



UDC 378.4(477.63)(092)+54(477.63)(092)

**SCIENTIST, TEACHER, ORGANIZER  
(to the 70th anniversary of Professor V. F. Vargalyuk)**

Valerij S. Kovalenko, Nadiia V. Stets

*Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine  
Received 19 August 2020; accepted 18 September 2020; available online 4 November 2020*

**Abstract**

The article is dedicated to the 70-years-old jubilee of a well-known electrochemistry scientist, Doctor of Chemical Sciences, professor V. F. Vargalyuk. The article reflects the main milestones of his life and career.

More than 50 years of Viktor Fedorovich's life are connected with the chemistry department of the Oles Honchar Dnipro National University, where he came as a student. He started his scientific activity as a student at the Department of Physical Chemistry under the guidance of a famous specialist in the field of electrochemistry prof. Yu. M. Loshkarev. Studying the interactions of surface-active complexing agents in practically important processes, V. F. Vargalyuk made a significant contribution to the development of the theory of the influence of these substances on the kinetics and mechanism of electrochemical reactions. For a long time he was in charge of the research laboratory of electrodeposition of metals, which is certified by the International Corrosion Council among the world's leading anti-corrosion research laboratories.

V. F. Vargalyuk's organizational activity as the dean of the chemical faculty of Oles Honchar Dnipro National University, who he has been for almost a quarter of a century, is revealed. Victor Fedorovich is able to respond to the challenges of time quickly and adequately and find the most optimal ways to develop the faculty.

The article also mentions the pedagogical achievements of V. F. Vargalyuk. He has developed and implemented in the educational process more than 20 various general and special courses in almost all sections of chemistry - inorganic, physical, colloidal, food, computer, and crystal chemistry.

**Keywords:** V. F. Vargalyuk, electrochemistry, surface-active complexing agents, protection of metals from corrosion, dean of the chemical faculty of DNU.

**УЧЕНИЙ, ПЕДАГОГ, ОРГАНІЗАТОР  
(до 70-річчя професора В. Ф. Варгальюка)**

Валерій С. Коваленко, Надія В. Стець

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна*

**Анотація**

Стаття до 70-річного ювілею відомого вченого-електрохіміка, доктора хімічних наук, професора В. Ф. Варгальюка. Висвітлено основні віхи його життєвого і творчого шляху, проаналізовано найважливіші результати теоретичних та прикладних досліджень в галузі впливу поверхнево-активних комплексоутворювачів на кінетику і механізм електродних реакцій, педагогічні здобутки. Розкрито організаційну діяльність В. Ф. Варгальюка, зокрема на посаді декана хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, на якій він перебуває майже чверть століття.

**Ключові слова:** В. Ф. Варгальюк, електрохімія, поверхнево-активні комплексоутворювачі, захист металів від корозії, декан хімічного факультету ДНУ.

*\*Corresponding author: Tel.: +380567768253; e-mail address: nvstets1962@gmail.com*

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082012

## УЧЕНЫЙ, ПЕДАГОГ, ОРГАНИЗАТОР (к 70-летию профессора В. Ф. Варгальюка)

Валерий С. Коваленко, Надежда В. Стец

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина*

### Аннотация

Статья к 70-летию юбилею известного ученого-электрохимика, доктора химических наук, профессора В. Ф. Варгальюка. Освещены основные вехи его жизненного и творческого пути, проанализированы важнейшие результаты теоретических и прикладных исследований в области влияния поверхностно-активных комплексообразователей на кинетику и механизм электродных реакций, педагогические достижения. Раскрыта организационная деятельность В. Ф. Варгальюка, в частности на должности декана химического факультета Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара, на которой он находится почти четверть века.

**Ключевые слова:** В. Ф. Варгальюк, электрохимия, поверхностно-активные комплексообразователи, защита металлов от коррозии, декан химического факультета ДНУ.

### Вступ



Восени цього року виповнилось 70 років від дня народження відомого українського вченого, заслуженого діяча науки і техніки України, академіка Академії наук вищої школи України, декана хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся

Гончара (ДНУ), члена редколегії нашого журналу, доктора хімічних наук, професора В. Ф. Варгальюка. Незважаючи на багаторічну та багатогранну наукову, педагогічну та організаційну діяльність Віктора Федоровича, докладні публікації про нього практично відсутні. Є лише кілька коротких біографічних довідок та невеликий нарис. Запропонована стаття про життєвий та творчий шлях проф. В. Ф. Варгальюка, сподіваємось, хоча б деякою мірою заповнить цю прогалину. Понад 50 років життя Віктора Федоровича пов'язані з хімічним факультетом університету, куди він прийшов студентом, і вже більше 40 років викладає на ньому загальні і спеціальні курси майже з усіх розділів хімії.

**Основні віхи біографії.** Народився 11 вересня 1950 р. в смт. Андрушівці Житомирської області в сім'ї службовців [1, 2]. Віктор Федорович завжди з любов'ю і пошаною відносився до батьків, які були для нього (особливо батько) взірцем у житті. «Батько, – згадує він, – був демобілізованим бойовим офіцером, тому я зростав в атмосфері вимогливості і дисципліни. Це в житті дуже знадобилось» [3].

У 1967 р. закінчив середню школу із золотою медаллю. В школі захоплювався багатьма предметами, але найбільше – хімією. Віктор брав участь у багатьох (шкільних, районних, обласних, республіканських) олімпіадах з хімії. Як один із переможців республіканської хімічної олімпіади одержав запрошення вступати до Дніпропетровського хіміко-технологічного інституту (ДХТІ), куди й подав документи [3]. Однак, навчання в цьому закладі не повністю влаштовувало творчого юнака, і після закінчення другого курсу він перевівся на хімічний факультет Дніпропетровського держуніверситету, який закінчив у 1972 р., одержавши спеціальність «хіміка, викладача хімії». З хімічним факультетом ДДУ і пов'язана вся наступна трудова і творча діяльність Віктора Федоровича.



**The team of participants of the republican olympiad in chemistry of Zhytomyr region. (Dnepropetrovsk, 1965): first on the left – V. F. Vargalyuk**

**Команда учасників республіканської олімпіади з хімії від Житомирської обл. (Дніпропетровськ, 1965): перший ліворуч – В. Ф. Варгальюк**

Пропрацювавши рік інженером науково-дослідного сектору кафедри фізичної та колоїдної

хімії, у 1973 р. вступив до аспірантури цієї кафедри. Тут під керівництвом відомого ученого-електрохіміка Ю. М. Лошкарьова виконав кандидатську дисертацію з електроосадження металів в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР), яку захистив достроково. Далі упродовж 1976–1992 рр. працював на кафедрі фізичної хімії (науковий співробітник, асистент, доцент). У 1981–1982 рр. стажувався в Брненському ім. Яна Ев. Пуркіне та Празькому Карловому університетах (Чехословаччина), в інституті полярографії ім. Я. Гейровського (Прага), а в 1988–1989 рр. – в інституті електрохімії АН СРСР ім. О. Н. Фрумкіна (Москва). Це дозволило йому організувати виконання важливих дослідницьких робіт в ДДУ на якісно новому рівні. Узагальнивши накопичений науковий матеріал з теорії і практики використання мікрокількостей поверхнево-активних комплексоутворювачів, В. Ф. Варгалюк на початку 1992 р. захистив докторську дисертацію.

Того ж року молодого доктора наук обирають завідувачем кафедри неорганічної хімії, на якій відчувався брак кадрів вищої кваліфікації. В 1995 р. отримав вчене звання професора [4; 5]. Наступного року Віктора Федоровича обирають деканом хімічного факультету. На цих посадах працював до 2005 р.; коли ж суміщення посади декана і завідувача кафедри було заборонено, посаду завідувача кафедри довелося залишити. З цього часу до сьогодні він працює деканом хімічного факультету.

За плідну багаторічну наукову та педагогічну працю в університеті здобув почесні відзнаки заслуженого діяча науки і техніки України (1998) та відмінника освіти України (2003), обраний академіком АН вищої школи України (2015), нагороджений знаком «За вірну службу ДНУ» [2; 4].

**Основні напрямки наукової діяльності.** Експериментальні дослідження Віктор Варгалюк розпочав ще в студентські роки на кафедрі фізичної хімії. Перебравши після закінчення другого курсу з хіміко-технологічного інституту на хімфак університету, він одразу ж звернувся до завідувача кафедри Ю. М. Лошкарьова. «Той займався, – згадує Віктор Федорович, – електрохімією, тим, що мене найбільше цікавило – поєднанням хімії і фізики, і електрики» [4]. Ю. М. Лошкарьов запропонував новому учневі вивчати вплив утворюваних в ході електродних реакцій комплексів металів на процес електроосадження. Цю тематику Віктор продовжував розвивати і під час навчання в аспірантурі. «Було цікаво працювати, результатів

нашої праці потребувало і виробництво» – згадує він [3].

Уже в 1976 р. В. Ф. Варгалюк захистив кандидатську дисертацію «Эффекты адсорбции комплексов при электровосстановлении ионов металлов». У дисертаційній роботі він дослідив процес електровідновлення йонів Купруму, Кадмію і Плюмбуму в присутності різних лігандів (йодид-іони, тіосечовина, фенілтіосечовина, унітіол та ін.), які суттєво впливають на швидкість електродних реакцій і можуть використовуватись як сповільнювачі або прискорювачі процесу електроосадження металів [6]. Було встановлено, зокрема, що взаємодія деполіаризаторів з ПАР приводить до зміни природи адсорбованих і реагуючих частинок, і внаслідок цього – до зміни кінетики і механізму електродних реакцій.

Характерною особливістю електрохімічної школи проф. Ю. М. Лошкарьова було врахування впливу ПАР не лише на розряд іонів металу, а й на всі стадії досить складного процесу електроосадження – хімічні, дифузійні, кристалізаційні. Наукові інтереси В. Ф. Варгалюка зосереджувались переважно на вивченні хімічних стадій, які передують власне розряду металічних іонів.

Вивчаючи у подальшому механізм хімічної взаємодії ПАР з іонами реагентів у практично важливих електрохімічних процесах, він зробив суттєвий внесок у розвиток теорії їх дії на кінетику і механізм електродних реакцій.

У дослідженнях, виконаних зі своїми учнями та співробітниками (В. С. Іванко, О. А. Пикельний, В. А. Полонський, Н. В. Стець (Хорошавкіна), Л. В. Борщевич (Однорал), Л. В. Штеменко, Р. В. Мала) [6–11], ним на численних прикладах показана визначальна роль явищ хімічної взаємодії реагуючих іонів з дослідженими поверхнево-активними комплексоутворювачами (галогенід-іони, аніони дикарбонових кислот, дифосфат-іони, сульфід-іони та ін.) в ефектах прискорення та інгібування електровідновлення і електроокиснення йонів Купруму, Кадмію, Хрому.

На підставі результатів хронопотенціометричних вимірювань одержано кількісну інформацію про кінетику передуючих розряду стадій утворення поверхневих комплексів реагуючих іонів з ПАР у проміжних станах реакції [9].

В процесі виконання цих досліджень В. Ф. Варгалюком було вдосконалено низку електрохімічних методів. Так, йому вдалося математично обґрунтувати можливість використання двоступеневої хронокулометрії для визначення адсорбції реагенту на амальгамах

і в подібних системах [10]. Розроблена нова модифікація волюмометричного методу, що дозволяє в автоматичному режимі за допомогою комп'ютера вимірювати парціальний струм складних електрохімічних процесів, які супроводжуються газовиділенням [11].

Результати теоретично-експериментальних досліджень, виконаних у другій половині 1970-х–1980-х роках, були узагальнені в докторській дисертації «Роль химических стадий в процессах электровосстановления и электроокисления ионов металлов в условиях адсорбции поверхностно-активных веществ».

Поряд із основною тематикою – дослідженнями дії ПАР на кінетику і механізм електрохімічних реакцій, він розвивав і інші важливі питання хімії та суміжних з нею наук. Це стосується, насамперед, електрохемічних реакцій похідних діпіридину [12]. Отримані ним результати дозволили свідомо підійти до вибору електроактивних речовин для таких оптоелектронних пристроїв, як швидкодіючі світлофільтри та індикаторні елементи засобів відображення інформації.

У 1990-ті роки діапазон наукових досліджень ученого став ще ширшим. Паралельно з вивченням впливу ПАР на електродні реакції та виявленням механізмів електровідновлення та електроокиснення [13] він займався дослідженнями властивостей динамічно нестійких металоксидних електрохімічних систем [14], долучався до досліджень з біонеорганічної хімії, зокрема до вивчення взаємодії біомолекул з важкими металами з метою зв'язування останніх в біологічно безпечні форми [15].

Серед наукових досліджень проф. В. Ф. Варгалюка останніх років, виконаних спільно з В. А. Полонським, Н. В. Стець, Л. В. Борщевич, К. А. Плясовською, В. О. Середюком, О. С. Крамською (Стець), О. В. Демчишиною, В. В. Полтавець, відзначимо всебічне вивчення впливу ПАР та комплексоутворювачів на механізм електровідновлення йонів Нікелю, Купруму, Кобальту, Хрому [16] та анодних процесів на оксидах Стануму та Мангану [17]. Досягненню високого рівня цих робіт сприяло використання комп'ютерного моделювання [18] та квантово-хімічних розрахунків, зокрема електронних переходів в аквакомплексах перехідних металів [19, 20]. Важливі теоретичні результати здобуто під час вивчення стадії зародження і розвитку поліядерних кластерів в процесі електрокристалізації міді [21].

За даними виконаних досліджень В. Ф. Варгалюком на рівні винаходів розроблені

нові технології (наприклад, електроліти міднення) та електродні матеріали (стійкі до пасивації аноди для ванн твердого хромування, аноди підвищеної стійкості зі свинцю та його сплавів для використання в гідрометалургії) [22, 23]. Економічний ефект від впровадження цих розробок у виробництво склав у 1983–1990 рр. близько 300 тис. карбованців.



V. F. Vargalyuk will discuss the results of scientific studies with master students Y. Zamishlyanko (the winner of the All-Ukrainian competition of student robots from chemistry and E. Osokin (at the same time – a graduate student of the department) (2017)

В. Ф. Варгалюк обговорює результати наукових досліджень зі студентами-магістрами Я. Замішляєнко (переможця Всеукраїнського конкурсу студентських робіт з хімії та Є. Осокіним (зараз – аспірант кафедри) (2017)

Взагалі, орієнтація на практику є однією із визначальних рис наукової діяльності В. Ф. Варгалюка. Наведемо лише два приклади.

До середини восьмидесятих років у Радянському Союзі існувала проблема нанесення захисного хромового покриття на великогабаритні металеві вироби. Машинобудівні підприємства країни змушені були здійснювати цю важливу операцію за кордоном, що потребувало значних витрат часу та валюти. Реалізації технології великогабаритного хромування на вітчизняних заводах перешкоджала відсутність анодних матеріалів, які б могли експлуатуватися в жорстких умовах і витримувати великі механічні, температурні та струмові навантаження. У 1983 р. до розробки таких анодів були залучені на конкурсній основі науковці Дніпропетровська – з хіміко-технологічного інституту та держуніверситету. Групу ДХТІ очолював професор, доктор хімічних наук Є. А. Калиновський. Керівництво університетською групою доручили молодому асистенту В. Ф. Варгалюку. Промислові випробування довели безсумнівну перевагу розробки вчених університету. Починаючи з 1986 р. розроблені Віктором Федоровичем аноди під торговою маркою АСЛ (їх виготовляли на



дослідно-експериментальному заводі ДДУ) поставлялись не лише на машинобудівні підприємства СРСР, а й за кордон [24].

Роботи з вивчення кінетики і механізму електроокиснення катіонів хрому(III) завершилися створенням ефективної з екологічної і економічної точок зору технології утилізації концентрованих хромовокислих розчинів [25].

Практично важливі його розробки захищені 14 авторськими свідоцтвами та патентами (всього ж він є автором та співавтором понад 400 друкованих праць). Ще за радянських часів Віктора Федоровича нагороджено почесною відзнакою «Винахідник СРСР». Час від часу його винахідницька жилка «виявляє» себе. Зовсім недавно, наприклад, він сконструював малогабаритний ефективний котел для обігрівання приміщень, про який двічі писала газета «Комсомольская правда в Украине» [26]. Модульна електроопалювальна установка, створена на основі електродних котлів, має низку суттєвих переваг – економічність, компактність, безпечність, надійність в експлуатації, екологічна чистота. Сьогодні вона масово виготовляється ТОВ «Дуко-технік» і встановлена на багатьох об'єктах, наприклад в Палаці дітей і юнацтва (м. Дніпро), сімейних гуртожитках (м. Сімферополь), готельних комплексах (м. Яремче) тощо.

**Педагогічна робота.** Науково-педагогічний стаж В. Ф. Варгалюка налічує понад 40 років. За цей час Віктор Федорович розробив і освоїв понад 20 різнопланових загальних і спеціальних курсів майже з усіх галузей хімічної науки: неорганічної, фізичної, колоїдної, харчової, комп'ютерної хімії, кристалохімії (в цьому мало хто з викладачів факультету може з ним позмагатися). Серед численних спеціальних курсів відзначимо такі – «Електрохімічна кінетика» (це, мабуть, його «головний» спецкурс, який він викладає з невеликою перервою понад 30 років), «Електрохімічні системи», «Корозія та методи захисту матеріалів і виробів», «Методи електрохімічних досліджень», «Комп'ютерне моделювання хімічних систем». Додамо до цього важливий пропедевтичний курс для першокурсників «Вступ до фаху», а також лекції різної тематики для широкої аудиторії, які він протягом тривалого часу читав в обласному відділенні товариства «Знання».

Всі, хто слухав лекції Віктора Федоровича, відзначають їх високий професіоналізм, широку загальнонаукову і хімічну ерудицію лектора, доступність викладу. Характерною їх рисою є тісний зв'язок з життям – виробництвом, технікою, побутом.



A special course in electrochemical kinetics can be interesting, if you read prof. V. F. Vargalyuk

Спецкурс з електрохімічної кінетики може бути цікавим, коли його читає проф. В. Ф. Варгалюк

Значну увагу В. Ф. Варгалюк приділяє навчально-методичній роботі. Він є співавтором трьох навчальних посібників, які здобули гриф МОН України: «Нетрадиційний підхід до вивчення хімії елементів» (1995), «Хімія з основами загальної хімії» (2004), «Загальна хімія» (2010), чотирьох монографій науково-історичної тематики.

**Організаційна діяльність.** Коли Віктора Федоровича призначили завідувачем кафедри неорганічної хімії (1992 р.), остання переживала не найкращі часи. Досить швидко В. Ф. Варгалюк домігся омолодження колективу, запросив на кафедру своїх колишніх учнів Н. В. Стець, Л. В. Борщевич, В. А. Полонського. Поступово завідувачу вдалося поживавити і науково-дослідну, і навчально-методичну роботу кафедри [27].

Енергійний завідувач кафедри скоро став помітною фігурою на хімічному факультеті. І в 1996 р. його обирають деканом факультету. На цій відповідальній посаді Віктор Федорович працює і сьогодні, двадцять четвертий рік поспіль. Деканом його обирали сім разів, що є своєрідним рекордом.

Початок його деканства припав на нелегкі часи, пов'язані зі здобуттям Україною незалежності. Новому керманичу довелося докласти чималих зусиль, щоб провести факультетський корабель через усі рифи. Попри всі негаразди, факультет витримав нелегкі випробування і продовжував розвиватися.

Концепції розвитку освітньої галузі часто змінювались, і В. Ф. Варгалюку доводилось оперативно і адекватно реагувати на всі вимоги часу. Слід констатувати у зв'язку з цим, що у переважній більшості випадків це йому вдається. Під керівництвом нового декана проведено значну роботу щодо переведення навчального процесу на багатоступеневу систему освіти (бакалавр-спеціаліст-магістр), відкриття нових спеціальностей і спеціалізацій, їх акредитації та ліцензування.

На початку XXI ст. в Дніпропетровському регіоні досить гостро почала відчуватися потреба

у фахівцях з харчових виробництв. Враховуючи запити регіону, за ініціати́ви декана в 2004 р. на факультеті відкрили нову спеціальність «Технологія харчування» [28], яка виявилась привабливою для абітурієнтів. Для обслуговування нової спеціальності на факультеті було створено кафедру харчових технологій.



**Dean V. F. Vargalyuk that head of the Department of food technologies, Doctor of the Pedagogical Sciences T. M. Derkach control the organization of laboratory (2005)**

**Декан В. Ф. Варгальюк та зав. кафедрою харчових технологій, докт. пед. наук Т. М. Деркач контролюють організацію лабораторних занять (2005)**

Віктор Федорович завжди першорядну роль у навчальному процесі відводить викладачеві. «Я знаю дискусійне твердження, – говорить він, – що у сучасній системі освіти викладач буде не потрібний... На мій погляд, із системи освіти педагога не вилучити, незважаючи на розвиток техніки. Найбільша розкіш – це розкіш людського спілкування, тому в системі освіти викинути цю розкіш – абсолютно неправильно. Техніка завжди буде залишатись всього лише інструментом в руках людини» [29].

Багато років (з 1998 по 2015 рр.) В. Ф. Варгальюк очолював держбюджетну науково-дослідну лабораторію електроосадження металів, яка внесена до переліку провідних наукових установ світу з проблем корозії. Нині вона змінила назву і увійшла до складу науково-дослідного Інституту хімії та геології.

Під керівництвом Віктора Федоровича його учнями виконано і успішно захищено 12 кандидатських дисертацій.

Сьогодні провідними науковцями факультету за активної участі декана розвивається ряд перспективних напрямів теоретично-експериментальних досліджень, пов'язаних, зокрема, із квантово-хімічними розрахунками. Виконуються і прикладні розробки.

Велику увагу приділяє Віктор Федорович розширенню міжнародної співпраці хімічного факультету. Разом з проф. С. І. Оковитим ним було започатковано програму підготовки докторів філософії в галузі хімії спільно з Джексо́нським університетом США.

Звернемо увагу і на таке. Деканові спільно із завідувачами кафедр вдалося створити на

факультеті необхідні умови і стимули для виконання співробітниками докторських дисертаційних робіт. За час «правління» В. Ф. Варгальюка на хімічному факультеті було захищено 9 докторських дисертацій. Це майже стільки ж, скільки за увесь попередній період існування факультету.

**Громадська активність.** Протягом усього піввікового перебування в ДНУ В. Ф. Варгальюк брав активну участь у громадському житті факультету і університету, а в останні роки і в громадських організаціях в масштабі міста та країни. Обирався членом і головою профспілкового бюро хімічного факультету, головою Ради молодих учених факультету і членом цієї Ради ДДУ. В студентські роки був комсоргом курсу [3].

Тривалий час (1998–2016 рр.) входив до складу НМК з хімії, науково-методичної Ради МОН України. Був членом експертної ради з природничих та математичних наук при Акредитаційній комісії України (2012–2015 рр.). З 2016 р. – член Міжвідомчої науково-технічної ради з проблем корозії та протикорозійного захисту металів при Президії НАН України.

За сумлінну та плідну науково-педагогічну і організаційну діяльність неодноразово нагороджувався Почесними грамотами адміністрації ДНУ, Міністерства освіти і науки України (2002), Дніпропетровської облдержадміністрації (2010), Дніпропетровської обласної ради (2013), Подяками ректора, міського голови (2008) та Прем'єр-міністра України (2013). За вагомий особистий внесок у розвиток вітчизняної освіти відзначений у 2018 р. Грамотою Верховної ради України та нагрудним знаком.



**The team of the Club of the cheerful and resourceful of the Faculty of Chemistry teachers on the stage of the Palace of Students of the DNU (2018)**

**Команда КВК викладачів хімічного факультету на сцені Палаца студентів ДНУ (2018)**

Свої численні таланти вкупі з організаторськими здібностями та невгамовною енергією декан щорічно демонструє під час організації та проведення традиційних Днів хімфаку. Він уже четвертий десяток років

незмінно виводить на сцену Палацу студентів у якості капітана команди КВК викладачів хімфаку.

Зауважимо у зв'язку з цим, що Віктор Федорович серед інших деканів відзначається, мабуть, найбільшою демократичністю у стосунках зі членами колективу (цю його рису відображено і у заголовку статті про нього у ювілейній збірці нарисів про співробітників університету [24]). Він намагається не обмежувати факультетське життя лише офіційними стосунками, а прагне «зблизити» викладачів і студентів, зробити життя хімфаку насиченим і цікавим, створити в колективі дружню, так би мовити, родинну атмосферу. І це йому значною мірою вдається. Студенти в соцмережах нерідко називають хімфак сімейним факультетом («ми – як одна сім'я»). Хочеться сподіватись, що оцей демократизм стосунків збережеться і за наступних деканів, стане доброю традицією факультету.



