за $V_i = 5,96 \times 10^{-8}$ M/c. при 323 К.

Кінетична модель слабкого інгібітора допомагає, з точністю до постійного числового множника – стехіометричного коефіціента інгібування (f), визначити константу швидкості обриву ланцюгів пероксирадикалами субстратів на молекулах ГШД (k_{InH}) із лінійної залежності параметра F (ступеня гальмівної дії інгібітораа $V_0/V - V/V_0$) від початкової концентрації оксиму за рівнянням (6) [27]:

$$F = \frac{V_0}{V} - \frac{V}{V_0} = \frac{fk_{InH}}{\sqrt{V_i k_t}} [InH]_0 , \qquad (6)$$

де V_0 , V – швидкості поглинання кисню в реакції без інгібітора та у його присутності, відповідно; k_t – константа швидкості реакції квадратичного обриву ланцюгів пероксирадикалами субстрату.

Кінетичні дослідження інгібування окиснення кумолу і бензилового спирту 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діоном показали, що останній проявляє себе у цих процесах як слабкий інгібітор. Про це свідчить відсутність притаманних сильним інгібіторам глибоких і чітко виражених періодів індукції, а також лінеаризація експериментальних даних з кінетики інгібування у координатах (рівняння 6). Як приклад, такі дані наведені для процесу інгібування бензилового спирту на рис. 4.



Рис. 4. Кінетика інгібованого 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діоном окиснення бензилового спирту. T=50°C, V_i = 2,98×10⁻⁸ M/c: 1. Залежність швидкості поглинання кисню від концентрації слабкого інгібітора; 2. Лінійна анаморфоза залежності (1) у координатах рівняння слабкого інгібітора (6).

Fig. 4. Kinetics of the inhibited 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione oxidation of benzyl alcohol. T=50°C, $V_i = 2,98 \times 10^{-8}$ M/s: 1. Dependence of the rate of absorption of oxygen upon the concentration of weak inhibitor; 2. Linear anamorphosis of the dependence (1) in the coordinates of the equation of the weak inhibitor (6).

Розраховані за експериментальними даними величини fk_{InH} пероксирадикалів бензилового спирту і кумолу при 50°С дорівнюють 9,17 та 19,74 л/(моль×с), відпо-

відно. Отримані величини $fk_{InH} \epsilon$ досить низькими для того, аби віднести ГІПД до високоефективних антиоксидантів.

Висновки

Отже, у праці синтезовано 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон та запропоновано новий спосіб генерування з нього іміноксильного радикала окисненням йодбензолдіацетатом. Досліджено антирадикальну активність ГІПД у реакціях зі стабільним радикалом дифенілпікрилгідразилом і пероксирадикалами ізопропілбезолу та бензилового спирту. Встановлено, що ГІПД проявляє себе в цих реакціях як слабкий інгібітор.

У той же час, виявлена висока стабільність отриманого з ГІПД іміноксильного радикала відкриває широкі перспективи його використання у дослідженнях елементарних реакцій радикальних і радикально-ланцюгових процесів. Зокрема, дослідженнях активності іміноксильного радикала у взаємодії з пероксильними радикалами, оцінках його реакційної здатності порівняно з фталімід-*N*-оксильними радикалами.

ЛІТЕРАТУРА

- Chong S. S., Fu Y., Liu L., Guo Q. X. O–H Bond Dissociation Enthalpies of Oximes: A Theoretical Assessment and Experimental Implications // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 50. P. 13112 13125.
- Pratt D. A., Blake J. A., Mulder P., Walton J. C., Korth H. G., Ingold K. U. O–H Bond Dissociation Enthalpies in Oximes: Order Restored // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, № 34. P. 10667 10675.
- De Lima Portella R., Barcelos R. P., de Bem A. F., Carratu V. S., Bresolin L., da Rocha J. B. T., Soares F. A. A. Oximes as inhibitors of low density lipoprotein oxidation // Life Sci. 2008. Vol. 83, № 25. P. 878 885.
- Puntel G. O., Gubert P., Peres G. L., Bresolin L., Rocha J. B. T., Pereira M. E., Soares F. A. A. Antioxidant properties of oxime 3-(phenylhydrazono) butan-2-one // Arch. Toxicol. 2008. Vol. 82, № 10. P. 755 762.
- Krylov I. B., Terent'ev A. O., Timofeev V. P., Shelimov B. N., Novikov R. A., Merkulova V. M., Nikishin G. I. Iminoxyl Radical-Based Strategy for Intermolecular C-O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes // Adv. Synth. Catal. – 2014. – Vol. 356, № 10. – P. 2266 2280.
- Shafa-Amry N. N., Khalili F. I., Ebraheem K. A., Mubarak M. S. Synthesis and chelation properties of Mannich polymers derived from piperazine and some hydroxy benzaldoximes // React. Funct. Polym. – 2006. – Vol. 66, № 7. – P. 789 794.
- Case F. H., Schilt A. A. The synthesis and chelation properties of oximes of certain 2quinolylmethyl and 2-phenanthrolylmethyl ketones and of various hydrazones of 2acetylquinoline and 2-acetyl-1, 10-phenanthroline // J. Heterocyclic Chem. – 1979. – Vol. 16, № 6. – P. 1135 1139.
- Zalloum R. M., Mubarak M. S. Chelation properties of poly (2-hydroxy-4acryloyloxybenzophenone) resins toward some divalent metal ions // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 109, № 5. – P. 3180 3184.
- Nikitina P. A., Kuz'mina L. G., Perevalov V. P., Tkach I. I. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(3-chromenyl)-1-hydroxyimidazoles // Tetrahedron. – 2013. – Vol. 69, №15. – P. 3249 3256.

- 10. *Kedare S. B., Singh R. P.* Genesis and development of •DPPH method of antioxidant activity // Asian. Pac. J. Trop. Med. 2011. Vol. 48, № 4. P. 412 422.
- Everett S. A., Naylor M. A., Stratford M. R., Patel K. B., Ford E., Mortensen A., Wardman P. Iminoxyl radicals and stable products from the one-electron oxidation of 1-methylindole-3carbaldehyde oximes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2001. – Vol. 2, № 10. – P. 1989 1997.
- Kržan A., Crist D R., Horák V. A long-lived iminoxyl radical by electrooxidation of 1nitroso-2-naphthol // J. Phys. Org. Chem. – 1996. – Vol. 9, № 10. – P. 695 700.
- 13. Lown J. W. The reaction of lead tetra-acetate with oximes. Part I. Alicyclic and aliphatic oximes // J. Chem. Soc. B. 1966. P. 441 446.
- Lown J. W. The reaction of lead tetra-acetate with oximes. Part II. Substituted acetophenone oximes // J. Chem. Soc. B. – 1966. – P. 644 648.
- Lagercrantz C., Torssell K. Electron-spin resonance studies of nitroxide radicals // Acta Chem Scand B. – 1968. – Vol.22. – P.1935 1941.
- Lagercrantz C. Oxidation of Some 2-Oximino-1,3-dioxo Compounds to Iminoxy Radicals by Horseradish Peroxidase and Hydrogen Peroxide Studied by Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy // Acta Chem. Scand. – 1988. – B42. – P. 414 416.
- 17. *Gilbert B. C., Norman R. O. C.* Electron spin resonance studies. Part XV. Iminoxy-radicals from acetophenone oxime and related oximes // J. Chem. Soc. B. 1968. P. 123 130.
- Căldăraru H., Moraru M. Electron spin resonance spectra of some iminoxy radicals. The stereochemistry of bicyclic systems // Tetrahedron Lett. - 1971. - Vol. 12, № 34. - P. 3183 3186.
- Brokenshire J. L., Roberts J. R., Ingold K. U. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. VII. Self-reactions of iminoxy radicals // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94, № 20. – P. 7040 7049.
- Eisenhauer B. M., Wang M., Brown R. E., Labaziewicz H., Ngo M., Kettinger K. W., Mendenhall G. D. Spectral and kinetic measurements on a series of persistent iminoxyl radicals // J. Phys. Org. Chem. – 1997. – Vol. 10, № 10. – P. 737–74.
- Ingold K. U., Hicks R. G. The only stable organic sigma radicals: Di-tert-alkyliminoxyls. In Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds; Ed.; Wiley: Chichester, UK. – 2010 – P. 231–244.
- Kim H. C., Mickel M., Hampp N. Molecular origin of the stability of violuric acid radicals at high pH-values // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 371, № 3. – P. 410 416.
- 23. Apak R., O zyu rek M., Gu c lu K., C apanog lu, E. Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays // J. Agric. Food Chem. 2016. Vol. 64, № 5. P. 997 1027.
- 24. Gupta D. Methods for determination of antioxidant capacity: a review // IJPSR. 2015. Vol. 6, № 2. P. 546 566.
- 25. Волков В. А., Дорофеева Н. А., Пахомов П. М. Кинетический метод анализа антирадикальной активности экстрактов растений // Хим. фарм. журн. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 27 31.
- Zhang, A., Fang, Y., Wang, H., Li, H., & Zhang, Z. Free-radical scavenging properties and reducing power of grape cane extracts from 11 selected grape cultivars widely grown in China // Molecules. 2011. Vol. 16, № 12. P. 10104 10122.
- Шендрик А. Н. Дубина В. Н., Опейда И. А., Кучер Р. В. Об ингибировании процесса окисления кумола бензиловыми спиртами // Нефтехимия. 1982. Т. 22, № 6. С. 760 763.

Робота виконана за підтримки ФФД України, проект І-03-16.

SUMMARY

Mykhaylo KOMPANETS¹, Tetiana KAMENEVA², Olha ZOSENKO³, Igor KRYLOV⁴, Olexandr SHENDRYK³

THE ACTIVITY OF 3-(HYDROXYIMINO)PENTAN-2,4-DIONE IN THE REACTIONS WITH RADICALS

¹L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of NASU, Str. Kharkiv highway, 50, 02160 Kyiv, Ukraine

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU Str. Kharkiv highway, 50, 02160 Kyiv, Ukraine

³Vasyl Stus Donetsk National University. 600th-anniversary Str., 21, 21021 Vinnytsia, Ukraine e-mail: o.zosenko@donnu.edu.ua

⁴N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences Leninsky Prospekt 47, 119991, Moscow, Russia

The isonitrosoketon 3-(hydroxyimino)pentan-2,4-dione (HIPD) was synthesized by the nitrosation reaction of acetylacetone. The method of EPR spectroscopy confirmed the formation of a stable diacetyliminoxyl radical by oxidation of HIPD with iodobenzene diacetate $PhI(OAc)_2$ in acetic acid. A triplet with intensities of 1: 1: 1 is observed in the EPR spectrum, due to the interaction of a spin of an unpaired electron with a spin of the nucleus of a nitrogen atom. The antiradical activity of HIPD in reaction with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl by UV / visible spectroscopy was investigated. Comparing the value of EC_{50} (antioxidant concentration, by which discoloration of 50% DPPH initial solution happens) for oxime and ascorbic acid standard, it has been shown that 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione exhibits low antiradical activity. The inhibitory properties of 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione established that HIPD manifests itself in these reactions as a weak inhibitor. The rate constants of the reaction of the chain breakage with peroxy radicals of the substrates on the HIPD molecules were determined.

Keywords: 3-(hidroksyimino)pentane-2,4-dione (HIPD), antiradical activity, antioxidant, inhibitor.

Стаття надійшла: 26.06.2017. Після доопрацювання: 10.08.2017. Прийнята до друку: 20.08.2017. УДК 544.4 + 542.9 + 66.094.3.097

Любов ОПЕЙДА

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ У КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Відділення фізико-хімії горючих копалин, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, За, 79053 Львів, Україна, e-mail: opeida_l@yahoo.com

Вивчена кінетика окиснення N-гідроксифталіміду (NHPI) перманганатом калію у водних розчинах методом спектрофотометрії. Показано, що N-гідроксифталімід у кислому середовиці є активним відновником і легко відновлює перманганат-йон до Mn²⁺. Кінетика реакції при надлишку NHPI описується рівнянням першого порядку. Встановлено стехіометрію реакції. Запропоновано схему процесу, де ключовою частинкою в реакції окиснення є протонована форма перманганат-йона.

Ключові слова: N-гідроксифталімід, фталімід-N-оксильний радикал, перманганат калію, кінетика, спектрофотометричний аналіз.

вступ

Реакції окиснення відіграють важливу роль у сучасному крупнотонажному хімічному виробництві. Вони є важливими у процесах тонкої хімічної технології, надаючи необхідної функціональності вихідним субстратам [1, 2]. Пряме аеробне окиснення доступних і дешевих субстратів у відповідні кисневмісні сполуки дозволяє отримати важливі проміжні продукти для виробництва спеціальних хімікатів, що мають високу економічну цінність: продуктів тонкого органічного синтезу, агрохімікатів, фармацевтичних препаратів та речовин для парфумерної промисловості [3, 4].

Слід відзначити ефективність у процесах окиснення органічних субстратів молекулярним киснем, відкритого у середині 1990-х р. органокаталізатора Nгідроксифталіміду [5,6]. Виявлено, що ефективність NHPI сильно зростає у системах, які містять солі перехідних металів, а саме великий синергетичний каталітичний ефект солей металів змінної валентності, в тому числі і марганцю різного ступеня окиснення, у радикально-ланцюгових реакціях окиснення молекулярним киснем [6, 7, 8].

Інтерес до окиснення перманганатом калію (KMnO₄) підтримується тим, що процеси за його участі все ще знаходять використання в синтезі, аналізі [9, 10] та окисненні різних полютантів [11]. Сам KMnO₄ є доступним реактивом, а процеси глибокого окиснення органічних сполук з його використанням визнані екологічно не шкідливими, зокрема MnO₂, що утворюється, може повторно перероблятися.

Нині зріс науковий інтерес до вивчення дії каталітичних систем на основі NHPI та солей мангану у водному середовищі, щоб зробити ці каталізатори більш ефективними і селективними по відношенню до клітин-мішеней, що може відкрити можливість розробки нових, заснованих на каталізі NHPI, стратегій конструювання хімічних протипухлинних речовин [12]. Вважаються також перспективними процеси окиснення природної сировини, каталізовані системами NHPI – сіль перехідного металу, що проводяться у водній фазі [13, 14].

Метою даної роботи є вивчення впливу кислотності на окиснення перманганатом калію N-гідроксифталіміду у водних розчинах при 298 К.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

При проведенні експериментів використовували реактиви фірми Merk. Бідистильовану воду фірми Lab Scan, яку використовували для приготування розчинів, кип'ятили. Кисле середовище створювали додаванням хлорної кислоти (HClO₄). Приготовані водні розчини перманганату калію тестували за допомогою методу [16]. За кінетикою реакції слідкували по витрачанню перманганат-йонів (MnO₄⁻), визначаючи фотоколориметрично зміну оптичної густини (D) смуги з довжиною хвилі (λ) 540 нм у кварцевих кюветах завтовшки 10 мм. Спектри поглинання записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-1650 PC. Дослідження проводили в області величин концентрацій, де не спостерігалось відхилень від закону Ламберта-Бера.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані дані показують, що N-гідроксифталімід у реакції з перманганатом калію, одним з найбільш сильних оксидантів, легко окиснюється у водних розчинах, а вид кінетичних кривих залежить від pH середовища.

У нейтральному середовищі спостерігається різке падіння концентрації перманганат-йонів на початковій стадії реакції. У подальшому ж розчин повільно світлішає (до світло-бежового) протягом достатньо довгого проміжку часу, а потім він знебарвлюється і випадає коричневий осад, характерний для MnO₂ [15].

У роботі [15] показано, що в умовах нейтрального водного середовища реакція між NHPI та KMnO₄ є набором послідовних стадій реакцій окислення-відновлення, в який можуть бути залучені як первинні продукти окиснення N-гідроксифталіміду (нитрозилфталат і фталімід-N-оксильний радикал), так і продукти відновлення перманганату (MnO₂ та Mn⁺²).

Простіший вигляд мають кінетичні криві, які описують взаємодію NHPI з KMnO₄ у кислих водних розчинах. Кінетична крива такої реакції показана на рис. 1. Упродовж усього процесу відбувається швидке падіння оптичної густини (D), що відповідає йонам перманганату – MnO₄, яке приводить до повного знебарвлення розчину.

Слід відмітити, що відрізок кривої (1 - 20 xb), який описує плавне падіння, практично до нуля, оптичної густини при довжині хвилі 540 нм (D₅₄₀), що відповідає максимуму поглинання йонами перманганату, добре ($\mathbb{R}^2 = 0,996$) спрямляється в координатах log D – t. (рис. 2, пряма 3).

Більш детальне уявлення про перебіг реакції можна отримати слідкуючи за зміною загального спектру поглинання в ході реакції, записаного в діапазоні 240 – 600 нм, який містить смуги поглинання як KMnO₄, так і NHPI (рис. 3).

Зі спектрів, одержаних під час реакції N-гідроксифталіміду з KMnO₄ у кислих водних розчинах видно, що перманганат-йони поглинають в області 507 – 545 нм і інтенсивність характерних смуг у цій області довжин хвиль поступово зменшується з часом, до нуля – до кінця реакції (спектр 7). Смуга 301 нм, що відповідає NHPI, також зменшується в процесі протікання даної реакції.



Рис. 1. Зміна оптичної густини (D) водного розчину (pH = 3) з часом у реакції KMnO₄ з NHPI (λ = 540 нм, l = 10 мм.). [KMnO₄] = [NHPI] = 5·10⁻⁴ моль/л.

Fig. 1. The change of the optical density (D) of aqueous solution (pH = 3) over time in the reaction of KMnO₄ with NHPI ($\lambda = 540$ nm, l = 10 MM) [KMnO₄] = [NHPI] = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.



- **Рис. 2.** Напівлогарифмічна анаморфоза залежностей «log D t» кінетичних кривих реакції NHPI з KMnO₄ (pH = 3). *1* [KMnO₄] = 2,5·10⁻⁴ моль/л, [NHPI] = 5,0·10⁻⁴ моль/л; 2 – [KMnO₄] = [NHPI] = 2,5·10⁻⁴ моль/л; *3* – [KMnO₄] = [NHPI] = 5,0·10⁻⁴ моль/л.
- **Fig. 2.** Semi-logarithmic anamorphosis "log D t" of the kinetic curves of the NHPI reaction with KMnO₄ (pH = 3): $I [KMnO_4] = [NHPI] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; 2 [KMnO_4] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}, [NHPI] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; 3 [KMnO_4] = [NHPI] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$

Слід відмітити синхронну зміну оптичних густин, що відповідають обом реагентам у ході реакції.

Представлені на рис. 4 дані, одержані в результаті використання змін оптичної густини для довжин хвиль 303,5 нм (NHPI) та 525,0 нм (KMnO₄) з часом перебігу реакції, показують, що залежність між $D_{303,5}$ та $D_{525,0}$ має лінійний характер ($R^2 = 0.987$), а сама залежність добре описується рівнянням:

$$D_{303,5} = 1,10 D_{525} + 0,46.$$
(1)



Рис. 3. Спектри поглинання, одержані при окисненні NHPI перманганатом калію у воді (pH = 3). [KMnO₄] = [NHPI] = $2,5 \cdot 10^4$ моль/л. Спектр *I* – початок реакції; *2* – через 1,5 хв; *3* – через 4,5 хв; *4* – через 8,5 хв; *5* – через 15,5 хв; *6* – через 38,5 хв; *7* – закінчення реакції.

