

National Academy
of Sciences of Ukraine
V.I. Vernadsky
Institute of General and
Inorganic Chemistry
Council of Young Scientists
of IGIC NASU



Національна академія
наук України
Інститут загальної та
неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського
Рада молодих дослідників
ІЗНХ НАНУ

**Scientific Conference of Young Scientists
of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine**

(Kyiv, November 16 – 17, 2017)

Abstract Book

**Наукова конференція молодих учених
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України**

(Київ, 16 – 17 листопада 2017 року)

Збірник тез доповідей



ISBN 978-966-97621-4-6

УДК 544+546(063)

Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (16-17 листопада 2017 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2017. – 40 с.

Scientific Conference of Young Scientists of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine (November 16-17, 2017): Book of Abstracts. – Kyiv, 2017. – 40 p.

Научная конференция молодых ученых ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины (16-17 ноября 2017 г.): сборник тезисов докладов. – Киев, 2017. – 40 с.

Збірник містить тези доповідей, які було представлено на конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, що відбулась 16-17 листопада 2017 року. Тези відображають результати досліджень молодих дослідників інституту у галузях неорганічної, фізичної хімії та електрохімії. Текст тез подано в авторській редакції.

Рецензенти: д.х.н., проф. *Мирна Т.А.*, к.х.н., ст. наук. співр. *В'юнов О.І.*

Рекомендовано до друку Вченою радою ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (протокол № 8 від 19 жовтня 2017 р.).

Науковий комітет конференції

член-кор. НАНУ, д.х.н., проф. *Пехньо В.І.* (голова), акад. НАНУ, д.х.н., проф. *Білоус А.Г.*, член-кор. НАНУ, д.х.н., проф. *Огенко В.М.*, член-кор. НАНУ, д.х.н., проф. *Омельчук А.О.*, д.х.н., проф. *Мирна Т.А.*, д.х.н. *Пірський Ю.К.*, д.х.н. *Трунова О.К.*, д.х.н. *Черній В.Я.*

Організаційний комітет конференції

д.х.н., проф. *Мирна Т.А.*, к.х.н., ст. наук. співр. *В'юнов О.І.*, к.х.н. *Скриптуун І.М.*



© Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, 2017

© Колектив авторів, 2017

© V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 2017

© Authors Team, 2017

© Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2017

© Коллектив авторов, 2017

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Відкриття конференції

16 листопада, 10:00.

Секція 1. Неорганічна та фізична хімія

16 листопада, 10:10.

Голова – Черній В.Я., д.х.н.

1. **Reshytko** Borys Anatoliiiovych (IGIC NASU, department № 6) Synthesis and Properties of Doped Barium Titanate with High Dielectric Permittivity
2. **Довбій** Ян Михайлович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 2-1) Біскуркумінат фталоціаніну цирконію – синтез та спектральні властивості
3. **Іваненко** Олександр Петрович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3) Спектральні характеристики простих та складних фторидних сполук РЗЕ (II)
4. **Іваха** Надія Борисівна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 5) Порівняння спектрально-люмінесцентних властивостей полімерів та кополімерів на основі β -дикарбонільних координаційних сполук Ln(III)
5. **Погоренко** Юлія Владимировна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3) Синтез та електропровідність твердих розчинів геторовалентного заміщення на основі CeF_3
6. **Федорчук** Олександр Петрович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 6) Синтез і властивості феромагнітних матеріали зі структурою шпінелі та композиційних структур на їх основі
7. **Штоквиш** Ольгерд Олександрович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 2) Будова ряду комплексів естерів ацетооцтової кислоти в залежності від природи компонентів реакційного середовища
8. **Милованова** Ольга Игоревна (ИОНХ НАНУ, отдел № 1) Физико-химические и газочувствительные свойства модифицированного диоксида олова
9. **Селин Роман Александрович** (ИОНХ НАНУ, отдел № 2-1) Синтез функциона-лизированных макроциклических лигандов-темплатов для дизайна упорядоченных структур

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Секція 2. Фізична хімія та електрохімія

17 листопада, 10:00.

Голова – Пірський Ю.К., д.х.н.

1. **Смілик** Віталій Олегович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 1) Фотоелектрохімічні властивості плівок на основі ванадату вісмуту та міді
2. **Кулешов** Сергій Володимирович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3) Структурні та морфологічні особливості нанорозмірних електролітичних композитів W|WC|C
3. **Фоманюк** Сергій Станіславович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 1) Електросинтез нанорозмірних часток CdSe, CdTe і ZnSe для РК матриці на основі каприлату кадмію
4. **Крупеннікова** Оксана Сергіївна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3-1) Вплив срібла при формуванні оболонкових нанокompозитів $Fe_3O_4 @ Ag^0$ на електровідновлення кисню
5. **Zmievskii** Yuriy Grigorievich (National University of food technologies) Baromembrane methods for separation of disillery stillage
6. **Білик** Сергій Володимирович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 7) Електроосадження функціональних суперсплавів Ni–Re
7. **Zakharov** Volodymyr Volodymyrovych (National University of food technologies) Ozonation of nanofiltrative permeate of whey
8. **Діамант** Віктор Анатолійович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 8) Фізико-хімічні властивості тетраметиламоній бис(саліцило)борату
9. **Панчишин** Тарас Миколайович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3-1) Електрохімічна система постачання та акумулювання енергії на основі воднево-кисневого паливного елемента
10. **Галагуз** Вадим Анатолійович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 1) Синтез та електрохімічні властивості нанокompозиту $LiFePO_4/C$

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Стендові доповіді

1. **Кулешов** Сергій Володимирович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3) Термічна стабільність електролітичного нанокристалічного карбїду вольфраму WC
2. **Шлапа** Юлія Юрїївна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 6) Створення неорганічних core/shell наноструктур на основі магнітних наночастинок (La,Sr)MnO₃
3. **Litynska** Marta Igorivna (National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute») Influence of carrier type on arsenic (V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents
4. **Куций** Андрій Васильович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3-1) Закономірності виділення водню з води на катодах на основі монокарбїду вольфраму з добавками Ag, Cu, Ti
5. **Чабан** Марія Олександрівна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 4-1) Нові композиційні сорбційні матеріали для селективного видалення йонів літію
6. **Слободянюк** Иван Александрович (ИОНХ НАНУ, отдел № 1) Электродные материалы для биполярной фотоэлектрохимической системы с аккумулярованием водорода
7. **Посох** Валерий Олегович (ИОНХ НАНУ, отдел № 7) Коррозионные испытания конструкционных сталей теплообменного оборудования АЭС
8. **Вакаров** Сергій Васильович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 2-1) Дослідження квантовомеханічними розрахунками переходів між метастабільними конформаціями гексафенїлзаміщеного клатрохелату залїза (II)

Усні доповіді

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DOPED BARIUM TITANATE WITH HIGH DIELECTRIC PERMITTIVITY

Reshytko B.A., V'yunov O. I.

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine
Solid state chemistry department
artasil@ukr.net*

Materials exhibiting a high dielectric permittivity (HDP) $\epsilon' > 10^3$ have recently gained considerable attention. HDP behavior is of technical importance for applications and devices such as random access memories based on capacitive elements and low loss capacitors [1]. HDP of ferroelectric materials can be generated by ferroelectric polarization, charge density waves, hopping mechanism of conduction, occurrence of metal-dielectric transition, as well as internal interface at the grain boundaries. Most of these mechanisms are peculiar to ceramic samples of doped BaTiO₃ [2].

The purpose of this study work is to investigate the electrical-physical properties of ceramic samples of BaTiO₃-based semiconductor ferroelectrics in a wide frequency range and to find out the mechanisms of polarization that contribute to the value of HDP.

According to obtained data, HDP properties are inherent in doped barium titanate ceramics and can be explained by the presence of interfaces at the boundaries of grains, ferroelectric polarization and metal-dielectric transitions (Fig. 1).

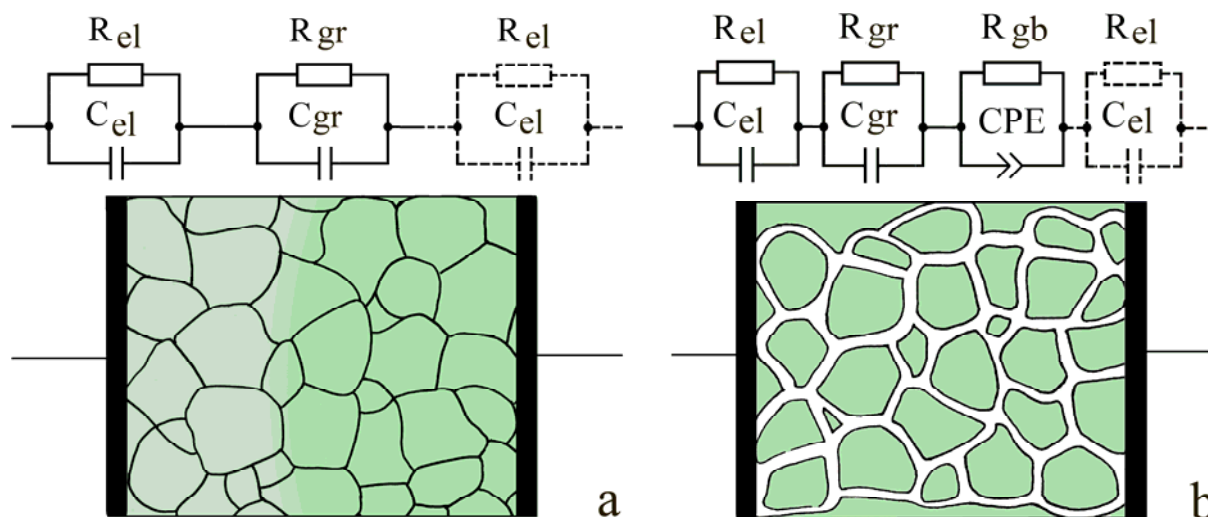


Fig. 1. Equivalent circuits and schematic representation of the microstructure of dielectric (a) and semiconductor (b) ceramics. C_{el} , R_{el} , R_{gr} , C_{gr} , R_{gb} , CPE are the resistance and the capacity of the electrodes, the volume and grain boundaries, respectively. Elements of the circuit that simulate the wires are omitted for clarity.

On samples Al (ohmic) and Ag (blocking) electrodes were applied. Fig. 2 shows that for dielectric barium titanate, the main contribution to dielectric permittivity is ferroelectric polarization (Area I). In the case of semiconductor barium

titanate with aluminum electrodes, the contribution of ferroelectric polarization is, in the order of magnitude, close to the values in the dielectric material (Fig. 2a, Area I). The hopping mechanism of conduction and interfaces at the grain boundaries make a significant contribution to the dielectric permittivity (Area II). Contribution of the interface metal-semiconductor for semiconductor barium titanate with silver electrodes (Area III) provides a constant ϵ value in a wide frequency range (curve 2). Fig. 2 and calculations using equivalent circuit show that the magnitude of the contribution to the dielectric permittivity is as follows: interface at the grain boundaries, hopping conductivity, electrode interface (blocking Ag electrode), and ferroelectric polarization.

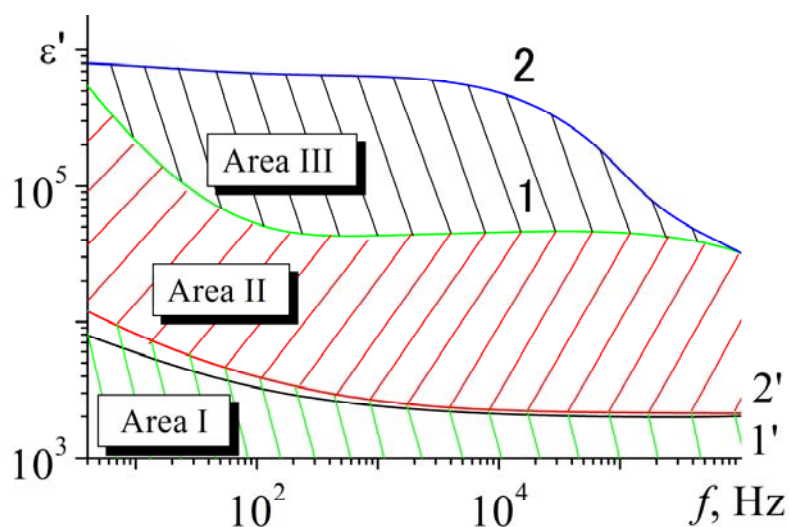


Fig. 2. Dielectric permittivity (ϵ') of semiconductor (1, 2) and dielectric (1', 2') samples with Al (ohmic) (1, 1') and Ag (blocking) (2, 2') electrodes.