**Chemical family. Photo in memory of members of the Student Council of the Faculty of Chemistry (2020)**

**Chemical family – хімічна сім'я. Фото на згадку зі членами студради хімічного факультету (2020)**

Вкажемо на ще одну притаманну йому рису – мобільність, внутрішню потребу до постійного руху. Незважаючи на досить поважний вік, Віктор Федорович залишається таким же енергійним і підтягнутим, як і в молодості. Його життєве кредо було виписане великими літерами на стіні лабораторії, в якій напрацьовувався матеріал для кандидатської, а згодом і для докторської дисертації – VIA EST VITA! – «рух – це життя!».

Насамкінець кілька слів про особисте життя ювіляра. З Валею, майбутньою дружиною, він познайомився ще на студентській лаві – вони навчалися в одній групі. Вже майже 50 років Віктор Федорович та Валентина Миколаївна живуть, як кажуть, у мирі та злагоді. Виховали двох дітей – сина Дмитра (закінчив фізико-технічний факультет університету, працює в сфері IT-технологій) та дочку Ірину (закінчила ДХТІ, працює ріелтером агентства нерухомості), дочекались онуків. Їх у них четверо.



**Victor Fedorovich and Valentina Nikolaevna Vargalyuk (2018)**

**Віктор Федорович та Валентина Миколаївна Варгалюки (2018)**

## Bibliography

- [1] Особова справа В. Ф. Варгалюка / Архів ДНУ. – Оп. 1. – Спр. 6546; Оп. 4. – Спр. 415, 5045.
- [2] Варгалюк Віктор Федорович / Професори Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара: біобібліограф. довідн. – Д.: ЛІРА, 2018. – С. 48.
- [3] Варгалюк Віктор Федорович // Усна історія ДНУ. – Д.: ЛІРА, 2017. – Т. 2. – С. 111–134.
- [4] Варгалюк Віктор Федорович // Хімічний факультет Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Історія. Сьогодення. Випускники / Н. В. Стець, В. С. Коваленко, В. Ф. Варгалюк. – Д.: ЛІРА, 2018. – С. 27.
- [5] Варгалюк Віктор Федорович // Енциклопедія сучасної України. – К.: Ін-т енциклоп. дослідж. НАНУ, 2005. – Т. 4. – С. 77.
- [6] Лошкарєв Ю. М. О влиянии адсорбции органических веществ на кинетику и механизм электровосстановления комплексов металлов / Ю. М. Лошкарєв, В. Ф. Варгалюк, В. С. Иванко // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: тез. докл. Всесоюз. симпоз. – Тарту, 1978. – С. 135–138.
- [7] Варгалюк В. Ф. О механизме ускорения электровосстановления  $\text{Cd}^{2+}$  при адсорбции I-, Br- и тиомочевин / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарєв, В. С. Иванко // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, №12. – С. 1840–1842.
- [8] Варгалюк В. Ф. Использование двухимпульсного гальваностатического метода для исследования предшествующих разряду химических реакций в условиях адсорбции реагента / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарєв, А. Я. Пикельный // Там же. – 1981. – Т. 10, №10. – С. 1505–1510.
- [9] Loshkarev Yu. M. The mechanism of electrocatalytic reduction of metal ions including surface chemical reaction with adsorbing substances / Yu. M. Loshkarev, V. F. Vargalyuk // 32 Meeting of ISE. – Dubrovnik, Yugoslavia, 1981. – V. 1. – P. 353–355.
- [10] Варгалюк В. Ф. Хронокулометрическое определение адсорбции электроактивного реагента на амальгамах / В. Ф. Варгалюк, С. А. Каголовский, Ю. М. Лошкарєв // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, №10. – С. 1336–1340.
- [11] Варгалюк В. Ф. Исследование электродных процессов при электроокислении  $\text{Sn(III)}$  на свинце с применением новой модификации волюмометрического метода / В. Ф. Варгалюк, Н. В. Стець, Ю. М. Лошкарєв // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, №2. – С. 146–150.



- [12] Варгалюк В. Ф. Исследование механизма разряда и сопутствующих химических реакций при электровосстановлении ди-н-гептил-4,4'-дипиридина / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарев, Т. П. Старокожева и др. // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, №12. – С. 1840–1842.
- [13] Борщевич Л. В. Кинетика электроокисления катионов  $\text{Cr}^{3+}$  на платиновом электроде / Л. В. Борщевич, В. Ф. Варгалюк, Н. В. Стец // Придніпр. наук. вісник. – 1996. – №5(6). – С. 37.
- [14] Варгалюк В. Ф. Теоретический анализ сложных электрохимических систем, характеризующихся динамической неустойчивостью / В. Ф. Варгалюк, А. Б. Болотин // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, №3. – С. 47–49.
- [15] Зегжда Г. Д. Смешаннометалльные комплексы хрома и цинка с цистеином / Г. Д. Зегжда, В. Ф. Варгалюк, О. Л. Далечук // Вісник Дніпропет. ун-ту. Серія «Хімія». – 2000. – №4. – С. 74–77.
- [16] Варгалюк В. Ф. Вплив акрилової кислоти на електрокристалізацію міді із сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко та ін. // Там само. – 2009. – №5. – С. 35–38.
- [17] Варгалюк В. Ф. Анодные процессы в системе  $\text{Sn}/\text{OH}^-$  в области высоких анодных поляризации / В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовская, В. Н. Ковтун // Вопр. хим. и химтехнол. – 2007. – №4. – С. 106–109.
- [18] Варгалюк В. Ф. Моделирование реакций электровосстановления аквакомплексов некоторых d-металлов / В. Ф. Варгалюк, В. В. Прусенко // Вісник Дніпропет. ун-ту. Серія «Хімія». – 2001. – №6. – С. 10–13.
- [19] Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження механізму розряду аквакомплексів Купруму / В. Ф. Варгалюк, О. С. Стець // Там само. – 2006. – №8. – С. 16–19.
- [20] Середюк В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электродных переходов в аквакомплексах переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, №10. – С. 20–27.
- [21] Vargaljuk V. Copper Crystallization from Aqueous Solution. Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters / V. Vargaljuk, S. Okovytyy, V. Polonsky, O. Kramka, A. Shchukin, J. Leszczynski // Journal of Cluster Science. – New York. – 2017.
- [22] Электролит меднения: А.с. 1250596: СССР, МКИЗ С25Д 3/38 / В. А. Полонский, В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарев, Н. П. Багнокова, Л. Ю. Гнеденков, А. Б. Лившиц (СССР). – Оpubл. в Б. И., 1986, №30.
- [23] Способ повышения стойкости анодов из свинца и его сплавов: А.с. 1625056: СССР, МКИЗ С22С 11/06 / В. Ф. Варгалюк, В. Б. Елин, Н. В. Стец, Ю. М. Лошкарев, Е. В. Елина (СССР). – Не подлежит публикации.
- [24] Біляцька В. Шляхетна людина й демократичний керівник (Варгалюк Віктор Федорович) / В. Біляцька // ... А найбільша гордість університету – його люди: нарис. – До 100-річчя Дніпр. нац. ун-ту ім. Олеса Гончара (1918-2018). – Д.: ЛІРА, 2018. – С. 26–28.
- [25] Варгалюк В. Ф. Утилизация концентрированных хромовокислых растворов / В. Ф. Варгалюк, В. Б. Елин, Н. В. Стец и др. // Тез. докл. конф. «Прогрессивные методы защиты металлов от коррозии». – Ижевск: НДНТП, 1989. – С. 61.
- [26] Гуляева О. В нашем городе разработали электродетектор эконом-класса / О. Гуляева // Комсомольская правда в Украине. – 2009. – 3 февраля.
- [27] Коваленко В. С. Історія хімічного факультету Дніпропетровського національного університету (наукові напрями, події, люди) / В. С. Коваленко, Ф. О. Чмиленко, В. Ф. Варгалюк. – Д.: Вид-во ДНУ, 2011. – 192 с.
- [28] Варгалюк В. Ф. Технологія харчування. Нова спеціальність на хімічному факультеті / В. Ф. Варгалюк // Дніпропетр. ун-т. – 2005. – 24 червня.
- [29] Кожемяка Віталій. Наука... виживання / Віталій Кожемяка // Горожанин. – 2018. – №3. – 25–31 января.

## References

- [1] [Viktor Fedorovych Vargalyuk. Personal file]. Archive of DNU. F. 1, dec.1, file 6546; F. 1, dec.4, file 415, 5045 (in Ukrainian).
- [2] (2018) [Vargalyuk Viktor Fedorovich]. In Professors of Oles Honchar Dnipro National University: biobibliograph. reference book. Dnipro, Ukraine: LIRA (in Ukrainian). <https://lira.dp.ua/images/professori-dnu.pdf>.
- [3] Polyakov, N. V. & others. (Ed.). (2017) [Vargalyuk Viktor Fedorovich] In Oral history of DNU. Vol.2. Dnipro, Ukraine: LIRA (in Ukrainian).
- [4] Stets, N. V., Kovalenko, V. S., Vargalyuk, V. F. (2018) [The Chemical Faculty of of Oles Honchar Dnipro National University. History. The present. Graduates]. Dnipro, Ukraine: LIRA (in Ukrainian). [http://repository.dnu.dp.ua:1100/?page=inner\\_material&id=11204](http://repository.dnu.dp.ua:1100/?page=inner_material&id=11204).
- [5] Polyakov, N. V. (2005). Vargalyuk Viktor Fedorovich. [In Encyclopedia of Modern Ukraine (V. 4, p. 77)]. Kiev, Ukrainian: Inst. Of Encyclopaedia. research. NASU (in Ukrainian). [http://esu.com.ua/search\\_articles.php?id=33143](http://esu.com.ua/search_articles.php?id=33143).
- [6] Loshkarev, Yu. M., Vargalyuk, V. F., Ivanko, V. S. (1978). [On the influence of adsorption of organic substances on the kinetics and mechanism of electroreduction of metal complexes]. In Double layer and adsorption on solid electrodes: abstracts. (pp. 135–138). Tartu. USSR (in Russian).
- [7] Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Ivanko, V. S. (1979). [On the mechanism of acceleration of electroreduction of  $\text{Cd}^{2+}$  during the adsorption of  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and thiourea]. *Electrochemistry*, 15(12), 1840–1842 (in Russian).
- [8] Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Pikel'nyi A. Ya. (1981). [The use of a two-pulse galvanostatic method for the study of chemical reactions preceding the discharge under conditions of adsorption of the reagent]. *Electrochemistry*, 10(10), 1505–1510 (in Russian).
- [9] Loshkarev, Yu. M., Vargalyuk, V. F. (1981). [The mechanism of electrocatalytic reduction of metal ions inducing surface chemical reaction with adsorbing substances]. In 32 Meeting of ISE. – Dubrovnik, Yugoslavia.
- [10] Vargalyuk, V. F., Kagolovsky, S. A., Loshkarev, Yu. M. (1990). [Chronocoulometric determination of the adsorption of an electroactive reagent on amalgams]. *Electrochemistry*, 26(10), 1336–1340 (in Russian).
- [11] Vargalyuk, V. F., Stets, N. V., Loshkarev, Yu. M. (1990). [Research of electrode processes during electrooxidation of Cr (III) on lead using a new modification of the volumetric method]. *Ukr. chem. zhurn.*, 56(2), 146–150 (in Russian).
- [12] Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Starokozheva, T. P. et al. (1979). [Study of the mechanism of the discharge and associated chemical reactions in the electroreduction of di-n-heptyl-4,4'-dipyridine]. *Electrochemistry*, 15(12), 1840–1842 (in Russian).



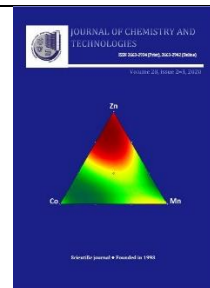
- [13] Borshchevich, L. V., Vargalyuk, V. F., Stets, N. V. (1996). [Kinetics of electrooxidation of  $\text{Cr}^{3+}$ -cations on a platinum electrode]. *Pridnpr. sciences. Visnik*, 5(6), 37 (in Russian).
- [14] Vargalyuk, V. F., Bolotin A. V. (2005). [Theoretical analysis of complex electrochemical systems characterized by dynamic instability]. *Ukr. chem. zhurn.*, 71(3), 47–49 (in Russian).
- [15] Zegzhda G. D., Vargalyuk, V. F., Dalechuk, O. L. (2000). [Mixed metal complexes of chromium and zinc with cysteine]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (4), 74–77 (in Russian).
- [16] Vargalyuk, V. F., Polonskiy, V. A., Orlenko, O. S. et al. (2009). [Acrylic acid infusion on electrocrystallization from sulphate acids]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (5), 35–38 (in Ukrainian).
- [17] Vargalyuk, V. F., Plyasovskaya, E. A., Kovtun, V. N. (2007). [Anode Processes in the  $\text{Sn}/\text{OH}^-$  System in the Region of High Anode Polarizations]. *Quest. chem. and chemical technology*, (4), 106–109 (in Russian).
- [18] Vargalyuk, V. F., Prusenko, V. V. (2001). [Modeling of reactions of electrical reduction of aquacomplexes of some d-metals]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (6), 10–13 (in Russian).
- [19] Vargalyuk, V. F. Stets, O. S. (2006). [Quantum-chemical study of the discharge mechanism of aquarium complexes of Copper]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (8), 16–19 (in Ukrainian).
- [20] Serebyuk, V. A., Vargalyuk, V. F. (2008). [Estimation of reliability of quantum chemical calculations of electrode transitions in aquacomplexes of transition metals]. *Electrochemistry*, 44(10). 20–27 (in Russian).
- [21] Vargalyuk, V., Okovytyy, S., Polonsky, V., Kramska, O., Shchukin, A., Leszczynski, J. (2017). [Copper Crystallization from Aqueous Solution. Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters]. *Journal of Cluster Science*, 28, 2517–2528. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10876-017-1239-4>.
- [22] Polonsky, V. A., Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Yu. M., Bagnyukova, N. P., Gnedenkov, L. Yu., Livshits, A. B. (1986). *USSR A.s. No 1250596*. USSR. <https://patents.su/5-1250596-ehlektrolit-medneniya.html>.
- [23] Vargalyuk, V. F., Elin, V. B., Stets, N. V., Loshkarev, Yu. M., Elina E. V. *USSR A.s. 1625056*. USSR.
- [24] Bilyatska, V. (2018). [Noble man and democratic leader (Vargalyuk Victor Fedorovich)]. In *And the greatest pride of the university is its people: essays. To the 100th anniversary of the Oles Honchar Dnipro National University (1918-2018)*. Dnipro, Ukraine: LIRA, (pp. 26–28) (in Ukrainian).
- [25] Vargalyuk, V. F., Elin, V. B., Stets, N. V. et al. (1989). [Utilization of concentrated chromic acid solutions]. In *Advanced methods of protecting metals from corrosion*. Izhevsk, USSR: NDNT (in Russian).
- [26] Gulyaeva, O. (2009). [In our city developed an electric boiler economy class]. *Komsomolskaya Pravda in Ukraine*, February 3 (in Russian).
- [27] Kovalenko, V. S., Chmilenko, F. O., & Vargalyuk, V. F. (2011). [*The history of Chemical Faculty of Dnipropetrovsk National University (scientific directions, events and people)*]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Vyd-vo DNU (in Ukrainian).
- [28] Vargalyuk, V. F. (2005). [Food technology. A new specialty at the Faculty of Chemistry]. *Dnipropetrovsk University*, June 24 (in Ukrainian).
- [29] Kozhemyaka Vitaly. (2018). [Science ... survival]. *Citizen*, No.3, January 25–31.



## Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.673

### SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS BASED ON 9,10-ANTHRAQUINONE DERIVATIVES

Vasyl I. Shupeniuk, Tetyana N. Taras, Oksana P. Sabadakh, Evgeny R. Luchkevich, Nikolay P. Matkivsky

*Precarpathian National University. V. Stefanyk, st. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

*Received 17 August 2020; accepted 23 September 2020; available online 4 November 2020*

#### Abstract

A simple glance at FDA databases reveals the structural significance of nitrogen-based heterocycles in the drug design and engineering of pharmaceuticals, with nearly 60 % of unique small-molecule drugs containing a nitrogen heterocycle. Many heterocyclic scaffolds can be considered as privilege structures. According to statistics, more than 85 % of all biologically-active chemical entities contain a heterocycle. The application of anthraquinone heterocycles provides a useful tool for modification of solubility, lipophilicity, polarity, and hydrogen bonding capacity of biologically active agents, which results in the optimization of the ADME/Tox properties of drugs or drug candidates. The review is devoted to the synthesis of heterocyclic compounds, derivatives of anthraquinone, obtained by reactions of nucleophilic substitution, diazotization, cycloaddition, isomerization and rearrangement, published over the past 20 years. Aminoanthraquinones and their diazo derivatives were most often used as starting materials for the production of nitrogen-containing heterocycles based on anthraquinone. The collected material shows that the the structure dynamics involved in anthraquinone nitrogen-based heterocycles, alongside with fundamental aspects such as ring size and aromaticity, translates into a vast array of chemical structures by which their molecular mechanisms of action can vary significantly.

*Keywords:* triazene; heterocyclization; nucleophilic substitution; condensation; cycloaddition; 9,10-anthraquinones.

### СИНТЕЗ АЗОТОВІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ НА ОСНОВІ 9,10-АНТРАХІНОНУ

Василь І. Шупенюк, Тетяна М. Тарас, Оксана П. Сабадах, Євген Р. Лучкевич, Микола П. Матківський

*Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна*

#### Анотація

Простий огляд баз даних FDA показує структурну значимість гетероциклів на основі азоту у синтезі лікарських препаратів, оскільки майже 60 % унікальних маломолекулярних препаратів містять гетероцикл азоту. Згідно статистичних даних, понад 85 % усіх біологічно активних хімічних речовин містять гетероцикл. Огляд присвячений синтезу гетероциклічних сполук, похідних антрахінону, отриманих реакціями нуклеофільного заміщення, діазотування, циклоприєднання, ізомеризації і перегрупування, опублікованих в останні 20 років. Як вихідні речовини для отримання азотовісних гетероциклів на основі антрахінону найчастіше використовувались аміноантрахінони, та їх діазо похідні.

*Ключові слова:* триазени; гетероциклізація; нуклеофільне заміщення; конденсація; циклоприєднання; 9,10-антрахінони.

*\*Corresponding author: tel.: (068)882-99-16; e-mail: vasyi.shupeniuk@pnu.edu.ua*

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082013

## СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 9,10-АНТРАХИНОНА

Василий И. Шупенюк, Тетяна Н. Тарас, Оксана П. Сабадах, Евгений Р. Лучкевич,  
Николай П. Маткивский

Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина

### Аннотация

Аналитический обзор базы данных FDA показывает структурное значение гетероциклов на основе азота в разработке лекарств и разработке фармацевтических препаратов, при этом почти 60 % уникальных низкомолекулярных препаратов содержат гетероцикл азота. Многие гетероциклические каркасы можно рассматривать как привилегированные структуры. По статистике, более 85 % всех биологически активных химических соединений содержат гетероцикл. Обзор посвящен синтезу гетероциклических соединений, производных антрахинона, полученных реакциями нуклеофильного замещения, диазотирования, циклоприсоединения, изомеризации и перегруппировок, опубликованных за последние 20 лет. Как исходные вещества для получения азотсодержащих гетероциклов на основе антрахинона чаще всего использовались аминокантрахиноны, и их диазопроизводные.

**Ключевые слова:** триазены; гетероциклизация; нуклеофильное замещение; конденсация; циклоприсоединение; 9,10-антрахиноны.

### Введение

Изначально антрахиноны были исторически важными натуральными красителями. Позже было установлено, что трициклическая плоская кольцевая система антрахинонов проявляет довольно широкий спектр важных фармацевтических свойств (Рис. 1) [1]. В настоящее время они интенсивно изучаются в терапевтических целях как средство против COVID-19 и новых коронавирусов 3CLpro, PLpro [2; 3].

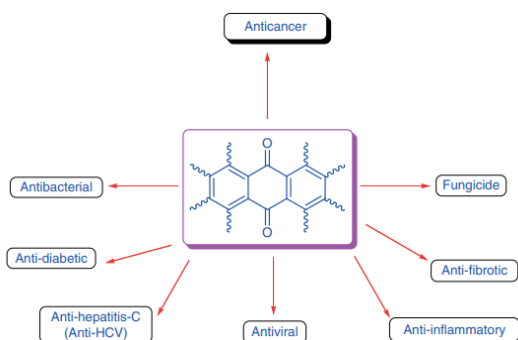


Fig. 1. Therapeutic use of anthraquinone derivatives  
Рис. 1. Терапевтическое применение производных антрахинона

Обзор литературы указывает на то, что на базе антрахиноновых производных синтезировано и исследовано ограниченное количество азотсодержащих гетероциклических производных. С учетом их относительной доступности развитие этого направления оказывается перспективным.

**Получение гетероциклов на основе производных аминокантрахинона.** Аминокантрахиноны важны как промежуточные соединения для синтеза новых азотсодержащих гетероциклических

систем. 9,10-антрахиноновые структуры с гетероциклическими конденсированными кольцами выступают важными компонентами многих пигментов, а также дисперсных и кубовых красителей [4–6].

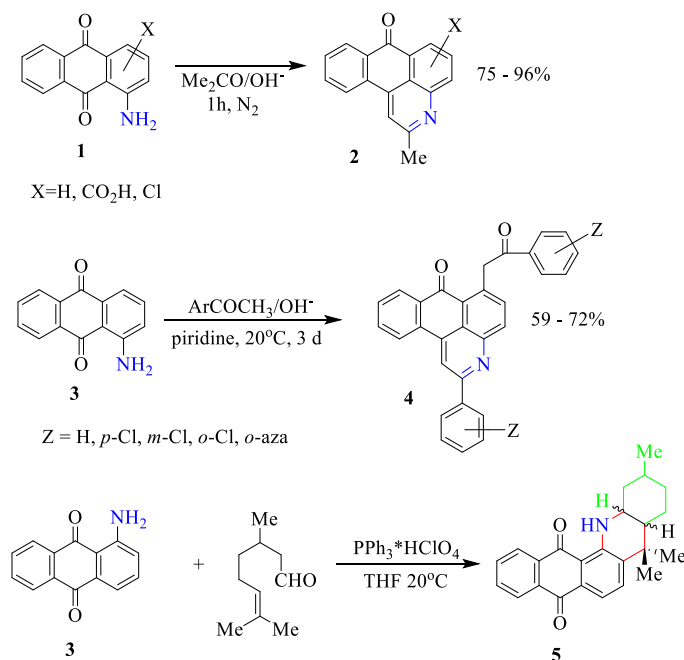
Реакция производных аминокантрахинона **1** с ацетоном в щелочном водном растворе позволяла получить замещенные 2-метил-7Н-дибензо[*f,i*]изохинолин-7-оны **2** (схема 1) [7]. Реакция ацетофенонов (Н, *o*-, *m*-, *p*-Cl, *o*-аза) с аминокантрахиноном **3** в пиридине в присутствии гидроксида натрия приводила к образованию 6-(арилкарбонил)метил-2-арил-7Н-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-7-онов **4** [8].

Ацелирование и дальнейшее замыкание кольца может быть проведено путем нагревания аминокантрахинона **3** с ацетангидридом в присутствии ацетатов щелочных металлов [9]. Использование 3,7-диметил-6-октеналя или *O*-замещенных салициловых альдегидов при наличии катализатора трифенилфосфоний перхлората (20% моль) приводит к производному акридина **5** (схема 1) [10].

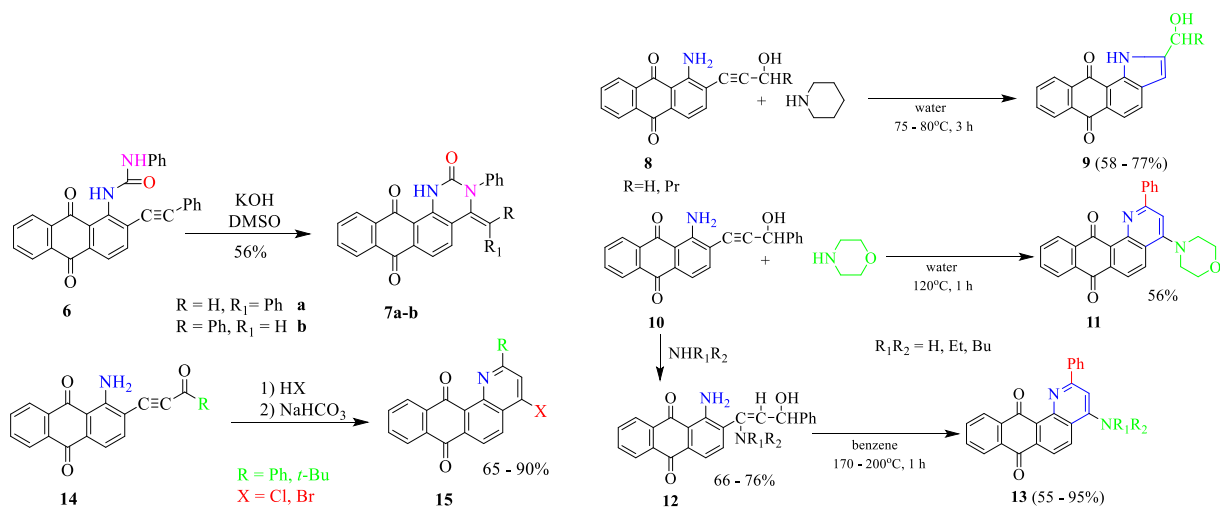
Внутримолекулярная реакция присоединения с участием фрагмента мочевины и *орто*-алкильных групп в соединениях **6** протекала путем 6-*exo-dig* циклизации с получением смеси *E*- и *Z*-нафтохиназолинов **7** (*E*:*Z* = 7:2) (схема 2) [11]. Нагревание 1-амино-2-(3-гидроксиалкил-1-ил)-9,10-антрахинонов **8** с пиперидином позволило провести циклизацию с образованием 2-(1-гидроксиалкил)нафто[2,3-*g*]индол-6,11-дионов **9**. А 1-амино-2-(3-гидрокси-3-фенилпропил)-9,10-антрахинон **10** (который при наличии фенильной группы превращается в **11**) реагирует с первичными



и вторичными аминами, что дает соответствующие 1-амино-2-(1-амино-2-бензолвинил)-9,10-антрахиноны **12**, которые циклизируют в 4-диалкил или 4-алкиламино-2-фенилнафто[2,3-*h*]хинолин-7,12-дионы **13** с выходом 55 - 95 % (схема 2) [12].