Fig. 3. Absorption spectra obtained at oxidation of NHPI with potassium permanganate in water $(pH = 3) [KMnO_4] = [NHPI] = 2,5 \cdot 10^{-4} mol/l.$ Spectrum *l* – the beginning of the reaction; *2* – in 1,5 min; *3* – 4,5 min; *4* – 8,5 min; *5* – 15,5 min; *6* – 38,5 min; *7* – the end of the reaction.

Виміряні в наших умовах коефіцієнти екстинції (є) складають для N-гідроксифталімиду (при 303,5 нм) 414 моль⁻¹ см⁻¹), перманганату калію (при 525 нм) 256 моль⁻¹см⁻¹ та при 303,5 нм $\varepsilon_1 = 246$ моль⁻¹см⁻¹. Враховуючи, що оптична густина при 303,5 нм є сумою оптичних густин поглинання NHPI та KMnO₄, можна оцінити стехіометрію реакції – кількості молей KMnO₄ витрачених на моль NHPI. Так як

$$D_{\rm NHPI} = (1 - \varepsilon_1 / \varepsilon_{\rm NHPI}) D_{303.5}, \qquad (2)$$

 $D_{303,5}/D_{KMnO4} = 1,10$, то співвідношення зміни концентрацій в ході реакції складе [NHPI] / [KMnO₄] = 1,14.

У кислому середовищі Mn^{+7} здатен відновлюватись в залежності від умов проведення реакції та реакційної здатності відновника до Mn^{+6} , Mn^{+5} , Mn^{+4} , Mn^{+3} , Mn^{+2} . Важливо встановити по якому з реакційних центрів окиснюється N-гідроксифталімід: по O, N або C. Окиснення NHPI перманганатом у кожному з випадків буде описуватися набором різних стехіометричних рівнянь, вибір між якими не завжди простий.



Рис. 4. Взаємозв'язок між змінами $D_{525,0}$ та $D_{303,5}$ у ході реакції NHPI з KMnO₄. [KMnO₄] = [NHPI] = 2,5 $\cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 4. The relationship between changes in $D_{525.0}$ and $D_{303.5}$ during the NHPI reaction with $KMnO_4$. $[KMnO_4] = [NHPI] = 2,5 \cdot 10^{-4} mol/l$.

Відомо [13, 17, 18], що при взаємодії йонів металів змінної валентності з NHPI утворюються радикали PINO. Найпростішою схемою реакції у випадку одноелектронного окиснення NHPI по OH групі з O^{-2} (OH) $\rightarrow O^{-1}$ (у радикалі PINO), буде наступна:



Однак лише під кінець протікання реакції між NHPI та KMnO₄ (на 60-й хв.) був зафіксований невеликий пік в області довжини хвилі 382 нм, характерний для фталімід-N-оксильного радикала, який свідчить про те, що якщо радикал і є присутній, то лише у слідових кількостях. До цього часу на спектрі повністю відсутні смуги, характерні для перманганат-йонів. Спостерігаєься дуже слаба смуга в області довжини хвилі 301 нм, яка відноситься до N-гідроксифталіміду. Можна припустити відновлення Mn⁺⁷ → Mn⁺⁶ при відриві атома H від NHPI

Можна припустити відновлення $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+6}$ при відриві атома H від NHPI (RNOH) з утворенням радикала PINO (RNO[•]). Стехіометричне рівняння буде мати вигляд:

 $\text{RNOH} + \text{KMnO}_4 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{RNO}^\bullet + \text{Mn}^{+6} + \text{K}^+ + 4\text{H}_2\text{O},$

але стехіометрія реакції не буде близькою до одержаної експериментально. Відсутність смуги в області 610 нм, яка відповідає Mn^{+6} [19] дозволяє зробити висновок, що в продуктах немає Mn^{+6} . Відомо, що йони Mn^{+4} поглинають в області 400 – 450 нм. Однак, як видно з рис. 4, у спектрі відсутні характерні смуги в цій області

довжин хвиль. Отже, MnO_2 не є продуктом реакції. Крім того, оскільки в спектрах не спостерігається збільшення та зменшення поглинання при 418 нм, можна зробити висновок, що йони Mn^{+4} не виступають в якості можливого окислювального агента.

Одержані дані добре пояснює наступна схема:



Тут Mn^{+7} відновлюється до Mn^{+2} , а азот N^{-1} окислюється до N^{+5} і стехіометричне рівняння в цьому випадку має вигляд:

$$RNOH + 6KMnO^{4+} 13H^+ \rightarrow 5R(OH)_2 + 6Mn^{+2} + 6K^+ + 5NO^{3-} + 4H_2O_2$$

де на окиснення 1 моля NHPI витрачається 1,2 моль KMnO₄.

Цікавим є факт випрямляння кінетичних кривих зменшення величин оптичної густини в напівлогарифмічних координатах на всьому протязі протікання процесу, що свідчить про опис кінетики витрачання перманганат-йонів рівнянням першого порядку при різних співвідношеннях початкових концентрацій реагентів, особливо у випадку, коли вони однакові або співвідношення концентрацій відрізняється від одиниці всього в два-три рази (рис. 2):

$$\log D = -kt + b, \tag{3}$$

де k – константа швидкості реакції, b – емпірична постійна.

Таблиця

Параметри рівняння (3) для різних початкових концентрацій реагентів у реакції NHPI з KMnO₄ (k – константа швидкості реакції, b – емпірична постійна, R² – коефіцієнт детермінації)

Table

Parameters of equation (3) for different initial concentrations of reagents in the NHPI reaction with KMnO₄ (k – the rate constant of the reaction; b – the empirical constant; R² – the determination coefficient)

		it the utter	minution coefficient)	
N⁰	[KMnO ₄],	[NHPI],	k,	b	\mathbf{P}^2
	моль/л	моль/л	1/c		K
1	0,00025	0,00025	0,00123	-0,368	0,998
2	0,00025	0,00050	0,00180	-0,488	0,999
3	0,00025	0,00075	0,00169	-0,442	0,995
4	0,00050	0,00050	0,00341	-0,203	0,998

Слід відмітити, що для дослідів 2 і 3 (див. таблицю) одержано практично ідентичні кінетичні криві.

Наведені в таблиці дані (досліди 1 - 3) свідчать про те, що при збереженні постійної концентрації перманганату, величина к перестає залежати від концентрації NHPI. Порівняння ж результатів дослідів 2 і 4 показує, що при збільшенні концентрації КМпO₄ вдвічі, в стільки ж разів збільшується і величина k, тобто.

Швидкість витрачання перманганат-йонів зростає пропорційно збільшенню їх концентрації.

Загалом, незважаючи на інтенсивне дослідження реакцій окиснення перманганатом, їх механізм залишається недостатньо вивченим. Передбачувані схеми реакцій відомі лише для декількох речовин [20].

У нашому випадку така кінетика може бути пояснена схемою з наявністю бімолекулярних рівноважних стадій перед утворенням проміжного комплексу перманганату з NHPI, розпад якого приводить до утворення продуктів окиснення в лімітуючій стадії:

$$\begin{array}{ll} H^{+} + MnO_{4}^{-} \rightleftarrows HMnO_{4} & K_{1} \\ HMnO_{4} + RNOH \rightleftarrows HMnO_{4} \cdot RNOH & K \\ HMnO_{4} \cdot RNOH \rightarrow RNO(OH) + HMnO_{3} & k_{3} \end{array}$$

Потім відбувається швидка взаємодія проміжного продукту з HMnO₃, яку можна загалом представити брутто рівнянням:

 $HMnO_3 + RNO(OH) \rightarrow R(OH)_2 + Mn^{+2} + NO^{3-} k_{3\varphi\varphi}$ (швидко) Тоді рівняння для швидкості реакції запишеться:

$$-\frac{d[MnO_{4}^{-}]}{dt} = \frac{k_{e\phi\phi}K_{1}K_{2}[H^{+}][RNOH][MnO_{4}^{-}]}{1+K_{2}[RNOH]} \cdot$$
(4)

Якщо K₂[RNOH] >> 1 і [H⁺] = const, а також взявши до уваги високу константу швидкості $k_{3\phi\phi}$, отриманий вираз набере вигляду рівняння першого порядку з ефективною константою швидкості витрачання перманганат-йонів (k_d):

$$k_d = A k_{a\phi\phi} K_1[\mathrm{H}^+] , \qquad (5)$$

де коефіцієнт А враховує загальну стехіометрію реакції.

Складнішою і дещо незвичною є кінетика зміни D у випадку надлишку KMnO₄ по відношенню до NHPI. Тут спостерігаємо падіння величини D, що відповідає області поглинання перманганат-йонів, на початковій стадії реакції, причому швидкість падіння пропорційна надлишку KMnO₄ у реакційній суміші і її забарвлення змінюється з фіолетового на світло-рожеве. Потім замість подальшого знебарвлення розчину, як у випадку рівних концентрацій реагентів, він набуває коричневатого відтінку с одночасним монотонним підвищенням оптичної густини (рис. 5).

Можна припустити, що в достатньо кислому середовищі окиснення супроводжується переходом йона MnO_4^- в Mn^{+2} у випадку рівності концентрацій реагентів або надлишку відновника по відношенню до перманганату калію і цим пояснюється знебарвлення реакційної суміші при взаємодії N-гідроксифталіміду з KMnO₄. У разі надлишку KMnO₄ у системі, порівняно з NHPI, частина йонів перманганату, що не прореагувала, ймовірно, реагує з Mn⁺² з утворенням MnO₂, що і приводить до появи коричневого забарвлення розчинів (MnO₂ забарвлений у буро-коричневий колір). Дуже широка смуга поглинання MnO₂ з максимумом в області 380 – 400 нм має порівняно великий коефіцієнт екстинції і в області поглинання йонами перманганату. Окиснення ж йонів з проміжним ступенем окиснення йонами Mn⁺⁷ у наших умовах є порівняно повільним процесом, що і призводить до деякого запізнення підвищення поглинання в області 540 нм.



Рис. 5. Зміна оптичної густини водного розчину (pH = 3) з часом у реакції KMnO₄ з NHPI на довжині хвилі, що відповідає поглинанню йонів перманганату (λ = 540 нм, l = 10 мм). $l - [KMnO_4] = 3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [NHPI] = 1,25 \cdot 10^{-4} моль/л; $2 - [KMnO_4] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [NHPI] = 1,66 \cdot 10^{-4} моль/л;

 $3 - [KMnO_4] = [NHPI] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 5. The changes of the optical density of aqueous solution (pH = 3) over time in the reaction of KMnO₄ with NHPI at the wavelength corresponding to the absorption of permanganate ions $(\lambda = 540 \text{ nm}, 1 = 10 \text{ nm})$: $I - [KMnO_4] = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, [NHPI] = 1,25 \cdot 10^{-4} mol/l; $2 - [KMnO_4] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, [NHPI] = 1,66 \cdot 10^{-4} mol/l; $3 - [KMnO_4] = [NHPI] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

висновки

Показано, що N-гідроксифталімід у реакції з перманганатом калію є дуже активним відновником, який відносно легко окиснюється. У тому випадку, якщо концентрація NHPI перевищує концентрацію KMnO₄, кінетика реакції є простою і описується рівнянням реакції першого порядку. Однак характер кінетичних кривих залежить від того, чи є середовище нейтральним або кислим, а також від співвідношення реагентів, що може бути пояснено різними глибинами окиснення N-гідроксифталіміду і відновлення перманганату за участі різних форм окисленого NHPI та відновленого KMnO₄, що приводить до багатостадійності процесу і суттєво ускладнює його кінетику. Запропоновано схему реакції, де основною частинкою в окисненні NHPI є протонована форма перманганат-йона.

Автор вдячний Корженевській Н. Г. за допомогу в запису УФ-спектрів.

ЛІТЕРАТУРА

 Bäckvall J. E., Trost B. M., Fleming I., Ley S. V. Modern oxidation methods // John Wiley & Sons. 2011. – 481 p.

- Trost B. M., Fleming I., Ley S. V. Comprehensive Organic Synthesis // Pergamon, Oxford. 1991. – Vol. 7. – P. 251–289.
- 3. *Dugger R. W., Ragan J. A., Ripin D. H. B.* Survey of GMP Bulk Reactions Run in a Research Facility between 1985 and 2002 // Org. Process Res. Dev. 2005. Vol. 9, No 3. P. 253 258.
- Carey J. S., Laffan D., Thomson C., Williams M. T. Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules // Org. Biomol.Chem. – 2006. – Vol. 4. – P.2337 – 2347.
- Ishii Y., Nakayama K., Takeno M. et. al. Novel Catalysis by N-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen // J. Org. Chem. – 1995. – Vol. 60, No 13. – P. 3934 – 3935.
- Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahamab T. Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions // Adv. Synth. Catal. – 2001. – Vol. 343, No 5. – P. 393 – 427.
- Habibi D., Faraji A. R., Arshadi M. et al. Manganese nanocatalyst and N-hydroxyphthalimide as an efficient catalytic system for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes under aero // J. Molec. Cat. A: Chemical. - 2014. – Vol. 382. – P. 41 – 54.
- Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen // Chem. Rev. – 2005. – Vol.105. – P. 2329 – 2363.
- Dash S., Patel S., Mishra B. K. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanist // Tetrahedron. – 2009. – Vol. 65. – P. 707 – 739.
- Sivakumar P., Meenakshi S., Govindan P. et. al. Spectrophotometric Determination of Hydroxyurea and Stability in Nitric Acid Medium // International Journal of Nuclear Energy Science and Engineering. – 2013, – Vol. 3, No 2. – P. 27 – 31.
- 11. Guan X., He D., Ma J., Chen G. Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: a mini review // Front. Environ. Sci. Engin. – 2010, – Vol. 4, No 4. – P. 405 – 413.
- Melone L., Tarsini P., Candiani G., Punta C. N-Hydroxyphthalimide catalysts as bioactive pro-oxidants // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 26. – P. 21749 – 21755.
- Coseri S. Phthalimide-N-oxyl (PINO) Radical, a Powerful Catalytic Agent: Its Generation and Versatility Towards Various Organic Substrates // Catalysis Reviews. – 2009. – Vol. 51. – P. 218 – 292.
- Coseri, S., Biliuta G., Zemljič L. F. et.al. One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, No. 104. – P. 85889 – 85897.
- 15. Опейда Л. И., Матвиенко А. Г., Симонов М. А. Окисление N-гидроксифталимида перманганатом калия в нейтральной среде // Наукові праці Донецького національного технічного університету 2014. Серія: Хімія і хім. технологія, № 2 (23). С. 104 109.
- 16. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. 458с.
- Recupero F., Punta C. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 3800 – 3842.
- 18. Sheldon R. A., Arends I. W.C.E. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. Vol. 251. P. 200 214.
- Trimm H. H. Analytical Chemistry: Methods and Applications. Apple Academic Press, 2011. 380 p.
- Sharma V. K., Rokita S. E. Oxidation of Amino Acids, Peptides and Proteins: Kinetics and Mechanism. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2013. – 420 p.

SUMMARY

Lubov OPEIDA

THE REGULARITIES OF OXIDATION OF N-HYDROXYPHTHALIMIDE WITH POTASSIUM PERMANGANATE IN ACIDIC MEDIUM

L. M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine Naukova Str., 3a, 79053 Lviv. Ukraine e-mail: opeida_1@yahoo.com

The kinetics of oxidation of N-hydroxyphthalimide (NHPI) with potassium permanganate in aqueous solutions by spectrophotometry was investigated. It was shown that N hydroxyphthalimide is active reducing agent that easily reduces permanganate ion in acid medium to Mn^{2^+} . Kinetics of reactions in excess of NHPI is described by the first order equation. Reaction stoichiometry was established. It was proposed the scheme of the process where a key species of the oxidation reaction is protonated form of permanganate ions.

Keywords: N-hydroxyphthalimide, ftalimid-N-oksylny radical, potassium permanganate, kinetics, spectrophotometric analysis.

Стаття надійшла 16.05.2017. Після доопрацювання 10.08.2017. Прийнята до друку 20.08.2017. УДК 54-161+544.653.22

Марія-Олена ДАНИЛЯК, Мирослава КОВБУЗ, Лідія БОЙЧИШИН

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ Fe–Nb–B–P3M

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: Iboichyshyn@yahoo.com

Магнітна сприйнятливість та коерцитивна сила аморфних металевих сплавів на основі Fe безпосередньо залежить від взаємодії сформованих у аморфній матриці нанокластерів. Легуючі елементи РЗМ (Y, Gd, Tb, Dy) у аморфних сплавах Fe–Nb–B– РЗМ підвищують їх магнітну сприйнятливість і знижують коерцитивну силу. За здатністю підвищувати температуру Кюрі додатки РЗМ розташовуються в ряд: Y < Dy < Tb < Gd, що пов'язано із величиною температури Кюрі індивідуальних РЗМ. Аналіз залежностей намагніченості від температури охолодження (від 2 до 300 К) в нульовому полі (ОНП) та в полі 10 Т (НП) показав, що ступінь магнітної необоротності сплавів Fe–Nb–B (Y або Gd) нижчий на 10 % при низьких температурах. Сплавам Fe–Nb–B (Tb або Dy) характерна вища необоротність, що зростає до ~50 % при T $\rightarrow 2$ K. ОНП – НП ефект проявляється також і при високих температурах, що пов'язано, очевидно, із специфічною магнітною доменною структурою аморфних сплавів.

Ключові слова: аморфний сплав, нанокластери, магнітна сприйнятливість, коерцитивна сила.

Вступ

Властивості аморфних сплавів залежать як від їх елементного складу та технологічних умов виготовлення, так і від впливу різних зовнішніх факторів. Отже, отримання аморфних металевих сплавів (АМС) є складним процесом, для оптимізації якого необхідно володіти інформацією про теоретичні основи фізико-хімії сумісності компонентів, їх здатності до структуризації в різних температурних режимах [1].

Аморфні металеві сплави, виготовленні різними способами (НШОР, механічне диспергування, йонізація) [2, 3], є термодинамічно нестабільними структурами, і з часом, у різних зовнішніх умовах релаксують до стабільнішого стану з меншим запасом внутрішньої енергії. Унаслідок процесів структурної релаксації деякі властивості АМС можуть суттєво змінюватися навіть у межах стабільності аморфного стану.

У багатокомпонентних сплавах, що містять, окрім базового металу, різні за функціями – металоїди, ПМ-метали, безсумнівно може, проявлятися явище синергізму у фізико-хімічних процесах. У деяких випадках це сприяє формуванню оптимальної структури для цільового використання сплаву. Серед мікроскопічних об'єктів, які властиві аморфним сплавам, існують кластери – проміжні між твердим тілом і окремими атомами і, які визначають властивості метастабільних сплавів. Фізичні властивості кластерів залежать від природи атомів, від їх числа (10– 100000 атомів), що їх формують. Із збільшенням кількості атомів у кластері весь об'єм твердого тіла поступово набуває властивостей кластера, або «квазідвомірних» формувань із «проміжним порядком» [4, 5]. Моделювання методом молекулярної динаміки уможливлює вихід на рівень окремих атомів у дослідженні нанокластерів і процесів їх росту.

У деяких випадках виникають локальні формування, внаслідок певного впорядкування, на віддалях помітно перевищуючих міжатомні відстані, тобто існує «середній» порядок. У таких випадках, особливо це стосується багатокомпонентних металевих сплавів, ближній порядок непов'язаний з винятковою стабільністю «квазімолекулярних» одиниць, а є наслідком атомного впорядкування, що включає кілька десятків «локальних структурних одиниць» переважно з розмірами порядку 1–2 нм [6].