The samples of dielectric and semiconductor barium titanate have been synthesized and their electrical and physical properties have been studied. The HDC value of semiconductor barium titanate ceramic significantly higher compared to dielectric samples due to the formation of additional polarization at the grain boundaries and metal-dielectric transitions in the case of silver blocking electrodes.

The work was carried out with the financial support from the research program of the Ukrainian National Academy of Sciences "New functional substances and materials for chemical production" (Fine Chemicals).

References

1. Lunkenheimer, P.; Bobnar, V.; Pronin, A.; Ritus, A.; Volkov, A.; Loidl, A., Origin of Apparent Colossal Dielectric Constants. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (5), 052105-1–052105-4.
2. V'yunov, O. I.; Reshytko, B. A.; Belous, A. G., Synthesis and Properties of Semiconductor BaTiO₃ with a Colossal Permittivity. *Ukr. Khim. Zh.* **2017**, *83* (7), 42-50.

БІСКУРКУМІНАТ ФТАЛОЦІАНИНУ ЦИРКОНІЮ – СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

Довбій Я.М.¹, Третякова І.М.¹, Черній В.Я.¹, Горський А.В.²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

²Інститут фізичної хімії Польської академії наук

v.chernii@gmail.com

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню оптичних властивостей фталоціанінового комплексу цирконію з позаплощинно координованими хромофорними лігандами. Як ліганд нами було обрано куркумін виділений з рослини *Curcuma longa*. Цей вибір обґрунтовано тим, що куркумін є з однієї сторони класичним, здатним до координації з металами β-кетосенолом, а з іншої, сполукою з високим коефіцієнтом екстинкції та квантовим виходом, смуги поглинання якого не перетинаються з поглинанням фталоціанінової системи.

Комплекс отримано з біс(октаноато)фталоціаніну цирконію шляхом реакції лігандного обміну (див. Рисунок), аналогічно описаному в [1].

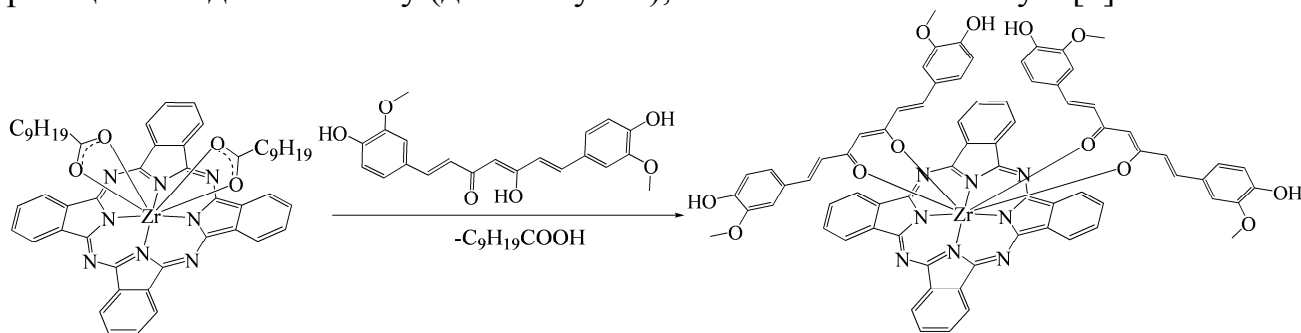


Рисунок. Схема синтезу біскуркумінатного комплексу фталоціаніну цирконію.

Встановлено, що на відміну від класичних фталоціанінів, електронні спектри поглинання (ЕСП) яких характеризуються смугами у області близько 330 та 690 нм, у ЕСП одержаного комплексу присутня додаткова смуга поглинання в області 450 нм, що відповідає поглинанню координованого куркумінового хромофору. Аналізуючи ЕСП, спектри збудження та флуоресценції куркуміну та отриманого комплексу, встановлено, що відбувається перенос енергії з позаплощинно координованих куркумінатних лігандів на ароматичну систему фталоціанінового макроциклу.

Автори висловлюють щире подяку Європейській програмі обміну вченими Horizon 2020 MSCA RISE № 645628, без якої дана робота не могла бути виконана.

Перелік посилань

1. *Dovbii Ya.M., Chernii V.Ya., Tretyakova I.M., Gorski A.V., Starukhin A.S., Volkov S.V.* Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine // Укр. хим. журн. – 2015. – Т.81, №12. – С.79.

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОСТИХ ТА СКЛАДНИХ ФТОРИДНИХ СПОЛУК РЗЕ (II)

Іваненко О.П., Омельчук А.О.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
ivanenko@ionc.kiev.ua*

Завдяки широкому інтервалу пропускання в інфочервоній області, термостійкості, стійкості до кристалізації фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення знайшли широке використання в багатьох оптичних матеріалах.

В даному повідомленні приведені результати спектральних досліджень фторидів і фторцирконатів РЗЕ (II) та фторцирконатного скла в якому частково чи повністю фторид лантану (барію) заміщено фторидом самарію, європію та ітербію нижчих ступенів окиснення.

Фториди РЗЕ (II) {РЗЕ – Sm, Eu, Tm, Yb} синтезували відновленням трифториду відповідним рідкісноземельним елементом при температурі 700-900 °С протягом 7-80 год у вакуумі. Фторцирконати РЗЕ (II) синтезували шляхом безпосередньої взаємодії дифториду лантаноїду з тетрафторидом цирконію та відновленням трифториду лантаноїду цирконієм в присутності тетрафториду цирконію при температурі ~ 750 °С у вакуумі. Фторцирконатне скло отримували при заміщенні фторидів лантану чи барію дифторидом самарію, європію та ітербію в наступних системах $ZrF_4(53,5)\text{--}NaF(20,0)\text{--}BaF_2(20,0)\text{--}LaF_3(6,5-x)\text{--}LnF_{2+x}(x)$ ($0 \leq x \leq 6,5$ % мол.) та $ZrF_4(53,5)\text{--}NaF(20,0)\text{--}BaF_2(20,0-x)\text{--}LaF_3(6,5)\text{--}LnF_{2+x}(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % мол.).

На відміну від трифторидів кристалічна ґратка дифториду лантаноїду (точкова група O_h) утворена вигнутими триатомними молекулами з симетрією C_{2v} . Це знайшло своє відображення на ІЧ спектрах синтезованих зразків. Валентні асиметричні (ν_{as}) та симетричні (ν_s) коливання зв'язку Ln-F реєструються в області 450-470 cm^{-1} (490 cm^{-1} у випадку $Tm_{2,38}$) та 400-405 cm^{-1} відповідно. Деформаційні коливання реєструються в області 265-420 cm^{-1} . Симетрія кристалу дифториду ітербію (просторова група із O_h понижається до O) відрізняється від решти досліджених фторидів РЗЕ, що відповідним чином проявляється на ІЧ спектрах. Валентні асиметричні (ν_{as}) та симетричні (ν_s) коливання реєструються в області 280 та 270 cm^{-1} відповідно. У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область, причому в більшій мірі це характерно для синтезованих зразків кластерної будови.

На ІЧ-спектрах фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення зареєстровано смуги поглинання в діапазоні 240÷290 cm^{-1} , що характеризують деформаційні коливання фторцирконатних угруповань. В області 240÷380 та 380÷450 cm^{-1} реєструються відповідно деформаційні та валентні коливання зв'язку Ln-F.

Смуги поглинання в інтервалі $450\div 620\text{ см}^{-1}$ характеризують валентні коливання місткових та немісткових зв'язків Zr-F , що свідчить про наявність в структурі синтезованих сполук фторцирконатних поліедрів ZrF_n ($n = 6-8$).

Аналіз результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень, показав, що на ІЧ-спектрах всіх синтезованих зразків скла в області 500 см^{-1} реєструється головним чином широка дифузна смуга поглинання, яка характеризує валентні коливання місткових і немісткових зв'язків Zr-F і відповідає коливанням угруповань ZrF_n ($n = 6-8$). Це свідчить на користь каркасної будови синтезованих зразків фторцирконатного скла, що формується поліедрями ZrF_n , в порожнинах яких локалізуються катіони барію та РЗЕ. В зразках склокристалічних фаз наявні смуги в області $250\text{--}320\text{ см}^{-1}$, які можна віднести до деформаційних коливань зв'язків Ln-F .

ІЧ-край пропускання синтезованих зразків скла, що містять фториди РЗЕ нижчих ступенів окиснення складає $8\text{--}9\text{ мкм}$.

Про наявність РЗЕ зі ступенем окиснення $2+$ в синтезованих зразках фторидів фторцирконатів та фторцирконатного скла безпосередньо свідчать електронні спектри дифузного відбиття. На них реєструється інтенсивна смуга відбиття в області $200\div 400\text{ нм}$, що характеризує $4f\text{--}5d$ електронні переходи в іонах Ln^{2+} . Значно слабша за інтенсивністю смуга в області $800\div 2200\text{ нм}$ характеризує $4f\text{--}4f$ електронні переходи в іонах Ln^{3+} . Відмічено, що інтенсивність смуг відбиття пропорційна вмісту LnF_{2+x} в синтезованих зразках скла.

На відміну від вихідних зразків скла, синтезовані зразки проявляють здатність до фотолюмінесценції. На спектрах люмінесценції в області $400\text{--}580\text{ нм}$ реєструються смуги, характерні для електронних переходів в іонах РЗЕ із ступенем окиснення $2+$ $\{(400\text{--}500)$ для іонів Sm^{2+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$); $(420\text{--}490)$ для Eu^{2+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{1/2}$) та $(400\text{--}580)$ нм для іонів Yb^{2+} (${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^1\text{S}_0$) $\}$.

ПОРІВНЯННЯ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРІВ ТА КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Ln(III)

Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Відділ гетерофазного синтезу і матеріалів

s8nadezhda@ukr.net

Металовмісні полімерні матеріали привертають до себе увагу дослідників вже протягом багатьох років насамперед тим, що дозволяють об'єднати унікальні властивості металів (наприклад, електропровідність, люмінесценцію) з технологічністю (пластичність і оптична прозорість) і дешевизною полімерів. Інтерес до таких матеріалів обумовлений можливістю їх використання в оптичній промисловості для виробництва люмінесцентних матеріалів та лазерної техніки, у космічній та ядерній техніці, в аналітичних цілях, а також для отримання та стабілізації нанорозмірних частинок металів

Більшість робіт, що стосуються одержання металовмісних полімерів, засновані на інтеркаляції металокомплексів в полімерну матрицю та взаємодії полімерного ланцюгу, що містить хелатні групи, з солями металів. Але слід відзначити, що такі матеріали не можуть характеризуватися рівномірним розподілом металу у полімерній матриці і, відповідно, прогнозованими властивостями. Тому в даній роботі металополімери одержані шляхом полімеризації β-дикарбонільних металокомплексів з ненасиченими функціональними групами.

Радикальну полімеризацію одержаних комплексів Nd(III), Er(III) та Yb(III) з β-дикарбонільними лігандами (метакроїлацетофенон - mphpd, алілацетоацетат - alacas) проводили при 80°C в розчині ДМФА при концентрації комплексу 0,05М, ініціатор - АІВН (конц. 1%). Дилатометричним методом досліджено кінетику полімеризації синтезованих сполук. Кополімери зі стиролом, метилметакрилатом та вінілкарбазолом одержували термостатуванням суміші комплекс:мономер 5:95, при 80°C у розчині ДМФА протягом 24 годин.

Спираючись на дані фізико-хімічних методів аналізу всіх синтезованих мономерних та полімерних сполук встановлена бідентатно-циклічна координація β-дикарбонільних лігандів (не залежно від типу ліганду та іону Ln³⁺) до ц.а., при цьому при полімеризації координаційне оточення іонів лантанідів практично не змінюється порівняно з мономерними комплексами, але в полімері ослаблюється зв'язок металу з лігандом.

Люмінесцентні характеристики досліджуваних металополімерів та кополімерів значно зростають (у порівнянні з мономерними комплексами), оскільки ослаблення зв'язку метал-оксиген в полі-сполуках підвищує ефективність переносу енергії збудження з ліганду на метал. Тому синтезовані полімерні комплекси можуть бути запропоновані як прекурсори для створення люмінесцентних матеріалів.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ОСНОВІ CeF_3

Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.Н., Павленко Т.В., Омельчук А.А.
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
pogorenkojulija@gmail.com

У даному повідомленні приведені результати досліджень електропровідних властивостей твердих розчинів гетеровалентного заміщення на основі CeF_3 зі структурою флюориту та тісоніту.