**Scheme 1. Obtaining heterocycles based on aminoanthraquinone**  
Схема 1. Получение гетероциклов на основе аминокантрахинона



**Scheme 2. Obtaining heterocycles by C≡C-bond addition**  
Схема 2. Получение гетероциклов присоединениями по C≡C-связи

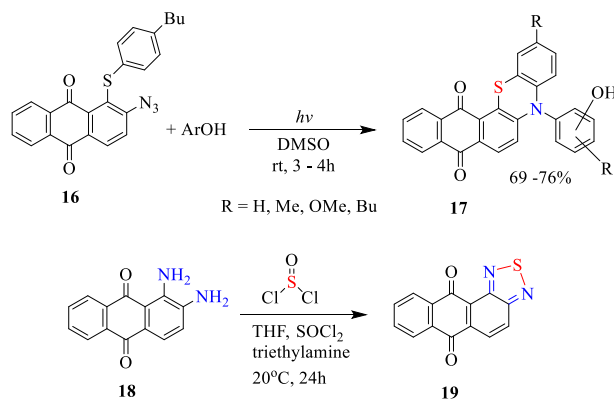
Вышеупомянутые реакции представляют собой примеры внутримолекулярного нуклеофильного присоединения по -C≡C-связи, что позволяет получить азотсодержащие гетероциклы. Другие важные внутримолекулярные электрофильные заместители вицинальных функционализированных этиниларенов (гетаренов) также часто используются для целевого синтеза аннелированных гетероциклов, некоторые из них проявляют биологическую активность [13]. Например,

циклизация *vic*-аминоалкинилантрахинонов **14** привела к аннелированию пиридинового кольца с получением соединения **15** (схема 2) [14].

Гетероциклические серо- и азотсодержащие производные хинонов привлекают внимание химиков-синтетиков из-за возможности их применения в различных сферах. Они используются как красители в носителях для записи, хранения и повторного воспроизведения информации [15]. Фотолиз 1-арилтио-2-азидоантрахинона

**16** в ДМСО в присутствии фенолов приводил к образованию 5*H*-нафто[2,3-*c*]фенотиазин-8,13-дионов **17**, в которых атом азота ковалентно связан с фенильным кольцом введенного фенола (схема 3) [16].

Синтезированный антра[1,2-*c*][1,2,5]-тиадиазол-6,11-дион **19** (с 1,2-диаминоантрахинона **18**), проявляет противоканцерогенную активность [17].

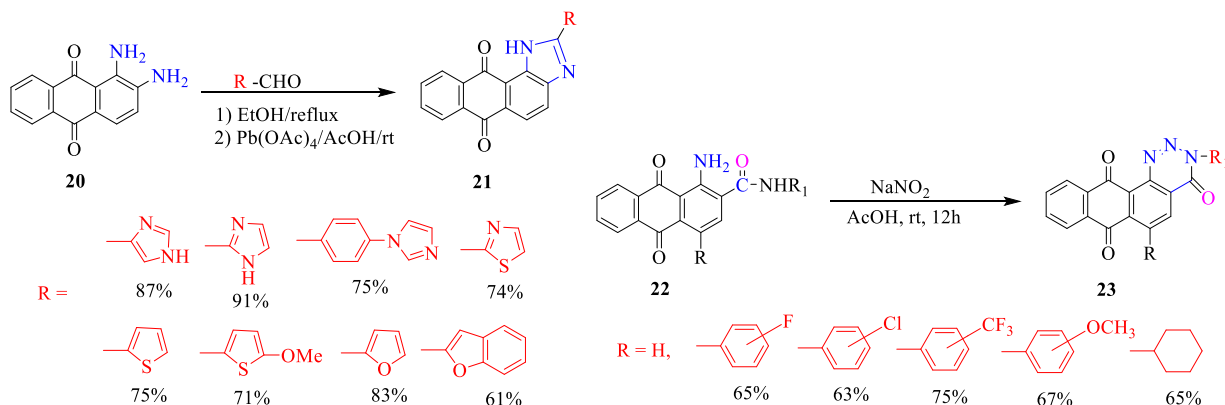


**Scheme 3. Obtaining sulfur and nitrogen-containing heterocycles**  
**Схема 3. Получение серо- и азотсодержащих гетероциклов**

Синтезированы новые рецепторы на основе имидазо-антрахиноновой системы, содержащей гетероциклы тиазола, (бензо)фурана, тиафена и имидазола в положении 2. Гетероциклические альдегиды и 1,2-диаминоантрахинон **20** нагревали в течение 12 ч в этаноле при кипячении с использованием муравьиной кислоты в качестве катализатора для получения соответствующих иминов. Впоследствии эти промежуточные соединения циклизировали в имидазо-антрахиноны **21** в присутствии тетраацетата свинца в уксусной кислоте при

комнатной температуре (схема 4). Перекристаллизация неочищенных продуктов из диэтилового эфира/хлороформа дала хорошие выходы 61 – 91 % [18].

Целевые соединения **23** были синтезированы с помощью реакции внутримолекулярной циклизации амидов **22**, образующейся *in situ* в уксусной кислоте при комнатной температуре с выходами 63–75 % (схема 4). Следует отметить, что использование *t*-BuONO в качестве диазотирующего агента в реакциях при 20–65 °C дала низкую конверсию амидов **22** [19].



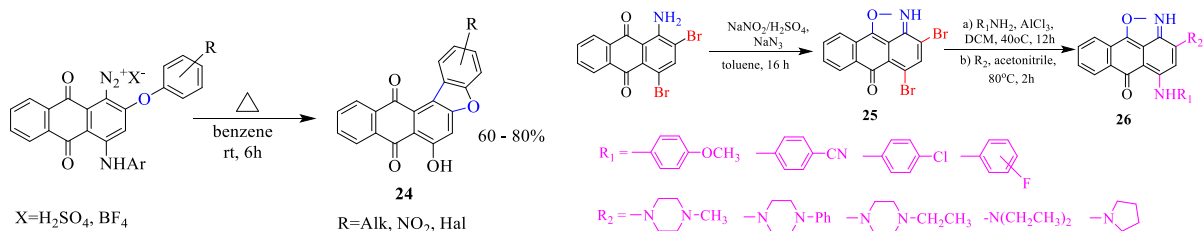
**Scheme 4. Preparation of heterocycles using aldehydes**  
**Схема 4. Получение гетероциклов с помощью альдегидов**

**Синтез гетероциклических соединений реакцией диазотирования.** В литературе приведено относительно небольшое количество работ по получению конденсированных производных 9,10-антрахинона с использованием реакций диазотирования. В частности, описан способ получения фурановых производных в

положениях 1 и 2 – 7-гидроксиантра[2,1-*b*]бензо[*d*]фуран-8,13-дионов **24** с выходами 60-80 % [20]. Синтез 3,5-дигидро-6*H*-антра[1,9-*cd*]изоксазол-6-она **25** совершенно с помощью реакции диазотирования (схема 5). Полученный продукт **25** был модифицирован различными ароматическими аминами, полученные производные **26** проявляли

---

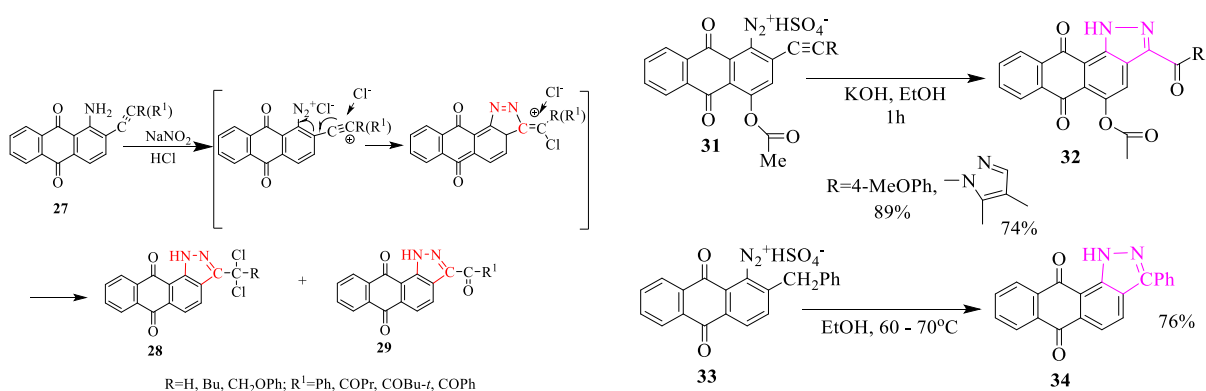
противораковую
активность
[21].



**Scheme 5. Obtaining heterocycles by diazotization**  
**Схема 5. Получение гетероциклов с помощью диазотирования**

Л. Феденко и соавторы изучили циклизацию вицинальных алкинилзамещенных диазониевых солей 9,10-антрахинона **27**, и на основе экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов предложили механизм данной гетероциклизации (схема 6) [22]. Циклизация 2-алкинил-9,10-антрахинон-1-дiazоний хлорида **27** не приводит к образованию шестичленного цикла, а дает пиразольный цикл. В зависимости от алкинильных заместителей продуктами реакции являются 1,1-дихлороалкил-1*H*-нафтол[2,3-*g*]индазол-дионы **28** или ацил-1*H*-нафтол[2,3-*g*] индазолдионы **29**.

А. Степанов с сотрудниками развили это направление и исследовали влияние заместителей в алкинильном и антрахиноновом фрагментах на образование пятичленных циклов [23]. В частности, ими установлено, что электрофильные экзoциклизации с образованием пиразолов **32** с выходами 74–89 % наблюдаются при комбинации донорных заместителей в арилалкинильном фрагменте и ацетильной группы в положении 4 соединения **31** (схема 6). В случае 1-амино-2-бензилантрацендиона **33** при нагревании в этаноле имеет место образование 3-фенил-6,11-дигидроантра[2,1-d]пиразол-6,11-диона **34** с выходом 76 %.

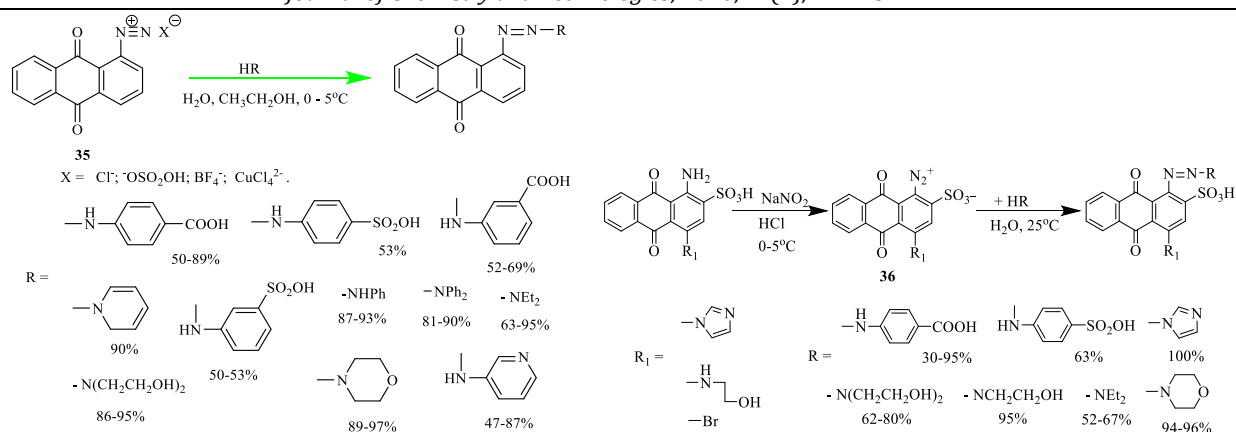


**Scheme 6. Preparation of heterocycles by diazotization and addition at the  $C\equiv C$  bond**  
**Схема 6. Получение гетероциклов с помощью диазотирования и присоединения по  $C\equiv C$ -связи**

**Синтез и реакции циклоприсоединения триазенов.** Триазены на основе 9,10-антрахинона выступают удобными промежуточными продуктами для синтеза новых гетероциклических соединений. Их обычно синтезируют реакциями диазотирования и N-азосочетания диазопроизводных антрахинонов **35-36** с аминами (схема 7) [24–26].

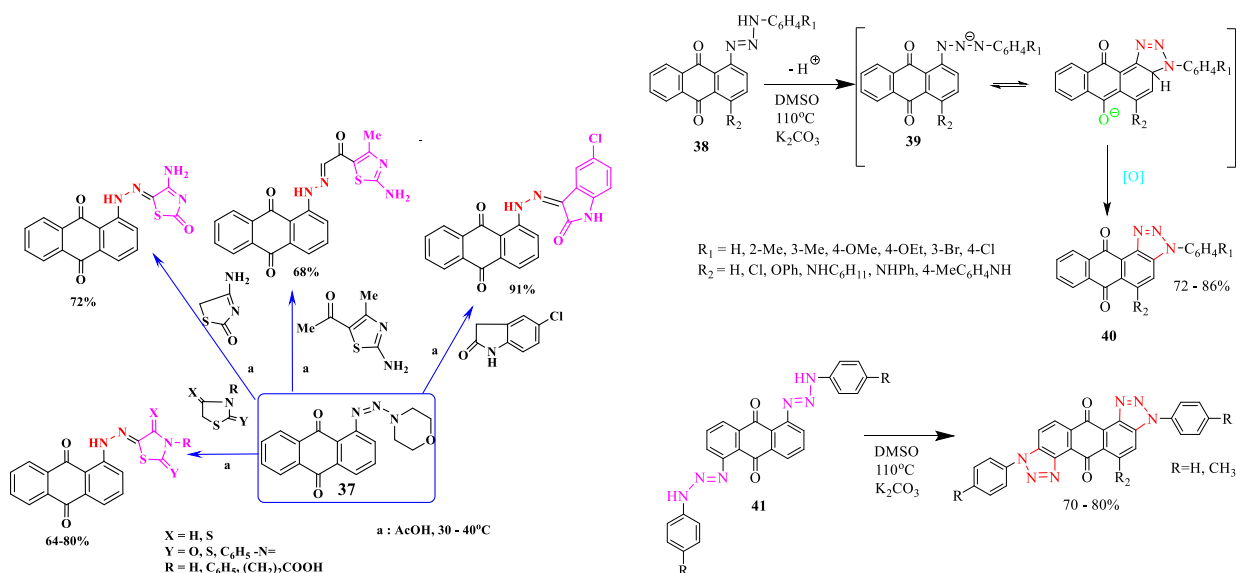
Химия триазенов демонстрирует тенденцию к образованию новых

гетероциклов при разных условиях. Несмотря на то, что они иногда выступают как промежуточные продукты, триазены довольно часто используются как исходные материалы для гетероциклов, которые недоступны для синтеза другими методами. Было установлено, что морфолино-триазенантрахинон **37** взаимодействует с соединениями с активной метиленовой группой с замещением аминокислот триазена на остаток СН-кислот (схема 8) [27].



При нагревании триазенов 9,10-антрахинона **38** в ДМСО в присутствии карбоната калия происходит внутримолекулярное ароматическое нуклеофильное замещение с образованием нуклеофильного интермедиата **39** и

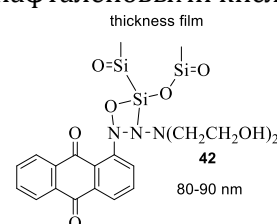
циклизацией в соответствующие 3-арилантра[1,2-*d*]триазол-6,11-дионы **40** (схема 8). Аналогичная картина имеет место и для бис(арилтриазено)-9,10-антрахинонов **41** [28].



При исследовании морфологии наноразмерных пленок триазенов антрахинонового ряда было выявлено глобулярное микрообразование гетероциклической антрахиноновой макромолекулы **42** (рис. 2) как следствие образования сопряжения с подложкой Si/SiO<sub>2</sub> [29].

**Синтез гетероциклических соединений реакцией нуклеофильного замещения.** Реакцией нуклеофильного замещения брома в молекулу антрахинона можно ввести ароматические азотсодержащие гетероциклы. Конденсацией бромаминовой кислоты **43** с гетероароматическими аминами, такими как

2-аминопиридин (b), имидазол (a), 1,2,4-триазол (c), получали 4-замещенные производные 9,10-антрахинона **44a-c**, которые диазотировали и сочетали с различными нафталиновыми кислотами.

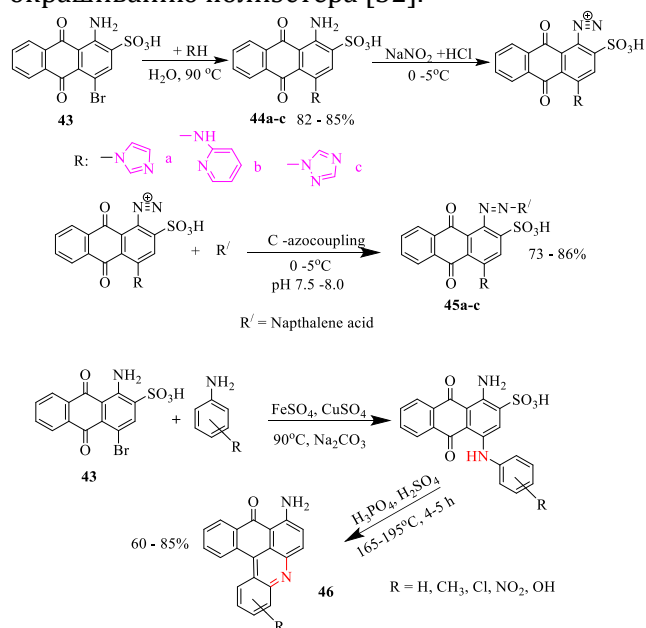


**Fig. 2. Formation of a heterocyclic compound on Si/SiO<sub>2</sub> films.**

**Рис. 2. Образование гетероциклического соединения на пленках Si/SiO<sub>2</sub>.**



Выходы продуктов С-азосочетания **45a-c** составляли 78–86 % (схема 9). Полученные красители проявляли противобактериальную активность [30–31]. Равал (A. Raval) и Чаухан (B. Chauhan) синтезировали дисперсные красители - производные 8-аминокерамида **46** конденсацией бромаминовой кислоты **43** с различными арилами с последующим десульфированием и циклизацией в смеси концентрированных сульфатной и ортофосфатной кислот (схема 9). Продукты (красители) проявляли способность к окрашиванию полиэстера [32].



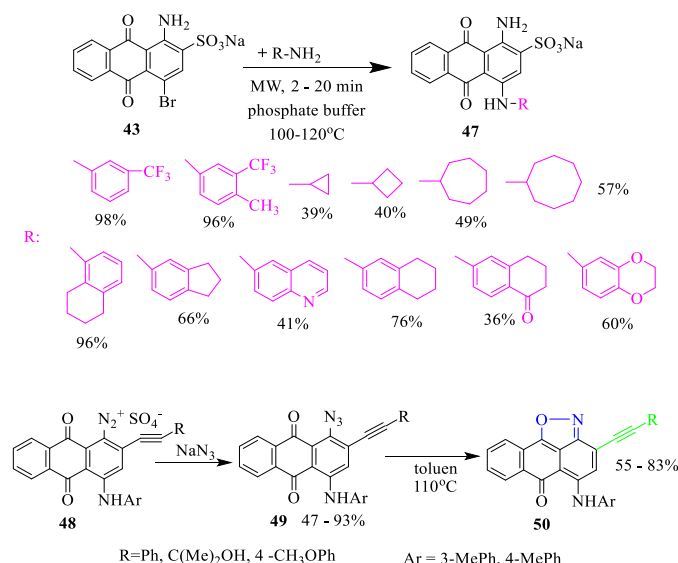
**Scheme 9. Preparation of heterocycles by nucleophilic substitution reaction**

**Схема 9. Получение гетероциклов реакцией нуклеофильного замещения**

Эффективным методом увеличения скорости реакции нуклеофильного

замещения является фотоаминирование. Но следует заметить, что фотоаминирование бромаминовой кислоты ароматическими аминопроизводными не приводило к образованию ожидаемых продуктов [33]. Описанную ранее проблему синтеза гетероциклических соединений удалось решить благодаря использованию микроволнового излучения ( $\mu W$ ) [34]. В ряде исследований было показано, что облучение в микроволновом диапазоне отменяет необходимость в длительном нагревании и обычно увеличивает скорость химической реакции, часто повышает выход основного продукта реакции. Ученые объяснили это каталитическим действием микроволнового излучения на формирование связей карбон-карбон, а также карбон-гетероатом [35].

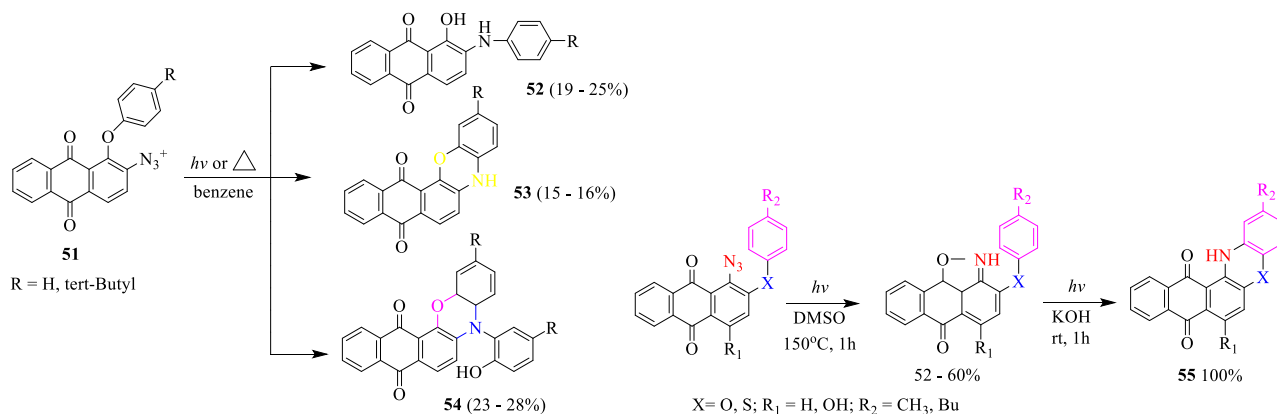
С использованием микроволнового излучения ( $\mu W$ ) был синтезирован целый ряд производных amino-9,10-антрахинона **47**, которые содержат различные циклоалкильные фрагменты, гидрофобные заместители с трифторметильными группами и производные хинолина (схема 10) [36]. Стабилизация соли диазония **48** происходит благодаря наличию в 4-м положении 9,10-антрахинона донорных заместителей (NHA<sub>r</sub>), которые замедляют электрофильную циклизацию алкинильного фрагмента в положении 2. Данный эффект авторы использовали, чтобы осуществить замену диазогруппы на азидную **49**, и в дальнейшем использовали ее для формирования изоксазольного кольца **50** с выходами 55–83 % и сохранением алкинильного фрагмента в положении 2 [23].



**Scheme 10. Cyclization of 4-substituted anthraquinones**  
**Схема 10. Циклизация 4-замещенных антрахинонов**

**Другие реакции.** Фотолиз 1-арилокси-2-азидоантрахинонов **51** в бензоле приводит к образованию 1-гидрокси-2-ариламиноантрахинона **52** и двух 5*H*-нафто[2,3-*c*] феноксазин-8,13-дионов **53-54** (схема 11). Термолиз продукта **51** почти количественно дает продукт **53** (90%) и примеси **52**. С другой

стороны, термолиз продукта **51** в присутствии фенола дает основной продукт феноксазин **54** [37]. В присутствии арилокси- или арилтио-групп в позиции 4 приводили к фотохимическому превращению в соответствующие феноксазины и фенотиазины **55** [38].