У 1973 році [7, 8] з'явилися перші повідомлення про одержання аморфних сплавів 3d-металів з рідкісноземельними металами (P3M). З того часу істотно зросло зацікавлення цією групою аморфних сплавів як особливих магнітних матеріалів. В них відсутній хімічний, кристалографічний та топологічний порядок, що приводить виникнення флуктуації основних енергетичних взаємодій, які визначають характер магнітного впорядкування в аморфних магнетиках [9].

В аморфних сплавах на основі РЗМ відкрито магнітні циліндричні домени та мікродомени, велику коерцитивну силу в області низьких температур, а також аномальну залежність температур магнітного впорядкування від величини спіна йона РЗМ [10].

Аморфним металевим сплавам Me–P3M характерна незвичайно висока локальна анізотропія P3M-йонів, яка не приводить до макроскопічної анізотропії, але визначає напрям локальних осей легкого намагнічування і впливає на процеси намагнічування.

В аморфних сплавах простежуються різновиди магнітних структур і фазових переходів, які відсутні у кристалічних аналогах. Очевидно, це зумовлює сильні флуктуації об'ємних інтегралів і появу конкуруючих від'ємних і додатних обмінних взаємодій, що впливає на різницю температур Кюрі зразків сплавів однакового складу в аморфному та нанокристалічному станах.

Структурно невпорядковані матеріали не повинні володіти макроскопічною анізотропією. Однак, внаслідок електростатичної взаємодії електронних оболонок [11] кластерів простежується часткове локальне впорядкування. Експериментально підтверджено електронну структуру оболонок нанокластерів у випадку аморфних сплавів з лужними або рідкісноземельними металами (рис. 1).

Так для кластерів лужних металів (Na) були виявлені найстійкіші часточки з «магічним» числом атомів N = 8, 18, 20, 34, 40. Таким кластерам характерна висока енергія зв'язку (рис. 2). Грунтуючись на дослідженні залежності електронної структури металічних кластерів від числа атомів N прийшли до висновку [12], що існує подібність внутрішньої структури металічних кластерів, атомів і атомних ядер у періодичності зміни фізико-хімічних властивостей із кількістю часточок N. Експериментальний висновок підтверджено теоретично на основі аналізу здатності валентних електронів металу делокалізовуватися і утворювати зону провідності.



Рис. 1. Повна енергія (Е_п) кластера приведена до одного атома розрахована за желемоделлю [13] як функція кількості атомів у кластері (N) [12].

Fig. 1. Total energy (E_t) of cluster is brought to one atom calculated by the jellium model [13] as a function of the number of atoms in the cluster (N) [12].



Fig. 2. The scheme of the energy levels of the isolated Na atom (a) and the Na-Na diatomic cluster [12] (b).

Ці узагальнені електрони формують енергетичну структуру кластера. Кластерні моделі будови дво- і багатокомпонентних металічних сплавів зумовлюють наявність металічних нанокристалів з металічним або ковалентним характером міжатомних зв'язків та нанорозмірами. Тобто розміри тих частинок сягають до 10 нм, тому що їх структура містить 2–3 координаційні сфери [13].

Для більшості аморфних систем метал-металоїд характерна нанокластерна модель структури. У двокомпонентних системах переважно проявляється щільна область чистого металу і області, що відповідає щільній структурі базового металічного нанокластера. Для опису багатокомпонентних систем застосовуються полікластерні моделі. У цьому випадку аморфна матриця складається з декількох типів кластерів, кожен з яких локально впорядкований і відмежований міжкластерними оболонками. Врахування кореляційної динамічної взаємодії між делокалізованими електронами виявило нове збудження, що вбирає основну інтенсивність спектра поглинання, в результаті чого виникає величезний дипольний резонанс, вклад якого до повної суми сил осциляторів досягає 60–90 %. Причиною такого явища є колективне збудження електронів в кластерах із інтенсивнішим і складнішим в порівнянні з макроскопічними частинками. У кластерах часто може відбуватися розщеплення плазмового резонансу у зв'язку з несиметричністю їх форми: не сферичністю, незамкнутою оболонкою, що зумовлює різні частоти коливань в залежності від орієнтації кластера. Іншою причиною розщеплення плазмового резонансу є квантово-механічна, що полягає у взаємодії колективного рівня збудження з одночастинковими дискретними рівнями енергії. Це може відбуватися також із сферичними кластерами [14].

Отже, поява у спектрі фотопоглинання металічних кластерів, які можуть об'єднувати навіть всього 3–6 атомів, вказує на сильну кореляційну взаємодію між делокалізованими електронами.

Кластери перехідних металів проявляють каталітичну активність у різних хімічних реакціях (гідрування, карбонілізація, ізомеризація тощо). На основі кластерів створено нове покоління каталітичних систем. Для цього наносять і закріплюють кластери на поверхнях носіїв [15, 16]. Однак, сформовані безпосередньо на поверхні АМС кластери не вимагають додаткового закріплення і надають металевій поверхні перевагу як електродний матеріал з високою каталітичною активністю.

Дослідження АМС на основі заліза володіють магнітом'якими властивостями, зокрема магнітною сприйнятливістю 10⁵ і коерцитивною силою ~ 1 А/м. Цей тип матеріалів є дуже важливим з тієї причини, що АМС володіють ефектом магнітострикції [17]. Цей ефект пов'язаний із структурними змінами, які відбуваються під час термічної обробки при температурах, близьких до температури кристалізації і, звичайно, пояснюється магнітною взаємодією між нанокристалами заліза. Насправді, мікроструктури з інтеркальованими в аморфній матриці наночастинками заліза усереднюють магнітну анізотропію і приводять до збільшення магнітної сприйнятливості. Також відомо, що у випадку АМС Fe–Nb–B (NANOPERM) ефект магнітострикції зустрічається в релаксованій аморфній матриці без утворення наноструктур. Цей ефект пов'язують з нанокластерами заліза, які взаємодіють як особливий тип суб-наночастинок та описуються моделлю Херзера [18]. Ці наноструктури приводять до підвищення магнітної сприйнятливості, пониження коерцитивної сили, тобто зменшення магнітних втрат.

Беручи до уваги сказане вище, AMC та нанокристалічні сплави типу Fe–Nb–B, можуть застосовуватися як магнітні дискретні елементи, сенсорах та силових пристроях. Низькі магнітні втрати цих аморфних сплавів є важливими в енергозберігаючих технологіях. Таким чином, легуючі елементи у AMC типу Fe–Nb–B покращують їх властивості для практичного застосування.

Метою даної науково-дослідної роботи є вивчення впливу рідкісноземельних елементів на основні магнітні властивості AMC $Fe_{82}Nb_2B_{14}P3M_2$ (P3M = Y, Gd, Tb, Dy).

Експериментальна частина та аналіз результатів

Методом гартування з рідкого стану (надшвидкого охолодження розплавів НШОР з швидкістю 10⁶ K/c) (*melt spinning*) в гелеєвій атмосфері синтезовано АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}B_{14}Nb_2Y_2$, $Fe_{82}B_{14}Nb_2Gd_2$, $Fe_{82}B_{14}Nb_2Tb_2$, $Fe_{82}B_{14}Nb_2Dy_2$ (Київ, ТОВ МЕЛТА). Усі зразки АМС є рентгеноаморфні (рис. 3), що встановлено методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою дифрактометра X' – Pert Philips PW 3040, Cu – K_a випромінювання.



Магнітні властивості зразків виміряні за допомогою магнетометра SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) (XL – 7, Quantum Desing, температурний інтервал вимірювань 2 К – 300 К, магнітне поле – до 7 Т) та магнітних терезах (типу Фарадея) у високих температурах (до 1000 К). Початкову магнітну сприйнятливість μ виміряно при кімнатній температурі із застосуванням моста Максвела-Вейна (частота ~ 1 кГц, магнітне поле 0,5 А/м). Магнітострикція при кімнатній температурі λ , визначена як відносне видовження зразка $\Delta l/l$ у паралельному магнітному полі 0,1 Т (виміряно магнето-дилатометричним методом з роздільною здатністю 10 нм) [19].

Перша стадія кристалізації відбувається при температурі 810 К, що пов'язано з частковою нанокристалізацією внаслідок чого утворюються наночастинки заліза або боридів заліза в основному величиною 16 нм. Величина нанокристалів залежить від атомного радіуса легуючого рідкоземельного металу. Друга стадія відбувається при температурі 1040 К і приводить до повної кристалізації аморфного сплаву [20].

На рис. 4 зображено магнітні ізотерми досліджуваних зразків при температурі 2 К у магнітному полі до 7 Т. Криві описують феро/феримагнітну поведінку з насиченням нижче 1Т. У сильніших магнітних полях всі ізотерми є лінійними з незначним нахилом близько 10^{-1} е.м.о./г.Т. Слід зауважити, що намагніченість насичення $M_{\rm S}$ змінюється із вмістом різним РЗМ: найвище значення спостерігається для сплаву Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ (180 е.м.о./г), а найнижче – сплаву Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂ 135 е.м.о./г.

На рис. 5 наведено серію термомагнітних кривих M(T) досліджуваних аморфних сплавів. Як показано, характеристична точка при 450 К відповідає температурі Кюрі Т_с аморфної фази. Найвище значення $T_{\rm C}$ (визначеної з точки перегину) простежується у випадку Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂ (450 K), а найменше – у легованого сплаву

Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ (416 K), а у випадку Fe₈₄Nb₂B₁₄ T_c ≈ 553 К. Слід зазначити, що при температурах, вищих ніж 800 К після першого та другого етапів кристалізації спостерігається як різке зростання намагніченості пов'язане з утворенням нано-кристалів заліза або інтерметалічних сполук [20]. Якщо T_c кристалічного заліза приблизно 1040 К, то парамагнітна область при 500 – 800 К є підтвердженням аморфності досліджуваних зразків.



На рис. 6 наведено результати вимірювань намагніченості в температурному діапазоні від 2 до 300 К в нульовому полі. Зразки охолоджувались до температури 2 К у відсутності поля (H=0), після чого вимірювалась намагніченість при H=10 Т (M_{OHII}) в залежності від температури (при нагріванні до 300 К) (криві охолодження в нульовому полі – ОНП). Після цього зразки охолоджувалися знову, вже у полі H=10 Т (M_{OII}) (криві охолодження в полі – ОП).



Рис. 6. Відносні зміни намагнічування при ОНП та ОП досліджуваних сплавів від температури.

Fig. 6. Relative changes of the magnetization at ZFC and FC curves of the examined alloys vs. temperature.

Особлива увага приділялася монтажу зразків для уникнення зовнішніх впливів та розмагнічуванню надпровідного магніту для точного контролю низьких величин прикладених магнітних полів.

Вставка на рис. 6 ілюструє оригінальні криві ОНП-ОП сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$. Величина ($M_{O\Pi}$ - $M_{OH\Pi}$)/ $M_{OH\Pi}$ характеризує ступінь магнітної необоротності (МН). Для зразків із Y та Gd простежується зростання величини МН в температурному інтервалі від 300 до 50 К. При температурах нижче 50 К величина МН зростає значно сильніше, а при досягненні 30 К блокування проявляється найчіткіше. У випадку додатків Dy та Tb, магнітна необоротність сильно зростає у всьому температурному інтервалі, досягаючи при 2 К значення 52% та 63%, відповідно.

В таблиці подано сумарну інформацію про отримані магнітні властивості, температуру Кюрі $T_{\rm C}$, намагніченість насичення $M_{\rm S}$, магнітний момент атомів $\mu_{\rm m}$ (Fe+P3M), магнітний момент атомів Fe (приймаючи, що додатки P3M зберігають їхній іонний магнітний момент), магнітна сприйнятливість μ , магнітострикція λ та відносну зміну кривих ОНП-ОП ($M_{\rm OII}$ - $M_{\rm OHI}$)/ $M_{\rm OHII}$ при 2 К.
Зазначимо, що обчислений магнітний момент, атомів Fe, за винятком сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, майже не змінюється і дорівнює 2 μ_B . Початкова магнітна сприйнятливість є відносно низькою AMC $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ у порівнянні із сплавами $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$. Вимірювання магнітострикції виявили, що коефіцієнт λ не залежить від вмісту РЗМ.

Таблиця

Магнітні властивості досліджуваних сплавів: температура Кюрі $T_{\rm C}$, намагніченість насичення $M_{\rm S}$, магнітний момент усередненого магнітного атома $\mu_{\rm m}$ (Fe+P3M), обчислений магнітний момент для атома Fe, магнітна сприйнятливість, магнітострикція λ та відносні зміни кривих ОНП-ОП ($M_{\rm OHT}-M_{\rm OHT}$)/ $M_{\rm OHT}$ при 2 К.

Table

The magnetic properties of the examined alloys: the Curie temperature $T_{\rm C}$ saturation magnetization $M_{\rm s}$, magnetic moment calculated per magnetic atom $\mu_{\rm m}$ (Fe+RE), magnetic moment calculated per Fe atom $\mu_{\rm Fe}$, magnetic permeability μ , magnetostriction λ and the relative change of the ZFC–FC curves ($M_{\rm FC} = M_{\rm ZFC}//M_{\rm ZFC}$ at 2 K.

		(194FC	TTZFC)	TTZFC a	2 IX.		
Сплав	<i>Т</i> _С , К	<i>М</i> _S , е.м.о./г	$\mu_{ m m}, \ \mu_{ m B}$	$\mu_{\mathrm{Fe}},\ \mu_{\mathrm{B}}$	μ	λ, ppm	(<i>M</i> _{ОП} – <i>M</i> _{ОНП})/ <i>M</i> _{ОНП} , %
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	416	180	2,00	2,00	530	6,0	5,5
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	450	161	1,79	2,04	750	5,1	4,9
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	423	149	1,66	1,96	110	7,2	52,3
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	430	135	1,51	1,77	160	7,0	62,7

Отже, магнітні додатки РЗМ сприяють підвищенню температури Кюрі (Y<Dy<Tb<Gd), що, очевидно, в основному пов'язано із зростанням температури Кюрі чистих рідкісноземельних елементів. Найвищою температурою Кюрі володіє Gd (296 K), а найнижчою – Dy (88 K). Точка Кюрі РЗМ свідчить про величину обмінного інтегралу, який відповідає за магнітну взаємодію атомів і, таким чином, може змінити $T_{\rm C}$ сплаву. Додатки РЗМ також знижують намагніченість насичення, що є наслідком зміни магнітного моменту атомів (див. табл.). У випадку сплаву Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ величина $\mu_{\rm m}$ =2.00 $\mu_{\rm B}$ є близька до величини чистого α -Fe (2,2 $\mu_{\rm B}$). Різниця у 0,2 $\mu_{\rm B}$ є типовою для аморфних структур і відповідає за невпорядкованість. Більш того, простежується помітне зниження M_S від 180 е.м.о./г сплаву Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ до 135 е.м.о./г аморфного сплаву Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂.

Додатки Y, Gd та Dy до 2 ат.% практично не впливають на магнітний момент Fe в аморфній матриці. У випадку сплаву $Fe_{s2}Nb_2B_{14}Tb_2 \mu_{Fe}$ знижується до 1,77 μ_B . Цей зразок має найвище значення MH ефекту, зниження μ_{Fe} може бути пов'язано із флуктуаціями локальної магнітокристалічної анізотропії, подібно.

З аналізу кривих ОНП-ОП (рис. 6), видно, що різниця між ними збільшується із зменшенням температури, що пов'язано з магнітними кластерами та магнітною доменною структурою.

Висновки

Нанокластери заліза, які взаємодіють, як особливий тип субчастинок, приводять до підвищення магнітної сприйнятливості, пониження коерцитивної сили.

Легуючі елементи РЗМ у аморфних сплавах Fe–Nb–В покращують їх властивості для практичного застосування.

Намагнічуваність насичення залежить від природи РЗМ-додатків: у випадку $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2 M_s = 180 \text{ е.м.o./г.}$ а $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2 M_s = 135 \text{ е.м.o./г.}$ При T $\approx 800 \text{ K}$,

яка є вищою від І та ІІ ступеню кристалізації сплавів простежується різке підвищення намагніченості, пов'язане з утворенням нанокристалів Fe.

За підвищення температури Кюрі додатки РЗМ у сплав Fe–Nb–В розташовуються в ряд Y<Dy<Tb<Gd, що пов'язано із зміною Т_к індивідуальних РЗМ.

Дослідженні сплави можна розділити на дві групи. Перша група складається із сплавів, що містять Y та Gd із відносно низьким ОНП-ОП ефектом (близько 5% при низьких температурах). Друга група складається із сплавів з Dy та Tb, які проявляють високі значення магнітної необоротності (більш ніж 50% при 2 К). Очевидно ОНП-ОП ефект пов'язаний із специфічною магнітною доменною структурою, що викликає ефект блокування на атомному рівні.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1987. 145 с.
- Ковбуз М., Переверзєва Т., Герцик О., Бойчишин Л., Котур Б., Носенко В. Способи одержання нерівноважних металевих сплавів // Праці НТШ, Хім. науки 2016, Т. XLIV. С. 49–56.
- Napłoszek-Bilnik I., Budniok A. Otrzymywanie i termiczna modyfikacja warstw kompozytowych Ni+Al // Composites. 2002. V. 2, Is. 3. P. 52–58.
- Савін В.В., Костенко Е.Ю., Коновалов О.Б. Формування аморфного стану впорядкування конгруентно сполучених кластерів у сплавах системи Ni–Nb–(Ta, V) // Фізика і хімія твердого тіла. 2006. Т. 7. № 4 С. 670–672.
- 5. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Самойленко З.А. Самоорганизация структуры в материалах различной природы. К.: Академпериодика, 2002. 167 с.
- 6. Гаскелл П.Г. Быстрозакаленные металлические сплавы, Металлургия, 1989. С. 113–123.
- 7. *Charudbari P., Cuomo J.J., Combino R.J.* Amorphous metallic films for bubble domain applications // IBM J. Res. Dev. 1973. Vol. 17. P. 66–68.
- Rhyne J.J. Pickarts S.J., Alperin H.A. Direct observation of an amorphous spin-polarization distribution // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 29. P. 1562–1564.
- 9. *Андреенко А.С., Никитин С.А.* Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3*d*-металлами // Усп. Физ. Наук. 1997. Т. 167. № 6. С. 605–621.
- 10. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферримагнетики, М.: Мир, 1982. С. 184.
- 11. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. Рос. хим. ж. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.
- 12. *Иванов В.К.* Электронные свойства металлических кластеров, Соровский образовательный журнал. Физика. 1999. № 8. С. 97–102.
- Ivanov V.K., Ipatov A.N. Many-body calculations for metallic clusters using the jellium model // Correlations in Clusters and Related Systems / Ed. J. – P. Connerade. Sigapore: Word Sci., 1996. P. 141.
- Singh D., Basu S., Mandal R.K., Srivastava O.N., Tiwari R.S. Formation of nano-amorphous domains in Ce₇₅Al_{25-x}Ga_x alloys with delocalization of Cerium 4*f* electrons // Intermetallics. 2015. Vol. 67. P. 87–93.
- Юффа А.Я., Лисичкин Г.В. Кластерные и полиядерные гетерогенные металлокомплексные катализаторы // Успехи химии. 1986. Т. 5. № 9. С. 1452–1479.
- Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы: новое поколение катализаторов. М.: Мир. 1989. 360 с.