Методом співосадження було синтезовано нанодисперсні тверді розчини на основі CeF_3 при частковому чи повному заміщенні йонів Ce^{3+} йонами Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zr^{4+} . При заміщенні церію в структурі CeF_3 йонами барію та цирконію в усіх випадках утворюються однофазні тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою тісоніту (гексагональна сингонія, пр. гр. $P-3c1$). У твердих розчинах складу $\text{Ba}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3-x}$ при $0 \leq x \leq 0,2$ найвищу провідність мають зразки, що містять 0,1 мольну частку BaF_2 ($8,4 \cdot 10^{-4}$ См/см при 673 К). Фази з більшим та меншим вмістом барію мають практично однакові значення провідності. Нестехіометричні фториди складу $\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-y}\text{F}_{3+y}$ ($y \leq 0,2$) мають практично однакові значення провідності незалежно від вмісту цирконію у твердому розчині в усьому дослідженому температурному інтервалі. При температурах, вищих за 570 К, дещо більшу електропровідність мають зразки з вмістом цирконію 5 та 20 % мол. Одночасна заміна частини йонів церію йонами барію та цирконію практично не впливає на провідність твердих розчинів типу $\text{Ba}_x\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{F}_{3-x+y}$. За величиною провідності зразки із кожної дослідженої групи твердих розчинів гетеровалентного заміщення можна розташувати в наступній послідовності: $\text{Ba}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{F}_{2,9} > \text{Ba}_{0,1}\text{Zr}_{0,05}\text{Ce}_{0,85}\text{F}_{2,95} > \text{Zr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{F}_{3,1}$.

Певний інтерес викликає сполука BaCeF_5 , що кристалізується у системі $\text{BaF}_2\text{--CeF}_3$ у структурному типі флюориту і перспективна для розробки високотемпературних сцинтиляторів та оптичних матеріалів. Було досліджено вплив часткового або повного заміщення йонів церію у цій сполуці на провідність отриманих фаз. Йонами Pb^{2+} у сполуці BaCeF_5 можна повністю замінити йони Ce^{3+} . При цьому утворюється неперервний ряд твердих розчинів, що кристалізується у флюоритовому структурному типі ($Fm-3m$). При заміщенні йонів Ce^{3+} на Pb^{2+} утворюються аніондефіцитні тверді розчини, що характеризуються вищою провідністю, ніж вихідна сполука BaCeF_5 , досягаючи максимальних значень для зразка $\text{BaPb}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{F}_{4,10}$ ($7,36 \cdot 10^{-4}$ См/см при 573 К).

Йони Ce^{3+} у сполуці BaCeF_5 можна замінити не лише катіонами Pb^{2+} , але й катіонами Ba^{2+} . Були синтезовані тверді розчини $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ ($x = 0,03; 0,05; 0,10$) ізоструктурні BaCeF_5 . В твердих розчинах типу $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ невеликою кількістю BaF_2 ($x < 0,03$) практично не впливає на провідність, а енергія активації при цьому дещо вища у порівнянні з вихідним BaCeF_5 . Найвищу електропровідність мають зразки, що містять 5 мол.% BaF_2 ($E_a = 0,5$ еВ, $\sigma_{573} = 1,04 \cdot 10^{-4}$ См/см).

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ

Федорчук О.П., Солопан С. О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Відділ хімії твердого тіла

solopan@ukr.net

Надвисокочастотні феромагнітні матеріали в даний час є об'єктом значного наукового та технічного інтересу, оскільки займають надзвичайно важливе місце при розробці різноманітних пристроїв для сучасних систем зв'язку і радіолокації. Використання НВЧ феримагнітних матеріалів дозволяє вирішувати проблеми мікромініатюризації, підвищення надійності та чутливості роботи різноманітних систем зв'язку і радіолокації, забезпечити розв'язку елементів генерації з системами передачі (прийому) сигналів, тощо. Подальший прогрес в цій області у вирішальній мірі залежить від розробки нових високоефективних матеріалів, встановлення природи діелектричних і магнітних втрат в феримагнітних матеріалах і можливостей досягнення заданих параметрів шляхом підбору хімічного складу та умов синтезу. Розробка методів синтезу і дослідження можливостей керування параметрами феримагнітних НВЧ матеріалів викликає значний науковий і практичний інтерес.

Метою роботи був синтез феримагнітних НВЧ матеріалів на основі складних оксидів заліза та нікелю зі структурою шпінелі NiFe_2O_4 , з частковим катіонним заміщенням нікелю та заліза іншими елементами, зокрема, Zn , Mn , Cu , методом осадження з водних розчинів та методом твердофазних реакцій. Вивчення хімічних процесів, які протікають під час синтезу, а також їх вплив на фізико-хімічні властивості та розробка композиційних структур на основі синтезованих наночасток.

Синтезовано серію феромагнітних матеріалів на основі складних оксидів заліза та нікелю зі структурою шпінелі методом сумісного осадження прекурсорів. Для порівняння властивостей проведено синтез відповідних складів НВЧ феритів методом твердофазних реакцій. Проведено дослідження хімічних перетворень в процесі синтезу та їх вплив на електромагнітні характеристики ($4\pi M_s$, ϵ , $\text{tg}\delta$, ΔH) в надвисокочастотному діапазоні (зокрема, на частоті 9.4 ГГц). Встановлено вплив температури попередньої термообробки (500-800°C) на розміри одержаних часток порошків, синтезованих різними методами, їх фазовий склад та намагніченість насичення. Показано, що температура синтезу порошків в подальшому впливає на густину кераміки, а також її електрофізичні властивості в НВЧ діапазоні.

Показано можливість створення композиційних резонансних елементів на основі синтезованих наночасток, які наносились в вигляді плівки на діелектричні резонатори. Встановлено, що за допомогою магнітного поля можна керувати частотою діелектричного резонансу в таких композиційних структурах.

БУДОВА РЯДУ КОМПЛЕКСІВ ЕСТЕРІВ АЦЕТООЦТОВОЇ КИСЛОТИ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ПРИРОДИ КОМПОНЕНТІВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА

Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Відділ хімії комплексних сполук

olej@meta.ua

Координаційні сполуки β -дикетонів та естерів ацетооцтової кислоти, знайшли застосування для каталізу різноманітних органічних реакцій, у процесах МOCVD, а також як добавки у складі тонерів. Комплекси Кобальту Нікелю та Цинку здатні впливати на процеси окиснення органічних субстратів, що широко вивчається і знаходить застосування у промислових процесах. Комплекси з β -кетоестерами досліджувались значно менше, ніж з β -дикетонами. При цьому, похідні ацетооцтової кислоти є зручними у синтетичному плані: можуть бути модифіковані без зміни хелатуючого центру, шляхом переестерифікації в одну стадію; екологічно-прийнятними: можуть бути синтезовані зі сполук природного походження і у порівнянні з ацетилацетоном, є менш токсичними, а сама ацетооцтова кислота метаболізується мікроорганізмами.

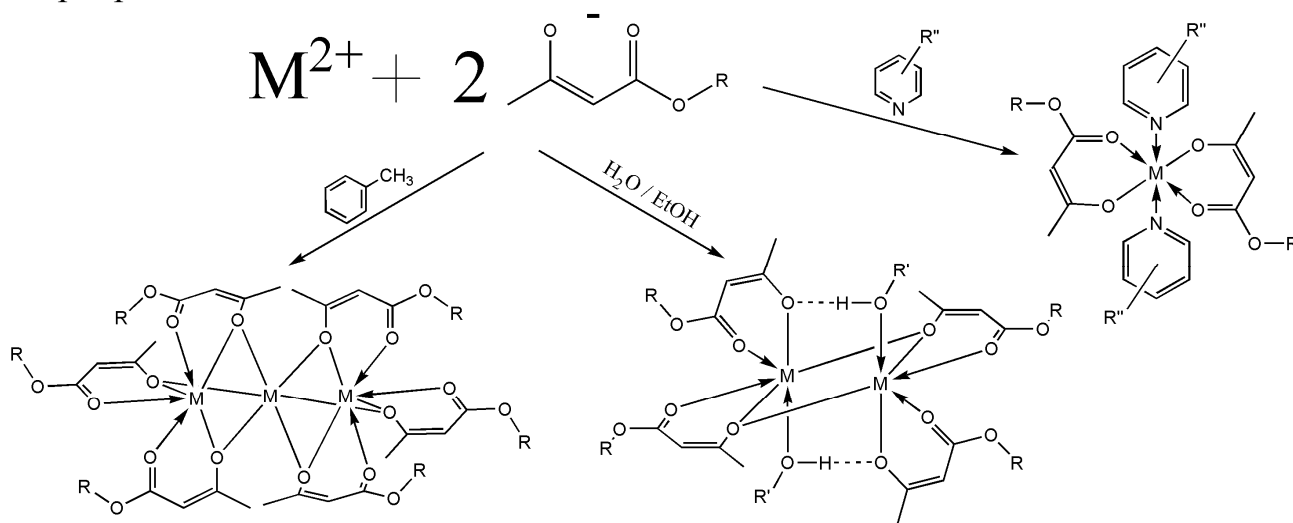


Рисунок 1. Залежність будови комплексів від умов синтезу

За розробленою методикою, що дозволяє одержувати координаційні сполуки у монокристалічному стані, синтезовано 19 нових комплексів Co(II), Ni(II) і Zn(II) на основі естерів ацетооцтової кислоти та вищих вторинних або третинних спиртів, серед яких моно- та змішанолігандні. Аналіз даних РСА для цих сполук та літературних даних РСА для їх аналогів, дозволяють зробити висновок, що кількість металоцентрів у таких комплексах, незалежно від природи металу чи будови спиртового залишку, визначається наявністю у реакційній суміші компонентів, здатних виступати додатковими лігандами та їх донорними властивостями (рис. 1).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА

Милованова О.И., Малеваный С.М., Панов Э.В.

*Институт загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем
mylovanovaolya@gmail.com*

Газовые сенсоры на основе диоксида олова (SnO_2) одни из самых распространённых среди коммерческих сенсоров благодаря своей простоте, надёжности, небольшой стоимости и высокой газовой чувствительности. Но недостатком таких сенсоров является невысокая селективность при анализе смеси газов. Для улучшения селективности в процессе синтеза SnO_2 допируют металлами или их оксидами, изменяя функциональные свойства материала за счет формирования специфических центров адсорбции газовых молекул на SnO_2/M , где М – допант.

Образцы SnO_2 , модифицированные различными допантами (платина, палладий, оксид молибдена) получали с помощью синтеза в нитратных расплавах. Из синтезированных образцов методом «screen-printing» были получены толстые пленки для исследования газовой чувствительности.

Данные рентгенофазового анализа показали, что порошки имеют одну кристаллическую фазу, соответствующую структуре касситерита. Рассчитанный по формуле Шеррера средний размер кристаллитов составляет 5-30 нм в зависимости от состава порошка. ТЕМ-изображения свидетельствуют о слабой агломерированности образцов и подтверждают их наноразмерность. Качественный и количественный состав образцов подтвержден результатами зондового анализа.

Исследование газовой чувствительности (S) показало, что при допировании SnO_2 платиной происходит увеличение S в 5,5 и 3,5 раза для этанола и ацетона соответственно по сравнению с чистым SnO_2 . Допирование оксидом молибдена увеличивает чувствительность в 7-11 раз и 3,5-5 раз соответственно для паров этанола и ацетона концентрацией 350 ppm. Совместное допирование платиной и палладием приводит к возрастанию чувствительности от 2 до 15 и от 1,5 до 9 с ростом концентрации паров этанола и ацетона соответственно.

Таким образом, был обнаружен синергетический эффект совместного допирования для образцов SnO_2/Pt , Pd. Можно предположить, что кластеры Pd инициируют спилловер-эффект и диссоциативную хемосорбцию молекулы O_2 , что в итоге приводит к формированию O-покрытия на SnO_2 , а платина выступает как стандартный катализатор окисления простых органических соединений. При этом обычно принимающая в этом участие форма кислорода O^{2-} заменяется более активной O^- , что приводит к увеличению чувствительности.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ-ТЕМПЛАТОВ ДЛЯ ДИЗАЙНА УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

Селін Р.О., Варзацький О.А.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Неструктурна лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур
selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Нами було вперше синтезовано серію поліефірних подандів з кінцевими функціональними ароматичними групами (I) з метою їх використання як темплатів для синтезу краун, аза, тіокраунестерів (II - VII) та гібридних краун-клатрохелатів (VIII - IX) з $n = 1-4$ (Рисунок).