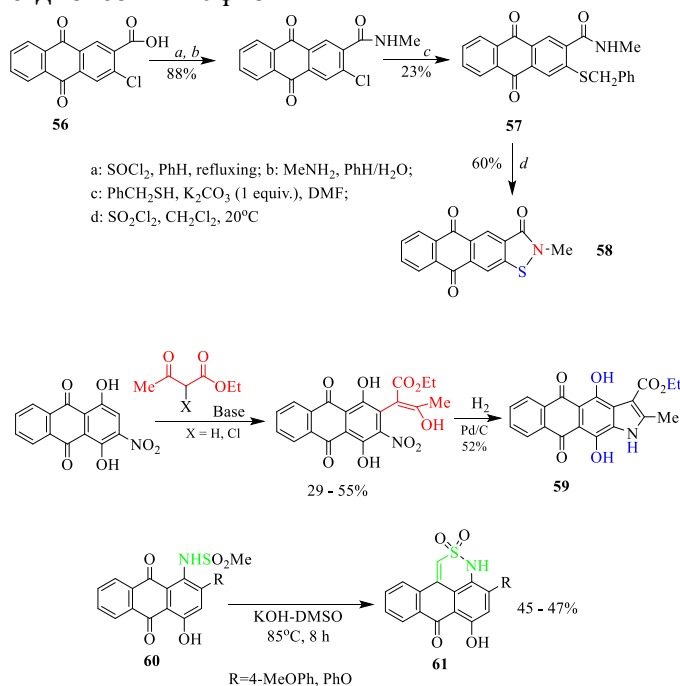


**Scheme 11. Obtaining phenoxazines**

**Схема 11. Получение феноксазинов**

2-Метилтетрагидроантра[2,3-*d*]изотиазол-3,5,10-трион **58** синтезирован реакцией 3-хлор-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-карбоксамиды **56** с алкантиолом и последующей циклизацией алкилтиоламида **57** в изотиазолин при воздействии  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (схема 12) [39]. Разработана двустадийная схема синтеза этилового эфира 4,11-дигидрокси-2-метил-5,10-диоксо-1*H*-нафто

[2,3-*f*]индол-3-карбоновой кислоты **59**, основанная на реакции викариозного замещения водорода с последующей внутримолекулярной восстановительной гетероциклизацией [40]. Было обнаружено, что сульфаниламиды **60** в системе DMSO - KOH превращаются в султамы **61** с выходами 45-47 % (схема 12) [41].



**Scheme 12. Preparation of heterocycles by various methods**

**Схема 12. Получение гетероциклов различными способами**

## Выводы

В данном обзоре были рассмотрены новые механизмы и условия реакций

гетероциклизации антрахиноновых производных, которые позволяют получать

конденсированные азотсодержащие гетеросистемы.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой химии Annai College of Arts and Science, Kumbakonam, India Dr. A. Napolraj за приглашение на международный вебинар при участии Шупенюка В.И. с докладом: "Synthesis of Biologically Active Compounds Based on Nitrogen Heterosystem" на основе которого сформирован обзор.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (Проект № 0119U103131).

## Bibliography

- [1] A fruitful decade from 2005 to 2014 for anthraquinone patents / H. Hussain, A. Al-Harrasi, A. Al-Rawahi [et al.] // Expert Opinion on Therapeutic Patents. – 2015. – Vol. 25, N 9. – P. 1053–1064.
- [2] Malik E. Anthraquinones As Pharmacological Tools and Drugs / E. Malik, C. Muller // Medicinal research reviews. – 2016. – Vol. 36, N 4. – P. 705–748.
- [3] Anthraquinone Derivatives as an Immune Booster and their Therapeutic Option Against COVID-19 / P. Khanal, B. M. Patil, J. Chand, Y. Naaz // Natural Products and Bioprospecting. – 2020. – Vol. 10. – P. 325–335.
- [4] Anthraquinone dyes and intermediates / H. – S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2000. – P. 578 p.
- [5] Naemi H. Rapid, efficient and one pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by Lewis acid/methanesulfonic acid under heterogeneous conditions / H. Naeimi, R. Namdari // Dyes and Pigments. – 2009. – Vol. 81, N 3. – P. 259–263.
- [6] Solid Phase Synthesis and Biological Activity of Tuftsin Conjugates / M. Kukowska-Kaszuba, K. Dzierzbicka, M. Serocki, A. Skladanowski // J. Med. Chem. – 2011. – Vol. 54, N 7. – P. 2447–2454.
- [7] Synthesis and Cytotoxic Activity of 7-Oxo-7H-dibenz[f,i]isoquinoline and 7-Oxo-7H-benzo[e]perimidine Derivatives / X. Bu, L. W. Deady, G. J. Finlay [et al.] // J. Med. Chem. – 2001. – Vol. 44, N 12. – P. 2004–2014.
- [8] Deady L. W. Tetracycle Formation from the Reaction of Acetophenones with 1-Aminoanthraquinone, and Further Annulation of Pyridine and Diazepine Rings / L. W. Deady, C. L. Smith // Australian Journal of Chemistry. – 2003. – Vol. 56 (12). – P. 1219–1224.
- [9] Пат. 7655085 B2 США. Thermally stable anthrapyridone / G. S. Shankarling, K. Sivakumar, A. M. Dhalla ; Sabic Innovative Plastics Ip B.V. – №10/678251; заявл. 22.12.2005; опубл. 2.02.2010.
- [10] Gaddam V. Synthesis of polycyclic aminoanthraquinone, indole and pyridocarbazole derivatives through inter and intramolecular hetero Diels–Alder reaction: PhD Thesis / Gaddam Vikram. – India, University of Hyderabad, 2010. – 322 p.
- [11] Savelev V. A. Cyclization of N-(2-R-1-anthraquinonyl)ureas to anthrapyrimidine derivatives / V. A. Savelev, V. A. Loskutov // Chem. Heterocycl. Compd. – 1991. – Vol. 27. – P. 621–623.
- [12] Transformations of 1-amino-2-(3-hydroxyalk-1-ynyl)-9,10-anthraquinones in the presence of amines / I. I. Barabanov, L. G. Fedenok, N. E. Polykov, M. S. Shvartsberg // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – Vol. 50. – P. 1663–1667.
- [13] Synthesis and properties of acetylenic derivatives of pyrazoles / S. F. Vasilevsky, E. V. Tretyakov, J. Elguero // Advances in Heterocyclic Chemistry. – 2002. – 50 p.
- [14] Shvartsberg M. S. Synthesis of 4-haloquinolines and their fused polycyclic derivatives / M. S. Shvartsberg, E. A. Kolodina // Mendeleev Communications. – 2008. – Vol. 18. – P. 109–111.
- [15] Carroll R. L. The Genesis of Molecular Electronics / R. L. Carroll, C. B. Gorman // Angew. Chem., Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 4378.
- [16] Photochemical cyclocondensation of 1-arylthio-2-azidoanthraquinones with phenols / L. S. Klimenko, N. S. Sirazhedinova, V. A. Savelev [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65. – P. 1814–1819.
- [17] Ring fusion strategy for synthesis and lead optimization of sulfur-substituted anthra[1,2-c][1,2,5]thiadiazole-6,11-dione derivatives as promising scaffold of antitumor agents / Yu-Ru. Lee, T. C. Chen, C. C. Lee [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 102. – P. 661–676.
- [18] Batista R. Selective colorimetric and fluorimetric detection of cyanide in aqueous solution using novel heterocyclic imidazo-anthraquinones / R. Batista, S. Costa, M. Raposo // Sensors and Actuators B. – 2014. – Vol. 191. – P. 791–799.
- [19] Anthra[1,2-d][1,2,3]triazine-4,7,12(3H)-triones as a New Class of Antistaphylococcal Agents: Synthesis and Biological Evaluation / V. Zvarych, M. Stasevych, V. Novikov [et al.] // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – P. 4581.
- [20] Synthesis and functionalization of 7-hydroxyanthra[2,1-b]benzo[d]furan-8,13-diones / L. M. Gornostaev, E. V. Arnold, E. V. Lykova, M. V. Sadoschenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2010. – Vol. 46. – P. 665–669.
- [21] Discovery, design and synthesis of 6H-anthra[1,9-cd]isoxazol-6-one scaffold as G9a inhibitor through a combination of shape-based virtual screening and structure-based molecular modification / W. L. Chen, Z. H. Wang, T. T. Feng [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2016. – Vol. 24, N 22. – P. 6102–6108.
- [22] Mechanism and Synthesis Potentialities of the Cyclization of vic-(Alkynyl)arene diazonium Salts / L. G. Fedenok, I. I. Barabanov, N. A. Zolnikova [et al.] // Chemistry for Sustainable Development. – 2011. – Vol. 19. – P. 647–651.
- [23] Chameleonic Reactivity of Vicinal Diazonium Salt of Acetylenyl-9,10-anthraquinones: Synthetic Application toward Two Heterocyclic Targets / A. A. Stepanov, L. M. Gornostaev, S. F. Vasilevsky [et al.] // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76(21). – P. 8737–8748.
- [24] Synthesis of triazene derivatives of 9, 10-anthraquinone / O. P. Sabadakh, T. N. Taras, E. R. Luchkevich, V. P. Novikov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 51(2). – P. 287–288.
- [25] Триазени на основі 4-імідазол заміщеного антрахінону як імовірні інгібітори білків / В. І. Шупенюк, Т. М. Тарас, О. П. Сабадах [та ін.] // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2019. – Vol. 2, № 2. – P. 135–141.
- [26] Особливості отримання триазенів антрахінонового ряду / Т. М. Тарас, Ю. І. Дейчаківський, В. І. Шупенюк [та ін.] // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2019. – Vol. 2, № 1. – P. 92–96.
- [27] The application of anthraquinone -based triazenes as equivalents of diazonium salts in reaction with

- methylene active compounds / O. Sabadakh, A. Lozynskiy, E. Luchkevych [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2018. – Vol. 193, №7. – P.409–414.
- [28] Cyclization of 1-Aryl-3-[4-aryl(cyclohexyl)amino-9,10-dioxo-1-anthryl]triazenes to 3-Aryl-5-aryl(cyclohexyl)-aminoanthra[1,2-d][1,2,3]triazole-6,11-diones / N. A. Bulgakova and L. M. Gornostaev // Russian Journal of Organic Chemistry – 2001. – Vol. 37, № 9. – P. 1351–1352.
- [29] Structure and Morphology of Anthraquinone Triazene Films on Silicon Substrate / V. I. Shupenyuk, S. V. Mamykin, T. N. Taras [et al.] // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – Vol. 21(1). – P. 117–123.
- [30] Patel N. B. Characterization, application and microbial study of imidazole base acid anthraquinone dyes / N. B. Patel and A. L. Patel // Oriental Journal of Chemistry – 2008. – Vol. 24 (2). – P. 551–558.
- [31] Patel N. B. Performance and microbial studies of acid anthraquinone dyes containing triazole on various fibres / N. B. Patel and A. L. Patel // Int. J. Chem. Sci. – 2009. – Vol. 7 (1). – P. 155–168.
- [32] Raval D. A. Synthesis of 8-aminoceramidone derivatives by modified two step process / D. A. Raval and Y.B. Chauhan // Indian J. of Chem. Technology. – 1997. – Vol. 4. – P. 53–56.
- [33] The Nucleophilic Photo-substitution reaction of anthraquinone derivatives. I. The Photo-amination of sodium 1-amino-4-bromanthraquinone-2-sulfate / H. Inoue, M. Hida, T. D. Tuong and T. Murata // J. Chem. Soc., of Japan. – 1973. – Vol. 46. – P. 1759–1762.
- [34] Kappe C. O. Controlled microwave heating in modern organic highlights from the 2004-2008 / C. O. Kappe, D. Dallinger // Mol. Divers. – 2009. – Vol. 13. – P. 71–193.
- [35] Patricci E. Microwaves Make Hydroformylation a Rapid and Easy Process / E. Patricci, A. Mann, A. Schoenfelder // Org. Lett. – 2006. – Vol. 8, № 17. – P. 3725–3727.
- [36] Development of GoSlo-SR-5-69, a potent activator of large conductance Ca<sup>2+</sup>-activated K<sup>+</sup> (BK) channels / S. Roy, R. J. Large, A. M. Akande [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 75. – P. 426–437.
- [37] Klimenko L. S. Photochemical and Thermal Transformations of 1-Aryloxy-2- and 4-Azidoanthraquinones / L. S. Klimenko, E. A. Pritchina, N. P. Gritsan // Chem. Eur. J. – 2003. – Vol. 9. – P. 1639–1644.
- [38] Klimenko L. S. Synthesis of 5H-naphtho[2,3-c]phenothiazine-8,13-diones from 1-arylthio-2-azidoanthraquinones / L. S. Klimenko, E. A. Pritchina, N. P. Gritsan // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – Vol. 50. – P. 678–681.
- [39] Kucherov F. A. Synthesis of linear and angular anthraquinonothiazol-3-ones, their S-oxides, and S,S-dioxides / F. A. Kucherov, S. G. Zlotin // Russian Chemical Bulletin. – 2001. – Vol. 50. – P. 1657–1662.
- [40] Heterocyclic Analogs of 5,12-Naphthacenequinone 14\*. Synthesis of naphtho[2,3-f]indole-3-carboxylic Acid Derivatives / A. S. Tikhomirov, V. A. Litvinova, Y. N. Luzikov [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Vol. 53. – P. 1072–1079.
- [41] Beresnev V. A. Specificity of the cyclization of 1-alkyl(aryl)sulfonylamino-9,10-anthraquinones into naphtho[1,2,3-cd]indol-6(2H)-ones / V. A. Beresnev, L. M. Gornostaev // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Vol. 44. – P. 1508–1511.
- [1] Hussain, H.; Al-Harrasi, A.; Al-Rawahi, A.; Green, I.; Csuk, R.; Ahmed, I.; Shan, A.; Abbas, G.; Rehman, N.; Ullah, R. (2015). A fruitful decade from 2005 to 2014 for anthraquinone patents. *Expert Opin. Ther. Patents*. 1053–1064. <https://doi.org/10.1517/13543776.2015.1050793>
- [2] Malik, E.; Muller, C. (2016). Anthraquinones As Pharmacological Tools and Drugs. *Medicinal research reviews*. 36(4), 705–748. <https://doi.org/10.1002/med.21391>
- [3] Khanal, P.; Patil, B. M.; Chand, J.; Naaz, Y. (2020). Anthraquinone Derivatives as an Immune Booster and their Therapeutic Option Against COVID-19. *Natural Products and Bioprospecting*. 10, 325–335. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-39093/v1>
- [4] Bien H.-S., Stawitz J., Wunderlich K. (2000). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / edited by H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich. – Weinheim : Wiley-VCH, 578. [https://doi.org/10.1002/14356007.a02\\_355](https://doi.org/10.1002/14356007.a02_355)
- [5] Naeimi, H.; Namdari, R. (2009). Rapid, efficient and one pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by Lewis acid/methanesulfonic acid under heterogeneous conditions. *Dyes and Pigments*. 81, 259–263. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.10.019>
- [6] Kukowska-Kaszuba, M.; Dzierzbicka, K.; Serocki, M.; Skladanowski, A. (2011). Solid Phase Synthesis and Biological Activity of Tuftsin Conjugates. *J. Med. Chem.* 54, 2447–2454. <https://doi.org/10.1021/jm200002s>
- [7] Bu, X.; Deady, L. W.; Finlay, G. J.; Baguley, B. C.; Denny, W. A. (2001). Synthesis and Cytotoxic Activity of 7-Oxo-7H-dibenz[f,i]isoquinoline and 7-Oxo-7H-benzof[e]perimidine Derivatives. *J. Med. Chem.* 44, 2004–2014. <https://doi.org/10.1021/jm010041i>
- [8] Deady, L. W.; Smith, C. L. (2003). Tetracycle Formation from the Reaction of Acetophenones with 1-Aminoanthraquinone, and Further Annulation of Pyridine and Diazepine Rings. *Aust. J. Chem.* 56, 1219–1224. <https://doi.org/10.1071/CH03136>
- [9] Shankarling, G. S.; Sivakumar, K.; Dhalla A. M. (2010). *US Patent No. 7655085B2*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [10] Gaddam V. (2010). *Synthesis of polycyclic aminoanthraquinone, indole and pyridocarbazole derivatives through inter and intramolecular hetero Diels-Alder reaction*. (PhD dissertation). <http://hdl.handle.net/10603/4211>
- [11] Savelev, V. A.; Loskutov, V. A. (1991). Cyclization of N-(2-R-1-anthraquinonyl)ureas to anthrapyrimidine derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* 27, 621–623.
- [12] Barabanov, I. I.; Fedenok, L. G.; Polykov, N. E.; Shvartsberg, M. S. (2001). Transformations of 1-amino-2-(3-hydroxyalk-1-ynyl)-9,10-anthraquinones in the presence of amines. *Russ. Chem. Bull.* 50, 1663–1667.
- [13] Vasilevsky, S. F.; Tretyakov, E. V.; Elguero, J. (2002). Synthesis and properties of acetylenic derivatives of pyrazoles. *Adv. Heterocycl. Chem.* 82, 1–50.
- [14] Shvartsberg, M. S.; Kolodina, E. A. (2008). Synthesis of 4-haloquinolines and their fused polycyclic derivatives. *Mendeleev. Commun.* 18, 109–111. DOI [10.1016/j.mencom.2008.03.020](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.03.020)
- [15] Carroll, R. L.; Gorman, C. B. (2002). The Genesis of Molecular Electronics. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 4378.
- [16] Klimenko, L. S.; Sirazhedinova, N. S.; Savelev, V. A.; Martyanov, T. P.; Korchagin, D. V. (2016). Photochemical cyclocondensation of 1-arylthio-2-azidoanthraquinones with phenols. *Russ. Chem. Bull.* 65, 1814–1819.

## References



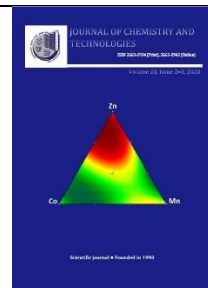
- [17] Lee, Yu-Ru.; Chen, T. C.; Lee, C. C.; Chen, C. L.; Ali, A.; Tikhomirov, A.; Guh, J. H.; Yu, D. S.; Huang, H. S. (2015). Ring fusion strategy for synthesis and lead optimization of sulfur-substituted anthra[1,2-c][1,2,5]thiadiazole-6,11-dione derivatives as promising scaffold of antitumor agents. *Eur. J. of Med. Chem.* 102, 661-676. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.052>
- [18] Batista, R.; Costa, S.; Raposo, M. (2014). Selective colorimetric and fluorimetric detection of cyanide in aqueous solution using novel heterocyclic imidazo-anthraquinones. *Sensors and Actuators B.* 191, 791-799. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.030>
- [19] Zvarych, V.; Stasevych, M.; Novikov, V.; Rusanov, E.; Vovk, M.; Szveda, P.; Grecka, K.; Milewski, S. (2019). Anthra[1,2-d][1,2,3]triazine-4,7,12(3H)-triones as a New Class of Antistaphylococcal Agents: Synthesis and Biological Evaluation. *Molecules.* 24, 4581. [doi:10.3390/molecules24244581](https://doi.org/10.3390/molecules24244581)
- [20] Gornostaev, L. M.; Arnold, E.V.; Lykova, E. V.; Sadoschenko, M. V. (2010). Synthesis and functionalization of 7-hydroxyanthra[2,1-b]benzo[d]furan-8,13-diones. *Chem. Heterocycl. Compd.* 46, 665-669. [DOI:10.1007/s10593-010-0566-2](https://doi.org/10.1007/s10593-010-0566-2)
- [21] Chen, W. L.; Wang, Z. H.; Feng, T. T.; Li, D. D.; Wang, C. H.; Xu, X. L.; Zhang, X. J.; You, X. L.; Zhang, X. J.; You, Q. D.; Guo, X. K. (2016). Discovery, design and synthesis of 6H-anthra[1,9-cd]isoxazol-6-one scaffold as G9a inhibitor through a combination of shape-based virtual screening and structure-based molecular modification. *Bioorg. Med. Chem.* 24, 6102-6108. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.09.071>
- [22] Fedenok, L. G.; Barabanov, I. I.; Zolnikova, N. A.; Bashurova, V. S.; Bogdanchikov, G. A. (2011). Mechanism and Synthesis Potentialities of the Cyclization of vic-(Alkynyl)arene diazonium Salts. *Chem. Sustainable Dev.* 19, 647-651.
- [23] Stepanov, A. A.; Gornostaev, L. M.; Vasilevsky, S. F.; Arnold, E. V.; Mamatyuk, V. I.; Fadeev, D. S.; Gold, B.; Alabugin, I. V. (2011). Chameleonic Reactivity of Vicinal Diazonium Salt of Acetylenyl-9,10-anthraquinones: Synthetic Application toward Two Heterocyclic Targets. *J. Org. Chem.* 76(21), 8737-8748. <https://doi.org/10.1021/jo2014214>
- [24] Sabadakh, O. P.; Taras, T. M.; Luchkevich, E. R.; Novikov, V. P. (2015). Synthesis of triazene derivatives of 9, 10-anthraquinone. *Russ. J. Org. Chem.* 51(2), 277-278. <https://doi.org/10.1134/S1070428015020244>
- [25] Shupeniuk, V. I.; Taras, T. M.; Sabadakh, O. P.; Bolibrukh L.D.; Zhurakhivska L. R. (2019). [Tryazeny na osnovi 4-imidazol zamishhenogho antrakhinonu yak imovirni inhibitory bilkiv]. Lviv, Ukraine: Khimija, tekhnologhija rehovyn ta jikh zastosuvannja. 2(2). (in Ukrainian). <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.135>
- [26] Taras, T. M.; Deichakivsky, Y. I.; Shupeniuk, V. I.; Sabadakh, O. P.; Bolibrukh, L. D. (2019). [Osoblyvosti otrymannja tryazeniv antrakhinonovogho rjadu]. Lviv, Ukraine: Khimija, tekhnologhija rehovyn ta jikh zastosuvannja, 2(1). (in Ukrainian). <https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.092>
- [27] Sabadakh, O.; Lozynskyi, A.; Luchkevych, E.; Taras, T.; Vynnytska, R.; Karpenko, O.; Novikov, V.; Lesyk, R. (2018). The application of anthraquinone -based triazenes as equivalents of diazonium salts in reaction with methylene active compounds. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 193(7), 409-414. <https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1452236>
- [28] Bulgakova, N. A.; Gornostaev, L. M. (2001). Cyclization of 1-Aryl-3-[4-aryl(cyclohexyl)amino-9,10-dioxo-1-anthryl]triazenes to 3-Aryl-5-aryl(cyclohexyl)-aminoanthra[1,2d][1,2,3]triazole-6,11-diones. *J. Org. Chem.* 37(9), 1351-1352. <https://doi.org/10.1023/A:1013164528653>
- [29] Shupenyuk, V. I.; Mamykin, S. V.; Taras, T. N.; Matkivskyi, M. P.; Sabadakh, O. P.; Matkivskyi, O. M. (2020). Structure and Morphology of Anthraquinone Triazene Films on Silicon Substrate. *Physics and Chemistry of Solid State.* 21(1), 117-123. [DOI: 10.15330/pccs.21.1.117-123](https://doi.org/10.15330/pccs.21.1.117-123)
- [30] Patel, N. B.; Patel, A. L. (2008). Characterization, application and microbial study of imidazole base acid anthraquinone dyes. *Oriental Journal of Chemistry.* 24(2), 551-558.
- [31] Patel, N. B.; Patel, A. L. (2009). Performance and microbial studies of acid anthraquinone dyes containing triazole on various fibres. *Int. J. Chem. Sci.* 7(1), 155-168.
- [32] Raval, D. A.; Chauhan, Y. B. (1997). Synthesis of 8-aminoceramidone derivatives by modified two step process. *Indian J. of Chem. Technology.* 4, 53-56.
- [33] Inoue, H.; Hida, M.; Tuong, T. D.; Murata, T. (1973). The Nucleophilic Photo-substitution reaction of anthraquinone derivatives. I. The Photo-amination of sodium 1-amino-4-bromanthraquinone-2-sulfate. *J. Chem. Soc., of Japan.* 46, 1759-1762.
- [34] Kappe, C. O.; Dallinger, D. (2009). Controlled microwave heating in modern organic highlights from the 2004-2008. *Mol. Divers.* 13, 171-193. <https://doi.org/10.1007/s11030-009-9138-8>
- [35] Patricci, E.; Mann, A.; Schoenfelder, A. (2006). Microwaves Make Hydroformylation a Rapid and Easy Process. *Org. Lett.* 8(17), 3725-3727.
- [36] Roy, S.; Large, J. R.; Akande, A. M.; Kshatri, A.; Webb, T. I.; Domene, C.; Sergeant, G. P.; Mchale, N. G.; Thornbury, K. D.; Hollywood M. A. (2004). Development of GoSlo-SR-5-69, a potent activator of large conductance Ca<sup>2+</sup>-activated K<sup>+</sup> (BK) channels. *Eur. J. Med. Chem.* 75, 426-437. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.01.035>
- [37] Klimenko, L. S.; Pritchina, E. A.; Gritsan, N. P. (2003). Photochemical and Thermal Transformations of 1-Aryloxy-2- and 4-Azidoanthraquinones. *Chem. Eur. J.* 9, 1639-1644. <https://doi.org/10.1002/chem.200390188>
- [38] Klimenko, L. S.; Pritchina, E. A.; Gritsan, N. P. (2001). Synthesis of 5H-naphtho[2,3-c]phenothiazine-8,13-diones from 1-arylthio-2-azidoanthraquinones. *Russ. Chem. Bull.* 50, 678-681.
- [39] Kucherov, F. A.; Zlotin, S. G. (2001). Synthesis of linear and angular anthraquinonothiazol-3-ones, their S-oxides, and S,S-dioxides. *Russ. Chem. Bull.* 50, 1657-1662. [DOI: 10.1023/A:1013003122428](https://doi.org/10.1023/A:1013003122428)
- [40] Тихомиров, А. С.; Литвинова, В. А.; Лузиков, Ю. Н.; Королев, А. М.; Синкевич, Ю. Б.; Щекотихин А. Е. (2017). Heterocyclic Analogs of 5,12-Naphthacenequinone 14\*. Synthesis of naphtho[2,3-f]indole-3-carboxylic Acid Derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* 53(10), 1072-1079. [DOI 10.1007/s10593-017-2173-y](https://doi.org/10.1007/s10593-017-2173-y)
- [41] Beresnev V. A.; Gornostaev, L. M. (2008). Specificity of the cyclization of 1-alkyl(aryl)sulfonylamino-9,10-anthraquinones into naphtho[1,2,3-cd]indol-6(2H)-ones. *Russ. J. Org. Chem.* 44, 1508-1511. [DOI: 10.1134/S1070428008100187](https://doi.org/10.1134/S1070428008100187)



## Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 343.982.342

### USE OF CHEMICAL METHODS FOR COLLECTION AND EXAMINATION OF HANDPRINTS IN EXAMINATION OF CRIMINAL OFFENSES

Ihor V. Pyrih<sup>1</sup>, Vladimir M. Tertyshnyk<sup>2</sup>, Olga L. Sokolenko<sup>3</sup>, Alexander V. Sachko<sup>3</sup>,  
Andriy B. Vishnikin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Customs and Finance, 2/4, Vernadsky Str., Dnipro, 49000, Ukraine

<sup>2</sup>Dnipropetrovsk State University of Internal Affairs, 26 Gagarina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine

<sup>3</sup>Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 16 June 2020; accepted 20 September 2020; available online 4 November 2020

#### Abstract

The article highlights the problems of identification, fixation and study of handprints of varying degrees of latency by chemical methods. The modern technical means used for realization of the specified methods are reviewed. The focus is on the chemicals used to detect latent handprints, namely ninhydrin, alloxan, silver nitrate, cyanoacrylate, lumicyano, curcumin, features of their preparation and application. Recently proposed small particle reagents are considered, which include a suspension of a sparingly soluble substance such as gray molybdenum disulfide MoS<sub>2</sub> or for dark surfaces zinc carbonate ZnCO<sub>3</sub>, detergent, fluorescent or intensely colored dyes. These reagents are suitable for use on various surfaces (metal, paper, plastic, etc.) that are wet or semi-wet, or have been in contact with water for a long time. The mechanism of using the components of such compositions on handprints includes several types of interactions, one of which is the hydrophobic interaction of organic dyes or reagents with the lipid component of handprints, and the second type involves the formation of ion-association complexes between amino groups of amino acids and anionic organic dyes.