- Chrobak A., Haneczok G., Chrobak D., Madej L., Chełkowska G., Kulpa M. Studies of the relaxed amorphous phase in the Fe80Nb6B14 alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P.e770–e773.
- Bednars'ka L. M., Horelenko Yu. K., Kovbuz M. O., Hertsyk O. M., Kotur B. Ya., Nosenko V. K. Temperature dependence of the magnetic properties of amorphous Fe–Me–Si–B alloys // Materials Science. 2003.Vol. 39, No. 2. P.291–294.
- 19. Кориев В.К. Эффект Джозефсона и его применение в сверхпроводниковой электронике. Соровский образовательный журнал. 2001, № 8, С. 83.
- Бойчишин Л.М., Даниляк М.-О.М., Котур Б.Я., Міка Т.М. Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів Fe₈₄Nb₂B₁₄ легованих рідкісноземельними металами // Фізика і хімія твердого тіла. 2017. Т. 18 № 1. С. 122–128.

SUMMARY

Mariia-Olena DANYLIAK, Myroslava KOVBUZ, Lidiia BOICHYSHYN MAGNETIC PROPERTIES OF THE Fe-Nb-B-Re AMORPHOUS ALLOYS

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: lboichyshyn@yahoo.com

Magnetic susceptibility and coercive force of the amorphous Fe-based alloys depends on interaction in the amorphous matrix formed nanoclusters. The RE (Y, Gd, Tb, Dy) alloying of the Fe-Nb-B-RE amorphous alloys increase their magnetic susceptibility and decrease coercive force.

Over the ability to increase the Curie temperature RE alloying arranged in series: Y dy dt = 0, which is associated with the value of the Curie temperature of the individual rare-earth metals.

The analysis of ZFC – FC showed that the degree of magnetic irreversibility of the Fe–Nb–B (Y or Gd) alloys below 10% at lower temperatures. The Fe–Nb–B (Tb or Dy) alloys characterized by irreversible higher, increasing to ~50% at T \rightarrow 2 K. ZFC (zero-fild cooled) – FC (fild cooled) at 10 T effect is also at high temperatures, which is associated apparently with specific magnetic domain structure of the amorphous alloys.

Keywords: amorphous alloy, nanoclusters, magnetic susceptibility, coercive force.

Стаття надійшла 25.06.2017. Після доопрацювання 10.08.2017. Прийнята до друку 20.08.2017. УДК 544.18.541.1

Володимир ДУТКА, Надія ТКАЧУК, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ, Наталія ОЩАПОВСЬКА

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТЮ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: vdutka@ukr.net

Проведено квантово-хімічні розрахунки ряду аліфатичних пероксикислот та відповідних карбонових кислот. Розраховані різними напівемпіричними методами теплоти утворення (ΔH_f°) досліджуваних сполук задовільно узгоджуються з термохімічними даними. Залежності ΔH_f° від кількості атомів карбону (N) в молекулах пероксикислот та карбонових кислот мають лінійний характер. Запропоновано лінійні рівняння, які зв'язують величини ΔH_f° з числом атомів карбону в молекулі. Отримані рівняння допомагають визначати теплоти утворення пероксикислот та карбонових кислот, для яких відсутні термохімічні дані. На основі обчислених значень ΔH_f° розраховано теплові ефекти реакцій розкладу та гідролізу аліфатичних пероксикислот.

Ключові слова: пероксикислоти, гідроліз, розклад, карбонові кислоти, теплові ефекти, квантово-хімічні розрахунки.

Органічні пероксикислоти – ефективні окиснюючі агенти. Порівняно з такими окисниками як пероксидисульфати, перманганати та дихромати пероксикислоти (ПК) проявляють м'яку окиснюючу дію, відтак, швидкість процесу легко контролювати [1–3]. Поряд із тим, ПК є нестабільним класом органічних сполук, оскільки і в чистому стані, і в розчині здатні розкладатися часто за декількома механізмами одночасно, що сильно ускладнює аналіз механізмів досліджуваних процесів та пошук шляхів їхньої стабілізації. Реакції розкладу ПК, які перебігають під час зберігання за температур 260–280 К, не вивчені, крім того, в літературі немає даних, які б характеризували цей процес. Згідно з літературними даними [4] реакція перебігає згідно зі схемою:

$$R-C(O)-OOH \rightarrow R-C(O)-OH + 1/2O_2$$
(1)

За наявності води, перебігає реакція гідролізу ПК, яка приводить до утворення вихідної карбонової кислоти та пероксиду водню:

$$R-(O)-OOH + H_2O \rightarrow R-(O)OH + H_2O_2$$
⁽²⁾

Реакція гідролізу, так як і розклад ПК, маловивчена, а в літературі немає фізикохімічних параметрів для цього процесу. Цінну інформацію про теплові ефекти реакцій, механізми хімічних процесів, параметри перехідного стану можуть дати квантово-хімічні розрахунки [5, 6]. У цій праці проведено теоретичні розрахунки для реакцій (1, 2) квантово-хімічними методами. Розрахунки проводили напівемпіричними методами з пакета програм МОРАС2016 [7] та використовували графічний інтерфейс Winmostar [8]. Для вибору напівемпіричного методу, який би найбільше відповідав експериментальним результатам, розрахунки проводили методами AM1, PM3, PM6, PM7 MNDO та RM1. Усі розрахунки проводили для газової фази. Молекулярне моделювання дає змогу теоретично розрахувати оптимальну будову молекул, між'ядерні віддалі, між'ядерні плоскі кути та діедральні кути, теплоти утворення (ΔH_f°), потенціали іонізації (I_x), енергії вищої занятої(Е_{взмо}) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (Е_{нвмо}), площу (S) та об'єм (V) молекул, дипольний момент (D) та інші параметри. Результати квантово-хімічних обчислень для октанової та пероксиоктанової кислот наведено в табл. 1, 2. Подібні розрахунки різними методами проведено для аліфатичних пероксикислот та відповідних карбонових кислот, які містили – від 1 до 10 атомів карбону у молекулі.

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри молекули октанової кислоти, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 1

Physico-chemical parameters of the molecule of octanoic acid, calculate	ed
by different semiempirical methods	

	•							
Π		Метод розрахунку						
Параметр	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO		
$\Delta \mathrm{H_{f}}^{o}$, кДж/моль	594,53	555,44	544,28	550,68	544,71	538,16		
I _x , eB	11,023	11,129	10,918	10,917	11,028	11,469		
S, $Å^2$	206,04	205,16	206,18	206,44	205,19	210,55		
V, Å ³	204,21	204,22	203,25	204,43	204,54	209,57		
E _{B3MO} , eB	11,023	11,129	10,918	10,917	11,028	11,469		
E _{HBMO} ,eB	1,031	0,965	0,561	0,932	1,157	0,898		
μ, eB	4,996	5,082	5,179	4,993	4,936	5,289		
η, eB	12,054	12,094	11,479	11,849	12,185	12,367		
D, Дебай	1,753	1,883	1,932	1,867	1,860	1,728		

За числовими значеннями E_{B3MO} та E_{HBMO} розраховано електронний хімічний потенціал (µ) та жорсткість молекули (η) за формулами: µ= ($E_{B3MO} + E_{HBMO}$)/2 та $\eta = (E_{HBMO} - E_{B3MO})$ [9, 10]. Числові значення цих параметрів допомагають оцінити нуклеофільні та електрофільні властивості молекул.

Залежності теплот утворення карбонових кислот та пероксикислот від кількості атомів карбону у молекулі, розраховані різними напівемпіричними методами, лінійні (рис. 1).

Варто зазначити, що теплоти утворення карбонових кислот, обчислені квантовохімічними методами, задовільно збігаються з відповідними величинами, отриманими термохімічними методами. Числові значення ΔH_f° для карбонових кислот взято з літератури [11 13]. Величини ΔH_f° та дипольних моментів пероксикислот та карбонових кислот, розраховані різними методами, та експериментальні значення досліджуваних величин наведено в табл. 3, 4. Дипольні моменти досліджуваних сполук, визначені експериментально, взято з довідника [14]. 150

Таблиця 2

Фізико-хімічні параметри молекули пероксиоктанової кислоти, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 2

Physico-chemical parameters of the molecule of peroxy-octanoic acid, calculated by different semiempirical methods

Паланала	Молекула						
Параметр	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO	
ΔH_{f} °, кДж/моль	462,32	454,76	403,94	430,58	441,89	424,66	
I _x , eB	11,088	11,150	10,476	10,668	10,984	11,309	
S, Å ²	217,07	218,47	217,74	218,11	216,13	222,48	
$V, Å^3$	215,22	216,89	215,74	216,65	216,72	220,51	
E _{B3MO} ,eB	11,089	11,150	10,477	10,669	10,984	11,309	
E _{HBMO} ,eB	0,644	0,327	0,529	0,072	0,928	0,684	
μ, eB	5,223	5,411	5,503	5,299	5,028	5,314	
η, eB	11,733	11,477	9,948	10,741	11,912	11,994	
D, Дебай	2,396	2,284	2,777	2,430	2,433	2,383	





Fig. 1. The dependence of the heats of the formation of aliphatic acids (1) and peroxyacids (2) from the number of carbon atoms (N) in the molecule. Method of calculation – RM1.

Варто зазначити, що розраховані квантово-хімічними методами теплоти утворення пероксикислот задовільно відповідають числовим значенням ΔH_f^{o} , знайденим термохімічними методами для ПК, які містять 6–10 атомів карбону у молекулі. Коротюк В. Ф. [13] на основі термохімічних досліджень запропонував рівняння, які допомагають розрахувати теплоту утворення (ΔH_f°) аліфатичних пероксикислот залежно від кількості CH₂-груп (m) у молекулі. У роботі [13] автор визначав теплоти згоряння аліфатичних пероксикислот, які містили 8–16 атомів карбону в молекулі. На основі теплот згоряння розраховано теплоти утворення ПК. Для числових значень ентальпій утворення ПК у газовій фазі залежність від *m* має вигляд:

$$\Delta H_{f}^{\circ}$$
 (газ)= 345,9–20,6m, (кДж/моль) (3)

Таблиця 3

Залежність теплот утворення аліфатичних пероксикислот (ΔΗ_r) та дипольних моментів (D) від кількості атомів карбону (N) в молекулі, розраховані різними напівемпіричними методами *Table 3*

The dependence of the heats of the formation of aliphatic peroxyacids (ΔH_{f}°) and dipole moments (D) upon the number of carbon atoms (N) in the molecule, calculated by different semiempirical methods

						•			
Ν	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta H_{f}^{\circ}AM1$	298,69	324,48	352,91	381,92	410,16	439,30	462,32	496,69	516,72
$\Delta H_{f}^{\circ} PM3$	325,72	344,51	369,16	389,78	414,45	435,17	454,76	480,60	498,71
$\Delta H_{f}^{\circ} PM6$	283,39	300,12	322,06	342,73	362,91	384,45	403,94	426,21	
$\Delta H_{f}^{\circ} PM7$	307,06	325,51	347,05	368,08	389,06	410,85	430,58	453,58	471,66
ΔH_{f}^{o} , RM1	321,03	342,19	363,88	384,66	403,48	426,44	441,90	468,21	479,92
$\Delta H_{f}^{\circ}MNDO$	309,67	331,44	351,29	371,05	390,90	410,55	424,66	450,07	460,83
ΔH_{f}^{o} , експ					428,3	448,9	469,5	490,1	510,7
D, дебай	2,55	2,53	2,59	2,58	2,53	2,60	2,43	2,61	2,42
D _{експ} , дебай								2,37	2,27

Для величин ΔH_f° ПК у кристалічному стані залежність числових значень від т можна зобразити рівнянням:

$$\Delta H_{f}^{o}(\kappa p) = 396,9-28,9m, (кДж/моль)$$
 (4)

Віднявши від рівняння (1) рівняння (2), отримаємо залежність теплоти сублімації (ΔH_{sb}°) від кількості СН₂-груп у молекулі ПК [13]:

$$\Delta H_{sb}^{\circ} = 51,0 + 8,3 \text{ m}, (кДж/моль)$$
 (5)

Розраховані для молекул ПК з 6-10 атомів карбону у молекулі, обчислені за формулою, яку запропонував В. Ф. Коротюк, наведено у табл. 3. Формулу (3) виведено на основі термохімічних дослідів, які проведені для пероксикислот з кількістю атомів карбону в молекулі 6-10. У літературі немає надійних даних з визначення величин теплоти утворення ПК, для яких дорівнює 1-5, а окремі результати, наявні у публікаціях, містять суттєві помилки та значно відрізняються одне від одного. Числові значення дипольних моментів молекул пероксинонанової (N=9) та пероксидеканової (N=10) кислот, знайдені експериментально, відповідають величинам, які розраховані теоретично. Числові значення величин ΔH_{f}° , розраховані різними квантово-хімічними методами для аліфатичних карбонових кислот з N = 2-10, наведено у табл. 4. Отримані результати засвідчують, що розраховані числові значення ΔH_f° добре збігаються з експериментальними даними. Експериментальні значення теплот утворення аліфатичних карбонових кислот знайдено у працях [11, 12]. Як і у випадку ПК, розраховані числові значення дипольних моментів для ряду карбонових кислот, добре відповідають величинам, знайденим експериментально [14]. Відповідність величин теплот утворення ПК та відповідних карбонових кислот, знайдених експериментально та розрахованих квантово-хімічними методами, дає змогу стверджувати, що обчислені значення ΔH_f° можна вважати об'єктивними і близькими до істинних значень. Розраховані числові значення дипольних моментів також є близькими до експериментальних значень (табл. 3, 4), що також може бути аргументом на користь достовірності наших розрахунків.

Таблиця 4

Залежність теплот утворення аліфатичних кислот (ΔHc) та дипольних моментів (D) від кількості атомів карбону у молекулі (N)

Table 4

	apoin the number of atoms of earboin in the insteam (1)								
N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔH _f ° AM1	431,24	456,69	485,55	514,09	542,79	571,35	594,53	628,86	
ΔH _f °, PM3	426,51	445,32	467,94	490,48	513,27	535,96	555,43	581,35	
ΔH _f ° _, PM6	423,67	440,22	452,31	482,85	503,80	524,65	544,28	566,48	
ΔH _f ° _, PM7	427,79	445,53	468,51	489,35	510,95	532,28	550,68	575,01	596,36
ΔH_{f}° , RM1	423,51	443,44	466,93	487,69	508,62	529,48	544,71	571,26	591,15
ΔH _f °. MNDO	422,62	445,06	461,61	481,36	501,08	520,84	538,16	560,36	580,13
ΔH _f °, експ	433,0	455,8	475,9	491	512	536,5	554,5	575,6	624,2
D, RM1	1,766	1,766	1,755	1,72	1,75	1,73	1,86	1,73	1,954
D _{експ.}	1,77	1,75	1,58	1,74					

Fhe dependence of the heats of the formation of aliphatic acids (ΔH_f^o) and dipole moments (D)	
upon the number of atoms of carbon in the molecule (N)	

Як було зазаначено, залежності Δ Нf[°] від кількості атомів карбону у молекулі N лінійні (рис. 1). Математична обробка даних, отриманих під час розрахунків різними квантово-хімічними методами та експериментальних результатів, запропонувала лінійні рівняння, які задовільно описують залежність теплот утворення аліфатичних карбонових кислот та пероксикислот (табл. 5) від кількості атомів карбону у молекулі (N).

У всіх випадках коефіцієнти кореляції запропонованих у таблиці 5 лінійних залежностей дорівнюють 0,999 0,998. Варто зазначити, що числові значення ΔH_f° , розраховані для мурашиної та пероксимурашиної кислот, не вкладаються в лінійну залежність (рис. 1). Однак розраховані значення теплоти утворення та знайдені термохімічно величини для метанової кислот ΔH_f° добре відповідають одне одному. Отже, теплота утворення метанової кислоти, розрахована різними методами, перебуває в межах 332,65 – 377,18 кДж/моль, а величина ΔH_f° , знайдена термохімічним методом, дорівнює 379,2±0,6 кДж/моль [11]. Результати квантово-хімічних розрахунків для метанової (мурашиної) та пероксиметанової (пероксимурашинової) кислот наведено в табл. 6, 7. Дипольний момент метанової кислоти, знайдений експериментально [14] у розчині діоксану, дорівнює 1,77–1,91 Дебай і не відповідає числовим значенням, які розраховані у цій праці. Цю

розбіжність можна пояснити великою ймовірністю утворення водневих зв'язків між молекулами діоксану та мурашиної кислоти, що і буде впливати на величину дипольного моменту.

Таблиця 5

Лінійні рівняння, які описують залежність числових величин ΔH_f° від кількості атомів карбону у молекулі аліфатичних карбонових кислот та пероксикислот

Table 5

Linear equations that describe the dependence of the numerical values ΔH_f^o on the number of carbon atoms in the aliphatic carboxylic acid and molecule of peroxyacid

Метод розрахунку	Лінійне рівняння	Лінійне рівняння
	Карбонові кислоти	аліфатичні пероксикислоти
AM1	$\Delta H_{\rm f}^{\circ} = -373,70 - 28,08 {\rm N}$	$\Delta H_{f}^{\circ} = -241, 11 - 28, 13 \text{ N}$
PM3	$\Delta H_{f}^{\circ} = -380,17 - 22,16 \text{ N}$	$\Delta H_{f}^{\circ} = -280,11 - 22,12 \text{ N}$
PM6	$\Delta H_{f}^{\circ} = -380,39 - 20,57 \text{ N}$	$\Delta H_{f} = -240, 19 - 20,55 \text{ N}$
PM7	$\Delta H_{\rm f} = -384,63 - 21,00 {\rm N}$	$\Delta H_{\rm f} = -263,51 - 20,99 \rm N$
RM1	$\Delta H_{f}^{\circ} = -382,43 - 20,82 \text{ N}$	$\Delta H_{\rm f}^{\circ} = -280,35 - 20,66 {\rm N}$
MNDO	$\Delta H_{f}^{\circ} = -384,85 - 19,37 \text{ N}$	$\Delta H_{f}^{\circ} = -272,13 - 19,60 \text{ N}$
Термохімічні дані	$\Delta H_{\rm f}^{\circ} = -393,31 - 20,12 {\rm N}$	$\Delta H_{f}^{\circ} = -345,9 - 20,9 \text{ N*}$

*Для пероксикислот з числом атомів карбону 6-13.

Таблиця б

Фізико-хімічні параметри молекули метанової кислоти розраховані різними напівемпіричними методами

Table 6

Physico-chemical parameters of the molecule of formic acid, calculated by different semiempirical methods

Π			Метод ро	зрахунку		
Параметр	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO
ΔH_{f} °, кДж/моль	-376,52	-377,18	-332,65	-338,07	-352,45	-371,83
I _x , eB	11,503	11,294	11,321	11,220	11,308	11,484
S, $Å^2$	71,70	71,35	72,04	71,87	71,55	71,62
V, Å ³	52,83	52,54	53,02	52,83	52,65	52,68
E _{B3MO} , eB	-11,504	-11,295	-11,322	-11,220	-11,309	-11,484
E _{HBMO} , eB	1,009	1,061	0,203	0,647	1,035	1,016
μ, eB	-5,247	-5,117	-5,560	-5,287	-5,137	-5,233
η, eB	12,513	12,356	11,529	11,867	12,344	12,500
D, Дебай	4,025	3,936	4,168	4,112	3,927	3,917

Як і варто було очікувати, залежності площі (S) молекул ПК та КК від кількості атомів карбону в молекулах — лінійні. Різниця між площами молекул пероксикислоти та карбонової кислоти з однаковим числом N, обчислена різними методами, лежить у межах 11,03–11,97 Å². Це числове значення відповідає площі атома оксигену у молекулі ПК. Залежності об'ємів молекул ПК та КК від кількості атомів карбону у молекулах також лінійні. За різницею об'ємів ПК та КК визначено величини об'єму атомів оксигену, які перебувають у межах 11,01–11,87 Å³. Різниця між значеннями площі ПК, які містять N та N-1 атомів карбону у молекулі, дасть площу групи CH₂ у досліджуваних сполуках. Числове значення площі групи CH₂ залежно від методу розрахунку перебувають у межах 18,71–19,51 Å². Значення об'єму CH₂ групи дорівнює 21,25–22,04 Å³. Потенціал іонізації (I_x) усіх досліджуваних ПК – близькі і залежно від методів розрахунку перебувають у межах 11,220–

154

11,389 еВ. Числові значення I_x для карбонових кислот близькі до величин ПК і змінюються в межах 11,054–11,492 еВ.