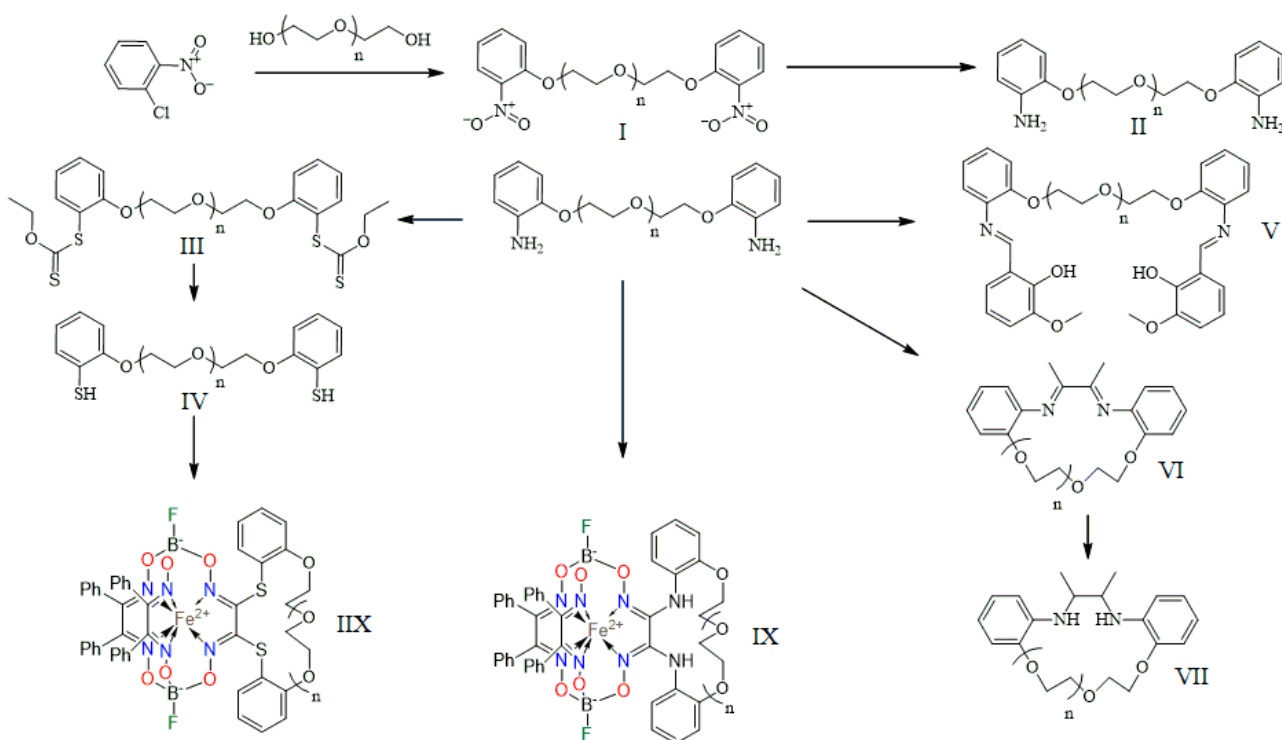


Рисунок. Схема синтезу краун, аза, тіокраунестерів та гібридних краун-клатрохелатів.

Інтерес до синтезу хелатуючих подандів обумовлений можливістю використання їх для транспорту іонів металів в радіофармацевтиці. А гібридні краун-клатрохелати синтезовані для дослідження їх хіроптичних властивостей, обумовлених наявністю в одній молекулі клатрохелатного «репортера», що має бістабільну оптично активну конформацію, та іон селективного рецептора – краун-ефірного фрагмента. Тому ми припускаємо можливість створення на основі таких молекул хірооптичних зондів, які в результаті супрамолекулярних взаємодій з хіральними амінами, залишками лізину, або агнініну білкових молекул будуть проявляти взаємодії в ED спектрах, появою ліній в області ППЗ клатрохелату 500-550 нм і будуть придатні для структурного дослідження протеїнів, та для аналізу оптично-активних фармацевтичних препаратів.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ВАНАДАТУ ВІСМУТУ ТА МІДІ

Смілик В.О., Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я., Русецький І.А.
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем
VitaliySmilyk@i.ua

Дослідження ванадатів вісмуту та міді є перспективним для використання їх як фотоелектродів комірок для перетворення сонячної енергії в хімічну, оскільки вони стійкі до фотокорозії [1] та порівняно з халькогенідами та деякими оксидами менш токсичні [2].

Метою даної роботи є дослідження впливу допування плівок на основі ванадатів (Ві та Сu) триоксидом вольфраму на їх оптичні і фотоелектрохімічні властивості.

Таблиця. Ширина забороненої зони напівпровідникових матеріалів

Ширина забороненої зони (eV)	
Cu_3VO_4	1,1-1,3
BiVO_4	2,5-2,7

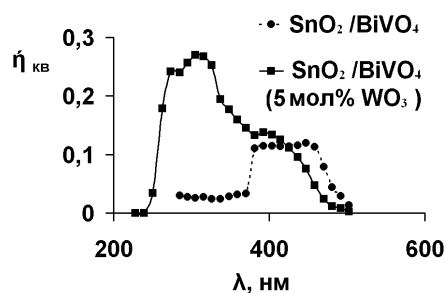


Рисунок 1. Спектр квантового виходу фотоструму зразків: плівок $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ та $\text{SnO}_2/\text{BiVO}_4$ (5 мол% WO_3).

Плівки були отримані методом електрохімічного осадження та відпалювались при 500 °С на повітрі. Дослідження їх оптичних і фотоелектрохімічних властивостей показало, що вони мають широку смугу поглинання з відповідною ділянкою фотоструму в видимому діапазоні спектру (рис. 1). Значення ширини забороненої зони наведені у таблиці для BiVO_4 та Cu_3VO_4 визначали по краю поглинання в координатах $(\alpha h\nu)^{0,5} - h\nu$. Встановлено, що електрохімічне допування триоксидом вольфраму плівок BiVO_4 підвищує ефективність фотоелектродів на їх основі за рахунок електрокаталітичних властивостей WO_3 (рис. 1).

Перелік посилань

1. Chatillon Y., Bonnet C., Lopicque F. Heterogeneous Aging Within PEMFC Stacks // Fuel Cells – 2014. – Vol. 14., Is.4 – P. 581
2. Trześniewski B.J., Smith W. A. Photocharged BiVO_4 photoanodes for improved solar water splitting // J. Mater. Chem. A – 2016. – Vol. 4. – P. 2919

СТРУКТУРНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ W|WC|C

Кулешов С.В., Новоселова І.А.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
sergiykuleshov@gmail.com*

Метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) є перспективним для одержання нанокристалічних порошків карбиду вольфраму. Для управління і розуміння процесу синтезу необхідне знання електрохімічних процесів розряду компонентів карбиду та фізико-хімічних властивостей, як самих компонентів синтезу (W і C), так і композитів на їх основі. Процеси розряду досліджено в [1-2]. Метою даної роботи є дослідження хімічного, фазового та структурного складу композитних матеріалів W|WC|C одержаних при надлишковому тиску CO₂ в хлоридних розплавах різного складу. Особливий акцент зроблено на вивчення структури вуглецю, який завжди входить до складу монокарбиду вольфраму, і може значно впливати на електрокаталітичні властивості останнього.

Властивості синтезованих вуглецевмісних матеріалів вивчали методами рентгенодифракційного аналізу (РФА), растрової електронної мікроскопії (РЕМ), просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), дифракції електронів (ДЕ), рентген-флуоресцентної, Раман- і ЕПР-спектроскопії.

Проведені дослідження показали, що в інтервалі густин струму $0,05 < i_k < 0,10$ А/см² катодний продукт, отриманий на платинових і СВ електродах, – це порошки нанорозмірних вуглецевих фаз різної форми і структури: полікристалічний графіт, графенові фрагменти, аморфний вуглець, багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), вуглецеві волокна. На основі оцінок РЕМ і ПЕМ вміст БВНТ в продукті становить 5–40 об.% в залежності від умов електролізу і складу електролітичної ванни. Вони мають вигнуту форму, що говорить про наявність структурних дефектів. Вуглецеві наноматеріали в цілому складаються з вуглецю з низьким ступенем кристалічності, що підтверджується дослідженням дифракції електронів і спектрів комбінаційного розсіювання світла.

Встановлено, що наявність в складі композитів W|WC|C вуглецевих фаз покращує електрокаталітичні властивості синтезованих матеріалів в реакції виділення водню.

Перелік посилань

1. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Федоришена О.М., Биков В.М. Електрохімічний синтез карбідів вольфраму в сольових розплавах для електрокаталізу // Укр. хім. журн. – 2016. – Т. 82, № 11. – С. 67–76.
2. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts // Electrochim. Acta. – 2016. – 211. – P. 343–355.

ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТОК CdSe, CdTe I ZnSe ДЛЯ РК МАТРИЦІ НА ОСНОВІ КАПРИЛАТУ КАДМІЮ

Фоманюк С.С., Асаула В.Н., Колбасов Г.Я., Мирная Т.А., Русецкий И.А.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем, Foma7@ukr.net

Колоїдні розчини ($\sim 0,3$ моль/л) наночастинок CdSe, CdTe або ZnSe були синтезовані електрохімічним методом з використанням екстракції в ксилол. Такі колоїдні розчини можна використовувати для отримання оптичних наноконкомпозитів шляхом включення наночастинок CdSe, CdTe або ZnSe в рідкокристалічну матрицю на основі каприлату кадмію. З вимірювань спектрів поглинання і фотолюмінесценції було виявлено, що наночастинки CdSe, CdTe і ZnSe цієї структури мають широку смугу фотолюмінесценції ($\lambda_{\max} = 450-500$ нм) (рис. 1, крива 1 для CdSe) при вузькому піку поглинання ($\lambda_{\max} 350-420$ нм) (рис. 1, крива 2 для CdSe), що може бути пов'язано з утворенням дефектів в наночастках змішаної кубічної / гексагональної структури [1,2].

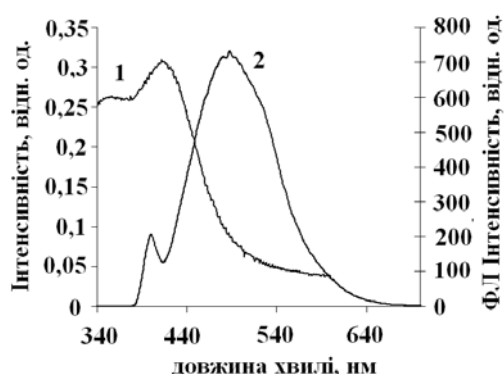


Рисунок 1. Оптичні спектри поглинання (1) і фотолюмінесценції (2) колоїдного розчину (10^{-2} моль/л) наночастинок CdSe в ксилолі.

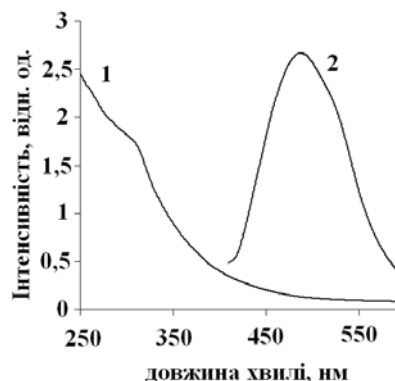


Рисунок 2. Спектри поглинання (1) і фотолюмінесценції склоподібної мезофази каприлату кадмію з (6 мол. %) наночастинок CdSe.

Зсув спектру поглинання плівки рідкокристалічного композиту каприлату кадмію з 6 моль. % наночастинок CdSe в УФ область (рисунок 2) у порівнянні з колоїдним розчином (рисунок 1) показує, що в концентрованих колоїдних розчинах відбувається агрегація наночастинок. Таким чином, рідкокристалічні наноконкомпозити перешкоджають процесам агрегації наночастинок, що необхідно при їх використанні в оптичних системах.