**Keywords:** handprints; detection methods; chemicals; investigation; criminal offenses.

### ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ЗБИРАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЛІДІВ РУК ПРИ РОЗСЛІДУВАННІ КРИМІНАЛЬНИХ ПРАВОПОРУШЕНЬ

Ігор В. Пиріг<sup>1</sup>, Володимир М. Тertiшник<sup>2</sup>, Ольга Л. Соколенко<sup>3\*</sup>, Олександр В. Сачко<sup>3</sup>,  
Андрій Б. Вишнікін<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Дніпропетровський державний університет внутрішніх справ, просп. Гагаріна, 26, Дніпро, 49005

<sup>2</sup>Університет митної справи та фінансів, вул. Вернадського, 2/4, Дніпро, 49000, Україна

<sup>3</sup>Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

#### Анотація

У статті висвітлюються проблеми виявлення, фіксації та дослідження слідів рук різного ступеня латентності хімічними методами. Розглянуто сучасні технічні засоби, що використовуються для реалізації означених методів. Зосереджено увагу на хімічних речовинах, що використовуються для виявлення латентних слідів рук, а саме нігіндрині, алоксані, аргентум (I) нітраті, ціаноакрилаті, люміціані, куркуміні, особливостях їх підготовки та застосування. Розглянуті нові, нещодавно запропоновані вологі порошкові реагенти, у склад яких входять суспензії малорозчинної речовини, такої як сірий молібден дисульфід MoS<sub>2</sub>, або, для темних поверхонь, цинку карбонат ZnCO<sub>3</sub>, детергент, флуоресціюючі або інтенсивно забарвлені барвники. Обговорені механізми хімічних реакцій, за рахунок яких забарвлені реагенти утримуються речовинами, що входять у склад слідів рук (амінокислоти, жирні кислоти).

**Ключові слова:** сліди рук; методи виявлення; хімічні речовини; розслідування; кримінальні правопорушення.

\*Corresponding author e-mail: sokolenko2003dnu@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082014

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СОБИРАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СЛЕДОВ РУК ПРИ РАССЛЕДОВАНИИ УГОЛОВНЫХ ПРАВОНАРУШЕНИЙ

Игорь В. Пирог<sup>1</sup>, Владимир М. Тертышник<sup>2</sup>, Ольга Л. Соколенко<sup>3\*</sup>, Александр В. Сачко<sup>3</sup>, Андрей Б. Вишникин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Днепропетровский государственный университет внутренних дел, проспект Гагарина, 26, Днепр, 49005, Украина

<sup>2</sup>Университет таможенного дела и финансов, ул. Вернадского, 2/4, Днепр, 49000, Украина

<sup>3</sup>Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина

### Аннотация

В статье освещаются проблемы выявления, фиксации и исследования следов рук разной степени латентности химическими методами. Рассмотрены современные технические средства, используемые для реализации указанных методов. Акцентируется внимание на химических веществах, используемых для выявления латентных следов рук, а именно нингидрине, аллоксане, азотнокислом серебре, цианоакрилате, люмициане, куркумине, особенностях их подготовки и применения. Рассмотрены новые, недавно предложенные порошковые реагенты, в состав которых входят суспензии малорастворимого вещества, такого как серый дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  или, для темных поверхностей, карбонат цинка  $\text{ZnCO}_3$ , детергент, флуоресцирующие или интенсивно окрашенные красители. Обсужден механизм химических реакций, за счет которых окрашенные реагенты удерживаются веществами, которые входят в состав следов рук (аминокислоты, жирные кислоты).

**Ключевые слова:** следы рук; методы обнаружения; химические вещества; расследование; уголовные правонарушения.

### Вступ

**Постановка проблеми.** Одним з основних завдань кримінального провадження, зазначених у статті 2 Кримінального процесуального кодексу України, є забезпечення швидкого, повного та неупередженого розслідування. Вирішення цього завдання вимагає від правоохоронних органів використання не тільки власних юридичних знань, а й залучення до процесу розслідування спеціалістів, які володіють спеціальними компетентностями у галузі інших наук, перш за все – природничих та технічних. Одним з завдань криміналістики є розробка засобів і методів протидії злочинності, заснованих на сучасних досягненнях науки і техніки. Дослідження в галузі хімії з одного боку стосуються фундаментальних теоретичних досліджень, а з другого – мають суто прикладний характер. Криміналістика враховує досягнення таких наук, як аналітична, фізична, біологічна, біоорганічна, колоїдна, квантова, математична хімія, радіохімія, механохімія, хемоінформатика, геохімія, топохімія, нанохімія, термоелектрохімія, агрохімія, екологічна, ядерна хімія.

Сучасні досягнення в галузі хімії використовуються для вдосконалення процесу розслідування кримінальних правопорушень. Процес розслідування являє собою пізнавально-довідкову діяльність, успіх якої багато в чому залежить від виявлення, вилучення та подальшого дослідження матеріальних слідів злочину з метою отримання доказової інформації. Серед матеріальних слідів злочину значне місце займають сліди рук, що містять інформацію про

злочинця, яку можливо отримати дослідженням не тільки папілярних візерунків, а й аналізом хіміко-біологічного складу потожирової речовини, що утворює сліди. Актуальність досліджуваної проблеми обумовлюється тим, що, незважаючи на стрімкий розвиток хімії та криміналістики на сучасному етапі, науковцями приділяється недостатньо уваги до використання досягнень хімії при збиранні та дослідженні матеріальних слідів злочину, що, у свою чергу, знижує ефективність розслідування кримінальних правопорушень. Крім того, незважаючи на розробленість сучасних хімічних методів виявлення слідів рук, при їх застосуванні виникають проблеми, пов'язані зі змінами первинного складу об'єкту під дією хімічних речовин, що в подальшому унеможливує його дослідження на молекулярно-генетичному рівні.

Як і в інших сферах, у слідчій діяльності для розкриття і розслідування злочинів постійно враховують новітні досягнення науки і техніки [1–8]. Мета даної роботи полягає у визначенні сучасних можливостей використання хімічних методів при збиранні та дослідженні відбитків пальців рук при розслідуванні кримінальних проваджень.

**Обговорення попередніх досліджень та досліджень авторів.** З теорії криміналістики відомо, що сліди рук утворюються після взаємодії поверхні пальців рук або долонь зі слідосприймаючою поверхнею, у результаті чого на цій поверхні відображаються сліди папілярних візерунків [9]. Вони відображають сосковий

шар верхньої частини дерми. Епідерміс, накриваючи парний ряд сосочків, копіює їх і утворює папілярну лінію, а в місцях поглиблень – міжпапілярні проміжки, що разом створює неповторний візерунок, індивідуальний для кожної людини. Речовину, що утворює слід, у криміналістиці прийнято називати потожировою. Склад цієї речовини різноманітний і складний. Основну її частину становлять виділення шкірних залоз, що мають органічну та неорганічну природу. На поверхні шкіри знаходяться потові і жирові залози. Потові залози знаходяться в підшкірній жировій клітковині, а їх вивідні протоки, проходячи через дерму, закінчуються у верхньому шарі епідермісу отворами воронкоподібної форми – порами. Крім поту до складу потожирової речовини входить шкірний жир, відмерлі клітини епідермісу, нейтральні жири та забруднення [9; 10; 11–13].

Склад компонентів потожирової речовини має суттєве значення при виявленні слідів різними методами. Латентні відбитки пальців складаються зі слідів від секретів потових екскринних, сальних та апокринних залоз, присутніх на долонях, у носі та на голові. Піт містить воду (>98 %), мінерали (0.5 %) та органічні речовини (0.5 %). Екскринний піт складається з протеїнів, сечовини, амінокислот, сечової кислоти, молочної кислоти, цукрів, креатиніна та холіна, в той час як сальний піт містить гліцериди, жирні кислоти, воскові естери, сквалени та стерольні естери. На хімічний склад латентних слідів пальців впливає велика кількість факторів, таких як стать, вік, дієта, тип захворювань, ліки, які приймаються, присутність хімічних речовин на поверхні, яка досліджується. Хімічний склад відбитків пальців далі змінюється з часом внаслідок випаровування летких компонентів, дії мікроорганізмів, нагрівання, світла, вологи та повітря [9].

Методи виявлення слідів рук у криміналістиці прийнято поділяти на оптичні, фізичні, хімічні та фізико-хімічні [10]. Оптичні методи ґрунтуються на виявленні слідів рук з використанням різного роду освітлення в видимій зоні спектру під різними кутами зору та на просвіт. Також використовується опромінювання ультрафіолетовими та інфрачервоними променями, що дозволяє виявити слабковидимі потожирові сліди. Фізичні методи ґрунтуються на адгезії – властивості одних матеріальних тіл прилипати до інших. Сутність фізичних методів складає обробка поверхні зі слідами рук дактилоскопічними порошками,

різними за структурою, кольором та магнітними властивостями. Під час обробки порошками відбувається часткова абсорбція потожирової речовини з можливістю збудження власної люмінесценції. При застосуванні оптичних та фізичних методів виявлення слідів рук не відбувається хімічних взаємодій між речовинами, тому ми не будемо зупинятися на їх розгляді, приділивши увагу хімічним та фізико-хімічним методам.

Основою застосування хімічних методів виявлення невидимих слідів рук є обробка поверхні хімічними сполуками, що взаємодіють з потожировою речовиною, у результаті чого відбувається забарвлення сліду.

Найбільш розповсюдженим хімічним методом виявлення слідів рук на сьогодні залишається нінгідриновий метод. Нінгідрин (2,2-дигідроксіндан-1,3-діон) є органічною сполукою, що відноситься до класу кетонів, спиртів та конденсованих карбоциклів і являє собою призматичні кристали білого чи жовтого кольору, що при нагріванні розчиняються у воді (хімічна формула –  $C_9H_6O_4$ , молярна маса – 178.14 г/моль, густина – 0.862 г/см<sup>3</sup>). Нінгідрин застосовують у вигляді 0.2 %, 0.8 % і 1.2 %-них розчинів в ацетоні, етиловому спирті, піридині. Використовуються для виявлення слідів рук на пористих і шорсткуватих поверхнях, головним чином на папері та картоні, деревині, гіпсокартоні тощо. Він взаємодіє з  $\alpha$ -аміногрупами амінокислот, пептидів, білків, що входять до складу потожирової речовини та забарвлює її у залежності від концентрації у рожевий або рожево-фіолетовий колір. Забарвлення виникає через 4–6 годин після обробки. Для прискорення процесу забарвлення, що особливо має значення при виявленні слідів рук безпосередньо при огляді місця події, є допустимим використання теплового впливу на об'єкт зі слідами. Але при цьому слід очікувати потемніння фону та зменшення контрастності виявленого сліду. Використання нінгідрину дозволяє виявляти як свіжі сліди, так і сліди великої давності (до 10–15 років).

Для підвищення якості слідів є можливим застосування розчинів з окремими домішками різною концентрації. Дослідженнями, проведеними авторами статті, встановлено, що найбільш ефективним є наступний склад реакційної суміші: 500 мг нінгідрину, 1 мл крижаної оцтової кислоти, 3 мл етанолу і 95 мл фреону (1,1,2-трихлортрифторетан). Фреон є найкращим розчинником для виявлення відбитків пальців, оскільки він негорючий, нетоксичний,



дуже швидко випаровується і при його використанні чорнила на документах не розпливаються. У той же час він належить до речовин, які руйнують озоновий шар атмосфери. Тому замість нього можна використовувати легку фракцію петролейного ефіру (температура кипіння 30–50 °C). Під час проведених експериментів застосовували різні концентрації оцтової кислоти та етанолу. Експерименти проводили на папері різної щільності та якості поверхні у відношенні до слідів різної давнини (від 1 доби до 1 року). Також експерименти показали, що сліди, оброблені менш концентрованим розчином нінгідрину (0.2–0.5 %), проявляються довше, але зберігаються значно краще.

Запропонований Т. Ф. Моїсєєвою склад нінгідринового реагенту містить 400 мг нінгідрину, розчиненого у 2 мл метанолу, 1 мл оцтової кислоти, 7 мл етилацетату і петролейний етер, яким доводять до 100 мл загального об'єму [12]. Автором також було запропоновано використовувати для посилення контрасту виявлених нінгідрином відбитків пальців рук поряд з трипсином протеолітичний фермент хімотрипсин. Оскільки ці ферменти мають різну специфічність (трипсин гідролізує пептидні зв'язки, утворені карбоксильними групами основних амінокислот аргініну і лізину, а хімотрипсин – пептидні зв'язки, утворені карбоксильними групами триптофану, фенілаланіну і тирозину, то за певних умов посилення інтенсивності забарвлення сліду може давати інформацію про якісний склад білкових і пептидних компонентів [10].

При всіх позитивних властивостях нінгідрину потрібно зазначити і його недоліки. Нінгідрин порівняно легко розкладається при зберіганні, і його якість необхідно періодично перевіряти на контрольних слідах; сліди, виявлені на чорних і кольорових поверхнях, погано помітні; метод розрахований на виявлення не більше 60–80 % слідів рук на об'єкті і не придатний для об'єктів, які зазнали зволоження через вимивання хлоридів. Фермент швидко втрачає активність, тому його необхідно зберігати в прохолодному сухому місці [11]. Сліди рук на лакованому, полірованому, пофарбованому дереві і пластмасі виявляти нінгідрином не можна, оскільки ацетон розчиняє лак і фарбу і тим самим знищує сліди. Також нінгідрин не можна застосовувати, якщо в поверхневому шарі досліджуваного об'єкта містяться сполуки, що вступають із нінгідрином у кольорову реакцію. При обробці таких об'єктів нінгідрином інтенсивно забарвлюється фон поверхні,

що знижує контрастність виявлених слідів, або вони зливаються з фоном [9].

Метод азотнокислого срібла ґрунтується на взаємодії 5–10 %-го розчину  $\text{AgNO}_3$  у дистильованій воді з хлоридами потожиркової речовини слідів рук. Після нанесення розчину на поверхню спрямовують джерело світла, після чого сліди проявляються та фотографуються, тобто процес носить фотохімічний характер. Закріплення зображення відбувається в розчині гіпосульфїту натрію. Як і нінгідриновий, метод не використовується для обробки об'єктів, що були попередньо зволожені. У поєднанні з нінгідрином аргентум (I) нітрат можна використовувати тільки після застосування нінгідрину. За допомогою цього методу можливо виявлення слідів давністю кілька місяців. Метод азотнокислого срібла проходив апробацію у Дніпропетровському науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі при безпосередній участі авторів даної статті.

На сьогодні нінгідрин та аргентум (I) нітрат виробляють не тільки у вигляді порошку, а й у аерозольних балонах. Готові розчини нінгідрину та аргентум (I) нітрату у різних розчинниках випускають рядом закордонних підприємств. Фірма «Sirchie» випускає аерозольні балони з використанням нінгідрину: Ninhydrin Spray 202C – на основі етанолу та ксилему, Ninhydrin Spray / Acetone 201 ACE – на основі ацетону; Ninhydrin Special Formula NSI 609 – на основі гідрофторофіру (ГФЭ-7100), що має властивість не розмивати барвники [11; 25]. Аерозольні балони мають різні модифікації залежно від кольору та властивостей поверхні. Серед вітчизняних торгових підприємств, що займаються постачанням хімічної продукції для криміналістичних досліджень, потрібно зазначити фірми «Експертні системи» (м. Київ), «Інжен» (м. Ніжин).

Іншим хімічним методом виявлення слідів рук є обробка поверхні розчином алоксану і DFO. Ці речовини також взаємодіють з білковими компонентами потожиркової речовини. Алоксан використовують у вигляді 1 %-вого розчину в ацетоні. Виявлені алоксаном сліди рук мають досить інтенсивну малинову люмінесценцію при освітленні в ультрафіолетових променях. Після виявлення слідів досліджувану поверхню рекомендують обробити 1.5 %-вим розчином купрум (II) нітрату в ацетоні для нейтралізації залишків алоксану на вільній від сліду поверхні і нейтралізації забарвлення фону.

DFO або 1,8-діазафлуорен-9-он (хімічна формула  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ , молярна маса – 182.18 г/моль)

є хімічною речовиною, що використовується для виявлення прихованих відбитків пальців на пористих поверхнях [13]. Перевага DFO особливо помітна при виявленні слідів пальців на білому або багатобарвному папері, матовому та пакувальному папері та полімерних паке-тах. Опромінювання оброблених слідів синьо-зеленим світлом з довжиною хвилі 470 нм при-зводить до збудження флуоресценції довжи-ною хвилі 570 нм. Флуоресценцію перегляда-ють та фотографують через оранжевий, черво-ний фільтр або окуляри.

Методика використання DFO є наступною. 50 мг порошку DFO розчиняють в суміші 4 мл метанолу і 2 мл оцтової кислоти, а потім розба-вляють 100 мл фреону. Досліджуваний об'єкт опускають у розчин приблизно на 5 секунд, по-тім висушують на повітрі і повторно занурю-ють у розчин на такий же час. Коли об'єкт ви-сохне, його поміщають у термостат і витриму-ють протягом 10 хвилин при температурі 100 °C [12]. При цьому латентні сліди рук забар-влюються у червоний колір, і в променях ла-зера або іншого джерела ультрафіолетового світла спостерігається люмінесцентне відо-браження папілярних візерунків. DFO у ви-гляді порошку може зберігатися необмежено довгий час, а робочий розчин рекомендується готувати безпосередньо перед використан-ням, оскільки він зберігає свої властивості тільки протягом одного тижня. У разі можли-вої обробки нінгідрином і DFO, останній пови-нен використовуватися першим, бо на деяких об'єктах за допомогою нінгідрину можна ви-явити сліди, які неможливо виявити при обро-бці DFO.

Наступний метод, що використовується для виявлення слідів рук, запропонований відно-сно недавно – з початку 90-х років. Цей метод використовує як реагент метил-2-ціанокрилат  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$  [14]. Латентні сліди рук вияв-ляються в результаті взаємодії парів ціаноа-крилата з амінокислотами, що містяться у по-тожирових виділеннях невидимих слідів рук. При цьому відбувається реакція полімеризації, і поверхня слідів на досліджуваних об'єктах покривається білуватим нальотом у вигляді рельєфних папілярних ліній відбитка, стійких до слабких механічних впливів і вологи. Трива-лість повної полімеризації залежить від зовні-шніх умов і складає від декількох хвилин до 24 годин. Час обробки зменшується і чутливість збільшується при підтримці вологості близько 80 %. Ціанокрилат застосовується для вияв-лення прихованих слідів рук на гладких (непо-ристих) поверхнях, таких як пластик, метал

(оброблений та необроблений), скло, оброб-лене дерево. Не рекомендується використовувати на більшості пористих поверхонь або на фоні старих слідів. Для створення парової фази використовують клеї на основі ціанакрилових етерів «Super Glue» або вітчизняних клеїв «Ці-акрин ОС-4» і «Ціакрин ЕО». Методика вияв-лення слідів полягає в наступному. Предмет з передбачуваними потожировими слідами роз-ташовується у вологій герметичній камері (спеціальні камери або банка з герметичною кришкою, камера з поліетилену та ін.), на дно якої наноситься кілька крапель клею.

При правильному використанні даного ме-тоду створюються передумови для якісного виявлення як самих слідів, так і деталей бу-дови папілярних візерунків, що дуже важливо при виявленні пороеджеоскопічних ознак. За-стосування нагрівальних елементів дозволяє прискорити процес виявлення невидимих слі-дів. Для прискореної обробки ціанокрилатом при виявленні невидимих слідів рук на різних непористих поверхнях (пластик, метал, скло, плівка, дерево, гума, шкіра, камінь тощо), у тому числі і на великих об'єктах (вогнепальній зброї, портфелях і т. п.), розроблена лаборато-рна камера СН-315. Камера обладнана систе-мою вентиляції повітря з підключенням до стаціонарної вентиляційної системи і облад-нана вентилятором нагнітання повітря та двома герметично-запірними кранами, систе-мою внутрішньої вентиляції камери для рівно-мірного розподілу парів ціанокрилата, а та-кож ультразвуковим зволожувачем.

Компанія «Foster & Freeman» розробила компакту систему окурювання об'єктів на мі-сці події парами ціанокрилату (за назвою «SUPERfume») для виявлення слідів пальців рук на великих поверхнях (приміщення, авто-мобіль та ін.) зі спеціальним тентом розміром 6 × 3 × 2 метри. Даючи можливість окурювати житлові кімнати, офіси, гаражі, цей набір до-зволяє виявляти та фіксувати відбитки паль-ців безпосередньо на місці події. Зникає необ-хідність доставляти громіздкі речі в лаборато-рію [4].

Вдосконаленим різновидом ціанокрило-вого є метод з використанням люміціану (Lumicyano) [15]. Метод із використанням лю-міціану – швидший, кращий і дешевший засіб виявлення маловидимих слідів рук, розробле-ний у Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (Париж, Франція). Завдяки флуоресцентному барвнику, що входить до його складу, ця речовина дозволяє виявити

флуоресцентні відбитки пальців у стандартних димових камерах на непористих або напівпористих поверхнях і залишає сліди придатними до подальшого дослідження ДНК [15].