Таблиця 7

Фізико-хімічні параметри молекули пероксиметанової кислоти розраховані різними напівемпіричними методами

Table 7

Physico-chemical parameters of the molecule of peroxyformic acid, calculated by different semiempiical methods

Поромотр	Метод розрахунку						
Параметр	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO	
∆Н _f °,кДж/моль	-268,42	-298,73	-225,06	-249,90	-260,94	-251,98	
I _x , eB	11,469	12,018	10,577	10,911	11,334	11,513	
S, Å ²	82,40	82,48	83,06	82,82	82,29	83,14	
V, Å ³	64,08	64,33	64,75	64,50	63,94	64,55	
E _{B3MO} , eB	-11,469	-12,019	-10,577	-10,911	-11,334	-11,513	
E _{HBMO} , eB	0,399	0,221	-0,848	-0,280	0,414	0,440	
μ, eB	-5,535	-5,589	-5,713	-5,596	-5,460	-5,537	
η, eB	11,868	12,240	9,729	10,631	11,748	11,953	
D, Дебай	1,769	1,951	1,784	1,601	1,710	1,232	

На основі розрахованих числових значень ΔH_f° для пероксикислот та відповідних карбонових кислот можна за рівнянням Гесса обчислити теплові ефекти реакцій 1 та 2. Розрахунки теплового ефекту реакції розкладу пероксиоктанової кислоти наведено у табл. 8.

Таблиця 8

Теплові ефекти реакції розкладу пероксиоктанової кислот, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 8

Thermal effects of the reacrion of decomposition of peroxyactoacid acid, calculated by different semiempirical methods

	Теплота утворення молеку	Тепловий	
Метод розрахунку			ефект реакції
	пероксиоктанова кислота	Октанова кислота	ΔH_{xp} , кДж/моль
AM1	-462,32	-594,52	-132,20
PM3	-454,76	-555,43	-100,67
PM6	-403,93	-544,27	-140,34
PM7	-430,58	-550,67	-120,09
RM1	-441,89	-544,71	-102,82
MNDO	-424,65	-538,16	-113,51
Термохімічні дані	-469,5	-554,5±1,3	-85,0

Теплота утворення октанової кислоти, розрахована теоретично, лежить у межах -594,52 -538,16 кДж/моль, а експериментальне значення, знайдене термохімічними методами, становить $-554,5\pm1,3$ кДж/моль. Найменше числове значення ΔH_f° , розраховане методом MNDO, менше на 2% від термохімічно знайденої величини теплоти утворення. Найбільше значення ΔH_f° , розрахованої величини дає метод AM1. Числові значення теплот утворення, обчислені для проксиоктанової

кислоти, також не значно відрізняються від величини ΔH_f° , знайденої термохімічними методами (табл. 8). Розраховані числові значення теплового ефекту реакції 1 свідчать про те, що процес розкладу ПК – екзотермічний. Залежно від методу квантово-хімічного розрахунку величин теплового ефекту реакції розкладу пероксиоктанової кислоти лежать у межах –102,82 –132,20 кДж/моль, а розрахунок цієї величини за термохімічними даними становить –85,0 кДж/моль. Найближчі значення теплового ефекту для реакції розкладу до величин, розрахованих на основі термохімічних даних, дають розрахунки проведені методами РМЗ та RM1. Подібні розрахунки для інших пероксикислот засвідчують, що довжина вуглеводневого радикалу пероксикислоти практично не впливає на тепловий ефект реакції розкладу. Цей висновок узгоджується з результатами обчислень, наведених на рис. 1 та табл. 5. Залежності теплот утворення для ПК та відповідних їм кислот паралельні, що свідчить про те, що різниця між відповідними величинами ΔH_f° карбонових кислот та ПК – однакова.

Для розрахунку теплового ефекту реакції гідролізу пероксикислот за рівнянням 2. Ми обчислили числові значення ΔH_f° для пероксиду водню та води різними напівемпіричними методами (табл. 9). Теплота утворення води, розрахована теоретично, лежить у межах від –223,56 до –255 кДж/моль, значення, обчислене методом РМ7, добре збігається з даними, отриманими термохімічними методами, яке кількісно дорівнює –241,84 кДж/моль [15].

Таблиця 9

Теплові ефекти реакції гідролізу пероксиоктанової кислоти, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 9

Thermal effects of the reaction of hydrolysis of peroxyoctanoic acid, calculated by different
somiomniviaal methods
semiempiricar methous

	Теплота утворення молекул ΔH_{f} °, кДж/моль				Тепловий
Метод розрахунку	Пероксиокта-нова кислота	Вода	Октанова кислота	Пероксид водню	ефект реакції ΔН _{хр} , кДж/моль
AM1	-462,32	-247,90	-594,52	-118,59	-2,89
PM3	-454,76	-223,56	-555,43	-140,28	-17,39
PM6	-403,93	-227,21	-544,27	-65,78	21,09
PM7	-430,58	-241,83	-550,67	-95,10	26,64
RM1	-441,89	-242,06	-544,71	-113,45	25,79
MNDO	-424,65	-255,00	-538,16	-131,24	10,25
Термохімічні дані	-469,57	-241,84	-554,5±1,3	-136,11	41,31

Розраховані значення теплот утворення пероксиду водню змінюється в широких межах від -65,78 до -140,28 кДж/моль, тоді як значення ΔH_f° визначене термохімічними методами, дорівнює -136,11 кДж/моль [16].

Теплові ефекти реакції гідролізу пероксикислоти до відповідної карбонової кислоти та пероксиду водню, розраховані різними методами, для пероксиоктанової кислоти наведено в табл. 9.

Отримані розрахунки для різних напівемпіричних методів засвідчують, що тепловий ефект реакції гідролізу перебуває в межах –2,89 до 26,64 кДж/моль, тобто метод AM1 та PM3 свідчить про те, що процес проходить з невеликим виділенням

тепла, тоді як відповідно до результатів для методів РМ6, РМ7, RM1та MNDO реакція ендотермічна. Розрахунок теплоти реакції гідролізу на основі термохімічних даних також свідчить про ендотермічну реакцію. Однак на основі з числового значення ΔH_f для даних, одержаних термохімічно, квантово-хімічні розрахунки відрізняються від експериментальних результатів. Найближчі до термохімічних даних є результати, одержані методами РМ6, РМ7 та RM1.

Отже, на основі квантово-хімічних розрахунків можна з високим ступенем достовірності прогнозувати багато фізико-хімічних параметрів теплот утворення реагуючих молекул, дипольних моментів, потенціалів іонізації, площу й об'єм молекул, отримувати числові значення теплот хімічних реакцій. Використовуючи енергії вищої зайнятої та нижчої вакантної орбіталей, жорсткість молекул та електронний хімічний потенціал, можна прогнозувати реакційну здатність досліджуваних молекул.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 200 с.
- 2. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. М.: Мир, 1988. 400 с.
- Прилежаева Е. И. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974. 331 с.
- 4. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 448 с.
- 5. Соловьев М. Е., Соловьев М. М. Компьютерная химия. М.: Солон. Пресс, 2005. 536 с.
- 6. Кларк Т. К. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.
- 7. Stewart J. J. Program Package MOPAC2016 (http://www.openmopac.net).
- 8. *Senda N.* Program Package Winmostar (http://winmostar.com)
- Parr R. G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecuels. Oxford University. New York, 1989. 452 p.
- Jasinski R., Baranski A. Reactivity of (E) -2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes in carbo and hetero Diels – Alder reactions with cyclopentadiene: A DFT stydy // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010. 949. P. 8 13.
- Lebedeva N. D. Heats of combustion of monocarboxylic acids Russ. J. Phys. Chem. 1964. V. 38. P. 1435–1437.
- 12. Ван-Чин-Сян Ю. Я. та ін. Термодинамічні властивості кисневмісних органічних сполук. Довідник. Вид-во НУ Львівська Політехніка, 2012. 141 с.
- Коротюк В. Ф. Термохимические свойства органических дипероксидов и их полупродуктов: дисс. канд. хим. наук. Львов, 1983. 143 с.
- 14. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965. 263 с.
- Краткий справочник физико-химических величин / под. ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.: Химия, 1965. С. 14.
- Chase M. W. Ir. NIST-JANAF. Thermochemical Tables. Fourth Edition. J. Phys. Chem. Ref. Monograph 9, 1998. P. 1951.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Natalia TKACHUK, Jaroslav. KOVALSKYI, Natalia OSHCHAPOVSKA MOLECULAR MODELLING OF THE REACTIONS INVOLVING ALIPHATIC PEROXY ACIDS

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: vdutka@ukr.net

Quantum chemical calculations were conducted for a number of aliphatic peroxy acids and corresponding carboxylic acids. Heat of formation (ΔH_f°) of the investigated compounds, calculated by various semiempirical methods, are comport satisfactorily with thermo-chemical data. We observe linear dependence between ΔH_f° and the number of carbon atoms in the peroxy acids molecule (N) and in molecule of carboxylic acids. Offered linear equation linking the value ΔH_f° with the number of carbon atoms in the molecule. Suggested equations allow defining the heat of formation for those peroxy acids and carboxylic acids that it is not have thermo-chemical data. We further calculate thermal effects of the decomposition reaction and hydrolysis reactions for aliphatic peroxy acids.

Keywords: peroxy acids, hydrolysis, decomposition, carboxylic acids, thermal effects, quantum-chemical calculations.

Стаття надійшла 15.06.2017. Після доопрацювання 10.08.2017. Прийнята до друку 20.08.2017.

МАТЕРІАЛИ

Онуфрій БАНАХ

Ю. І. ТАРАСЕВИЧУ – 80



19 квітня 2017 року виповнилося 80 років від дня народження видатного українського вченого в галузі колоїдної хемії та хемії поверхневих явищ, членакореспондента Національної академії наук України Юрія Івановича Тарасевича.

Юрій Тарасевич читав 24 лютого у Львівському політехнічному інституті (тепер Національний університет «Львівська політехніка»); його доповідь «Фізико-хемія клиноптилоліту і структуроутворення технічних дисперсій на його основі» викликала неабияке зацікавлення львівських фахівців, позаяк у політехнічному та медичному інститутах велися відповідні дослідження. В ході роботи сесії було заслухано більше десятка доповідей, у тому числі, й мою: «Хроматографічні властивості синтетичних і природних закарпатських цеолітів та їх застосування для визначення забруднень атмосферного повітря». 26 лютого, в останній день роботи, учасники сесії зібралися в Карпатському залі ресторану «Інтурист» на товариську вечерю. У фойє ресторану академік Роман Кучер (1925–1991) офіційно познайомив мене з Федором Овчаренком та Юрієм Тарасевичем.

Як я переконався згодом, Юрій Іванович незмінно був «правою рукою» Федора Даниловича в усіх наукових та організаційних справах, постійним супутником на наукових форумах. Уродженець міста Шостка Сумської области – а історично цей регіон належав не до слобідських, а до гетьманських полків, отже, вони обидва ще й були земляками. По закінченні у 1959 році Київського політехнічного інституту Юрій Іванович два роки відпрацював на хемічному заводі в Шостці, а в 1961-му перебрався до Києва до Інституту загальної та неорганічної хемії АН УРСР, очолюваного академіком Антоном Думанським (1880–1967). Тут під керівництвом Федора Овчаренка виконав і в 1965 році захистив кандидатську дисертацію «Дослідження взаємодії води з поверхнею глинистих мінералів». Після смерти академіка Думанського на базі окремих структурних підрозділів інституту Федором Овчаренком був створений Інститут колоїдної хемії та хемії води АН УРСР. До нього у 1968 році перейшов Юрій Тарасевич. Тут у 1973-му захистив докторську дисертацію, у 1975-му очолив відділ адсорбції на мінеральних сорбентах, а в 1978 році здобув вчене звання професора.

Вдруге з Юрієм Івановичем ми зустрілися 13 жовтня 1984 року в Москві. Це сталося доволі випадково. Я перебував на курсах підвищення кваліфікації викладачів вищих навчальних закладів і мав домовленість зі своїми колишніми науковими керівниками Георгієм Цицишвілі (1915–2012) і Теймуразом Андронікашвілі (1928– 2013). Вони обидва збиралися на міжнародну наукову конференцію до Чехословаччини і тільки-но прибули до Москви. Ми зустрілися в готелі «Академічна», поговорили на наукові теми, потім я взявся відпровадити Теймураза Георгійовича до пункту, де можна було обміняти валюту. Зійшли на станції метра «Арбатська», далі проспектом Калініна попрямували до банку. Як не дивно, тут уже чекав академік Цицишвілі. У цей же час підійшов Юрій Тарасевич – він також мав їхати до Чехословаччини. Обидва очікували на особу, призначену супроводжувати їх закордон. Як виявилося, в обох були проставлені візи в паспортах, тільки не до Чехословаччини, а до Болгарії. Необхідно було терміново виправляти становище. До поїзда залишалося трохи часу, але ж – субота, кінець робочого тижня. Ясна річ, тут нагадала про себе загальновідома російська безалаберність. Підтюпцем усі троє подалися до Міністерства закордонних справ. Пристрасті закипали. Треба сказати, що у порівнянні з обома грузинами Юрій Іванович виглядав просто зразком холоднокровности.

Через два роки наша Львівська цеолітно-хроматографічна група проводила Всесоюзну нараду зі сорбентів для хроматографії в місті Косові на Прикарпатті. Її було заплановано на травень 1986 року. Запрошення надіслали, в тому числі, й професорові Тарасевичу, враховуючи його інтерес до алюмосилікатів, зокрема цеолітів. Юрій Іванович гаряче підтримав нашу затію і подав заявку на три доповіді – дві у співавторстві зі своїми співробітницями з Київського інституту колоїдної хемії та хемії води Світланою Бондаренко та Альбіною Жуковою, й одну в співавторстві зі Стефанією Гоголюк зі Львівської політехніки. У листі зазначив: «Я і мої співробітники, які подали тези доповідей, із неослабним зацікавленням очікуємо початку її роботи. Однак, щоби взяти в нараді участь, ми хотіли би завчасно спланувати інші робочі справи, в тому числі, й виїзди у відрядження». Проте напередодні відкриття вибухнула катастрофа на Чорнобильській АЕС, і турбазу «Карпатські зорі», де мала відбуватися нарада, віддали для потреб постраждалих від аварії. Таким чином, цей науковий форум був перенесений на жовтень. На жаль, тепер Юрій Іванович не зміг взяти в ньому участи, позаяк мав уже заплановані інші наукові заходи, здається, закордоном теж. Але не забув відрядити до Косова обох своїх співробітниць.

У вересні 1989 року готувалася до захисту кандидатська дисертація Ірини Голос, однієї з учасниць Львівської цеолітно-хроматографічної групи. На адресу Юрія Івановича із проханням дати офіційний відгук був надісланий автореферат «Вплив вологи на хроматографічне затримування деяких газів-забрудників повітря цеолітами типу Y, модифікованих катіонами лужних металів». Юрій Іванович позитивно оцінив наукову роботу, а заодно, враховуючи наявний обширний експериментальний матеріал, побажав продовжувати дослідження термодинаміки адсорбції «з метою проведення орієнтовної оцінки внеску до адсорбції та хроматографічного затримування неспецифічного і специфічного факторів, стеричного ефекту, хемосорбції. Такі відомості могли би бути вельми корисними при виборі оптимальних шляхів модифікування досліджуваних сорбентів».

Після того ми зустрілися з Юрієм Івановичем вже на захисті моєї докторської дисертації 5 жовтня 1992 року. Він мав виступити як перший офіційний опонент. Мене повідомив, що прибуде нічним поїздом у день захисту. Ми з Володимиром Роговиком, учасником Львівської цеолітно-хроматографічної групи, зустріли його на залізничному вокзалі, звідти відпровадили до готелю «Львів». Юрій Іванович мав намір залишитися у Львові ще на добу, щоб ознайомитися з архітектурними пам'ятками нашого міста. Захист відбувся пополудні на засіданні спеціалізованої вченої ради у приміщенні факультету технології органічних речовин (ФТОР) Львівського політехнічного інституту в аудиторії №339. За регламентом після мого виступу надали слово першому опонентові:

– За роботами Онуфрія Степановича в галузі цеолітних досліджень я слідкую більше десяти років і високо їх ціную, – почав Юрій Іванович. – Запропонована робота є фундаментальним дослідженням у галузі вивчення модифікованих цеолітів для хроматографії. Поряд із цим звертають увагу кілька цікавих аспектів. Зокрема автор чітко довів існування явища інверсії послідовности виходу окремих компонентів ряду сумішей на деяких модифікаціях цеолітів у залежності від типу адсорбенту та умов проведення експерименту. Це явище, безумовно, є важливим і зустрічається в хроматографії не дуже часто. Враховуючи це, варто було б надати більшої уваги поясненню механізму дії встановлених факторів інверсії.

Тут можу додати хіба те, що Юрій Іванович учергове ствердив свою репутацію спеціаліста широкого профілю, здатного розпізнати потенційну значимість малодосліджених на сьогодні явищ, а також дати фахову пораду.

Наприкінці 1992 року я отримав від Юрія Івановича новорічну вітальну листівку з інформацією про обрання його членом-кореспондентом НАН України за спеціальністю «колоїдна хемія». А через два місяці він, як член експертної ради ВАК України, зателефонував і особисто повідомив, що сьогодні 5 березня 1993 року у ВАК одноголосно затверджено ухвалу про присудження мені наукового ступеня доктора хемічних наук на підставі захисту дисертації.

Після розвалу Радянського Союзу наукові контакти в середовищі вчених – вихідців із колишніх республік, фактично припинилися. Аби пожвавити їх, академік Овчаренко вирішив скликати в Одесі наукову конференцію з колоїдної хемії та фізико-хемічної механіки природних дисперсних систем, запросивши вчених із країн СНД. Активну участь в організації традиційно взяв Юрій Тарасевич, як член оргкомітету. Окрім конференції. було задумано провести цілий комплекс наукових і науково-технічних заходів, у тому числі, науково-технічний семінар із механо-хемічних реакцій, наукову школу «Вібротехнологія-93» з механічної обробки дисперсних матеріалів і середовищ, а також виставку «МОДИМАС-93» з цієї ж проблематики. Базу для роботи надало науково-виробниче об'єднання «Вотум». Із подачі Юрія Івановича мені запропонували стати членом оргкомітету і виступити з доповіддю. Конференція відкрилася 20 вересня 1993 року і тривала три дні. Тематика доповіді Юрія Тарасевича «Природні та напівсинтетичні сорбенти у процесі очищення води» була пов'язана з його роботою у складі академічного підрозділу з ліквідації наслідків катастрофи на Чорнобильській АЕС, який мав запропонувати спосіб убезпечити дніпровські води від проникнення радіонуклідів із зони аварії, з цією метою використовувалися цеоліти. Зразу після того був мій виступ «Застосування природних і синтетичних цеолітів для вилучення й аналізу шкідливих домішок повітря», підготовлений у співавторстві з учасниками Львівської цеолітно-хроматографічної групи Володимиром Роговиком та Іриною Жибак. Очевидно, що наші з Юрієм Івановичем наукові інтереси на цьому етапі збігалися, тільки його робота стосувалася очищення води, а моя – аналізу забрудненого повітря.