Перелік посилань

1. *Chen X., Hutchison J.L., Dobson P.J., Wakefield G., A one-step aqueous synthetic route to extremely small CdSe nanoparticles // J. Colloid and Interface Sci.– 2008. – Vol. 319 – P. 140-143.*
2. *Singh P.K., Sharma P., Synthesis of CdS nanoparticles with enhanced optical properties // Materials Characterization – 2011. – Vol. 62. – P.43-52.*

ВПЛИВ СРІБЛА ПРИ ФОРМУВАННІ ОБОЛОНКОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}^0$ НА ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Крупеннікова О.С.¹, Пірський Ю.К.¹, Долинський Г.А.², Лавриненко О.М.²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
sanaa@ukr.net

Різноманітні нанорозмірні матеріали в даний час є об'єктом підвищеного інтересу вчених усього світу з огляду на перспективи їх використання в різних галузях науки і техніки. Зокрема, поширюються дослідження щодо застосування в біології та медицині магніто-сприйнятливих наноконкомпозитів на основі Fe_3O_4 .

Метою цієї роботи було дослідити вплив оболонки, що була сформована при різних концентраціях срібла в рідкому середовищі, на катодне електровідновлення кисню наноконкомпозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}^0$. Синтез оболонкових наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}^0$ виконували методом, який був детально описаний раніше [1]. Електрохімічні дослідження проводили за допомогою "плаваючого" газодифузійного електроду в електрохімічній комірці з відокремленими катодними та анодними просторами при 20°C в розчині 1М КОН з використанням потенціостату PI-50-1.1.

Кути нахилу стаціонарних поляризаційних кривих $\partial E / \partial \lg j$ для наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}^0$, отриманих з використанням розчинів із вмістом Ag^+ від 0,5 мг/л до 5,0 мг/л, лежать в межах: $b_1 = 0,057-0,058$ В, $b_2 = 0,101-0,128$ В. Для наноконкомпозитів, сформованих при вмісті Ag^+ від 10,0 мг/л до 20 мг/л – в межах: $b_1 = 0,067-0,090$ В, $b_2 = 0,122-0,134$ В. Найбільший обчислений струм обміну з величиною $j_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ А/г спостерігався для наноконкомпозиту, що був отриманий при 20,0 мг/л Ag^+ . Найменші струми обміну спостерігалися для наноконкомпозитів, що були отримані із розчинів з вмістом срібла до 10,0 мг/л.

Таким чином, на підставі електрохімічних кінетичних розрахунків обмінних струмів та кутів нахилу тафелевих залежностей зроблено висновок, що на поверхні оболонкових композитів $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}^0$ реакція відновлення кисню відбувається в основному через утворення пероксиду водню. Ефект збільшення струмів обміну реакції електровідновлення кисню для матеріалів, отриманих при вмісті срібла 1,0 мг/л та 5,0 мг/л, ймовірно, обумовлений процесом включення срібла до кристаліту оксиду феруму, а подальше збільшення Ag^0 на поверхні наночастинок магнетиту супроводжується формуванням наноконкомпозитів у вигляді структури core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}^0$.

Перелік посилань

О.М. Lavrynenko. Physicochemical properties of the $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}^0$ nanocomposites formed on the steel surface contacting with AgNO_3 water solutions in open-air system. NanoStudies 5, (2012), 27–40.

BAROMEMBRANE METHODS FOR SEPARATION OF DISILLERY STILLAGE

Zmievskii Y.G.¹, Dzyazko Yu.S.², Kornienko L.V.¹, Zaharov V. V.¹, Ustinov O.A.¹,
Myronchuk V.G.¹

¹*National University of food technologies*

²*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine*
yrazm@meta.ua

Complex processing of grain distillery stillage is actual problem from the point of view of ecology and economics, since a solution of this task gives a possibility to avoid discharge of waste water to sources of water supply on the one hand and obtain commercial products on the other hand [1]. Baromembrane separation is the most commonly used method for processing of corn distillery [2]. In order to prevent fouling, polymer membranes are hydrophilized modified with particles of inorganic ion-exchangers [3]. The aim of the investigation was to establish and compare the mechanism of fouling for polymer and composite membranes. The research involves polyethyleneterephthalate track microfiltration membrane as a polymer matrix. An UPM-10 polymer ultrafiltration separator as well as a KS-C reverse osmosis membrane was also used. The track microfiltration membrane was modified with aggregates of nanoparticles of zirconium hydrophosphate, the materials were examined with a method of scanning electron microscopy. The pressure test was performed using deionized water as a working liquid. Corn distillery was filtered at 1-4 bar and 60 °C. The models of pore blockage, pore constriction and cake formation were applied, particularly to water filtration through the composite membrane. Pore blockage and pore constriction were shown to be possible during pressure test at 60°C, this can be caused by transformation of porous structure of the polymer and fragmentation of the modifier. Regarding corn distillery, the composite membrane demonstrates higher stability against fouling than the pristine separator. Depending on time of filtration, the composite material obeys Darcy's law or shows the maximal flux at 3 bar. The flux of permeate through the pristine membrane decreases with pressure growth due to accumulation of organics. A linear increasing of productivity under similar conditions is characterized for modified membranes. It means that substances, which polluted the membranes, have a smaller hydrodynamic resistance. The mechanism of pore blockage is valid both for the pristine and composite membranes. Increasing in pressure enhances pore constriction (pristine membrane) and cake formation (all separators). Composite membranes have higher resistance to fouling that allows using smaller amount of chemicals for regeneration, reducing time of regeneration and volume of wastewater. The inorganic ion-exchanger allows us to improve stability against fouling with components of corn distillery: no fouling has been found at 1 bar. In order to prevent blockage under higher pressure and facilitate the membrane cleaning, location of ZHP particles just near the outer surface is necessary. Organic-inorganic membranes can be applied to other objects of food industry, especially under room and lower temperatures.

As a result of the filtration process at 1-4 bar, the concentrate of grain stillage that contains 20% of dry matter have been obtained. The liquid of the concentrate solution can be evaporated to obtain dry products, which can be returned back to the technological process or to sell. The permeate solution can be used for further post-purification using reverse osmosis. This method allows us to remove about 100 % of dry matters. The permeate is pure water for equipment washing, the concentrate contains low-molecular substances, which cannot be rejected during ultrafiltration. The hardware-technological scheme, which involves sequential processes of ultrafiltration and reverse osmosis, has been proposed (see Figure).

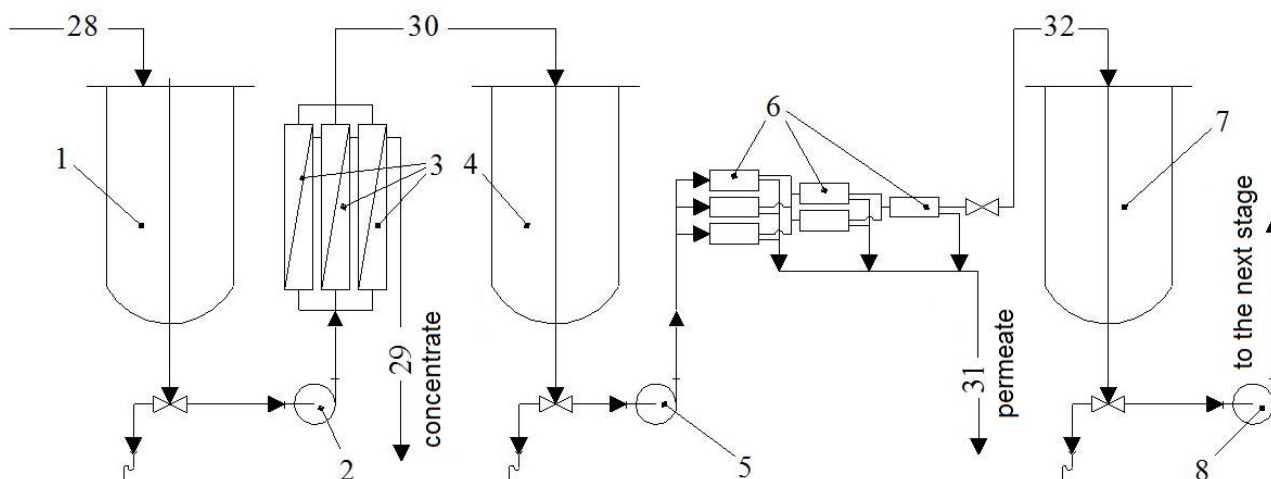


Figure. The hardware-technological scheme of processing grain stillage: 1, 4, 7 – barrels; 2, 5, 8 – pumps; 3 – ultrafiltration installation; 6 – reverse osmosis installation; 28 – grain stillage after centrifugation, 29 – UF concentrate, 30 – UF permeate, 31 – RO permeate, 32 – RO concentrate.

This scheme allows us to reduce energy consumptions for baromembrane processing of grain stillage.

References

1. *Prodanovic J.M., Vasic V.M.* Application of membrane processes for distillery wastewater purification—a review // *Desalin. Water Treat.*, - 2013. - V. 51. - № 16-18, P. 3325–3334.
2. *Lapisova K., Vlcek R., Klozova J., Rychtera M., Melzoch K.* Separation techniques for distillery stillage treatment // *Czech J. Food Sci.* - 2006. - V. 24. - № 6. - P. 261–267.
3. *Zmievsii Yu.G., Dzyazko Y.S., Myronchuk V.G., Rozhdestvenskaya L.M., Vilenskii A.I., Kornienko L.V.* Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery // *Ukr. Food J.* - 2016. - V 5. - № 4. - P. 739-747.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СУПЕРСПЛАВІВ Ni–Re

Білик С.В., Берсірова О.Л., Зайченко В.М.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу, bsvserg05@ukr.net

Електролітичні сплави нікелю з ренієм, вольфрамом та молібденом є перспективними матеріалами із надзвичайно цінними характеристиками. Залежно від співвідношення металів у суперсплаві змінюється спектр функціональних властивостей покриттів і галузі їх застосування – вони можуть бути використані як антикорозійні, тверді і зносостійкі, матеріали для герметичних контактів, магнітних мікросенсорів, у пристроях запису інформації, як електрокаталітичні матеріали [1–2]. До того ж, широке застосування ренієвих сплавів ґрунтується на так званому “ренієвому ефекті”: наявність ренію у сплаві одночасно підвищує його міцність і пластичність.

Мета роботи – електрохімічне одержання покриттів Ni–Re із різним співвідношенням металів у сплаві та структурою поверхні для подальшого дослідження їх електрокаталітичних властивостей.

Для аналізу складу і структури поверхні покриттів застосовували методи РСА, РФС, СЕМ із EDX-аналізом), для вивчення кінетики та механізму електрохімічних процесів – ВАМ, імпедансну спектроскопію, рН-метрію.

Проведено дослідження процесу осадження сплавів Ni–Re з сульфатного та цитратного електролітів при різних густинах струму (0,3–5,0 А·дм⁻²) та температурах (15–60°C). Встановлено, що регулювання вмісту ренію можливе за рахунок зміни параметрів: рН, температури, концентрації компонентів, насамперед, перренату калію у розчині електроліту та густини струму електросадження. Вміст ренію у сплаві коливається у межах 10-95% (ваг.), при виході за струмом 15–99%. Якісні нанокристалічні покриття з високим вмістом ренію можна одержати з цитратного електроліту при: $j=1-3$ А·дм⁻², $t=30-60$ °С.

Вивчено вплив напряму силових ліній магнітного поля на склад та структуру при електроосадженні сплавів Ni–Re. Для цього використовували електромагнітну установку із силою магнітного поля до 0,8 Тл. Зразки отримували при різній орієнтації катоду щодо напряму силових ліній магнітного поля. Виявлено суттєвий вплив магнітного поля та введення додаткових комплексоутворювачів на структуру та склад отриманих покриттів Ni–Re, що показує більш широкі можливості проведення їх керованого синтезу.

Перелік посилань

1. *Eliaz N., Gileadi E.* Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. Modern Aspects of Electrochem . - New York: Springer, 2008.
2. *Zabinski P., Franczak A., Kowalik R.* Electrocatalytically active Ni–Re binary alloys electrodeposited with superimposed magnetic field // Archives of metallurgy and materials. - 2012. - 57, № 2. - P. 495 – 501.

OSONATION OF NANOFILTRATIVE PERMEATE OF WHEY

Zakharov V.V.¹, Rozhdestvenskaya L.M.², Biletska I.M.¹, Zmievskii Yu.G.¹,
Ustinov O.A.¹

¹National University of food technologies

²V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine
saharoff.911@gmail.com

A new promising way to apply ozonation is processing of liquid wastes of food industry: they have to be purified from organic and bacterial contaminations. The purified solutions can be used further in technological processes, for instance, to obtain concentrate of mineral salts or to wash equipment. However, the oxidizing and bactericidal effect of ozone is rather complex. Before application of the ozonation process, it is necessary to investigate its effect on each product of waste processing. The purpose of this work was to study the effect of ozonation on nanofiltration permeate of milky whey.