Речовина, що також використовується при дактилоскопічних дослідженнях – куркумін або діферулоїлметан (хімічна формула  $C_{21}H_{20}O_6$ , молярна маса 368.38 г/моль). Він являє собою поліфенол, що міститься у корені куркуми, і представляє собою помаранчево-жовті кристали, нерозчинні у воді, але легко розчинні у спирті, малорозчинні у діетиловому етері. Вчені з Sheffield Hallam University (Велика Британія) вважають, що ця речовина, використана під час мас-спектрометричного дослідження, може допомогти у здійсненні аналізу молекулярних складових відбитків пальців, що, у свою чергу, може допомогти встановити такі дані, як стать особи, що залишила відбитки, та виявити на сліду залишки наркотичних засобів [16].

Різноманітні хімічні реакції, які ґрунтуються на взаємодії з водорозчинною (наприклад, амінокислоти) та нерозчинною (жирні кислоти) частиною слідів рук, слугують одним з простих та ефективних прийомів візуалізації. Тому розуміння хімічних реакцій та їх механізмів може допомогти зрозуміти переваги та недоліки методів візуалізації латентних слідів рук. Такі реакції мало обговорені у літературі. Розглянуті до цього методи належать до традиційних методів, які знайшли широке використання. Між тим, вони не завжди ефективні при певних обставинах, наприклад, при виявленні слідів рук на непоруватих або вологих поверхнях.

Починаючи з 1994 року запропонований ряд вологих порошкових реагентів (small particle reagents, SPR), в склад яких входять суспензія малорозчинної речовини на основі сірого молібден дисульфиду  $MoS_2$  або, для темних поверхонь, цинку карбонату  $ZnCO_3$  [17] та детергент. Також використовуються титан (IV) оксид  $TiO_2$ , ферум (III) оксид  $Fe_2O_3$  та інші. Разом із білими порошками, такими як цинку карбонат, для підвищення контрастності у склад формулювань входять органічні барвники. Так, при використанні фуксину [18] чіткі, деталізовані відбитки пальців проявляються на непоруватих поверхнях (метал, скло) навіть після 45 діб знаходження у воді. Для темних або різнокольорових поверхонь у склад порошоків вводять флуоресціюючі барвники (родамін 6G, родамін В, діамантовий жовтий 40, розовий бенгальський, ціановий блакитний, еозин) [19; 20]. Включення родаміну В в SPR-

композицію дає можливість отримувати яскраві, чіткі і деталізовані відбитки пальців, навіть якщо об'єкти знаходилися у воді впродовж 96 годин [19]. Великою перевагою таких композицій є те, що їх можуть з успіхом використовувати навіть недосвідчені криміналісти. Вони не потребують спеціальної апаратури. Методи, які використовують для обробки поверхонь, – це розпилювання, фарбування та занурення. Недоліком цього підходу є те, що при тривалому використанні  $MoS_2$  або  $TiO_2$  проявляють токсичність по відношенню до людини.

Механізм утримання компонентів таких композицій на слідах рук включає декілька типів взаємодій. Молібден дисульфід має дуже добру адгезію до ліпідної складової слідів рук. Одним з типів взаємодій є утримання за рахунок гідрофобних сил між залишками жирних кислот, які у вигляді тригліцеридів або жирів входять у склад потожирових слідів, і гідрофобною частиною специфічних реагентів, у ролі яких часто виступають органічні барвники. Гідрофільне ядро органічних реагентів, у свою чергу, реагує з солями металів, утворюючи забарвлений осад.

Інший механізм взаємодії ґрунтується на реакції між аміногрупами амінокислот та аніонними органічними барвниками [21–24]. Аміногрупи за умови створення достатньо кислого середовища ( $pH < 4$ ) протонуються і утворюють позитивно заряджену групу  $R-NH_3^+$ , яка утворює з аніонними формами барвників іонно-асоціативні комплекси. Такий хімічний зв'язок має значну стійкість і здатен впродовж значного часу утримувати молекули органічних барвників біля амінокислотних груп слідів рук і утворювати специфічне забарвлення, або – у випадку флуоресцентних реагентів – специфічну люмінесценцію папілярного візерунку відбитків пальців.

Нами були розглянуті основні хімічні методи та спеціальні хімічні речовини, що застосовуються для виявлення слідів рук при розслідуванні кримінальних правопорушень. Означені методи в багатьох випадках реалізуються з використанням спеціального обладнання, в тому числі автоматизованого, що значно спрощує роботу спеціалістів на місці події та в лабораторних умовах. Наприклад, у приладі «RECOVER», розробленому англійською компанією «Foster & Freeman», використовується випаровування певних летких речовин для виявлення відбитків пальців на ряді складних поверхонь, у тому числі тих, що піддавалися

впливу сильного нагрівання (наприклад, гільзи або частини саморобного вибухового пристрою) і предметів, які були вимиті водою у спробі запобігти ідентифікації за слідами папілярних візерунків [25].

Для фіксації та візуального дослідження виявлених слідів застосовується візуалізатор «Scene Score RUVIS 29 MP». У першу чергу він використовується для пошуку невидимих відбитків пальців рук як безпосередньо на місці події, так і в лабораторних умовах без обробки порошками та реактивами на гладких непористих поверхнях, у тому числі різнокольорових. Робота приладу заснована на використанні технології формування зображення за відбитим ультрафіолетовим випромінюванням. Він здатен вибірково підсилювати короткохвильове (254 нм) ультрафіолетове випромінювання та ігнорувати всі інші довжини хвиль світла. Ультрафіолетове світло відбивається від потожирової речовини, залишеної пальцями, підсилюється в декілька тисяч разів та перетворюється на видиме світло, що забезпечує видиме зображення необробленого відбитка пальця.

Прилад SceneScore RUVIS 29MP використовує ультрафіолетове світло з довжиною хвилі 254 нм, але на відміну від інших приладів не здатний реєструвати флуоресценцію. Натомість пристрій формує зображення на основі розсіювання світла з довжиною хвилі 254 нм від гребенів відбитків пальців. Система може виявити відбитки пальців на більшості непористих поверхонь перед обробкою або після використання ціаноакрилату. Програмне забезпечення дає можливість прискорити робочий процес в залежності від оброблених слідів. Воно має певну специфіку в залежності від частини спектра, яка використовується при пошуку, і має три режими захоплення: пошук для сканування; фокус, що дозволяє збільшити зображення для налаштування камери і захоплення для отримання зображення з високою роздільною здатністю. Прилад збільшує можливість виявлення, фотозйомки та збору речових доказів, включаючи невидимі відбитки пальців і долонь рук, укуси, синьці, виявлення крові (за допомогою люмінола), сліди взуття, залишки вогнепального пострілу тощо. RUVIS без будь-якої обробки (об'єкта?) має більшу чутливість, ніж традиційні методи, збільшуючи кількість виявлених речових доказів та покращуючи якість слідів при їх фотозйомці і вилученні [26].

## Висновки

Розглянуті основні засоби та методи виявлення, фіксації та дослідження слідів рук різного ступеня латентності за допомогою сучасних хімічних методів. Потрібно зазначити, що розвиток та вдосконалення методів роботи зі слідами рук і відповідних технічних засобів сприяє вирішенню одного з основних завдань кримінального провадження, а саме забезпеченню швидкого, повного та неупередженого розслідування. Результати критичного огляду літератури та дані, які отримані авторами статті, свідчать, що найбільшими перевагами відрізняються методи, які ґрунтуються на застосуванні вологих порошкових реагентів. Вони придатні для використання на різного роду поверхнях (металевих, паперових, пластмасових та ін.), які є вологими або напіввологими, або були довгий час у контакті з водою. Ці методи є простими, дозволяють ідентифікувати сліди рук після довгого контакту з водою, не потребують використання спеціальної апаратури та великого досвіду. Проблемним є те, що не завжди слідчі та експертні підрозділи забезпечені необхідними для проведення розглянутих у статті досліджень матеріалами та обладнанням [27]. Розглянуті хімічні методи ідентифікації слідів рук вказують на необхідність впровадження у слідчу практику сучасних досягнень природничих наук та інноваційних технологій.

## Bibliography

- [1] Аверьянова Т. В. Судебная экспертиза: Курс общей теории / Т. В. Аверьянова. – М.: Норма, 2008. – 480 с.
- [2] Лук'янчиков Є. Д. Методологічні засади інформаційного забезпечення розслідування злочинів : монографія / Є. Д. Лук'янчиков. – К.: Нац. акад. внутр. справ України, 2005. – 360 с.
- [3] Лук'янчиков Є. Д. Удосконалення процесуальних засобів збирання криміналістичної інформації. / Є. Д. Лук'янчиков, Б. Є. Лук'янчиков // Науковий вісник Дніпропетровського юридичного інституту МВС України. – 2000. – № 2. – С. 171–179.
- [4] Пиріг І. В. Теоретико-прикладні проблеми експертного забезпечення досудового розслідування : монографія / І. В. Пиріг. – Дніпропетровськ: Ліра ЛТД, 2015. – 432 с.
- [5] Антонов К. В. Теорія доказів: підручник / К. В. Антонов, О. В. Сачко, В. М. Тертишник, В. Г. Уваров. За заг. ред. В. М. Тертишника. – Київ: Алерта, 2015. – 294 с.
- [6] Tertyshnyk V. M. Сучасний стан експрес-аналітичних методів дослідження матеріальних об'єктів у кримінальному процесі. / V. M. Tertyshnyk, O. L. Sokolenko, A. V. Sachko // J. Chem. and Chem. Technologies. – 2019. – Vol. 27 № 1. – С. 65–70.
- [7] Дубовий О. П. Криміналістичне дослідження слідів рук / О. П. Дубовий, В. Я. Лукашенко, Я. В. Рибалко [та ін.]; ред. Я. Ю. Кондратьєв. – К.: Атака, 2000. – 152 с.



- [8] Щербаковський М. Г. Проведення та використання судових експертиз у кримінальному провадженні : монографія / М. Г. Щербаковський. – Харків: В деле, 2015. – 560 с.
- [9] Шведова О. В. Дактилоскопічні дослідження: навчальний посібник. – К.: КНТ, 2010. – 145 с.
- [10] Пясковський В. В. Криміналістика / В. В. Пясковський, Ю. М. Чорноус, А. В. Іщенко, О. О. Алексєєв та ін. – К.: Центр учбової літератури, 2015. – 544 с.
- [11] Современные средства выявления следов рук. Компания «КРИМ-МАРКЕТ». [Електронний ресурс] – Режим доступу: [https://www.xn----8sbpijdlb6afv.xn--p1ai/images/easyblog\\_articles/15/sirchiepdf.pdf](https://www.xn----8sbpijdlb6afv.xn--p1ai/images/easyblog_articles/15/sirchiepdf.pdf)
- [12] Моисеева Т. Ф. Комплексное криминалистическое исследование потожировых следов человека / Т. Ф. Моисеева. – М.: ООО «Городец-издат», 2000. – 224 с.
- [13] Pounds A. The use of 1,8-Diazafluoren-9-one (DFO) for the fluorescent detection of latent fingerprints on paper. A preliminary evaluation / A. Pounds, R. Grigg, T. Mongkolaussavaratana // J. Forensic Sciences. – 1990. – Vol. 35, N 1. – P. 169–175.
- [14] Wargacki S. P. Understanding the chemistry of the development of latent fingerprints by superglue fuming / S. P. Wargacki, L. A. Lewis, M.D. Dadmun // J. Forensic Sci. – 2007. – Vol. 52, N 5. – P. 1057–1062.
- [15] The optimisation of fingermark enhancement by VMD and Lumicyano™ on thermal paper / P. B. Sherriffs, K. J. Farrugia, J. M. Fraser, B. J. Jones // Science & Justice. – 2020. Vol. 60. – P. 160–168.
- [16] Garg R.K. A new technique for visualization of latent fingerprints on various surfaces using powder from turmeric: A rhizomatous herbaceous plant (*Curcuma longa*) / R. K. Garg, H. Kumari, R. Kaur // Egyptian J. Forensic Sci. – 2011. – Vol. 1. – P. 53–57.
- [17] Bumrah G. S. Emerging latent fingerprint technologies: a review / G. S. Bumrah, R. M. Sharma, O. P. Jasuja // Egyptian J. Forensic Sci. – 2016. – Vol. 6. – P. 39–50.
- [18] Rohatgi R. Development of latent fingerprints on wet non-porous surfaces with SPR based on basic fuchsin dye / R. Rohatgi, A. K. Kapoor // Egyptian J. Forensic Sci. – 2016. – Vol. 6. – P. 179–184.
- [19] Kapoor S. Visualization of latent fingermarks using Rhodamine B: A new method / S. Kapoor, G.S. Sodhi, K. Sanjiv // Int. J. Forensic Sci. Pathology. – 2015. – Vol. 3. – P. 199–201.
- [20] Azman A. R. Relevant visualization technologies for latent fingerprints on wet objects and its challenges: a review / A. R. Azman, N. A. Mahat, R. A. Wahab [et al.] // Egyptian J. Forensic Sci. – 2019. – Vol. 9. № 23. – 13 p.
- [21] Чернявская А. Ю. Исследование взаимодействия бромфенолового синего с катионными полиакриламидами и применение его в анализе / А. Ю. Чернявская, А.Б. Вишникін, Л.А. Іваниця // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1 (65). – С. 36–47
- [22] Hedjazi M. Rapid, highly sensitive and selective spectrophotometric determination of cadmium(II) as an ion associate of tetraiodocadmiate(II) with Astra Phloxine / M. Hedjazi, A.B. Vishnikin, S.N. Khudyakova // J. Chem. Technol. – 2019. – Vol. 27, № 2. – С. 293–303.
- [23] Спектрофотометричне визначення флокулянтів поліакриламідного типу / Л.О. Іваниця, А.Ю. Чернявська, Н.І. Заболотна, А.Б. Вишнікін // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 5–12.
- [24] Vishnikin A.B. Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropoly anions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes / A.B. Vishnikin, M.E.A. Al-Shwaiyat, S.I. Okovytyy [et al.] // In «Scientific developments and achievements». – London: Science Publishing, 2018. – P. 181–208.
- [25] Crime-lite forensic light sources. Foster + Freeman. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.fosterfreeman.com/forensic-light-sources.html>.
- [26] ScenesCope RUVIS 29MP System. SPEX Forensics [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://spexforensics.com/products/item/scenescope-ruvis-29mp-system>.

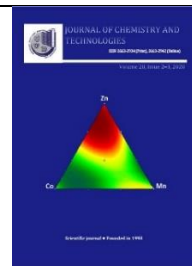
## References

- [1] Averyanova, T. V. (2008). [Forensics: General Theory Course]. Moscow: Norma (in Russian).
- [2] Lukyanchikov, E. D. (2005). [Methodological ambush of informational care for medical care: monograph]. Kyiv: National Academy of Internal Reference of Ukraine, 2005 (in Ukrainian).
- [3] Lukyanchikov, E. D., Lukyanchikov, B. E. (2000). [Improvement of procedural means of collecting forensic information]. *Scientific Bulletin of the Dnipropetrovsk Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine*. (2), 171–179 (in Ukrainian).
- [4] Pyrih, I. V. (2015). [Theoretical and applied problems of expert support of pre-trial investigation: monograph]. Dnipropetrovsk: Lira (in Ukrainian).
- [5] Antonov, K. V., Sachko, O. V., Tertyshnyk, V. M., Uvarov, V. G. (2015). [Evidence theory: a textbook]. Ed. V. M. Tertyshnyk. Kyiv: Alerta (in Ukrainian).
- [6] Tertyshnyk, V. M., Sokolenko, O. L., Sachko, A. V. (2019). [State-of-the-art of express analytical methods of research of material object criminal process]. *J. Chem. and Chem. Technologies*, 27(1), 65–70 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/081907>
- [7] Duboviy, O. P., Lukashenko, V. Ya., Rybalko, Ya. V., Tymoshenko, P. Yu., Chornobay, L. M. (2000). [Forensic examination of handprints]. Ya. Yu. Kondratyev (Ed.). Kyiv: Ataka (in Ukrainian).
- [8] Shcherbakovskyi, M. G. (2015). [Conducting and using forensic examinations in criminal proceedings: a monograph]. Kharkiv: V dele (in Ukrainian).
- [9] Shvedova, O. V. (2010) [Dactyloscopic research]: a textbook. K.: KNT (in Ukrainian).
- [10] Piaskovskiy, V. V., Chornous, Yu. M., Ishchenko, A. V., Aliksieiev, O. O. (2015). B. B. [Criminalistics]. Kyiv: Tsentr uchbovoi literatury [in Ukrainian].
- [11] Modern means of detecting handprints. CRIME MARKET [https://www.xn----8sbpijdlb6afv.xn--p1ai/images/easyblog\\_articles/15/sirchiepdf.pdf](https://www.xn----8sbpijdlb6afv.xn--p1ai/images/easyblog_articles/15/sirchiepdf.pdf)
- [12] Moiseeva, T. F. (2000). [Comprehensive forensic investigation of human fingerprints]. Moscow: ООО «Horodets-izdat» (in Russian).
- [13] Pounds, A., Grigg, R., Mongkolaussavaratana, T. (1990). The use of 1,8-Diazafluoren-9-one (DFO) for the fluorescent detection of latent fingerprints on paper. A preliminary evaluation. *J. Forensic Sci.* 35 (1), 169–175. <https://doi.org/10.1520/JFS128131>
- [14] Wargacki, S. P., Lewis, L. A., Dadmun, M.D. (2007). Understanding the chemistry of the development of latent fingerprints by superglue fuming. *J. Forensic Sci.* 52(5), 1057–1062. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00527.x>
- [15] Sherriffs, P. B., Farrugia, K. J., Fraser, J. M., Jones, B. J. (2020). The optimisation of fingermark enhancement by VMD and Lumicyano™ on thermal paper. *Science & Justice* 60, 160–168.

- <https://doi.org/10.1016/j.scius.2019.10.004>
- [16] Garg R.K. A new technique for visualization of latent fingerprints on various surfaces using powder from turmeric: A rhizomatous herbaceous plant (*Curcuma longa*) / R. K. Garg, H. Kumari, R. Kaur // *Egyptian J. Forensic Sci.* – 2011. – Vol. 1. – P. 53-57. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2011.04.011>
- [17] Bumbrach, G. S., Sharma, R. M., Jasuja, O. P. (2016). Emerging latent fingerprint technologies: a review. *Egyptian J. Forensic Sci.* 6, 39–50. <https://doi.org/10.2147/RRFMS.S94192>
- [18] Rohatgi, R., Kapoor, A. K. (2016). Development of latent fingerprints on wet non-porous surfaces with SPR based on basic fuchsin dye. *Egyptian J. Forensic Sci.* 6, 179–184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.05.007>
- [19] Kapoor, S., Sodhi, G.S., Sanjiv, K. (2015). Visualization of latent fingermarks using Rhodamine B: A new method. *Int. J. Forensic Sci. Pathology.* 3, 199-201. <http://dx.doi.org/10.19070/2332-287X-1500048>
- [20] Azman, A. R., Mahat, N. A., Wahab, R. A., Ahmad, W. A., Huri, M. A. M., Hamzah, H. H. (2019). Relevant visualization technologies for latent fingerprints on wet objects and its challenges: a review. *Egyptian J. Forensic Sci.* 9, 13 p. <https://doi.org/10.1186/s41935-019-0129-3>
- [21] Chernavskaya, A. Yu., Vishnikin A.B., Ivanitsa, L.O. (2018). Investigation of interaction of bromphenol blue with cationic polyacrylamides and its use in analysis. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 23 (1), 36–47. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).122686](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).122686) (in Ukrainian)
- [22] Hedjazi M., Vishnikin A. B., Khudyakova S. N. (2019). Rapid, highly sensitive and selective spectrophotometric determination of cadmium(II) as an ion associate of tetraiodocadmiate(II) with Astra Phloxine. *J. Chem. Technologies.* 27(2), 293–303. <https://doi.org/10.15421/081930>
- [23] Ivanitsa, L.O., Chernyavskaya, A. Yu., Zabolotna, N.I., Vishnikin, A.B. (2018). Spectrophotometric determination of polyacrylamide type flocculants. *Methods and Objects of Chemical Analysis.* 13 (1), 5–12. <https://doi.org/10.17721/moca.2018.5-12> (in Ukrainian)
- [24] Vishnikin, A.B., Al-Shwaiyat, M.E.A., Okovytyy, S.I., Chernavskaya, A.Yu., Hedjazi, M. (2018). Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropoly anions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes. In «Scientific developments and achievements». London: Sciemcee Publishing.
- [25] Crime-lite forensic light sources. Foster+ Freeman / web-site. <http://www.fosterfreeman.com/forensic-light-sources.html>
- [26] ScenesCope RUVIS 29MP System. SPEX Forensics. <https://spexforensics.com/products/item/scenescope-ruvis-29mp-system>







UDK 541.123.3

## PHASE RELATIONS IN THE SYSTEM TERNARY BASED ON CERIA, ZIRCONIA AND YTTERBIA AT 1500 °C

Oksana A. Kornienko, Olena R. Andrievskaya, Hanna K. Barshchetskaya

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine

Received 26 August 2020; accepted 10 September 2020, available online 4 November 2020

### Abstract

Based on the results of studying the synthesized samples by X-ray phase analysis, the isothermal section of the  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  system at 1500 °C has been constructed. In this temperature new ordering of intermediate phases was not confirmed. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on tetragonal (T) modification  $\text{ZrO}_2$ , cubic (C) modification  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and cubic with fluorite-type structure (F) modifications  $\text{CeO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ ), as well as intermediate phase with orthorhombic structure  $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$  ( $\delta$ ) were determined. The maximal solubility of ceria in  $\delta$ -phase is 12 mol. % be along the section  $\text{CeO}_2\text{-(60 mol \% ZrO}_2\text{-40 mol \% Yb}_2\text{O}_3\text{)}$ . The refined lattice parameters of the unit cells for solid solutions of compositions for the systems were determined. In the zirconia-rich corner, the solid solutions based on tetragonal modification of  $\text{ZrO}_2$  are formed. The solubility of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  in the T- $\text{ZrO}_2$  is low and amounts to ~0.5 mol %, as evidenced by XRD analysis results. The solid solutions based on tetragonal modification of zirconia cannot be quenched from high temperatures due to low stability of T- $\text{ZrO}_2$  under cooling with furnace conditions. The diffraction patterns recorded at room temperatures included the peaks of monoclinic phase M- $\text{ZrO}_2$ . The lattice parameters of the intermediate phase with orthorhombic structure  $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$  ( $\delta$ ) vary from  $a = 0.9654$  nm,  $c = 0.8935$  nm for the composition, containing 59.4 mol %  $\text{ZrO}_2$ -1 mol. %  $\text{CeO}_2$ -39.6 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  to  $a = 0.9742$  nm,  $c = 0.9012$  nm for the composition (F +  $\delta$ ), containing 51 mol %  $\text{ZrO}_2$ -15 mol %  $\text{CeO}_2$ -34 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and to  $a = 0.9759$  nm,  $c = 0.9028$  nm for the composition (F + C +  $\delta$ ), containing 48 mol %  $\text{ZrO}_2$ -20 mol %  $\text{CeO}_2$ -32 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . The isothermal section of the  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  system at 1500 °C contains one three-phase region (F+C+ $\delta$ ), four single-phase regions (F- $\text{CeO}_2$ ( $\text{ZrO}_2$ ), T- $\text{ZrO}_2$ ,  $\delta$ , C- $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) and four two-phase regions (C+F, C+ $\delta$ , F+ $\delta$ , F+T).  
**Keywords:** phase equilibrium; phase diagram; solid solution; lattice parameter.

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ЦЕРІЮ ТА ІТЕРБІЮ ЗА 1500 °C

Оксана А. Корнієнко, Олена Р. Андрієвська, Ганна К. Барщевська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Крижановського 3, Київ, 03680, Україна

### Анотація

За результатами рентгенофазового аналізу досліджених зразків побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  за температури 1500 °C. Нових фаз при зазначеній температурі не виявлено. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (F) модифікації із структурою типу флюориту  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{CeO}_2$ ), тетрагональної (T) модифікації  $\text{ZrO}_2$ , кубічної (C) модифікації  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , а також упорядкованої фази  $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$  ( $\delta$ ), що кристалізується в ромбоєдричній структурі. Гранична розчинність оксиду церію в  $\delta$ -фазі складає 12 мол.% за перерізом  $\text{CeO}_2\text{-(60 мол.% ZrO}_2\text{-40 мол.% Yb}_2\text{O}_3\text{)}$ . Параметри елементарної комірки упорядкованої  $\delta$ -фази змінюються від  $a = 0.9654$  нм,  $c = 0.8935$  нм для однофазного зразка, що містить 59.4 мол.%  $\text{ZrO}_2$ -1 мол.%  $\text{CeO}_2$ -39.6 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.9742$  нм,  $c = 0.9012$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 51 мол.%  $\text{ZrO}_2$ -15 мол.%  $\text{CeO}_2$ -34 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  та до  $a = 0.9759$  нм,  $c = 0.9028$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 48 мол.%  $\text{ZrO}_2$ -20 мол.%  $\text{CeO}_2$ -32 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  при 1500 °C характеризується наявністю однієї трифазної (C + F +  $\delta$ ), чотирьох однофазних (F- $\text{CeO}_2$ ( $\text{ZrO}_2$ ), T- $\text{ZrO}_2$ ,  $\delta$ , C- $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) і чотирьох двофазних (C + F, C +  $\delta$ , F +  $\delta$ , F + T) областей.