У вересні 1998 року Юрій Іванович прибув до Львова на III українськопольський симпозіум «Теоретичне й експериментальне визначення міжповерхневих явищ та їх технологічне застосування», що проводився у приміщенні профспілкового центру «Карпати» на вулиці Володимира Великого. Співголовою оргкомітету з польського боку був професор Роман Лєбода, з українського – Юрій Тарасевич. Моя доповідь «Особливості цеолітів типу Y, модифікованих катіонами калію» була запланована на перший день роботи симпозіуму. Головував тоді Юрій Іванович. Після закінчення виступу він звернув увагу на досі маловідомий ефект малих заміщень:

– Чим ви пояснюєте появу цього ефекту після заміщення 10% катіонів у цеоліті калієм?

 Треба думати, що тут причина криється в геометричному факторі. Це може бути пов'язано з мікроскопічними розмірами пор у структурі цеоліту, розмірами катіонів у них, а також розмірами молекул газу.

Наукова дискусія продовжилася у перерві.

– Знаєте, у мене таке враження, що в київських академічних колах просто не сприймають цього феномена. Хоча про нього учасники Львівської цеолітнохроматографічної групи повідомляли не один раз. Натомість висловлюються надумані припущення, що маємо справу з помилкою, що цеоліт недостатньо відмитий від обмінних катіонів і таке інше.

 – А ви не робіть із цього жодної трагедії. Продовжуйте експеримент. Рано чи пізно все стане на свої місця.

Потім ми перейшли до планів на майбутнє. Минулого року силами науковців Львівської цеолітно-хроматографічної групи був проведений Перший Західноукраїнський симпозіум з адсорбції та хроматографії. Я особисто бачив його продовженням Закавказьких конференцій з адсорбції та хроматографії, ініційованих академіком Цицишвілі; їхня робота припинилася у 1988 році через позицію вірмен: «Поки нам не віддадуть Карабах, з азербайджанцями за один стіл не сядемо». Тепер ми збиралися проводити другий такий форум, і я запропонував Юрієві Івановичу бути членом оргкомітету. Він радо погодився, але наголосив на пріоритеті міждержавних наукових зв'язків.

– А Ваша пропозиція попахкує сепаратизмом, – напівжартома додав він.

Насправді під час роботи Другого Західноукраїнського симпозіуму Юрій Іванович мав заплановану доповідь на конференції з колоїдної хемії в Будапешті. Проте погодився увійти до складу оргкомітету. Так само був членом оргкомітету й Третього Західноукраїнського симпозіуму у травні 2003 року.

Не зміг Юрій Іванович виступити і в ролі офіційного опонента на захисті кандидатської дисертації ще однієї учасниці Львівської цеолітно-хроматографічної групи Ірини Жибак у вересні 2003 року, оскільки його обрали заступником голови експертної ради ВАК України. Крім того, в цей час у Любліні відбувався VII польсько-український симпозіум із поверхневих явищ, де Юрій Іванович традиційно був співголовою оргкомітету. Замість себе він порекомендував професора Казимира Патриляка:

 Це відомий в Україні фахівець із поверхневих явищ. Завідувач відділу каталітичного синтезу в Інституті біонеорганічної хемії та нафтохемії АН України.

– А наскільки його наукові інтереси дотикаються до цеолітної тематики?

 Казимир Іванович займається налагодженням промислового виробництва цеолітів в Україні. А під час ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи був головним спеціалістом з адсорбентів.

Як з'ясувалося, професор Патриляк репрезентував київську цеолітну школу академіка Віктора Гутирі (1910–1983), яка функціонувала одночасно з грузинською цеолітною школою академіка Цицишвілі.

Сам Юрій Іванович і далі, попри відповідальну посаду у ВАК, очолював відділ адсорбції на мінеральних сорбентах в Інституті колоїдної хемії та хемії води АН України, активно займався експериментальною і педагогічною діяльністю. Його науковий доробок складає близько 650 наукових статей, три монографії, одна з яких – «Адсорбція на глинистих мінералах» видана в 1975 році у співавторстві з академіком Федором Овчаренком, понад 50 патентів та авторських свідоцтв на винаходи. Серед вихованців Юрія Тарасевича два доктори і 25 кандидатів наук.

Побажаємо ж Юрієві Івановичу доброго здоров'я, творчого довголіття і подальших успіхів на науковій ниві!

ДО 70-РІЧЧЯ ЯРОСЛАВА КАЛИЧАКА



Дійсний член Наукового Товариства імені Шевченка, голова хімічної комісії НТШ, Заслужений діяч науки і техніки України, Заслужений професор Львівського національного університету імені Івана Франка Калича́к Ярослав Михайлович народився 25 липня 1947 року в селі Черляни, Городоцького району Львівської області. Навчався у початковій школі с. Черляни (1954–1958 рр.), восьмирічній школі с. Мавковичі (1958–1961 рр.) та у 1961 р. перейшов до 8-го класу Городоцької СШ №2, 11-й клас якої закінчив у 1965 р. Під час навчання у школі захоплювався математикою, фізикою, хімією, неодноразово був переможцем районних та призером обласних олімпіад школярів з цих дисциплін. У 1964 р. став переможцем обласної олімпіади з хімії серед учнів 10-их класів та був учасником республіканської олімпіади.

У 1965 році Ярослав Каличак вступив на перший курс хімічного факультету Львівського державного університету імені Івана Франка, який закінчив 1970 р., отримавши кваліфікацію «Хімік. Викладач хімії». За скеруванням Міністерства вищої освіти залишився для роботи на кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету імені Івана Франка. З 1972 по 1976 рр. навчався в аспірантурі при кафедрі неорганічної хімії, а потім працював на різних посадах, в т.ч.: 1970–1975 рр. – старший лаборант, інженер, молодший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії; 1975–1980 рр. – асистент кафедри неорганічної хімії; 1980–2004 рр. – доцент кафедри неорганічної хімії; 2004–2005 рр. – професор кафедри неорганічної хімії; 2005–2015 рр. – завідувач кафедри аналітичної хімії; з 1990 р. – декан хімічного факультету.

Наукова діяльність Ярослава Михайловича пов'язана з фізико-хімічним аналізом складних металічних систем, які містять рідкісноземельні, перехідні метали, а також індій як *p*-елемент, кристалохімією та властивостями інтерметалічних сполук. У співавторстві ним досліджено близько 100 потрійних систем, у яких вперше виявлено існування понад 600 тернарних сполук, для значної частини з них вивчено кристалічну структуру та фізичні властивості. Виявлено низку закономірностей будови тернарних індидів рідкісноземельних і перехідних металів. У науковому доробку Ярослава Каличака понад 450 наукових та п'ятнадцять навчально-методичних публікацій, з яких чотири з грифом Міністерства освіти і науки України.

Науковий ступінь кандидата хімічних наук Ярослав Каличак отримав у 1977 р. за роботу «Дослідження потрійних систем Ce–Mn–{Fe, Co, Ni, Cu} та інших споріднених систем (фазові рівноваги та кристалічні структури)». Науковий ступінь доктора хімічних наук – у 2004 році за роботу «Металохімія сполук індію з рідкісноземельними та перехідними металами». Вчене звання доцента отримав 1982 р., а вчене звання професора – 2005 р.

Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки за 2008 рік у складі колективу авторів за цикл праць «Інтерметаліди, гідриди та оксиди як основа нових енергоощадних матеріалів».

Керівник дванадцяти кандидатських дисертаційних робіт.

Викладав і викладає навчальні дисципліни «Загальна хімія», «Неорганічна хімія», «Сучасні проблеми хімії», «Металознавство», «Рентгенівські методи аналізу» тощо для студентів хімічного, біологічного, геологічного факультетів.

Організатор і голова оргкомітету шістнадцяти наукових конференцій «Львівські хімічні читання», член оргкомітету Міжнародних конференцій з кристалохімії інтерметалічних сполук, Міжнародних семінарів з фізики і хімії твердого тіла, Міжнародних симпозіумів «Теоретичні і експериментальні дослідження міжфазних явищ та їх технологічне застосування» тощо.

Член, а з 2013 року – голова спеціалізованої Вченої Ради із захисту робіт на здобуття вчених ступенів доктора та кандидата хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

Член редколегії Вісника Львівського університету (серія хімічна) та міжнародного журналу «Хімія металів і сплавів – Chemistry of Metals and Alloys».

Професор Я. М. Каличак входив до складу науково-методичної ради з хімії МОН України, експертної ради з природничих та математичних наук Державної акредитаційної комісії, наукової Ради з аналітичної хімії НАН України.

Наукові стажування проходив у Центрі наукових досліджень у м. Греноблі (Франція), Віденському університеті, Віденському технічному університеті, Вестфальському університеті (Німеччина), Вроцлавському, Познанському та Люблінському університетах (Польща).

Ярослав Михайлович Каличак – Відмінник освіти України (1992, 1996, 1997 рр.), Заслужений діяч науки і техніки України (2016 р.), Заслужений професор Львівського національного університету імені Івана Франка (2016 р.).

Друзі та колеги також знають Ярослава Михайловича як чуйного і люблячого чоловіка, батька, дідуся, надійного товариша.

Вельмишановний Ярославе Михайловичу! Прийміть щирі, сповнені поваги вітання з нагоди Вашого ювілею!

Бажаємо, щоб Ваша висока професійність, компетентність, ініціативність, відданість справі і надалі сприяли розвитку хімічної науки. Від щирого серця зичимо, аби всі Ваші досягнення були непідвладні плинові часу.

Ваш життєвий шлях – шлях великої натхненної праці, приклад самовідданого служіння науці та освіті. Ваша розважливість, доброзичливість, відкритість і людяність викликають почуття глибокої поваги у колег та студентів.

Хай доля шле добро і щастя, міцне здоров'я та достаток, нехай оминають Вас тривоги, а віра, надія і любов будуть вірними супутниками на Вашому життєвому шляху. Нехай тепло та затишок родинної оселі надійно захищають Вас від життєвих негараздів.

Колеги та вдячні учні

Наталія СЕМУСЬО

ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ КОНКУРС ЮНИХ ДОСЛІДНИКІВ "КРИСТАЛИ" ІМЕНІ ЄВГЕНА ГЛАДИШЕВСЬКОГО "КРИСТАЛИ: ТАЄМНИЦІ РОСТУ ТА МИСТЕЦТВО СИНТЕЗУ"

20 травня 2017 року у Львівському національному університеті імені Івана Франка відбулося Урочисте засідання, присвячене підведенню підсумків Всеукраїнського конкурсу юних дослідників "Кристали" імені Євгена Гладишевського. Конкурс проводять для школярів загальноосвітніх навчальних закладів. У 2010– 2013 роках конкурс був обласним, у 2014 році – Львівсько-Люблінським, у 2015– 2016 роках – Міжнародним, а з 2017 року –Всеукраїнським. Кількість учасників конкурсу з року в рік збільшується: від 13 (2010 р.) до 4806 (2017 р.).



Свген Іванович Гладишевський (14.04.1924-5.08.2012)

Засновник конкурсу Євген Іванович Гладишевський – відомий вчений в галузі кристалохімії, доктор хімічних наук, професор, засновник Львівської кристалохімічної школи, заслужений діяч науки України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, дійсний член Наукового товариства ім. Шевченка. Один із перших виступив у 1989 році з пропозицією відновлення діяльності у Львові Наукового товариства ім. Шевченка. З перших днів діяльності НТШ очолив хемічну комісію (1992-2012 рр.) і редколегію "Праць НТШ. Серія хемія і біохемія".

У науковому доробку професора Євгена Гладишевського понад 550 наукових праць, монографій, авторських свідоцтв і патентів. Вперше дослідив взаємодію компонентів у 700 потрійних системах, встановив утворення і визначив кристаліч-

ну структуру 850 сполук, відкрив 85 нових структурних типів. Євген Іванович – видатний вчений та педагог. Він умів згуртувати навколо себе студентів та учнів, прищеплював їм зацікавлення до хімічних досліджень, вселяв бажання займатися наукою, пропагував українську науку, вмів показати, що хімія є цікавою, багатогранною, захоплюючою та оригінальною.

Організаторами конкурсу є Національний центр "Мала академія наук України", кафедра неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, Комунальний заклад Львівської обласної ради "Львівська обласна Мала академія наук учнівської молоді". До складу організаційного комітету входили:

член-кореспондент НАН України, професор, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка, дійсний член Наукового товариства ім. Шевченка Роман Гладишевський, директор КЗ ЛОР "Львівська обласна Мала академія наук учнівської молоді" Іванна Бородчук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Христина Міліянчук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, член Наукового товариства ім. Шевченка Світлана Пукас, методист КЗ ЛОР "Львівська обласна Мала академія наук учнівської молоді" Любов Селіверстова.

Конкурс проводиться у два етапи: І – відбірковий (заочний), школярі 1–6 класів вирощують кристали з отриманих реактивів, учні 7–11 класів готують та надсилають тези своїх наукових спостережень; ІІ – фінальний (очний), переможці заочного етапу серед учнів 7–11 класів представляють стендові доповіді.

У цьому році на участь у Конкурсі подали заявки 4481 учень середньої вікової категорії (1–6 класи) та 325 учнів старшої вікової категорії (7–11 класи) з 23 областей України та трьох міст Польщі (Варшава, Краків, Люблін). З них 951 учень надіслав вирощені кристали, 92 учні – відеосюжети (віртуальний кристал) та 272 учні підготували тези наукових спостережень (досліджень) на тему "Кристали: таємниці росту та мистецтво синтезу". Роботи школярів оцінювало висококваліфіковане журі, до складу якого ввійшли: професор кафедри загальної та координаційної хімії Університету Марії Кюрі-Склодовської (м. Люблін, Польща) Зофія Жончинська та представники Львівського національного університету імені Івана Франка – доцент кафедри неорганічної хімії, член Наукового товариства ім. Шевченка Зіновія Шпирка, доцент кафедри неорганічної хімії Ярослав Токайчук, аспірант кафедри неорганічної хімії Ярослав Токайчук, аспірант кафедри неорганічної хімічного факультету Данило Марискевич.

Вирощені учнями 1–6 класів кристали журі оцінювало у чотирьох номінаціях (найякісніший кристал, найбільший кристал, найоригінальніший кристал, віртуальний кристал). Надіслані на Конкурс тези наукових спостережень (досліджень) учнів 7–11 класів журі оцінювало за такими критеріями: оригінальність теми роботи, наукова ідея автора, системність і лаконічність викладення матеріалу. Тематика наукових досліджень була дуже різноманітною: вплив різних факторів на ріст кристалів у домашніх умовах, теорії росту кристалів, властивості кристалів та їхні застосування, властивості природних монокристалів, рідкі кристали та їхній синтез, дефекти в кристалах, кристали найвідоміших печер світу та України, кристали в тілі людини, сталактити і сталагміти в штучно створених умовах, "кристали часу" тощо. У 195 тезах наукових досліджень учні описали власні експериментальні результати. Журі визначило 18 найкращих робіт учнів – учасників II етапу Конкурсу. Під час Урочистого засідання було представлено стендові доповіді.

Усіх учасників Конкурсу відзначено дипломами за участь від Львівського національного університету імені Івана Франка та Комунального закладу Львівської обласної ради "Львівська обласна Мала академія наук учнівської молоді". Переможці Конкурсу були нагороджені грамотами Львівського національного університету імені Івана Франка, дипломами Національного центру "Мала академія наук України" та отримали кубки, цінні подарунки від організаторів і спонсорів Конкурсу, а призери у старшій віковій категорії отримали ще й премії професора Євгена Гладишевського. Роботи опубліковано у збірнику учнівських наукових тез Всеукраїнського конкурсу юних дослідників "Кристали" імені Євгена Гладишевського. Цьогоріч оргкомітет Конкурсу відзначив активних учителів. У виставковій залі Львівського національного університету імені Івана Франка була організована виставка кристалів, які надіслали школярі на Конкурс. Для огляду було виставлено 108 експонатів. Присутні також мали можливість оглянути виставку унікальних експонатів фондів Мінералогічного музею. Учасники Конкурсу та гості отримали незабутні приємні враження на концерті гурту автентичного співу народів Східної Європи "Ягуди" (художні керівники – Дибовська Зоряна Василівна та Кравчук Олексій Анатолійович) та студентів факультету культури і мистецтв Львівського національного університету імені Івана Франка.



Переможці Всеукраїнського конкурсу юних дослідників "Кристали" імені Євгена Гладишевського "КРИСТАЛИ: ТАЄМНИЦІ РОСТУ ТА МИСТЕЦТВО СИНТЕЗУ"

Онуфрій БАНАХ

ПРОФЕСОР МИХАЙЛО ТИМОЧКО – ПЕРШОВІДКРИВАЧ ФЕНОМЕНУ УТВОРЕННЯ ЕНДОГЕННОГО КИСНЮ



Михайло Федорович Тимочко залишив по собі пам'ять як надзвичайно ерудований, сумлінний науковець-експериментатор, скромна, порядна і працьовита людина.

Уперше про нього мені повідомив Теофіл Томашевський – старший науковий співробітник науково-дослідного сектору Львівського медінституту:

 – З цією людиною ми знайомі ще з університету. Коли я завідував лабораторією на кафедрі аналітичної хемії у професора Юрія Кузьми, – промовив він.

Ми стояли біля патологоанатомічного корпусу медінституту, і мимо нас пройшов невисокий на зріст чоловік середніх літ. Здається, він був чимось заклопотаний, тож коротко привітавшись, зник у дверях.

– Він тоді числився у проблемній лабораторії на біологічному факультеті. Мав складні стосунки зі своєю начальницею. То, знаєте, завжди так буває, коли кінь забагато тягне плуга, – продовжував Теофіл. – Але скажу я вам, то є великий трудівник науки.

Як виявилось, Михайло Тимочко – так звали цю людину – недавно тільки перейшов до Центральної науково-дослідної лабораторії (ЦНДЛ) медінституту. А Теофіл вже понад рік працював на госпдоговірній тематиці на кафедрі загальної гігієни в складі Львівської цеолітно-хроматографічної групи. Разом із ним ми досліджували властивості модифікованих цеолітів з метою хроматографічного визначення забруднень навколишнього повітря. На той час усі госпдоговірні теми, які виконувалися на кафедрах медінституту, в тому числі й ті, що проводилися в ЦНДЛ, координувалися в науково-дослідному секторі інституту.

 – І скажу я вам – то є ходячий геній, – завершив свою тираду Теофіл. – Невизнаний своїми сучасниками, критиками і конкурентами.