The experimental stack is shown in the figure. The device involves an air dehumidifier (1), a rotameter (2) for airflow control, an ozonizer (3), the output of which is 0,25 g O₃/h, a tank (4), the volume of which was 500 ml, foam trap (5), two Drexel glasses (6) and a vacuum-pump (7). Nanofiltration permeate of milky whey (400 ml) was used for the research; the velocity of the ozone-gas mixture was 3.25 l/min. The ozonation process was carried out during 10 min. The value of chemical oxygen demand (COD) was determined by the Kubel method. The amount of ozone was determined by iodometry.

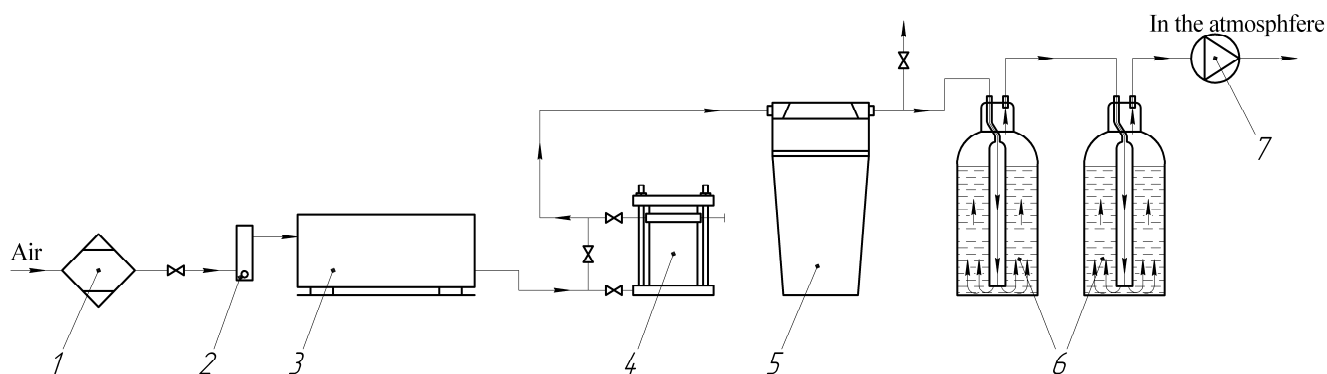


Figure. Scheme of experimental stack for ozonation.

Treatment of nanofiltration permeate with ozone allowed one to improve organoleptic parameters of liquid wastes, particularly turbidity and odor disappeared. After the ozonation process followed by sorption of oxidized substances on activated carbon, the COD index for nanofiltration permeate of milky whey reduces from 11400 to 448 mg O₂/l, i.e. down to maximum allowable concentration.

Since the obtained solutions contain very small amount of organic impurities, they can be used for technological needs, such as washing of equipment and obtaining of salt concentrates by means of membrane processes.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАМЕТИЛАМОНІЙ БІС(САЛІЦИЛО)БОРАТУ

Діамант В.А.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ хімічного та інформаційного аналізу
carbon.h.4@gmail.com*

Методом обмінних реакцій в лужному середовищі синтезована сіль тетраметиламмоній біс(саліцило)борату. Чистота зразків і їх структура охарактеризовані за даними термогравіметричного аналізу і ЯМР. Методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та спектроскопії електрохімічного імпедансу визначені електрохімічна стабільність (рис. 1) і електропровідність розчинів тетраметиламмоній біс(саліцило)борату в ацетонітрилі та пропіленкарбонаті (рис. 2).

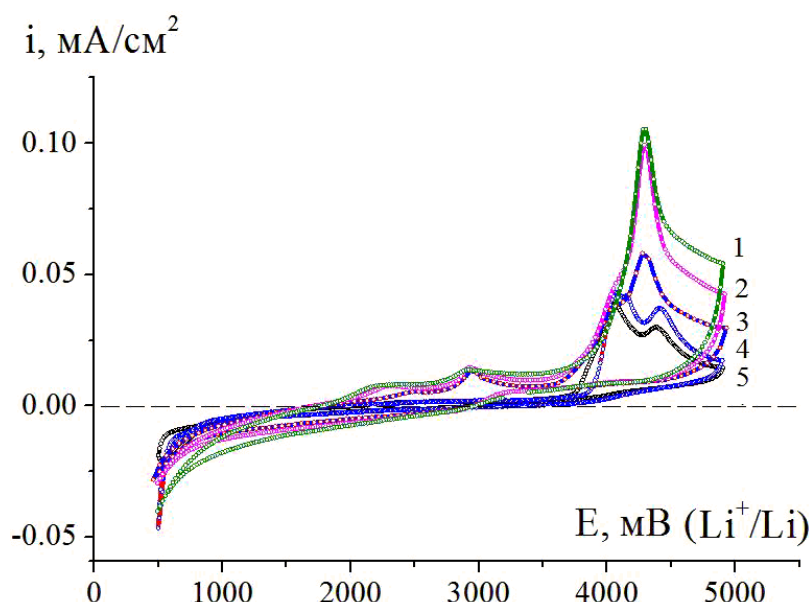


Рис. 1. ЦВА електроліту 0.6 М Me₄NBSB:LiBSB (20:1) в пропіленкарбонаті. Робочий електрод – Pt, t=20 °С. Швидкість розгортки, мВ/с: 1 -20; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 1; 5 – 0.5.

Запропонований механізм провідності електроліту. Висока симетрія розподілу заряду має нівелювати концентраційну залежність електропровідності біс(саліцилато)борату. Так при концентрації, близькій до насичення (0,75 М в ацетонітрилі), електропровідність тетраметиламмоній біс(саліцилато)борату практично не відрізняється від його електропровідності при розведенні (рис. 2).

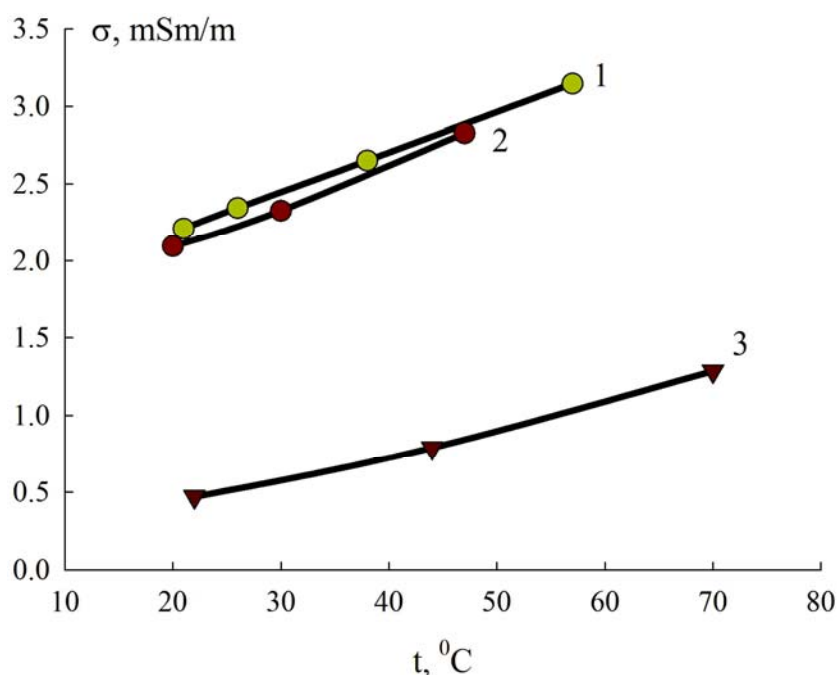


Рис. 2. Залежність електропровідності біс(саліцилато)борату тетраметиламонія в ацетонітрилі (1 – 0.75 М; 2 – 0.5 М) і пропіленкарбонаті (3) від температури

Зміна природи, а, отже, і фізико-хімічних властивостей розчинника призводить до зниження електропровідності. Зменшення електропровідних властивостей симбатно сумі коефіцієнтів констант асоціації і діелектричної проникності розчинників (табл. 1).

Таблиця 1. Зміна констант асоціації і діелектричної проникності розчинників, що використовувались.

Розчинник	Константа асоціації	Діелектрична проникність	$\frac{K_{ac1}}{K_{ac2}} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$	δ_1/δ_2
Ацетонітрил (1)	19300	36	3,98	4
Пропіленкарбонат (2)	8870	65		

Сукупність властивостей отриманого електроліту і його розчинності в досліджуваних розчинниках підтвердила перспективність використання тетраметиламонію біс(саліцило)борату в апротонних розчинниках для суперконденсаторів.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА СИСТЕМА ПОСТАЧАННЯ ТА АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ НА ОСНОВІ ВОДНЕВО-КИСНЕВОГО ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА

Панчишин Т.М., Тупчієнко О.С., Пірський Ю.К.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Неструктурна лабораторія альтернативної електрохімічної енергетики

taras.if.ua@gmail.com

У світі сировинні та екологічні проблеми обумовлені характером процесів перетворення енергії в парогенераторах і двигунах внутрішнього згорання, що використовуються в наш час [1]. Тому основним напрямком їх вирішення може бути перехід на інші способи перетворення енергії, наприклад, електрохімічний [2].

Метою роботи є розробка демонстраційного лабораторного комплексу для прямого перетворення енергії екологічно чистим електрохімічним способом в електричну, отримання водню, як носія енергії, його акумулювання та використання в паливних елементах.

Нами розроблено технологію виготовлення мембрано-електродних блоків для низькотемпературних воднево-кисневих паливних елементів і батарей на основі протонпровідних мембран та вдосконалених катодних і анодних електрокаталізаторів та розроблено на основі цієї технології демонстраційний лабораторний комплект, який складається з воднево-кисневого паливного елемента, електролізера, корисного навантаження у вигляді вентилятора та ємностей для збору і накопичення кисню та водню.

Показано, що розроблений воднево-кисневий паливний елемент в комплекті має потужність 50 мВт/см^2 при напрузі $0,6 \text{ В}$ та працює в лабораторних умовах без надлишкового тиску водню з робочою поверхнею мембранно-електродного блока $6,25 \text{ см}^2$. Передбачається використання демонстраційного набору до курсу "Електрохімічна енергетика" для дослідження нових електроодних матеріалів та електрохімічних систем водневої енергетики у вищих навчальних закладах для студентів електрохімічних спеціальностей або в середній школі на уроках фізики і хімії.

Перелік посилань

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Сучасна енергетика і екологія: проблеми і перспективи //Київ, Наукова думка, -2006, 775 с.
2. Юсти Э, Вензель А. Топливные элементы // Москва, Мир, -1964, 480 с.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ LiFePO₄/C

Галагуз В.А.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем
vgalaguz@ukr.net*

Літійферумфосфат є одним з найбільш ефективних матеріалів катоду комерційного літій-іонного акумулятора. Два основних недоліки цього матеріалу, – низькі електронна провідність та коефіцієнт дифузії Li⁺, перешкоджають його комерціалізації. Їх можливо мінімізувати шляхом формування мікроструктури зерна LiFePO₄ для зменшення шляху дифузії іонів Li⁺ і зниження контактного електроопору між зернами. Перше можливе за рахунок переходу до нанорозмірного LiFePO₄, друге – при покритті частинок LiFePO₄ вуглецем. Не дивлячись на велику кількість досліджень, що спрямовані на покращення характеристик LiFePO₄, вищезгаданими прийомами, ця проблема в повній мірі не вирішена. Це спонукало нас запропонувати низькотемпературний метод синтезу, що дозволяє отримати одразу нанокристалічний LiFePO₄ зі структурою олівину, оминаючи стадію довготривалого високотемпературного відпалу.

Отримання літійферумфосфату ґрунтується на взаємодії NH₄FePO₄ з CH₃COOLi в рідиннофазному середовищі розплаву холін хлориду та диетиленгліколю. Синтез проводили в кварцовому реакторі впродовж 1-8 годин при 230 °С. Отримані порошки змочували розчином яблучної кислоти, висушували та відпалювали (650 °С, 1 година) для отримання вуглецевого покриття на поверхні зерна LiFePO₄. Для ідентифікації елементного і фазового складу отриманого матеріалу використовували EDX-аналіз і рентгенофазовий аналіз; для вивчення морфології та дисперсності – електронну мікроскопію. Електрохімічні властивості синтезованого катодного матеріалу оцінювали згідно даних циклічної вольтамперометрії, а також стаціонарних заряд/розрядних характеристик.