**Ключові слова:** фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних ґраток.

\*Corresponding author: e-mail address: Kornienkookksana@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082015



## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ 1500 °С

Оксана А. Корниенко, Елена Р. Андриевская, Анна К. Барщевская

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, 03680, Украина

### Аннотация

По результатам рентгенофазового анализа исследованных образцов, построено изотермическое сечение тройной диаграммы состояния системы  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  при температуре 1500 °С. Новых фаз при указанной температуре не выявлено. Установлено, что в системе образуются поля твердых растворов на основе кубической (F) модификации со структурой типа флюорита  $ZrO_2$  ( $CeO_2$ ), тетрагональной (T) модификации  $ZrO_2$ , кубической (C) модификации  $Yb_2O_3$ , а также упорядоченной фазы  $Zr_3Yb_4O_{12}$  ( $\delta$ ), которая кристаллизуется в ромбоэдрической структуре. Предельная растворимость оксида церия в  $\delta$ -фазе составляет 12 мол.% вдоль сечения  $CeO_2$ -(60 мол.%  $ZrO_2$ -40 мол.%  $Yb_2O_3$ ). Параметры элементарной ячейки упорядоченной  $\delta$ -фазы изменяются от  $a = 0.9654$  нм,  $c = 0.8935$  нм для однофазного образца содержащего 59.4 мол.%  $ZrO_2$ -1 мол.%  $CeO_2$ -39.6 мол.%  $Yb_2O_3$  до  $a = 0.9742$  нм,  $c = 0.9012$  нм для двухфазного образца (F +  $\delta$ ), содержащего 51 мол.%  $ZrO_2$ -15 мол.%  $CeO_2$ -34 мол.%  $Yb_2O_3$  и до  $a = 0.9759$  нм,  $c = 0.9028$  нм для трехфазного образца (F + C +  $\delta$ ), содержащего 48 мол.%  $ZrO_2$ -20 мол.%  $CeO_2$ -32 мол.%  $Yb_2O_3$ . Изотермическое сечение диаграммы состояния системы  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  при 1500 °С характеризуется наличием одной трехфазной (C + F +  $\delta$ ), четырех однофазных (F- $CeO_2$ ( $ZrO_2$ ), T- $ZrO_2$ ,  $\delta$ , C- $Yb_2O_3$ ) и четырех двухфазных (C + F, C +  $\delta$ , F +  $\delta$ , F + T) областей.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия; диаграмма состояния; твердые растворы; периоды кристаллических решеток

### Вступ

Темпи розвитку сучасних технологій потребують створення матеріалів з підвищеними характеристиками. Матеріали на основі цирконій (IV) оксиду, стабілізованого оксидами  $Ln_2O_3$ , можуть бути використані для створення функціональної та конструкційної кераміки. [1–4]. Діаграма стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  є фізико-хімічною основою для створення матеріалів конструкційного та функціонального призначення. Дані про термодинамічну стабільність твердих розчинів на основі оксидів цирконію, церію та іттербію у літературі відсутні, що обумовлює необхідність дослідження фазових рівноваг у потрійній системі  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$ . Фазові співвідношення в обмежувачих подвійних системах  $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  і  $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  досліджено в [5–25].

На основі проведеного літературного огляду встановлено, що діаграму стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$  досліджено в роботах [5–8]. В області температур  $\leq 1500$  °С вказаної системи утворюються поля гомогенності на основі моноклінної M- $ZrO_2$  (0 до 1 мол.%  $CeO_2$ ) при 1100 °С, тетрагональної T- $ZrO_2$  (0 до 18 мол.%  $CeO_2$ ) та (2 до 18 мол.%  $CeO_2$ ) при 1500 та 1100 °С відповідно. Утворення кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- $CeO_2$  спостерігається в концентраційному інтервалі 56 до 100 мол.%  $CeO_2$  при 1500 °С і від 73 до 100 мол.%  $CeO_2$  при 1100 °С. Зазначені тверді розчини розділені між собою двофазними полями (F+T) та (M+T), відповідно [8].

Фазові рівноваги в системі  $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  досліджено в [9–12]. Елементи діаграми стану подвійної системи наведено в [11; 12]. Встановлено, що для подвійної системи  $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  характерно утворення граничних твердих розчинів з кубічною структурою двох типів: F- $CeO_2$  та C- $Yb_2O_3$ , між вказаними твердими розчинами спостерігається утворення двофазної області (C + F) [11; 12]. Гранична розчинність  $Yb_2O_3$  в F-модифікації  $CeO_2$  складає 25 мол.% при 1500 °С. Гетерогенна область розташована в концентраційному інтервалі 10–75 мол.%  $CeO_2$  при 1500 °С [12].

Фазові рівноваги у подвійній системі  $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  досліджено в [13–25]. Ліквідус системи характеризується наявністю максимуму при 2820 °С та 25 мол.%  $Yb_2O_3$ , а також мінімуму при 2400 °С та 85 мол.%  $Yb_2O_3$ . На ліквідусі знайдено перитектичну точку з координатами 2460 °С та 79 мол.%  $Yb_2O_3$ , в якій склад рідкої фази бере участь у перитектичному перетворенні  $L + F \rightleftharpoons C$ . Для даної системи характерно утворення областей гомогенності твердих розчинів на основі M- $ZrO_2$ , T-  $ZrO_2$ , F- $ZrO_2$ , а також C- $Yb_2O_3$  і упорядкованої  $\delta$ -фазы ( $Zr_3Yb_4O_{12}$ ), що кристалізується в ромбоэдричній структурі. При температурі вище 1630 °С  $\delta$ -фаза переходить у дефектну структуру типу флюориту F- $ZrO_2$  [25].

У даній роботі вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  при 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій.

### Результати та їх обговорення

Як вихідні речовини використовували нітрати цирконію  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  та церію  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , а також оксид  $Yb_2O_3$ . Попередньо вихідні оксиди просушували в муфелі при 200 °С (2 год). Для приготування шихт використовували концентраційний крок 1 - 5 мол%. Синтезовані порошки пресували в таблетки  $\varnothing = 5$  мм,  $h = 4-5$  мм під тиском 10–30 МПа. Отримані зразки піддавали двоступеневій термообробці: прожарювання в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С протягом 1679 год, що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ( $MoSi_2$ ) при 1500 °С протягом 150 год у повітрі, в результаті якого відбувається дифузійно-контрольоване вирівнювання складу відповідно з діаграмою стану системи. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3.5 град/хв. Відпал зразків був безперервним. Охолодження проводили разом з піччю.

На установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK $\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр) проведено рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків. Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 у діапазоні кутів 2 $\theta$  від 10 до 100°. Для ідентифікації результатів РФА використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Склади для дослідження фазових рівноваг в потрібній системі  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  при температурі 1500 °С розташовані вздовж п'яти перерізів:  $ZrO_2$ –(50 мол.%  $CeO_2$ –50 мол.%  $Yb_2O_3$ ),  $ZrO_2$ –(15 мол.%  $CeO_2$ –85 мол.%  $Yb_2O_3$ ),  $ZrO_2$ –(85 мол.%  $CeO_2$ –15 мол.%  $Yb_2O_3$ ),  $CeO_2$ –(60 мол.%  $ZrO_2$ –40 мол.%  $Yb_2O_3$ ),  $Yb_2O_3$ –(60 мол.%  $ZrO_2$ –40 мол.%  $CeO_2$ ) та ізоконцентрати 20 мол.%  $ZrO_2$ . Експериментальні точки показано на рис. 1.

У потрібній системі  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  при 1500 °С не встановлено утворення нових фаз. При дослідженій температурі в системі  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  утворюються поля твердих розчинів на основі тетрагональної (Т) модифікації  $ZrO_2$ , кубічної (С) модифікації  $Yb_2O_3$ , кубічної модифікації з структурою типу флюориту (F)  $CeO_2$  ( $ZrO_2$ ) та упорядкованої фази  $Zr_3Yb_4O_{12}$  ( $\delta$ ), що кристалізується в ромбоєдричній структурі.

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  при 1500 °С (рис. 1). У табл. наведено хімічний та фазовий склад зразків, а також параметри елементарних комірок твердих розчинів, що утворюються в даній системі.

За допомогою концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок (рис. 2–8). та даних про фазовий склад зразків визначали межі областей гомогенності.

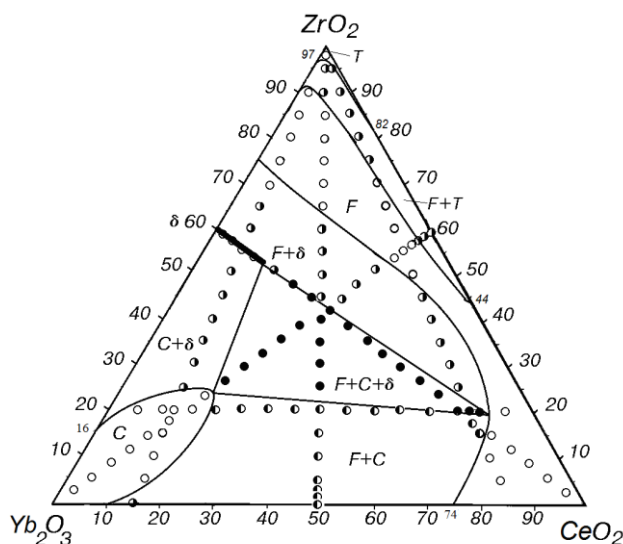


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  при температурі 1500 °С (○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки)

Fig. 1 Isothermal section at 1500 °C for the system  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  (○ – single-phase samples, ◐ – two-phase samples, ● – three-phase samples)

Тверді розчини на основі Т- $ZrO_2$  утворюються в куті діаграми з великою концентрацією цирконій (IV) оксиду. Вузьке

поле твердих розчинів на основі Т- $ZrO_2$  розташоване вздовж граничної подвійної системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$  (0–18 мол.%  $CeO_2$ ).

Розчинність  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в  $\text{T-ZrO}_2$  становить  $\sim 1$  мол.%, що підтверджено даними РФА. При використаних режимах охолодження тверді розчини на основі тетрагональної модифікації  $\text{ZrO}_2$  не загартовуються. На дифрактограмах, отриманих при кімнатній температурі, присутні лінії, характерні для моноклінної (М) модифікації цирконій (IV) оксиду. Часткову стабілізацію Т-фази спостерігали за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(85 мол.%  $\text{CeO}_2$ –15 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) для ряду складів, що містять 95, 90 та 80 мол.%  $\text{ZrO}_2$  відповідно. Повністю стабілізовану тетрагональну модифікацію  $\text{T-ZrO}_2$  знайдено у двофазних зразках за перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) у складах, що містять від 1 до 5 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Наявність двофазної області (F + T) було визначено наступними складами: за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(85 мол.%  $\text{CeO}_2$ –15 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) у зразках, що містять 65, 70 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –однофазні (F); 75, 95 мол.%  $\text{ZrO}_2$ – двофазні (F + T) та перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) у зразках, що містять 5 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – двофазний (F- $\text{CeO}_2$  + T- $\text{ZrO}_2$ ) і 10 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – однофазний (F- $\text{CeO}_2$ ), (табл.).

В області з низьким вмістом  $\text{ZrO}_2$  утворюються тверді розчини на основі кубічної (С) модифікації ітербій (III) оксиду, які мають значну протяжність. Поле твердих розчинів на основі С- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  вигнуто в бік обмежуючої подвійної системи  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ . Границя області гомогенності С-модифікації  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  проходить від відповідних координат у обмежуючих подвійних системах  $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (0–12 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) і  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (0–16 мол.%  $\text{ZrO}_2$ ). Гранична розчинність С-фази за перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) становить 24 мол.%  $\text{ZrO}_2$  (рис. 1). Параметри елементарної комірки при цьому змінюються від  $a = 1.0425$  нм для чистого  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 1.0447$  нм для трифазного зразка (С + F +  $\delta$ ), що містить 27 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –18 мол.%  $\text{CeO}_2$ –55 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Розчинність церій (IV) оксиду в С- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  вздовж ізоконцентрати 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$  досягає 20 мол.%  $\text{CeO}_2$ . Параметри елементарної комірки твердих розчинів на основі С- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  вздовж ізоконцентрати 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$  змінюються від  $a = 1.0418$  нм для твердого розчину, що містить 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –5 мол.%  $\text{CeO}_2$ –75 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 1.0447$  нм для двофазного зразка (С + F), що містить 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –20 мол.%  $\text{CeO}_2$ –60 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (табл.).

Протяжність області гомогенності С-фази визначено за даними рентгенограм зразків наступних складів: за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(15 мол.%  $\text{CeO}_2$ –85 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) в інтервалі концентрацій від 5 до 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –

однофазні (С), 25 мол.%  $\text{ZrO}_2$  – двофазний–(С +  $\delta$ ); за перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) від 60 до 65 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –однофазні (С), 55 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –трифазний (С+ $\text{F}$ + $\delta$ ); вздовж ізоконцентрати 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –5 мол.%  $\text{CeO}_2$ –однофазний (С), 20 мол.%  $\text{CeO}_2$ –двофазний (С + F).

Утворення твердих розчинів заміщення супроводжується зарядовою компенсацією, оскільки іон  $\text{Yb}^{3+}$  заміщується на іони  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{Zr}^{4+}$ ) і компенсація збиткового позитивного заряду відбувається шляхом розміщення іонів Оксигену в міжвузлях, або шляхом захоплення електронів. Розчинність  $\text{Ce}^{4+}$  та  $\text{Zr}^{4+}$  у кристалічній ґратці кубічного твердого розчину С-типу пов'язана зі стеричним фактором як для подвійних граничних систем, так і для представленої потрійної системи. Оскільки  $\text{Ce}^{4+}$  характеризується більшим іонним радіусом (0.090 нм) у порівнянні з  $\text{Zr}^{4+}$  (0.079 нм) та  $\text{Yb}^{3+}$  (0.086), то при утворенні твердого розчину на основі С- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  процес заміщення іонів  $\text{Yb}^{3+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$  з термодинамічної точки зору протікатиме дещо складніше в порівнянні з  $\text{Zr}^{4+}$ . Внаслідок цього гранична розчинність  $\text{CeO}_2$  в кубічному твердому розчині С-типу становить 18 мол.%, в той час як максимальна розчинність  $\text{ZrO}_2$  дещо більша та становить 24 мол.% у потрійній системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при 1500 °С.

У дослідженому ізотермічному перерізі найбільшу протяжність має область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації церій (цирконій) (IV) оксиду з структурою типу флюориту (F). Фази F- $\text{CeO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ ) утворюють безперервний ряд твердих розчинів та існують у рівновазі з усіма фазами, що спостерігаються в системі. Границі області гомогенності F-фази простягаються від відповідних координат у обмежуючих подвійних системах  $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (74–100 мол.%  $\text{CeO}_2$ ),  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$  (0–44 мол.%  $\text{ZrO}_2$ ) і  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (75–90 мол.%  $\text{ZrO}_2$ ). Слід зазначити, що в концентраційному інтервалі від 20 до 40 мол.%  $\text{ZrO}_2$  відбувається звуження області гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту. Зазначене звуження, напевно, пов'язано з переходом від кубічних твердих розчинів на основі F-  $\text{CeO}_2$  до F-  $\text{ZrO}_2$ .

Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів із структурою типу флюориту показано на рис. 2, 3, 5. Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту F- $\text{CeO}_2$  за перерізом  $\text{CeO}_2$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) змінюються від  $a = 0.5393$  нм для

однофазного зразка, що містить 3 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –95 мол.%  $\text{CeO}_2$ –2 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.5334$  нм для двофазного зразка (C + F), що містить 18 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –70 мол.%  $\text{CeO}_2$ –12 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  та до  $a = 0.5326$  нм для трифазного зразка (C + F +  $\delta$ ), що містить 21 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –65 мол.%  $\text{CeO}_2$ –14 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (рис. 5). За перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(85 мол.%  $\text{CeO}_2$ –15 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) параметри елементарної комірки F- $\text{CeO}_2$  змінюються від  $a = 0.5366$  нм для твердого розчину, що містить 5 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –80.75 мол.%  $\text{CeO}_2$ –14.25 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.5356$  нм для двофазного зразка (C + F), що містить 10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –76.5 мол.%  $\text{CeO}_2$ –13.5 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , до  $a = 0.5323$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –63.75 мол.%  $\text{CeO}_2$ –11.25 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , а також до  $a = 0.5320$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 25 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –63.75 мол.%  $\text{CeO}_2$ –11.25 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (табл., рис. 2).

Вздовж ізоконцентрати 20 мол. %  $\text{ZrO}_2$  параметри <F- $\text{CeO}_2$ > змінюються від  $a = 0.5351$  нм для твердого розчину, що містить 80 мол.%  $\text{CeO}_2$  до  $a = 0.5325$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 70 мол.%  $\text{CeO}_2$  та до  $a = 0.5316$  нм для двофазного зразка (F + C), що містить 60 мол.%  $\text{CeO}_2$  (табл.). Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту F- $\text{ZrO}_2$  за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(15 мол.%  $\text{CeO}_2$ –85 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) змінюються від  $a = 0.5123$  нм для граничного двофазного складу (T + F), що містить 95 мол.%  $\text{ZrO}_2$  до  $a = 0.5130$  нм для твердого розчину (F –  $\text{ZrO}_2$ ), що містить 90 мол.%  $\text{ZrO}_2$  та до  $a = 0.5174$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 65 мол.%  $\text{ZrO}_2$ . За перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(50 мол.%  $\text{CeO}_2$ –50 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) параметри <F-

$\text{ZrO}_2$ > змінюються від  $a = 0.5142$  нм для граничного складу твердого розчину (F- $\text{ZrO}_2$ ), що містить 85 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –7.5 мол.%  $\text{CeO}_2$ –7.5 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.5193$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –20 мол.%  $\text{CeO}_2$ –20 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (табл., рис. 3). З використанням концентраційну залежність параметрів елементарних комірок F-фази встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі F- $\text{ZrO}_2$  простягається від 64 до 89 мол.%  $\text{ZrO}_2$  за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(50 мол.%  $\text{CeO}_2$ –50 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) (рис 3).

Фаза зі структурою типу флюориту присутня у двофазних (C + F), (T + F), (F +  $\delta$ ) і трифазній (F + C +  $\delta$ ) областях.

У потрійній системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при температурі 1500 °C присутня упорядкована фаза ромбоєдричної структури. Гранична розчинність церій (IV) оксиду в  $\delta$ -фазі складає 12 мол.% за перерізом  $\text{CeO}_2$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). Область гомогенності на основі  $\text{ZrO}_2$  у  $\delta$ -фази, так саме, як і у подвійній системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , відсутня. Фазовий склад зразків однозначно інтерпретується даними рентгенівського аналізу (табл.). Параметри елементарної комірки упорядкованої  $\delta$ -фази змінюються від  $a = 0.9654$  нм,  $c = 0.8935$  нм для однофазного зразка, що містить 59.4 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –1 мол.%  $\text{CeO}_2$ –39.6 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.9742$  нм,  $c = 0.9012$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 51 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –15 мол.%  $\text{CeO}_2$ –34 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  та до  $a = 0.9759$  нм,  $c = 0.9036$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 48 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –20 мол.%  $\text{CeO}_2$ –32 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (табл.).

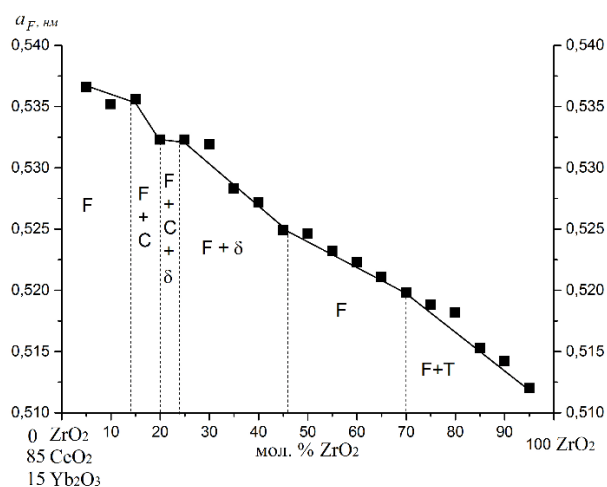


Рис. 2 Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F) за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(85 мол.%  $\text{CeO}_2$ –15 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) у системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  після відпау зразків при 1500 °C  
Fig. 2 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $\text{ZrO}_2$ –(85 mol %  $\text{CeO}_2$ –15 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) section in the system  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  heat treated at 1500 °C

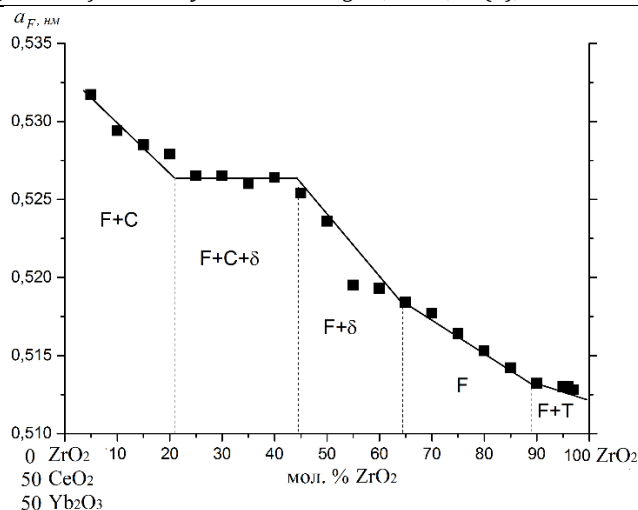


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F) за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(50 мол.%  $\text{CeO}_2$ –50 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) у системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  після відпалу зразків при 1500 °C  
 Fig. 3. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $\text{ZrO}_2$ –(50 mol%  $\text{CeO}_2$ –50 mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) section in the system  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  heat treated at 1500 °C

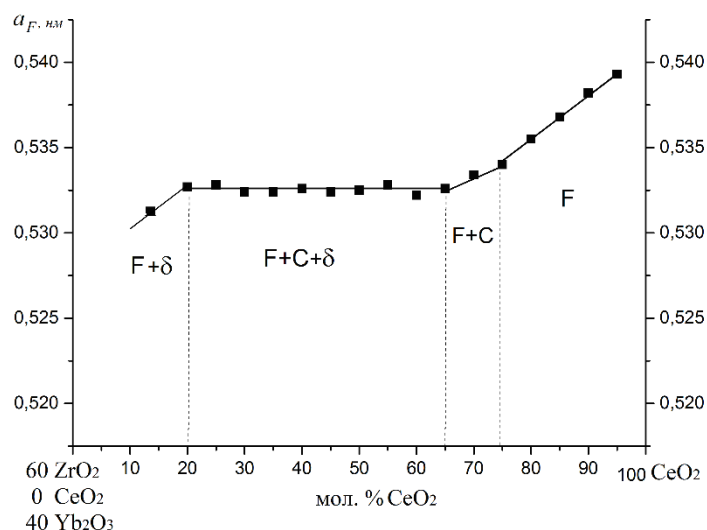


Рис. 4. – Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F- $\text{CeO}_2$ , ●) за перерізом  $\text{CeO}_2$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) у системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  після відпалу зразків при 1500 °C  
 Fig. 4. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $\text{CeO}_2$ –(60 mol%  $\text{CeO}_2$ –40 mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) section in the system  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  heat treated at 1500 °C

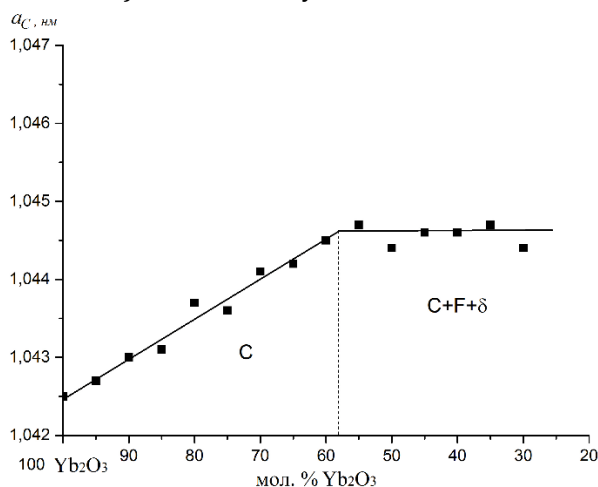


Рис. 5. – Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів C- $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , за перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) після відпалу зразків при 1500 °C  
 Fig. 5 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on C- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  along the  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 mol%  $\text{ZrO}_2$ –40 mol%  $\text{CeO}_2$ ) section in the system  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  heat treated at 1500 °C



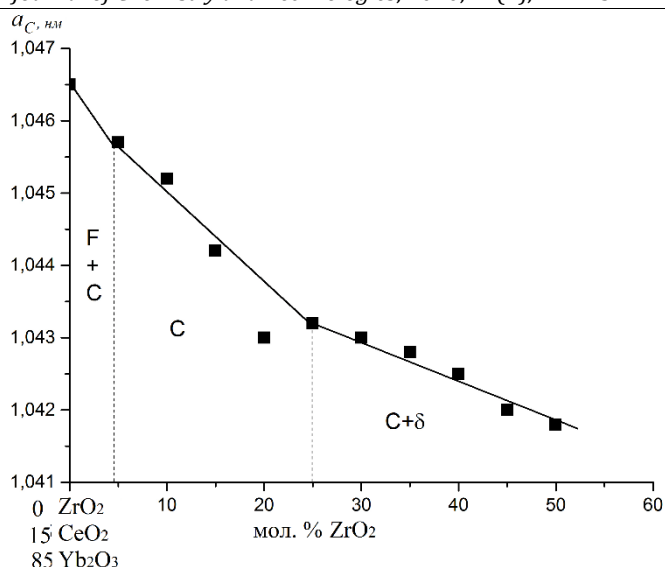


Рис. 6. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів C-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за перерізом ZrO<sub>2</sub>–(15 мол.% CeO<sub>2</sub>–85 мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) після відпалу зразків при 1500 °C

Fig. 6 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on C-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> along the ZrO<sub>2</sub>–(15 mol% CeO<sub>2</sub>–85 mol% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) section in the system ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heat treated at 1500 °C

Отже, з отриманих даних щодо будови ізотермічного перерізу діаграми стану потрійної системи ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> випливає, що за температури 1500 °C утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі вихідних компонентів різної протяжності, а також упорядкована δ-фаза. Найбільшу площу ізотермічного перерізу займають тверді розчини типу флюориту. Область гомогенності кубічних твердих розчинів на основі C-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> направлена у бік кубічних розчинів типу флюориту, оскільки вони мають подібну структуру кристалічних ґраток. Незначну площу ізотермічного перерізу займають області гомогенності на основі твердого розчину T-ZrO<sub>2</sub> та упорядкованої фази Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (δ).