Треба зазначити, що Теофіл мав рацію – дуже швидко за Михайлом Тимочком у медінституті закріпилася опінія ерудованого експериментатора з унікальним практичним досвідом. Коли треба було проконсультуватися з приводу якої-небудь методики, зверталися до нього. Скоро на цьому ґрунті у нас склалися тісні наукові і товариські стосунки. До того ж Львівська цеолітно-хроматографічна ґрупа в скорому часі повернулася на кафедру фізичної та колоїдної хемії, а Михайло Федорович став викладачем кафедри біохемії – таким чином, ми ще й стали працівниками споріднених кафедр фармацевтичного факультету. Обидва завершували роботу над докторськими дисертаціями і з цим пов'язували перспективи свого науково-педагогічного зростання. Однак Михайло був неговіркий, на всілякі розпитування відповідав уривчасто, щоразу посилався на те, що зайнятий експериментом.

Дізнатися більше про особу Михайла Тимочка довелося вже після його трагічної загибелі. Скупа інформація з енциклопедичних довідників надто мало давала поживи для роздумів. Тож детальніше зорієнтуватися в його біографії допомогла особова справа, що зберігається в архіві Львівського національного медичного університету ім. Данила Галицького.

Михайло Тимочко народився 25 вересня 1935 року (насправді, за твердженням учнів і родичів, 1936 року) в бойківському селі Кропивник Долинського повіту Станиславівського воєводства (тепер Долинського району Івано-Франківської области). Батько Федір Михайлович Тимочко (1909–1980) і мати Явдокія Петрівна з дому Дидяк (1913–1999) походили з Кропивника. Михайло був найстаршим серед шести дітей. Батько працював лісорубом, перед Другою світовою війною служив у польській армії. Їхня хата не раз слугувала залом і сценою місцевої читальні «Просвіти» – завдяки ентузіазмові батька і його непідробному патріотизму. Звідти Михайло виніс любов до книг і прагнення до знань.

До школи пішов у 1942 році за німецької окупації. Проте у 1944 році наблизився фронт. Батька мобілізували до Червоної армії. Після відновлення радянської влади у Кропивнику організували 7-річну школу, і в ній Михайло продовжував навчання.

У тих часах із ним трапилася дивовижна і таємнича історія, яка відіграла визначальну роль у формуванні світогляду і, без сумніву, відобразилася на подальшій долі Михайла Тимочка.

Якось хлопчаками вони з товаришем пасли овець на полонинах і випадково натрапили на повстанську криївку. В той час у Карпатах точилася запекла партизанська війна. З огляду на суворі вимоги конспірації доля хлопців могла скластися сумно. Проте їх пожаліли. Відпустити також не сміли, тож залишили обох при собі. Можливо, повстанський відділ скоро мав переходити на інше місце, і небезпека того, що хлопці волею-неволею спричиняться до його загибелі, мінімізувалася. За той час партизани багато чого встигли обох навчити – очевидно, далася взнаки природна допитливість. У криївці Михайло довідався багато такого, що потім придалося в житті – про реалії тогочасного історичного моменту, і про необхідність здобувати освіту й працювати легально задля кращого майбутнього поневоленого народу. Проте згодом криївку накрили емгебісти. У бою партизани загинули, Михайло був поранений в ногу. Для впізнання загиблих і виявлення їхніх родичів тіла повстанців звезли до села і скинули біля будинку сільради. Михайло лежав серед убитих. Якимось дивом його дід зумів увечері винести хлопця звідти, переховати і вилікувати.

Старанно приховуючи від ровесників свій передчасно набутий життєвий досвід, Михайло продовжував навчання у школі. Дуже багато читав. Поглинав книжки з історії України – з тих, що були у шкільній бібліотеці. Найбільше його цікавила ботаніка і зоологія.

По закінченні семирічки у 1949 році пішов працювати до Вигодського ліспромгоспу приймальником лісодеревини. Оскільки навчання у старших класах тоді було платним, очевидно, що виходець із багатодітної родини мусів спершу заробити необхідні кошти. Через два роки подався на науку до сусіднього селища Вигода, де була 10-річна школа – за 6 кілометрів від рідного села. Десятий клас закінчив у 1954 році. Ще на кілька місяців повернувся до Вигодського ліспромгоспу лісорубом, а в листопаді того ж року Михайла призвали на військову службу.

Найрезонанснішою тогочасною подією була революція в Угорщині. Сподівання угорців на виведення окупаційних радянських військ з території своєї країни, як це відбулося 1955 року з Австрією, не справдилися. Аби не виконувати обіцянку, керівництво СРСР зініціювало підписання Варшавського договору. 23 жовтня 1956 року почалися заворушення в Будапешті. Того ж дня було створено реформаторський уряд, почала формуватися Національна гвардія. Через кілька днів було оголошено про вихід Угорщини з Варшавського договору. У відповідь радянське керівництво почало таємно перекидати додаткові військові частини на територію країни. Михайло на той час служив зв'язківцем при штабі в Анапі Північно-Кавказького військового округу. Їхню частину теж спішно відправили до Угорщини. Третього листопада почалися запеклі бої на вулицях Будапешта й інших міст. На боці повсталих виступили колишні воїни УПА з числа тих, хто кілька років перед тим перейшов радянський кордон. Проте сили були нерівні і 10 листопада революція зазнала поразки. На учасників очікували масові жорстокі репресії. На щастя, Михайло у подальших подіях участи не брав, оскільки вже в листопаді 1956 року демобілізувався.

Повернення до цивільного життя, очевидно, нагадувало перехід в іншу реальність. Навіть не зважаючи на події в Угорщині – достатньо було порівняти зі ситуацією дворічної давнини в себе на батьківщині. Після того, як на закритому засіданні XX з'їзду КПРС у лютому 1956 року Микита Хрущов зачитав доповідь про засудження культу особи Сталіна почалася так звана хрущовська Відлига. У суспільстві відчувалося неабияке піднесення, ентузіазм. У повітрі витали надії на демократизацію життя, очікування змін. Радянські функціонери запевняли, що партія готова очолити боротьбу за відновлення ленінських норм і бере ініціативу в свої руки. Особливе враження справляла українізація – друга упродовж XX століття. Цей процес був пов'язаний з іменем видатного вченого-хеміка академіка Федора Овчаренка (1913–1996) – тоді ж у 1956-му його призначили завідувачем відділу науки і культури ЦК КПУ. Федір Данилович негайно взявся за справу: ініціював переведення на українську мову роботи партійних, радянських, судових органів, прокуратури, торгівлі, кінопрокату, сприяв збільшенню викладання нею у вишах, перевиданню творів репресованих українських письменників. З огляду на це, здавалася реальною можливість оновлення владних органів за рахунок місцевих кадрів.

Все ж інформація й далі залишалася дозованою, її часто доводилося вишукувати в іноземній пресі, зокрема у польській комуністичній газеті «Trybuna Ludu». Наприклад, 25 листопада 1956 року у Москві помер український кінорежисер Олександр Довженко, але у Львові про це спершу довідалися зі сторінок «Trybuna Ludu». У газеті також висловлювалося здивування, чому з цього приводу так довго мовчить радянська преса.

У такій ситуації Михайло вирішує йти на комсомольську роботу. В цьому контексті доречно пригадати його досвід спілкування з повстанцями. Не витрачаючи зайве часу, у листопаді 1956 року він стає інструктором райкому комсомолу у Вигоді (до 1957 року існував Вигодський район). У березні наступного року Михайла Тимочка обирають депутатом сільської ради у своєму рідному Кропивнику, тоді ж він стає секретарем сільради.

Проте його цікавила біологія, і влітку 1957 року Михайло вступає до Львівського університету ім. Франка на біологічний факультет. Студентом відвідує заняття у науковому гуртку на кафедрі фізіології людини і тварин під керівництвом доцентки Ірини Шостаковської (1924–1999); у 1960 році Ірина Василівна очолила кафедру. Наукова робота студента Тимочка була пов'язана з дослідженням функцій підшлункової залози. Собакам накладали панкреатичну фістулу, крізь яку вводили ацетилхолін і карбохолін. Крізь фістулу ж здійснювали забір тканини підшлункової залози, в якій визначали вміст нуклеїнових кислот до і після введення реагентів. Отримані результати відображені у першій науковій публікації Михайла Тимочка, підготовленій до ювілейної наукової студентської конференції з нагоди 300-річчя Львівського університету в жовтні 1961 року [1].

По закінченні у 1962 році університету працьовитого студента доцент Шостаковська залишила в себе на кафедрі лаборантом. Проте Михайло бажав займатися справжньою наукою. У листопаді 1963 року він перейшов до проблемної лабораторії радіаційної і фізико-хемічної біології; упродовж 1962–1970 років нею завідував Мар'ян Хміль (1928–2002), потім (у 1971–1995) Геннадій Кузнецов (нар. 1941). Ірина Шостаковська курувала в лабораторії фізіологічний напрямок досліджень. Під її керівництвом молодший науковий співробітник Тимочко виконав кандидатську дисертацію [2], яку захистив 29 грудня 1971 року на спеціалізованій вченій раді біологічного факультету Львівського університету ім. Франка. Офіційними опонентами були професор Борис Сухомлинов (1916–2004) – завідувач кафедри біохемії Львівського університету, і професор Ярослав Ганіткевич (нар. 1929) – завідувач кафедри фізіології людини і тварин Чернівецького університету. У цій роботі Михайло Тимочко звернув увагу на зростання в перші три доби після опромінення кроликів шиншил сублетальними (несмертельними) дозами рентгенівського проміння активності ферментів, які розщеплюють янтарну кислоту. Очевидно, що при пошкодженні механізмів окисного фосфорилювання янтарна кислота стає головним субстратом забезпечення організму енергією і це є захисною реакцією на дію шкідливих факторів.

У проблемній лабораторії Михайло Тимочко працював 17 років. За цей час оволодів багатьма експериментальними методиками, зокрема полярографічним визначенням вмісту кисню у тканинах організму.

Як біолога його цікавила проблема людського довголіття. Особливої уваги надавав вивченню захисних можливостей людського організму при перебуванні в

екстремальних умовах (при фізичному перевантаженні у спортсменів, нестачі кисню на високогір'ї, хемічній інтоксикації, дії іонізуючого проміння). Найбільше цікавився випадками виживання людини при переохолодженні, голодуванні, тривалому перебуванні під водою. Цей феномен не можна пояснити інакше, аніж продукуванням додаткової енергії всередині людського організму.

Окрім експериментальної, Михайло Федорович прагнув займатися педагогічною діяльністю. Однак тривалий час був змушений обмежуватися заняттями в студентському гуртку. Колишні гуртківці пам'ятають, як він у незмінній вишиванці, з козацькими вусами заходив у перерві до лекційного залу і, намагаючись перекричати людський гул: «Хто хоче дізнатися про таємні можливості людського організму? Кого цікавить експериментальна наука?», запрошував до своєї лабораторії. Лабораторія містилася в кімнаті №150 на першому поверсі старого університетського корпусу – останній по коридору, вікно з якого виводить на вулицю Драгоманова. Також Михайло Тимочко нав'язав контакти з Інститутом біологічної фізики АН СРСР (тепер Інститут теоретичної та експериментальної біофізики РАН) в Пущино Московської области, зокрема з його директором професоркою Марією Кондрашовою (нар. 1928). Скоро туди один за одним потягнулися його гуртківці.

Ясна річ, така активність викликала напруження у стосунках із науковим керівництвом. Незважаючи на тривалий стаж і велику кількість публікацій, для Михайла Федоровича так і не знайшлося можливости викладати на кафедрі фізіології людини і тварин. Тільки й того, що від 1977 року числився старшим науковим співробітником у проблемній лабораторії. Поступово стосунки з Іриною Шостаковською стали нестерпними. В результаті Тимочко вирішує покинути університет і перейти до Львівського медичного інституту. На той час він мав уже 50 друкованих наукових праць. 25 листопада 1980 року за конкурсом, а 26 листопада ухвалою вченої ради медінституту Михайла Федоровича обрали на посаду старшого наукового співробітника ЦНДЛ. 2 грудня він приступив до роботи; у лабораторії очолив відділення фундаментальних і прикладних біохемічних досліджень.

ЦНДЛ упродовж тривалого часу (1979–2002) завідував кандидат медичних наук Ярослав Алексевич (нар. 1935). Він досліджував патогенез правця, і Михайло Тимочко відразу ж долучився до цієї роботи. Досліди проводилися на білих щурах, собаках і кроликах. Тваринам вводили правцевий токсин у стегновий м'яз, після чого досліджували кров на вміст різноманітних речовин. Також визначали газовий склад артеріальної та венозної крови собак і концентрацію кисню у стегнових м'язах щурів. Тут і пригодився полярографічний метод дослідження. Серед іншого, звертав на себе увагу факт, що після введення правцевого токсину концентрація кисню у м'язевій тканині щурів зростає на 140%. Звідки береться кисень, було незрозуміло. Тільки те, що ефект корелює зі збільшенням вмісту пероксидів ліпідів у венозній крові [3]. Михайло Федорович припустив, що це ендогенний кисень, який утворюється при розпаді пероксидів ліпідів:

– Я виявив його при вивченні дихання мітохондрій в закритій камері [4].

Можливість займатися педагогічною діяльністю у медичному інституті він отримав. Практично відразу, 13 лютого 1981 року Михайла Тимочка зарахували асистентом-погодинником кафедри нормальної фізіології. І все одно, штатної посади для нього тут не було. З цієї причини восени 1986-го він перейшов на кафедру біохемії, спочатку також на умовах погодинної оплати. У вересні наступного року був оголошений конкурс на заміщення посади асистента кафедри біохімії; Михайло Федорович подає документи туди. За час роботи в медичному інституті він встиг опублікувати близько 80 наукових праць, отримати 2 авторські свідоцтва на винаходи. Одночасно закінчив експериментальну частину своєї докторської дисертації, керував експериментальними дослідженнями 6 кандидатських і 2 докторських дисертацій. 18 листопада 1987 року ухвалою вченої ради фармацевтичного факультету Михайла Тимочка затвердили на посаді асистента кафедри біохемії.



Кафедра біохемії Львівського медичного інституту:

у нижньому ряду – старший лаборант Н. Фартушок, старший лаборант Л. Лазаренко, старший викладач Т. Гладишевська, професор доктор медичних наук завідувач кафедри М. Шлемкевич, асистент Л. Концевич, старший лаборант Г. Швед, у верхньому ряду – асистент Д. Бойків, старший викладач І. Федорович, асистент О. Березовський, невідомий, доцент Ю. Свистун, лаборант Л. Притула, асистент Р. Ясниський, асистент М. Тимочко. Кінець 1980-их pp.

Відтоді його науково-педагогічні справи пішли вгору. 19 квітня 1990 року на вченій раді медінституту Михайла Федоровича обрали доцентом кафедри біохемії. Це супроводжувалося певним напруженням у стосунках із тодішнім завідувачем професором Михайлом Шлемкевичем (1928–1998). Так, хоча на кафедрі не бракувало належних приміщень, Шлемкевич вирішив за краще «поселити» доцента Тимочка до малопристосованої крихітної кімнатки буквально на сходах до підвалу. Безперечно, це була дискримінація, але вочевидь Михайло Федорович не хотів створювати навколо себе жодних конфліктних ситуацій. Головне для нього була наука. 28 січня 1993 року у Львівській академії ветеринарної медицини він захистив докторську дисертацію [5]. Через рік, 16 лютого 1994 року на вченій раді фармацевтичної факультету Михайла Тимочка обрали виконувачем обов'язків професора кафедри біохімії; 17 березня 1995 року рішенням вченої ради Львівського медичного інституту йому присвоїли звання професора. Дивно, але на нашому науковому шляху простежуються певні паралелі. Так, перші захисти кандидатських дисертацій учнів-гуртківців почалися одночасно – у 1984 році, і обидва поза межами України: у Михайла Тимочка – в Інституті біологічної фізики в Пущино, в мене – у Тбіліському університеті. Так само й доцентами нас обрали майже одночасно – у 1990 році.

Готуючи документи на розгляд вченої ради щодо присвоєння мені звання доцента, я восени 1990 року зайшов до Михайла Федоровича взяти необхідні зразки. У кабінеті звично панував первісний хаос. Здавалося, тут ніколи не припиняється творчий пошук.

Ось де народжуються зерна істини!

- Для мене головне не комфорт, а наука.

Аналогічно, коли прийшла черга вже Михайла Федоровича подавати документи на посаду професора, він на початку 1995 року зайшов за консультацією до мене у хроматографічну лабораторію на четвертому поверсі теоретичного корпусу медінституту. Тут раніше була кафедра фізхемії, проте ще влітку 1987 року її поглинула кафедра загальної та біонеорганічної хемії.

 – Як видно, всякий шлях всіяний терном. А колись же з'явиться й світло в кінці тунелю.

I майже одночасно ми стали членами Наукового товариства ім. Шевченка та Української наукової спілки педагогічних і наукових працівників Львівщини.

Того ж 1995 року наказом від 27 червня Михайла Тимочка у зв'язку з обранням за конкурсом затвердили завідувачем кафедри біохемії.

9 вересня 1996 року в актовому залі теоретичного корпусу Львівського медінституту відкрилася Перша українсько-польська наукова конференція, присвячена видатному біохемікові Якубові-Каролю Парнасу (1884–1949). Її організували польське та українське біохемічні товариства. За міжвоєнної Польщі професор Парнас очолював кафедру біохемії медичного відділу Львівського університету; тепер нею керував Михайло Тимочко. У цих стінах у 1934–1935 роках було відкрито розщеплення глікогену за участю фосфорної кислоти (фосфороліз глікогену) – основний процес регуляції життя в клітині. Завдяки цьому Якуб-Кароль Парнас визнаний одним із першовідкривачів гліколізу («шлях Ембдена-Мейсргофа-Парнаса»); також це означало потенційну можливість відзначення Нобелівською премією. Проте у 1939 році на Львів опустився морок тоталітарного режиму. Хоча в СРСР академіка Парнаса вважали першим серед радянських біохіміків, це не завадило йому загинути під час допиту в МГБ на Луб'янці.

Оргкомітет львівської конференції очолив директор Відділення регуляторних систем клітини Інституту біохемії ім. Палладіна НАН України професор Ростислав Стойка (нар. 1950). До складу оргкомітету з українського боку увійшло 10 осіб, у тому числі, професор Михайло Тимочко. З вітальним словом до учасників форуму звернулася професор Яніна Квятковська-Корчак із Вроцлавської медичної академії. Колись вона навчалася у професора Богдана Собчука (1909–1974) – одного з учнів Якуба-Кароля Парнаса і його наступника на кафедрі біохемії Львівського медінституту. Учасниками конференції стали близько 200 осіб, зокрема професори Ірина Шостаковська, Ярослав Алексевич, Михайло Шлемкевич. Того ж дня відбулося урочисте відкриття меморіальної таблиці на честь Якуба-Кароля Парнаса, вмурованої в стіну холлу хемічного корпусу. На вівторок 10 вересня була запланована доповідь Михайла Тимочка спільно з ректором Львівського медичного інституту Михайлом Павловським (1930–2013) «Роль кисневозалежних реакцій в

178

регуляції обмінних процесів при дії екстремальних факторів». Культурна програма включала в себе відвідання львівської Опери, а в останній день форуму 11 вересня – поїздку до Олеського замку. Відтоді такі конференції проводяться кожних два роки почергово в Україні та Польщі: наступна відбулася у Ґданьську в 1998 році.



Парнасівська конференція 1996 р. Професор Р. Стойка, завідувач кафедри біохемії Львівського університету професор М. Великий, професор М. Тимочко, доцент І. Федорович.