Синтезовані порошки пластинчастої морфології, які складаються з кристалів LiFePO₄ покритих вуглецем, розміром ~ 30 нм зі структурою олівину. У процесі відпалу кристали збільшуються до ~ 60 нм. Електроди на основі отриманого композиту LiFePO₄/C демонструють зворотність процесу літіювання/делітіювання, коефіцієнт дифузії – $1.3 \cdot 10^{-10}$ см²/с та $1.5 \cdot 10^{-10}$ см²/с для анодного і катодного піків та стабільне плато на кривих заряд/розряду Q = 133 мА·год/г для струму 0,1С.

Стендові доповіді

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ WC

Кулешов С.В., Новоселова І.А., Омельчук А.О., Савчук Р.М., Биков В.М.
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
sergiykuleshov@gmail.com

Визначення стабільності до кисню повітря при нагріванні нанопорошків карбиду вольфраму є необхідною умовою їх цілеспрямованого застосування у виробництві твердих сплавів і виготовленні електродів для електрокаталізу.

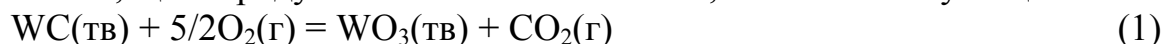
Мета цієї роботи – встановити вплив температури на морфологію та фазовий склад монокарбиду вольфраму (WC) при відпалі на повітрі в інтервалі температур 20–900 °С.

Методом диференціального термічного і диференціального термогравіметричного аналізу (ДТА–ДТГ) вивчено окислення електролітичних нанопорошків WC одержаних методом високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) [1] з середнім розміром зерен 10–15 нм на повітрі зі швидкістю нагріву 10 °/хв. Досліджено також зміну складу (метод РФА) і морфології (метод СЕМ) порошків в результаті часткового і повного окислення.

Визначені наступні параметри окислювальної стабільності WC:

1. температура початку окислення, $T_{\text{п}} - 410$ °С;
2. температура кінця окислення, $T_{\text{к}} - 680$ °С;
3. максимальна швидкість окислення, $V_{\text{ок}} - 0,0126$ мг/хв;
4. ступінь перетворення (ступінь окислення) порошків до WO_3 в інтервалі температур до 900 °С, $\alpha - 100\%$

Виходячи із даних ДТГ та розрахунків по рівняннях реакцій (1) та (2) встановлено, що в продуктах міститься близько 3,5% вільного вуглецю.



Одержаний методом ВЕС WC складається з нанорозмірних голчастих структур, які об'єднуються в конгломерати. Зверху ці частинки вкриті вуглецевою «шубою», згорнуті в голчасту структуру, схожу на кактус. Після відпалу при температурі 400 °С на повітрі відбувається окиснення вуглецю і морфологія продукту радикально змінюється. Голчасті структури приймають форму викривлених пелюсток, об'єднуються між собою та утворюють структуру, що нагадує бутони квітів.

Перелік посилань

1. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Федоришена О.М., Биков В.М. Електрохімічний синтез карбідів вольфраму в сольових розплавах для електрокаталізу // Укр. хім. журн. – 2016. – Т. 82, № 11. – С. 67–76.

СТВОРЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ CORE/SHELL НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК (La,Sr)MnO₃

Шлапа Ю.Ю., Солопан С.О.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Відділ хімії твердого тіла
yuliashlapa@ukr.net*

Унікальні властивості нанорозмірних феромагнітних матеріалів роблять їх перспективними для можливого використання в різних галузях техніки, а також медицини, зокрема, в магнітній гіпертермії [1, 2]. Магнітна гіпертермія – локальний нагрів онкологічних пухлин при дії змінного магнітного поля до 43–45°C. До таких наночастинок висувається ряд вимог: малі розміри, слабка агломерація, однодоменність та суперпарамагнітні властивості, а головне – вони повинні ефективно нагріватися при дії змінного магнітного поля до необхідних температур (43–45°C) та бути біосумісними. Останнім часом особлива увага приділяється манганітам лантану-стронцію зі структурою деформованого перовськіту, в яких температура Кюрі може змінюватися в діапазоні 20–70°C, і температуру нагріву можна контролювати автоматично. Для утворення цих частинок в кристалічному стані необхідна обов'язкова термообробка, що може призводити до агломерації наночастинок. Актуальною є розробка core/shell наноструктур на основі феромагнітних наночастинок та неорганічних модифікаторів, які характеризувалися б відсутністю магнітних властивостей та були гарними сорбентами. По-перше, це може зменшити агломерацію між окремими частинками за рахунок наявності на їх поверхні інертної немагнітної оболонки, а також прививати поверхню сорбційної оболонки наноструктур лікарських препаратів для проведення комплексної терапії злоякісних пухлин.

Тому метою даної роботи була розробка core/shell наноструктур на основі феромагнітних наночастинок (La,Sr)MnO₃, синтезованих золь-гель методом, і силіцій оксиду та дослідження їх властивостей.

Core/shell структури типу (La,Sr)MnO₃/SiO₂ синтезували методом пошарового нанесення оболонки SiO₂. При цьому поверхню наночастинок спочатку функціоналізували гідроксильними групами –ОН з подальшим послідовним нанесенням 3-х шарів SiO₂, джерелом якого слугував тетраетоксисилан.

Поява аморфного гало на малих кутах 2 θ рентгенограми цих наноструктур вказує на наявність шару SiO₂ на поверхні частинок. Одержані результати підтверджуються даними ТЕМ-мікроскопії. З відповідних ТЕМ-зображень було розраховано середні розміри наноструктур, які становлять ~ 40 – 45 нм, а товщина оболонки становить ~ 5 нм.

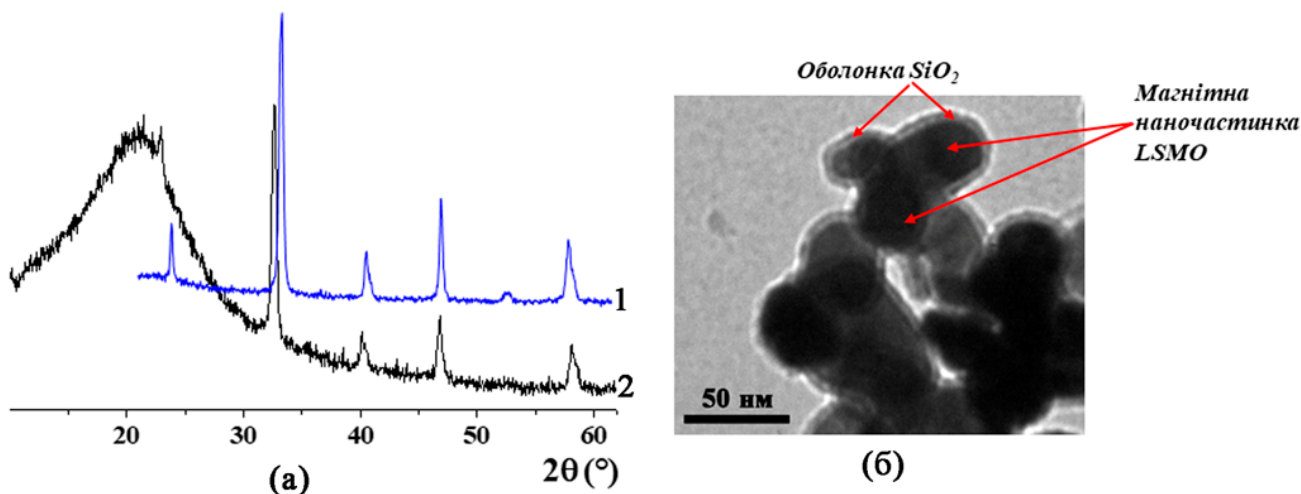


Рисунок. Результати РФА для наночастинок LSMO (1) та core/shell структур LSMO/SiO₂ на їх основі (2) (а) та TEM-зображення core/shell структур LSMO/SiO₂.

В результаті магнітних досліджень встановлено, що наявність оболонки SiO₂ впливає на магнітні властивості. Зокрема, намагніченість таких наноструктур порівняно з вихідними магнітними частинками (La,Sr)MnO₃ дещо нижча, що пов'язано із зменшенням масової частки магнітної фази.

Перелік посилань

1. *Bubnovskaya L., Belous A., Solopan S., Kovelskaya A., Bovkun L., Podoltsev A., Kondratenko I., Osinsky S.* Magnetic fluid hyperthermia of rodent tumors using manganese perovskite nanoparticles // *J. Nanoparticles* – 2014. – Vol. 2014. – P. 278761.
2. *Hedayatnasab Z., Abnisa F., Wan Daud W. M. A.* Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application // *Mater. Des.* – 2017. – Vol. 123. – P. 174-196.

INFLUENCE OF CARRIER TYPE ON ARSENIC (V) REMOVAL BY ACTIVATED CARBON-IRON (III) OXYHYDROXIDE ADSORBENTS

Litynska M.I., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I.

*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
maril91@mail.ru*

Arsenic belongs to chemical elements, which are often found in natural waters and make it unsuitable for consumption without special treatment [1]. According to EPA, WHO, EU Directive and Ukrainian regulations, at present the maximum acceptable concentration of arsenic in drinking water is 10 µg/l [2-5]. Whereas in many countries the content of arsenic in natural water can be up to 1000 µg/l or higher, what is significantly higher than the permissible concentration [6].

Granular adsorbents are more comfortable for usage than powder sorbents due to easier separation from water. But poorly soluble arsenates of iron, aluminium or manganese can block the reaction surface and adsorption material inside the granules cannot be used. So, cheap and highly porous carrier, for example activated carbons, can be good solution of these problems [7].

Four samples were used to determine the influence of carrier type on As(V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents:

- birch activated carbon (BAC) doped by iron oxyhydroxide;
- coconut activated carbon (CAC) doped by iron oxyhydroxide;
- bituminous activated carbon Filtrasorb 300 (F300) doped by iron oxyhydroxide;
- bituminous activated carbon Filtrasorb 400 (F400) doped by iron oxyhydroxide.

Birch activated carbon (BAC) doped by iron oxyhydroxide was previously studied [7]. All doping conditions are identical.

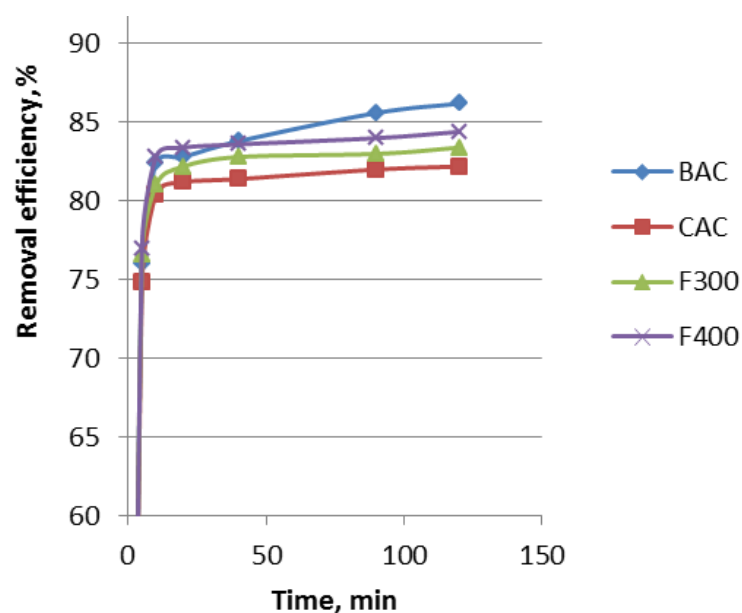


Figure. As(V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents.

For sorption experiments Na_2HAsO_4 solution were used. Portions (200 ml) of Na_2HAsO_4 solution (initial concentration of As(V) was 500 $\mu\text{g/l}$) were placed in a conical flasks (volume of flask is 250 ml) with screw caps. Sorbent dose was 0.5 g/l. Sorbents were dosed into flasks. After that flasks are placed on the orbital shaker. Shaking durations are: 5; 10; 20; 40; 90; 120 minutes. After sorption solutions were filtered through glassfiber filter with pore size 1.2 μm .

Systea Easy Chem was used for determination of As(V) concentration in filtrate after adsorption. Typical Systea methodic for orthophosphate determination was adapted for As(V). This methodic is based on usage of ammonium molybdate and potassium antimony oxalate, formation of blue complex and photometric measurements at wavelength 880 nm.