Окрім наукової діяльности, Михайло Тимочко брав активну участь у громадськополітичному житті. Був членом Народного Руху України В'ячеслава Чорновола, хору викладачів Львівського медінституту. Регулярно відвідував щорічні акції зі вшанування Героїв УПА на горі Яворина біля села Липа Долинського району і свого рідного Кропивника. Тут у часи Других визвольних змагань загинули керівник старшинської школи УПА «Олені» поручник Федір Польовий і крайовий провідник ОУН Карпатського краю Ярослав Мельник. Вшанування на Яворині відбуваються в першу суботу після свята Петра і Павла, починаючи з 1988 року. Враховуючи вагомість історичних подій, вона має шанс перетворитися на всеукраїнський меморіал.

Федір «Поль» Польовий (1913–1944), уродженець Кременеччини, очолював старшинську школу «Лісові чорти», яка діяла у 1943–1944 роках на Волині і готувала офіцерські кадри для Української повстанської армії. Перед наближенням Червоної армії вишкільні курси перенесено в Карпати. На Сколівщині біля гори Магура в лютому 1944 року засновано старшинську школу «Олені»; поручник Поль очолив її у травні 1944 року. У липні вона передислокувалася до урочища Глибоке біля гори Яворина. У зв'язку з наближенням фронту, «Олені» змушені були рейдувати і 13 жовтня повернулися на Магуру. Проте через два дні їх накрили енкаведисти. Почався бій. Поручник Поль зі своїм штабом вирішив повертатися на Яворину, але потрапив в засідку. Разом із ним загинуло 11 повстанців.

Наприкінці 1944 року було проведено реорганізацію ОУН і УПА. На теренах Станиславівської, частини Дрогобицької, Чернівецької, Закарпатської областей створено провід ОУН Карпатського краю – один із трьох, поряд зі Львівським та Подільським. Крайовим провідником став Ярослав «Роберт» Мельник (1919– 1946), уродженець Калущини. Криївка Роберта була влаштована на крутому узгір'ї Яворини навесні 1945 року, добре замаскована і практично недосяжна. Проте у жовтні 1946 року місце виказав зрадник. Упродовж чотирьох діб емгебісти проч0ісували місцевість. У повстанців був шанс вибратися з бункера через таємний боковий лаз. Стрільці прикривали відхід провідника. Однак, дізнавшись, де міститься вхід до криївки, енкаведисти влаштували всередині вибух. 1 листопада 1946 року Роберт загинув, а з ним 8 борців за волю України.



Асистент кафедри хірургічної стоматології Львівського медичного інституту Василь Федько, професор М. Тимочко, доцент І. Федорович. 9.IX.1986.

29 липня 1998 року був теплий сонячний день. Період відпусток, коли ніщо не свідчить про земні турботи. Неочікувано у квартирі задзвонив телефон. Старший викладач кафедри іноземних мов медуніверситету Василь Петрух повідомив трагічну звістку – помер Михайло Тимочко, завтра похорон. Про деталі не сказав нічого, тільки те, що інцидент трапився в ніч із 18 на 19 липня на горі Яворина.

Як розповідали пізніше, 18 липня в суботу, другу після Святого Петра і Павла, Михайло Федорович перебував у себе на батьківськім обійсті в Кропивнику. Займався господарськими справами. Під'їхала машина, йому запропонували їхати на Яворину. Він у чому був, сів у машину й поїхав.

Похорон відбувся у четвер 30 липня 1998 року на Личаківському цвинтарі. Присутніми були понад двісті осіб – співробітників, учнів, друзів, прихильників. Тіло Михайла Тимочка несли у закритій дубовій труні. Після церковної почалася громадянська панахида. Слово взяв голова похоронної комісії доцент кафедри біохемії Юрій Свистун. Після нього виступили Василь Петрух, від учнів Михайла Федоровича – доцент кафедри нормальної фізіології Олексій Мисаковець, працівниця Ботанічного саду Університету ім. Франка Ольга Наливайко та інші. Всі наголошували на тому, що ми втратили видатного вченого, який залишив незавер-
шеною велику працю, і що з його іменем пов'язане солідне відкриття, яке заслуговувало Нобелівської премії.

Очевидно, що Михайло Тимочко був серйозним ученим. Автор понад 450 друкованих праць, 10 авторських свідоцтв про винаходи, керівник 20 кандидатських дисертацій, науковий консультант трьох докторських дисертацій. Своєрідним екстрактом його наукових пошуків стала монографія «Метаболічні аспекти формування кисневого гомеостазу в екстремальних станах» [6], написана на підставі матеріалів докторської дисертації. Книга вийшла 1998 року, однак Михайлові Федоровичу не судилося її побачити. Викладені в ній результати досліджень є унікальними. Зокрема встановлено, що у 3,4% індивідів з числа обстежених організм відзначається стійкістю (резистентністю) щодо впливу екстремальних факторів: у них «підвищується інтенсивність окисно-відновних процесів у мітохондріях, що призводить до утилізації кінцевих продуктів ПОЛ (перекисного окиснення ліпідів – Авт.), які, включаючись в енергетичний обмін, можуть забезпечувати компенсацію енергетичного дефіциту». Простіше кажучи, професором Тимочком підтверджено існування в організмі регуляторних механізмів, за рахунок чого мобілізуються приховані резерви, які забезпечують організм необхідною енергією. «Найлабільнішим і швидкодіючим є механізм посилення вільнорадикальних реакцій, який лежить в основі формування перебудови енергетичного обміну на рівні організму» [7]. Тобто активація вільнорадикальних процесів стимулює продукування (наробку) ендогенного кисню, що Михайло Федорович припускав давно. Однак складні адаптаційні процеси зумовлюють існування численних перехідних стаціонарних станів, які неможливо спрогнозувати лінійно параметричним аналізом. Вони ж передбачають можливості корекції задля підвищення резистентності людського організму на різних стадіях патологічного процесу. Всього цього Михайло Тимочко не встиг зробити. Проте у своїй книзі висловив сподівання, що творчий науковий підхід, раціональна корекція метаболізму і розумна взаємодія з довкіллям дадуть можливість «уникнути патогенних стресорних криз та жертовних катаклізмів і утвердити невпинне продовження Життя людини».

ЛІТЕРАТУРА

- Тимочко М. Ф. Вплив ацетилхоліну і карбохоліну на вміст нуклеїнових кислот у підшлунковій залозі / Ювілейна наукова студентська конференція, присвячена 300річчю ЛДУ ім. Ів. Франка. Тези доп. – Львів, 1961. – С. 253 – 254.
- Тымочко М. Ф. Влияние тотального рентгеновского облучения на некоторые показатели обмена фосфатидных фракций больших полушарий головного мозга кроликов. Автореф. дис... канд. биол. наук. – Львов, 1971. – 18 с.
- 3. Алексевич Я. И., Лучко А. С., Тимочко М. Ф., Мысаковец А. Г., Мартынюк В. Б. Энергетический и газовый обмен при столбнячной интоксикации // Патологическая физиология и экспериментальнай терапия. – 1984. – №2. – С. 61–65.
- Алексевич Я. І. Історія відкриття «механізму виживання в екстремальних умовах» // Актуальні проблеми медицини, біології, ветеринарії та сільського господарства. – Львів, 1997. – С. 3–6.
- 5. *Тимочко М. Ф.* Метаболічні аспекти формування перехідних адаптаційно-компенсаторних процесів при екстремальній дії гіпоксії. Автореф. дис... д-ра біол. наук. Львів, 1992. 32 с.

ОНУФРІЙ БАНАХ

- *Тимочко М. Ф., Єлісєєва О. П., Кобилінська Л. І., Тимочко І. Ф.* Метаболічні аспекти формування кисневого гомеостазу в екстремальних станах. Львів, 1998. 142 с. Там само. 6.
- 7.

182

ВІТАЄМО З ЮВІЛЕЄМ



Зелінський Анатолій Вікторович народився 29 липня 1967 року в м. Костопіль Рівненської області. У 1974-84 роках навчався в середній школі № 46 м. Львова. Впродовж навчання захоплювався хімією, фізикою, математикою, був учасником міських та районних учнівських олімпіад з цих предметів, займався науководослідницькою роботою в секції хімії Львівської обласної Малої академії наук.

У 1984-91 роках навчався на хімічному факультеті Львівського державного університету імені Івана Франка з перервою на службу в армії (1986-88 роки). У 1991 році з відзнакою закінчив університет, отримавши кваліфікацію «Хімік. Викладач» та вступив до аспірантури кафедри неорганічної хімії. Після закінчення навчання постійно працює на кафедрі неорганічної хімії на посадах інженера (у 1991), молодшого наукового співробітника (з 1994) та наукового співробітника (з 2011).

Науковий ступінь кандидата хімічних наук отримав у 2010 році, захистивши дисертацію на тему «Взаємодія компонентів у потрійних системах U-{Fe, Co, Ga}-Ga».

Коло наукових інтересів охоплює діаграми стану багатокомпонентних систем за участю урану та рідкісноземельних елементів з d- та p-елементами, кристалохімію та властивості інтерметалічних сполук.

Опублікував понад 60 наукових праць. Брав участь у виконанні міжнародного наукового проекту INTAS 00-00234 "Нові інтерметаліди церію та урану з особливими магнітними та надпровідними властивостями" (2001-2004). Стажувався в Інституті фізичної хімії Віденського університету, Австрія (1992-93), Інституті досліджень металів ім. Макса Планка, м. Штуттгарт, Німеччина (1997, 1999, 2000), Інституті фізики Ягелонського університету, м. Краків, Польща (2002). Є виконавцем науково-дослідних держбюджетних тем, керує дипломними та магістерськими роботами студентів.

Багато зусиль і часу присвячує видавничій діяльності. Був технічним редактором наукового довідника «Red Book (Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems)», виданого VINITI та MSI GmbH у Штуттгарті, Німеччина (1993-94 pp.), Англійсько-Німецько-Французько-Українського Хемічного Словника за авторства професора О. Ковальського, виданого у Львові Науковим товариством ім. Шевченка (1998-2000), упорядником видання «Енциклопедія Львівського університету. Хімічний факультет» (2003). Впродовж багатьох років є членом Наукового товариства ім. Шевченка та відповідальним за комп'ютерне макетування журналу «Праці Наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки».

> Здоров'я зичимо і щастя у родині, Поваги в друзів, успіхів в роботі, І не старіти й кожен день славити І бути периим, як завжди, в дорозі.

> > Хімічна комісія НТШ.

3MICT

Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Володимир ДУТКА, Юлія ГОРБЕНКО, Галина МАРТИНЮК, Уляна РІЙ, Галина ГАЛЕЧКО. Композити електропровідних поліаміноаренів	
у матрицях стиромалю	7
Вікторія МАКОГОН, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК. Природні мінерали – компоненти композитних матеріалів на основі поліаніліну	17
Оксана ГЕРЦИК, Мирослава КОВБУЗ, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА, Софія ШУРКО, Богдан КОТУР. Поверхнева модифікація аморфних металевих електродів	32
Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ, Богдан КОТУР. Кристалічна структура нового борокарбіду Sm ₁₀ B ₉ C ₁₂	48
Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК. Кінетичні закономірності формування наночастинок срібла у присутності центрів кристалізації	56
Олег ПАРАСЮК, Людмила ПІСКАЧ, Галина МИРОНЧУК, Оксана ЗАМУРУЄВА, Ганна МАХНОВЕЦЬ, Оксана ЦІСАР, Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Володи- мир ЛЕВИЦЬКИЙ. Одержання кристалів TlGa(In)Se ₂ та вплив катіонного заміщення на їхні фізичні параметри	64
Оксана ЦІСАР, Людмила ПІСКАЧ, Анатолій ФЕДОРЧУК, Олег ПАРАСЮК, Лариса МАРУШКО, Богдан КОТУР. Діаграма стану системи Tl ₂ S–Ga ₂ S ₃ та кристалічна структура сполуки Tl ₂ Ga ₂₀ S ₃₁	75
Андрій СТЕЦЬКІВ. Фазові рівноваги у потрійній системі Dy-Li-Si за температури 400 °С	83
Ольга ЖАК. Уточнення кристалічної структури сполуки ZrNi _{0.8} P _{2-х}	90
Анна ЛАВРИСЬ, Олег ВЕРЕЩАГІН, Михайло ЯЦИШИН. Механохімічний синтез композитів метилгідроксиетилцелюлоза/поліанілін	98
Юлія СТЕЦІВ. Сенсорні властивості плівок поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті	107
Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА, Оксана ГЕРЦИК, Наталія ПАНДЯК, Анатолій БОРИСЮК. Магнітні властивості аморфних металевих сплавів	114
Михайло КОМПАНЕЦ, Тетяна КАМЄНЄВА, Ольга ЗОСЕНКО, Ігор КРИЛОВ, Олександр ШЕНДРИК. Активність 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діону в реакціях з радикалами	119
Любов ОПЕЙДА. Закономірності окиснення N-гідроксифталіміду перманганатом калію у кислому середовищі	128
Марія-Олена ДАНИЛЯК, Мирослава КОВБУЗ, Лідія БОЙЧИШИН. Магнітні влас- тивості аморфних металевих сплавів Fe–Nb–B–P3M	138
Володимир ДУТКА, Надія ТКАЧУК, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ, Наталія ОЩА- ПОВСЬКА. Молекулярне моделювання реакцій за участю аліфатичних пероксикислот	148

185

МАТЕРІАЛИ

Онуфрій БАНАХ. Ю. І. Тарасевичу – 80	161
До 70-річчя Ярослава Каличака	166
Наталія СЕМУСЬО. Всеукраїнський конкурс юних дослідників "Кристали" імені Євгена Гладишевського "Кристали: таємниці росту та мистецтво синтезу"	169
Онуфрій БАНАХ. Професор Михайло Тимочко – першовідкривач феномену утворення ендогенного кисню	172
Вітаємо з ювілеєм	183
3MICT	185
CONTENTS	187

CONTENTS

Olena AKSIMENTYEVA, Volodymyr DUTKA, Yulia HORBENKO, Halyna MARTYNYUK, Ulyana RIY, Halyna GALECHKO. Composites of the conductive polyaminoarenes in the matrix of styromal	7
Viktoriia MAKOGON, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK. Native minerals as a components of composite polyaniline-based materials	17
Oksana HERTSYK, Myroslava KOVBUZ, Tetiana PEREVERZIEVA, Sofiia SHURKO, Bogdan KOTUR. Surface modification of the amorphous metallic electrodes	32
Volodymyr BABIZHETSKYY, Volodymyr LEVYTSKYY, Bogdan KOTUR. Crystal structure of the new borocarbide $Sm_{10}B_9C_{12}$	48
Andriy KYTSYA, Liliya BAZYLYAK. Kinetics of silver nanoparticles formation in the presence of nucleation centers	56
Oleg PARASYUK, Lyudmyla PISKACH, Galyna MYRONCHUK, Oksana ZAMURU- YEVA, Ganna MAKHNOVETS, Oksana TSISAR, Volodymyr BABIZHETSKYY, Volodymyr LEVYTSKYY. Production of TlGa(In)Se ₂ crystals and the effect of cation substitution on their physical parameters	64
Oksana TSISAR, Lyudmyla PISKACH, Oleg PARASYUK, Anatoliy FEDORCHUK, Larysa MARUSHKO, Bogdan KOTUR. Phase diagram of the Tl ₂ S–Ga ₂ S ₃ system and the crystal structure of the Tl ₂ Ga ₂₀ S ₃₁ compound	75
Andrij STETSKIV. Phase equilibria in the ternary system Dy-Li-Si at 400 °C	83
Olga ZHAK. Refinement of the ZrNi _{0.8} P _{2-x} crystal structure	90
Anna LAVRYS, Oleg VERESHCHAGIN, Mykhaylo YATSYSHYN. Mechanochemical synthesis of the metylhydroxyethylcellulose/polyaniline composites	98
Yuliia STETSIV. Sensor properties of polyaniline films on polyethylene terephthalate substrate	107
Tetiana PEREVERZIEVA, Oksana HERTSYK, Nataliia PANDIAK, Anatolii BORYSIUK. Magnetic properties of the Fe-based amorphous alloys	114
Mykhaylo KOMPANETS, Tetiana KAMENEVA, Olha ZOSENKO, Igor KRYLOV, Olexandr SHENDRYK. The activity of 3-(hydroxyimino)pentan-2,4-dione in the reactions with radicals	119
Lubov OPEIDA. The regularities of oxidation of N-hydroxyphthalimide with potassium permanganate in acidic medium	128
Mariia-Olena DANYLIAK, Myroslava KOVBUZ, Lidiia BOICHYSHYN. Magnetic properties of the Fe–Nb–B–Re amorphous alloys	138
Volodymyr DUTKA, Natalia TKACHUK, Jaroslav. KOVALSKYI, Natalia OSHCHA- POVSKA. Molecular modelling of the reactions involving aliphatic peroxy acids	148
MATERIALS	
Onufriy BANAKH. Yu. I. Tarasevych is 80	161
To the 70-th anniversary of Yaroslav Kalychak	166

Natalia SEMUSO. Evgen Gladyshevskii all-ukrainian contest for young researchers "Crystals" "Crystals: mystery of growth and art of synthesis"	169
Onufriy BANAKH. Professor Mykhajlo Tymochko – the first to discover the phenomenon of the formation of endogenous oxygen	172
Congratulation with anniversary	183
CONTENTS	187

Правила для авторів

«Праці НТШ. Хімічні науки» висвітлюють результати експериментальних досліджень та огляди з питань усіх розділів хімії, а також рецензії на монографії, підручники і матеріали, присвячені пам'ятним та історичним датам, ювілеям.

Подання статті для публікації в «Працях НТШ. Хімічні науки» передбачає, що в ній міститься оригінальний матеріал, який не був раніше опублікований.

Надіслані рукописи рецензуються.

Журнал є фаховим науковим виданням, яке індексується Google Scholar.

Обсяг оригінальних статей до 12 сторінок, оглядів – до 20 сторінок, короткі повідомлення – до 4 сторінок (включаючи ілюстративний матеріал, список посилань та резюме).

Рукопис статті слід набрати у форматі MSWord. Електронний варіант статті та супроводжуючий лист надіслати на адресу: <u>ntsh.chem@gmail.com</u>.

Рукопис статті (висота шрифту 12 TimesNewRoman, інтервал 1,5), треба оформити у такому порядку: УДК, ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, е-mail автора для листування, резюме українською мовою (до 200 слів), до 5 ключових слів, текст статті, подяки, список цитованої літератури, підписи до таблиць, таблиці, підписи до ілюстрацій, ілюстрації, анотація англійською мовою (ім'я та прізвище автора(авторів), назва статті, місце праці й повні службові адреси авторів, е-mail, розширений текст анотації (об'єм до 1 ст.), до 5 ключових слів).

Мова. Статті друкують українською (з англійською анотацією) або англійською (з українською анотацією) мовами. Для осіб, що не володіють українською мовою, редакція забезпечить переклад анотації з англійської на українську.

Ілюстрації розміщуються в тексті статті у порядку посилання.

Посилання на літературу слід позначати номерами у квадратних дужках. Перелік літератури наводити у порядку цитування.

Рукописи статей до «Праць НТШ. Хімічні науки» (випуск 2017 р.) просимо надсилати в електронному варіанті до 30 квітня 2017 року. Редколегія повідомить авторів про вартість публікації статті, яка залежить від її обсягу, а також про терміни та умови переказу коштів після прийняття статті до друку. Після виходу журналу у світ авторам кожної статті буде надіслано один примірник на адресу автора для листування.

Архів журналу в Інтернеті: www.nbuv.gov.ua/portal/Chem_Biol/Pntsh/index.html.