Figure demonstrated As(V) removal efficiency in case of different carriers. Type of activated carbon didn't have big influence on As(V) removing (82-86% removal after sorption during 120 minutes). Carrier effectiveness increased in the sequence BAC-F400-F300-CAC.

But among these carriers BAC showed the best results due to its low density and high porosity. The same mass of BAC had bigger volume than F300, F400 and CAC. Thus, reaction surface and the amount of iron (III) oxyhydroxide is higher, which gave more effective As(V) removal.

References

1. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми // Вода та водоочисні технології. – 2016. - № 1(18). – С. 13-22.
2. Drinking Water Requirements for States and Public Water Systems. EPA. United States Environmental Protection Agency. 2017. <https://www.epa.gov/dwreginfo/chemical-contaminant-rules>
3. Arsenic in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2011. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf
4. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
5. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10).
6. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. Neutralization of arsenic pollutants, contained in natural waters: The theoretical analysis of solubility of some arsenates and optimization of the processes // J. Water Environ. Nanotechnol. – 2017. – Vol. 2(1). – P. 1-8.
7. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. Influence of preparation conditions on As(V) sorption efficiency applying activated carbon doped by iron oxyhydroxide // 5th International Water Forum «Water Resources and Climate». Minsk. Republic of Belarus. – 2017. – P. 59-62.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДИ НА КАТОДАХ НА ОСНОВІ МОНОКАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ З ДОБАВКАМИ Ag, Cu, Ti

Куций А.В., Манілевич Ф.Д.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Неструктурна лабораторія альтернативної електрохімічної енергетики
kutsyi@ionc.kiev.ua*

Монокарбід вольфраму (WC) проявляє високу електрокаталітичну активність в реакціях розряду-іонізації водню. В даній роботі виконані дослідження, направлені на підвищення активності та покращення експлуатаційних характеристик катодів на основі порошку WC в реакції виділення водню з води шляхом легування їх добавками срібла, міді або титану.

Були виготовлені електроди з дрібнодисперсного (6.0 мкм) порошку WC, в тому числі, з добавками порошків срібла (5, 10 та 20 мас.%), міді (5, 10 та 20 мас.%) та титану (10 мас.%). Катоди одержали шляхом сушки та спікання в атмосфері аргону суміші порошків з водним розчином полівінілового спирту, нанесеної на нікелеву сітку. Температури спікання склали 900 °С (WC, WC+Ag, WC+Cu), 1100 °С (WC+Ti) та 1350 °С (WC, WC + Ag). Виконавши поляризаційні вимірювання, дослідили закономірності катодного виділення водню на одержаних композитних електродах при електролізі кислого (1 М H₂SO₄) та лужного (1 М KOH) розчинів.

Встановили, що усі досліджені катоди на основі порошку WC значно активніші при виділенні водню з кислого розчину, ніж з лужного, незалежно від температури спікання та легуючої добавки. Найменша перенапруга виділення водню зареєстрована при виділенні водню з розчину кислоти на карбідному електроді, модифікованому сріблом. Введення в порошок WC добавки титану також дещо знижує перенапругу виділення водню з розчину кислоти, тоді як модифікування карбідних електродів міддю навпаки збільшує перенапругу виділення водню з такого розчину. Значення кутового тафелевого коефіцієнта *b* при виділенні водню з 1 М розчину H₂SO₄ на всіх розглянутих катодах має близькі значення, що свідчить про те, що механізм електродного процесу на них залишається однаковим. Найменша енергія активації зареєстрована при виділенні водню з розчину кислоти на карбідному електроді з 5 %-м вмістом срібла. Збільшення вмісту срібла в композитних електродах з 5 до 20 мас.% суттєво не вплинуло на їх активність в реакції виділення водню з розчину кислоти, тому введення в карбідні електроди срібла в кількості більшій, ніж 5 мас.%, є недоцільним. При виділенні водню з лужного розчину на електродах на основі WC, модифікованих добавками срібла та міді спостерігається менша електродна перенапруга, ніж на немодифікованому карбідному електроді.

Проведені дослідження показали, що зниження температури спікання електродів WC та WC+Ag з 1350 °С до 900 °С не погіршило кінетичні параметри катодного виділення водню на одержаних електродах з обох розчинів. При цьому електроди, спечені при 900 °С, були достатньо міцними і некрихкими.

НОВІ КОМОЗИЦІЙНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИДАЛЕННЯ ЙОНІВ ЛІТІЮ

Чабан М.О., Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
Неструктурна лабораторія мембранних і сорбційних матеріалів і процесів
mary.chaban@gmail.com*

Інтерес науковців до літійвмісних матеріалів не згасає через їх широке застосування у виробництві джерел струму та інших галузях промисловості. Поклади літєвих мінеральних ресурсів не задовольняють існуючий ринок, тому виникає потреба розглядати видобування літію з водних середовищ — морської води, геотермальних вод та розсолів. Літій характеризується найменшим розміром, підвищеною поляризаційною здатністю та схильністю до сольватації. Ці властивості можуть бути використані для забезпечення вибіркової процесу сорбції. Існуючі сорбенти можна модифікувати методом направленої термічного синтезу для отримання селективності щодо йонів літію.

В даній роботі пропонується отримання композитного матеріалу $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ введенням оксиду мангану в гель діоксиду титану, які мають певну селективність щодо йонів літію, з подальшим термічним аплікуванням для створення літій-селективних сорбційних центрів. В результаті було отримано цілісний матеріал з розмірами агрегатів близько 30-200 нм.

Отримані йонообмінники демонструють високу селективність для поглинання йонів літію з розчинів зі значним сольовим фоном (співвідношення концентрацій $\text{Li}/\text{Na} = 1/25$). Сорбційні характеристики матеріалів змінюються залежно від умов синтезу. Так, при підвищенні температури аплікування відбувається ущільнення матеріалу, зростає селективність, проте значно зменшується сорбційна ємність утвореного йоніту. Оптимальною температурою для проведення аплікування було визначено діапазон 400-600 °С, оскільки подальше її підвищення погіршувало кінетичні характеристики матеріалу.

Було досліджено сорбційні властивості синтезованих йонітів при поглинанні катіонів з морської води з наступними концентраціями йонів ($\text{мг}/\text{дм}^3$): Li (0,098), Na (5800), K (210), Ca (235,2), Mg (688). Виявлено, що коефіцієнти розподілу для йонів літію (наприклад, для $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$, аплікованому при 600 °С $K_d=5983$) на кілька порядків перевищували коефіцієнти розподілу для інших катіонів (для того ж йоніту $K_d=0,43$ для Na^+ , $K_d=12,85$ для Ca^{2+}).

Йонообмінники з оптимальним співвідношенням показників селективності та швидкості сорбції було застосовано для проведення електродіонізації розчинів, що містять йони літію та натрію.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИПОЛЯРНОЙ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С АККУМУЛИРОВАНИЕМ ВОДОРОДА

Слободянюк И.А.¹, Русецкий И.А.¹, Щербакова Л.Г.², Колбасов Г.Я.¹,
Данилов М.О.¹, Фоманюк С.С.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины*

² *Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины*
vania7@ukr.net

Для использования в качестве анодов фотоэлектрохимических систем для получения и аккумуляции водорода перспективными являются полупроводниковые материалы, имеющие высокую фоточувствительность в видимой области спектра, в частности CdSe, CdTe и их твердые растворы, а в качестве катода - водородсорбирующие сплавы или композитные соединения на основе графеновых материалов.

Нами изучены фотоэлектроды TiO₂-халькогенид Cd + оксид графена на Ti-подложке со слоем нанотрубок TiO₂ полученных комбинированным (электрохимический, химический, механический) методом. Водная дисперсия оксида графена получена модифицированным методом Хаммерса из многослойных углеродных нанотрубок и ацетиленовой сажи. Нанотрубки NT-TiO₂ получены потенциостатической анодной поляризацией титановой фольги в органических электролитах, которые содержали ионы F⁻. Слой NT-TiO₂ обеспечивает хорошее сцепление CdSe с подложкой, уменьшает темновые токи утечки и увеличивает эффективность фотоэлектродов. Полученные фотоэлектроды на основе полупроводниковых пленок CdSe имеют улучшенные нагрузочные характеристики в фотоэлектрохимической ячейке, что приводит к увеличению фотопотенциала электрода в точке максимальной отдачи мощности. Модифицирование поверхности фоточувствительных электродов наночастицами V₂O₅, Nb₂O₅ и MoS_x повышает фотокаталитическую активность поверхности, улучшает распределение зарядов и препятствует процессам рекомбинации, которая приводит к росту фотопотенциала и КПД электрода, а также его эффективности в фотоэлектрохимической ячейке.

Водородсорбирующие сплавы типа AB₅ (на основе LaNi₅) для катода фотоэлектрохимической ячейки получали методом электродуговой плавки в защитной атмосфере аргона. Значение максимальной разрядной емкости, по водороду, для LaNi_{3.9}Co_{0.7} составило 275-280 мА·ч/г. Циклирование показало, что в первых 30 циклах происходит потеря емкости не более чем на 7%.

Полученные электродные материалы применены в биполярной фотоэлектрохимической системе, с воздушным электродом и водородсорбирующим сплавом, без использования ион-проводящей мембраны. Получено, что напряжение такой системы составляло U = 1.035 В в заряженном состоянии; ток разряда - I_p ≈ 200 мА/г (сорбирующего сплава). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработанной системы для получения и аккумуляции водорода.

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ АЭС

Посох В.О., Берсирова О.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
Отдел электрохимического материаловедения и электрокатализа
bersibol@ukr.net*

Проведен мониторинг локальных коррозионных повреждений оборудования атомных электростанций, а именно теплообменников системы охлаждения генератора (второй контур). Установлено наличие протекания коррозионных процессов без механической нагрузки (питтинговая, язвенная, межкристаллитная коррозия), а также отмечено коррозионно-механическое разрушение в виде коррозионного растрескивания.

Экспресс-методом проводились коррозионные испытания нержавеющей стали на склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) кипячением в 65% HNO_3 . Для анализа использовалась металлическая стружка, взятая с поверхности конструкций вблизи ожидаемых зон разрушения металла. При проведении данного анализа полученный раствор анализировался спектрофотометрически. При соотношении в растворе ионов Fe^{3+} к ионам Cr^{6+} 1:4,5 сделан вывод о том, что данный металл не склонен к МКК, при соотношении 1 : (4,5 - 20), металл склонен или имеет начальную стадию разрушения по механизму МКК.

Поскольку хладагентом является речная вода, в которой стойкость углеродистых сталей невысока, то в лабораторных условиях при температурах от 25 до 50°C исследовано коррозионное и электрохимическое поведение некоторых нержавеющей (12X18H10T, 08X21H6M2T, 08X22H6T, ОЗХ13АП9, 12X13), из которой изготовлен корпус, и углеродистой (Ст3), из которой изготовлены крышки и днище, сталей в рабочих растворах, в зависимости от состава и температуры теплоносителя второго контура.

Хромоникелевые стали 12X18H10T, 08X21H6M2T, 08X22H6T и ОЗХ13АП9 являются стойкими. В стационарных условиях они в электрохимическом отношении пассивны, область активного растворения на поляризационных кривых отсутствует, свидетельствуя об их высокой коррозионной стойкости.

Установлен химический состав продуктов коррозии на поверхности стали 12X18H10T. Так, при выдержке стали в растворе при температуре 50°C, состав поверхности составил, %: железо – 55; кислород – 25,5; хром – 12; никель – 6; марганец – 1; титан – 0.5.

В исследованных системах установлен механизм коррозионного процесса. Коррозия протекает с кислородной деполяризацией в условиях диффузионного контроля: $j = j_d^0 \neq f(E_{\text{кор}})$, т.е. j не зависит от $E_{\text{кор}}$.

**Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського
НАН України (16-17 листопада 2017 року):
збірник тез доповідей. - Київ, 2017. - 40 с.**

Рецензенти:

д.х.н., проф. Мирна Т.А., к.х.н., ст. наук. співр. В'юнов О.І.

**Рекомендовано до друку Вченою радою
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України
(протокол № 8 від 19 жовтня 2017 р.).**



Видавництво «АРТ ОК»

СВІДОЦТВО про внесення до державного реєстру
видавців ДК № 4842 від 31.01.2015
03150, м. Київ, вул. Велика Васильківська, 143/2, 5 поверх, 7 офіс
тел.: +38 044 222 63 42, e-mail: info@art-ok.com.ua
www.art-ok.com.ua

Підписано до друку 7.11.2017 р. Формат 60x84/16.
Наклад 300 примірників. Замовлення № 02/11