### Висновки

За допомогою методу рентгенофазового аналізу вперше досліджено фазові рівноваги в потрійній системі ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та

побудовано ізотермічний переріз зазначеної діаграми стану при 1500 °C. Внаслідок термодинамічної стабільності упорядкованої фази Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (δ) ізотермічний переріз потрійної діаграми стану потрійної системи ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризується наявністю однієї трифазної області (C + F + δ). Гранична розчинність церій (IV) оксиду в δ- фазі складає 12 мол.% за перерізом CeO<sub>2</sub>–(60 мол.% ZrO<sub>2</sub>–40 мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за 1500 °C характеризується утворення безперервного ряду твердих розчинів на основі фази типу флюориту. Отримані результати можуть бути використані для вибору оптимальних складів з метою одержання нових керамічних матеріалів з покращеними властивостями конструкційного та функціонального призначення.

Table  
Phase Composition and Lattice Parameters of the Phases in the ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System, Annealed at 1500°C for 150 h in Air (X-Ray Diffraction (XRD) Data)

Таблиця  
Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після випалу зразків за 1500 °C, 150 год. (за даними РФА)

| Хімічний склад,<br>мол. %                                                                           |                  |                                | Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм<br>за даними РФА | Параметри елементарних<br>комірок фаз, нм<br>( $a \pm 0.0002$ ) |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------|
| ZrO <sub>2</sub>                                                                                    | CeO <sub>2</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                                                     | <F>                                                             | <C>      |
|                                                                                                     |                  |                                |                                                                     | <i>a</i>                                                        | <i>a</i> |
| 1                                                                                                   | 2                | 3                              | 4                                                                   | 5                                                               | 6        |
| Переріз ZrO <sub>2</sub> - (50 мол. % CeO <sub>2</sub> - 50 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |                  |                                |                                                                     |                                                                 |          |
| 5                                                                                                   | 47.5             | 47.5                           | <F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >         | 0.5317                                                          | -        |
| 10                                                                                                  | 45               | 45                             | <F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >         | 0.5294                                                          | -        |
| 15                                                                                                  | 42.5             | 42.5                           | <F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >         | 0.5285                                                          | -        |

| Продовження таблиці                                                                      |       |       |                                                                                                     |        |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|
| 1                                                                                        | 2     | 3     | 4                                                                                                   | 5      | 6      |
| 20                                                                                       | 40    | 40    | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$                          | 0.5279 | -      |
| 25                                                                                       | 37.5  | 37.5  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                 | 0.5265 | -      |
| 30                                                                                       | 35    | 35    | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                 | 0.5265 | -      |
| 35                                                                                       | 32.5  | 32.5  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                 | 0.5260 | -      |
| 40                                                                                       | 30    | 30    | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                 | 0.5264 | -      |
| 45                                                                                       | 27.5  | 27.5  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5236 | -      |
| 50                                                                                       | 25    | 25    | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5236 | -      |
| 55                                                                                       | 22.5  | 22.5  | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5195 | -      |
| 60                                                                                       | 20    | 20    | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5193 | -      |
| 65                                                                                       | 17.5  | 17.5  | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5184 | -      |
| 70                                                                                       | 15    | 15    | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5177 | -      |
| 75                                                                                       | 12.5  | 12.5  | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5164 | -      |
| 80                                                                                       | 10    | 10    | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5153 | -      |
| 85                                                                                       | 7.5   | 7.5   | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5142 | -      |
| 90                                                                                       | 5     | 5     | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$ ( $a = 0.5120, c = 0.5137$ )      | 0.5132 | -      |
| 95                                                                                       | 2.5   | 2.5   | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \downarrow + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$ осн.                 | 0.5130 | -      |
| 96                                                                                       | 2     | 2     | $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* \uparrow + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle \downarrow$             | 0.5130 | -      |
| 97                                                                                       | 1.5   | 1.5   | $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^* + \langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ сл. $\downarrow\downarrow$      | 0.5128 | -      |
| 98                                                                                       | 1     | 1     | $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$                                                                  | -      | -      |
| 99                                                                                       | 0.5   | 0.5   | $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$                                                                  | -      | -      |
| Переріз $\text{ZrO}_2$ - (15 мол. % $\text{CeO}_2$ - 85 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) |       |       |                                                                                                     |        |        |
| 5                                                                                        | 14.25 | 80.45 | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$                                                           | -      | 1.0457 |
| 10                                                                                       | 13.5  | 76.5  | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$                                                           | -      | 1.0452 |
| 15                                                                                       | 12.75 | 72.25 | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$                                                           | -      | 1.0442 |
| 20                                                                                       | 12    | 68    | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$                                                           | -      | 1.0430 |
| 25                                                                                       | 11.25 | 63.75 | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                                                  | -      | 1.0432 |
| 30                                                                                       | 10.5  | 59.5  | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                                                  | -      | 1.0430 |
| 35                                                                                       | 9.75  | 55.25 | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                                                  | -      | 1.0428 |
| 40                                                                                       | 9     | 51    | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                                                  | -      | 1.0425 |
| 45                                                                                       | 8.25  | 46.75 | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                                                  | -      | 1.0420 |
| 50                                                                                       | 7.5   | 42.5  | $\langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                                                  | -      | 1.0418 |
| 55                                                                                       | 6.75  | 38.25 | $\delta$                                                                                            | -      | -      |
| 60                                                                                       | 6     | 34    | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5177 | -      |
| 65                                                                                       | 5.25  | 29.75 | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5174 | -      |
| 70                                                                                       | 4.5   | 25.5  | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5166 | -      |
| 75                                                                                       | 3.75  | 21.25 | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5155 | -      |
| 80                                                                                       | 3     | 17    | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5145 | -      |
| 85                                                                                       | 2.25  | 12.75 | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5135 | -      |
| 90                                                                                       | 1.5   | 8.25  | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5130 | -      |
| 95                                                                                       | 0.75  | 4.25  | $\langle \text{F-ZrO}_2 \rangle$ осн. + $\langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^*$                          | 0.5123 | -      |
| Переріз $\text{ZrO}_2$ - (85 мол. % $\text{CeO}_2$ - 15 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) |       |       |                                                                                                     |        |        |
| 5                                                                                        | 80.75 | 14.25 | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5366 | -      |
| 10                                                                                       | 76.5  | 13.5  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5352 | -      |
| 15                                                                                       | 72.5  | 12.75 | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle$                          | 0.5356 | -      |
| 20                                                                                       | 68    | 12    | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{C-Yb}_2\text{O}_3 \rangle + \delta$                 | 0.5323 | -      |
| 25                                                                                       | 63.75 | 11.25 | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5323 | -      |
| 30                                                                                       | 59.5  | 10.5  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5319 | -      |
| 35                                                                                       | 55.25 | 9.75  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5283 | -      |
| 40                                                                                       | 51    | 9     | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5272 | -      |
| 45                                                                                       | 46.75 | 8.25  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \delta$                                                           | 0.5249 | -      |
| 50                                                                                       | 42.5  | 7.5   | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5246 | -      |
| 55                                                                                       | 38.25 | 6.75  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5232 | -      |
| 60                                                                                       | 34    | 6     | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5223 | -      |
| 65                                                                                       | 29.75 | 5.25  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5211 | -      |
| 70                                                                                       | 25.5  | 4.5   | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle$                                                                    | 0.5198 | -      |
| 75                                                                                       | 21.25 | 3.75  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$ ( $a = 0.5138, c = 0.5178$ )      | 0.5188 | -      |
| 80                                                                                       | 17    | 3     | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle$ ( $a = 0.5136, c = 0.5181$ )      | 0.5182 | -      |
| 85                                                                                       | 12.75 | 2.25  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**}$ ( $a = 0.5129, c = 0.5170$ ) | 0.5153 | -      |
| 90                                                                                       | 8.5   | 1.5   | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**}$ ( $a = 0.5129, c = 0.5167$ ) | 0.5142 | -      |
| 95                                                                                       | 4.25  | 0.75  | $\langle \text{F-CeO}_2 \rangle + \langle \text{T-ZrO}_2 \rangle^{**}$ ( $a = 0.5125, c = 0.5176$ ) | 0.5120 | -      |
| Переріз $\text{CeO}_2$ - (60 мол. % $\text{ZrO}_2$ - 40 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) |       |       |                                                                                                     |        |        |
| 59.4                                                                                     | 1     | 39.6  | $\delta$ ( $a = 0.9654, c = 0.8935$ )                                                               | -      | -      |
| 58.8                                                                                     | 2     | 39.2  | $\delta$ ( $a = 0.9665, c = 0.8942$ )                                                               | -      | -      |

|                                                              |      |      |                                                                                                | Продовження таблиці |        |
|--------------------------------------------------------------|------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|
| 1                                                            | 2    | 3    | 4                                                                                              | 5                   | 6      |
| 58.2                                                         | 3    | 38.8 | $\delta$ ( $a = 0.9664$ , $c = 0.8948$ )                                                       | -                   | -      |
| 57.6                                                         | 4    | 38.4 | $\delta$ ( $a = 0.9676$ , $c = 0.8956$ )                                                       | -                   | -      |
| 57                                                           | 5    | 38   | $\delta$ ( $a = 0.9684$ , $c = 0.8966$ )                                                       | -                   | -      |
| 54                                                           | 10   | 36   | $\delta$ ( $a = 0.9720$ , $c = 0.8994$ )                                                       | -                   | -      |
| 51                                                           | 15   | 34   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9742$ , $c = 0.9012$ )                             | 0.5318              | -      |
| 48                                                           | 20   | 32   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9759$ , $c = 0.9036$ ) | 0.5327              | -      |
| 45                                                           | 25   | 30   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9762$ , $c = 0.9035$ ) | 0.5328              | -      |
| 42                                                           | 30   | 28   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9813$ , $c = 0.9028$ ) | 0.5324              | -      |
| 39                                                           | 35   | 26   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9629$ , $c = 0.9160$ ) | 0.5324              | -      |
| 36                                                           | 40   | 24   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9672$ , $c = 0.8958$ ) | 0.5326              | -      |
| 33                                                           | 45   | 22   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9694$ , $c = 0.8977$ ) | 0.5324              | -      |
| 30                                                           | 50   | 20   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | 0.5325              | -      |
| 27                                                           | 55   | 18   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | 0.5328              | -      |
| 24                                                           | 60   | 16   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | 0.5322              | -      |
| 21                                                           | 65   | 14   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | 0.5326              | -      |
| 18                                                           | 70   | 12   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                          | 0.5334              | -      |
| 15                                                           | 75   | 10   | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5340              | -      |
| 12                                                           | 80   | 8    | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5355              | -      |
| 9                                                            | 85   | 6    | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5368              | -      |
| 6                                                            | 90   | 4    | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5382              | -      |
| 3                                                            | 95   | 2    | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5393              | -      |
| Переріз $Yb_2O_3$ - (60 мол. % $ZrO_2$ - 40 мол. % $CeO_2$ ) |      |      |                                                                                                |                     |        |
| 60                                                           | 40   | 0    | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$                                            | 0.5299              | -      |
| 59.4                                                         | 39.6 | 1    | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$                                            | 0.5231              | -      |
| 58.8                                                         | 39.2 | 2    | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$                                            | 0.5237              | -      |
| 58.2                                                         | 38.8 | 3    | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$                                            | 0.5238              | -      |
| 57.6                                                         | 38.4 | 4    | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$                                            | 0.5231              | -      |
| 57                                                           | 38   | 5    | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$                                            | 0.5229              | -      |
| 54                                                           | 36   | 10   | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5231              | -      |
| 51                                                           | 34   | 15   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$ сл.                                                         | 0.5223              | -      |
| 48                                                           | 32   | 20   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$                                                             | -                   | -      |
| 45                                                           | 30   | 25   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \delta \uparrow$                                                    | -                   | -      |
| 42                                                           | 28   | 30   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | -                   | 1.0444 |
| 39                                                           | 26   | 35   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | -                   | 1.0447 |
| 36                                                           | 24   | 40   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | -                   | 1.0446 |
| 33                                                           | 22   | 45   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | -                   | 1.0446 |
| 30                                                           | 20   | 50   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | -                   | 1.0444 |
| 27                                                           | 18   | 55   | $\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$                                 | -                   | 1.0447 |
| 24                                                           | 16   | 60   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0445 |
| 21                                                           | 14   | 65   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0442 |
| 18                                                           | 12   | 70   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0441 |
| 15                                                           | 10   | 75   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0436 |
| 12                                                           | 8    | 80   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0437 |
| 9                                                            | 6    | 85   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0431 |
| 6                                                            | 4    | 90   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0430 |
| 3                                                            | 2    | 95   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0427 |
| 0                                                            | 0    | 100  | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0425 |
| Ізоконцентрація 20 мол. % $ZrO_2$                            |      |      |                                                                                                |                     |        |
| 20                                                           | 5    | 75   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0418 |
| 20                                                           | 10   | 70   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle$                                                                    | -                   | 1.0433 |
| 20                                                           | 20   | 60   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | -                   | 1.0447 |
| 20                                                           | 25   | 55   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | 0.5266              | 1.0457 |
| 20                                                           | 30   | 50   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | 0.5269              | 1.0461 |
| 20                                                           | 35   | 45   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | 0.5276              | 1.0466 |
| 20                                                           | 45   | 35   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | 0.5281              | 1.0563 |
| 20                                                           | 50   | 30   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | 0.5284              | 1.0573 |
| 20                                                           | 55   | 25   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | 0.5297              | -      |
| 20                                                           | 60   | 20   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$                                          | 0.5316              | -      |
| 20                                                           | 70   | 10   | $\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle + \delta$                                 | 0.5325              | -      |
| 20                                                           | 75   | 5    | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5340              | -      |
| 20                                                           | 80   | 0    | $\langle F-CeO_2 \rangle$                                                                      | 0.5351              | -      |

\*За заданих умов ( $T = 1500$  °C, 150 год., на повітрі) тетрагональна (Т) модифікація  $ZrO_2$  не загартується, замість неї спостерігали утворення моноклінної (М) модифікації  $ZrO_2$ ;

\*\* Спостерігали часткову стабілізацію T-ZrO<sub>2</sub>. Умовні позначення фаз: <T> – тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO<sub>2</sub>; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>); δ – упорядкована фаза Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ромбоєдричної структури.  
 Notes: <T> is a solid solution based on the tetragonal modification of ZrO<sub>2</sub>; <C> is a solid solution based on the cubic modification of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <F> is a solid solution based on the cubic fluorite-type modification of CeO<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>); δ - intermediate phase with orthorhombic structure Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. \*Tetragonal T-ZrO<sub>2</sub> modification does not quench in conditions in question (T = 1500°C, 150 h in air) and monoclinic M-ZrO<sub>2</sub> forms instead. \*\* Partial stabilization of T-phases was observed.

## Bibliography

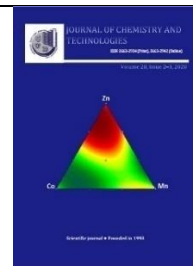
- [1] Phase equilibria in the Systems with ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Z. Haladzhun, O. Trishchuk, N. Figol [et al.] // Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. – 4th ed. – Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2020. – 260 p.
- [2] Phase Equilibria in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1600°C / E.R.Andrievskaya, O.A.Kornienko, A.I. Bykov, A.V. Sameluk // Powder Metall. Met. Ceram.- 2020 – V. 58, N 11/12. – P. 714–724.
- [3] ZrO<sub>2</sub> 9.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.6Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.2Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a promising TBC material with high resistance to hot corrosion /M. Bahamirian , S.M.M. Hadavi , M. [et al.] // Journal of Asian Ceramic Societies – 2020. – V. 8. - № 3 – P. 898–908.
- [4] High Temperature Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Insulation Coatings on Ag Tapes for Magnet Technology / M. Kaplan, M. F. Ebeogluligil, I. Birlik [et al.] // Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering - 2014 – V. 14. – P. 117–128.
- [5] Корнієнко О.А.. Фазові рівноваги в системі ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурі 1500 °C / О.А. Корнієнко// Вісник Одеського Національного університету. Серія Хімія. – 2019. – V. 24. , N 2 (70). – P. 71–83.
- [6] Yoshimura M. The confirmation of phase equilibria in the system ZrO<sub>2</sub> -CeO<sub>2</sub> below 1400 °C / M. Yoshimura, E. Tani, S. Somiya // Solid State Ionics.- 1981- N3/4. – P. 477–481.
- [7] Tani E. Revised phase diagram of the system ZrO<sub>2</sub> -CeO<sub>2</sub> below 1400 °C. /E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya // J. Am. Ceram. Soc. – 1983 - V. 66, 7. – P. 506–510.
- [8] A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> system in air. / P. Duran, M. Gonzales, C. Moure [et al.] // J. Mater. Sci. – 1990 – V. 25. – P. 5001–5006.
- [9] X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- substituted CeO<sub>2</sub> / B. P. Mandal, V. Grover, M. Roy, A. K. Tayagi // Journal of Amer. Soc.- 2007. - Vol. 90, N 9. - P 2961 – 2965.
- [10] Adachi G. The binary rare earth oxides / G. Adachi, N. Imanaka // Chemical Reviews - 1998. - V. 98. - P. 1479 – 1514.
- [11] Andrievskaya E. R. of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500 –600 °C/ E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameliu, Z. D. Bohatyriova // J. of the Europ. Ceram. Soc. – 2019. – V.39. – P. 2930–2935.
- [12] Корнієнко О.А. Взаємодія оксидів церію та ітербію при 1100 °C / О. А. Корнієнко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія – 2016. – Вип. 24(2). – С. 94–101.
- [13] Thormber M.R. Summerville E. Mixed oxides of hte typy MO<sub>2</sub> (fluorite) – M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> very phase studies in the system ZrO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Sc, Yb, Er, Dy) / M. R. Thormber, D. J. M. Bevan // J. Solid State Chem. – 1970. – V. 1. – P. 545–553.
- [14] Rouanet A. Contribution a l’etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these / A. Rouanet // Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract. – 1971. – V. 8, № 2. – P. 161–180.
- [15] Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / O. Fabrichnaya, H. J. Seifert H. J. // Calphad – 2010. – V. 34. – P. 206–214.
- [16] Perez Structural and Chemical Characterization of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System by HAADF-STEM and HRTEM / C. Angeles-Chavez, P. Salas, L.A. Díaz-Torres [et al.] // Microsc. Microanal. – 2009 – V. 15. – P. 46–53.
- [17] Corman G. S. Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. S. Corman, V. S. Stubican // Journal of the American Ceramic Society – 1985. – V. 68 – Iss. 4. – P. 174–181.
- [18] Lopato L. M. Synthesis of some tsirkantov (gafnata) REE / L. M. Lopato, V. P. Red’ko, G. I. Gerasimuk // Powd. Metall. and Metal Ceram. – 1990. – № 4 – P. 73–75.
- [19] Lakiza S. M. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C / S. M. Lakiza, V. P. Red’ko, L. M. Lopato // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2008. – V. 47, No. 3/4. – P. 60–69.
- [20] Experimental Investigation of Phase Relations in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // M. Ilatovskaia, S. Sun, I. Saenko [et al.] // J. Phase Equilib. Diffus. – 2020. – V.41. – P. 311–328
- [21] New Experimental Investigations of Phase Relations in the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems and Assessment of Thermodynamic Parameters/ O. Fabrichnaya, S.M. Lakiza, M.J. Krieger [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V.35. – P. 2855–2871.
- [22] Lakiza S. M. Physicochemical materials research Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase diagram. IV. Vertical sections. / Lakiza S. M., Red’ko V. P, and Lopato L. M. // Powd. Metall. and Metal Ceram. – 2008. – V. 47, N. 9/10. – P. 577 – 585.
- [23] Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties in the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System at High Temperatures / V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, O.B. Fabrichnaya, and S.M. Shugurov // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2014. – V. 28. – P. 109–114.
- [24] Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO<sub>2</sub>-rich region of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado, P. Duran // J. Mater. Sci. – 1993. – V. 28. – P. 3451–3456.
- [25] Фазовые равновесия в системе ZrO<sub>2</sub> –Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °C / О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. И. Быков, Ж. Д. Богатырева // Вісник Одеського національного університету. Серія хімія. – 2018. – Том 23. – № 1 (65). – С. 83–95.

## References

- [1] Haladzhun, Z., Trishchuk, O., Figol, N., Volyk, N., Bandazheuski, Y., Dubovaya, N. (2020). Phase equilibria in the Systems with ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. – 4th ed. – Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 260, ISBN: 978-9934-588-38-9* <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-38-9-58>.
- [2] Andrievskaya, E.R., Kornienko, O.A., Bykov, A.I., Sameluk, A.V. (2020). Phase Equilibria in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1600°C. *Powder Metall. Met. Ceram.* 58(11/12), 714–724. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>.

- [3] Bahamirian, M., Hadavi, S.M.M., Farvizi, M., Keyvani, A., Rahimipour, M.R. (2020).  $\text{ZrO}_2$  9.5Y $_2\text{O}_3$  5.6Yb $_2\text{O}_3$  5.2Gd $_2\text{O}_3$ ; a promising TBC material with high resistance to hot corrosion. *J. of Asian Ceram. Societ.* <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1793474>.
- [4] Mustafa, KAPLAN, Mehmet Faruk EBEOĞLUGİL, Işıl BİRLİK, Recep YİĞİT, Erdal ÇELİK and Eşref AVCİ High (2014) Temperature Yb $_2\text{O}_3$ -ZrO $_2$  Insulation Coatings on Ag Tapes for Magnet Technology. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering* 14, 117-128.
- [5] Kornienko, O. (2019). Phase relations studies in the ZrO $_2$ -CeO $_2$ -Dy $_2\text{O}_3$  system at 1500 °C. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 24, 2 (70), P 71-83. [https://doi.org/10.18524/2304947.2019.2\(70\).169231](https://doi.org/10.18524/2304947.2019.2(70).169231)
- [6] Yoshimura, M., Tani, E., Somiya, S. (1981). The confirmation of phase equilibria in the system ZrO $_2$  - CeO $_2$  below 1400 °C. *Solid State Ionics.* 3/4, 477-481.
- [7] Tani E., Yoshimura M., Somiya S. (1983). Revised phase diagram of the system ZrO $_2$  -CeO $_2$  below 1400 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (7), 506-510.
- [8] Duran P., Gonzales M., Moure C., Jurado J.R., Pascual C. (1990). A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO $_2$  - CeO $_2$  system in air. *J. Mater. Sci.* 25, 5001-5006.
- [9] Mandal, B. P. (2007). X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb $_2\text{O}_3$ - and Tm $_2\text{O}_3$ - substituted CeO $_2$ . *J. of Amer. Soc.* 90 (9), 2961 - 2965.
- [10] Adachi, G., Imanaka, N. (1998). The binary rare earth oxides. *Chemical Reviews.* 1479 - 1514.
- [11] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Bykov, O. I., Sameliu, A. V., Bohatyriova Z. D. (2019). Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500 -600 °C. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* 39, 2930-2935.
- [12] Kornienko, O.A. (2016). Interaction of the ceria with ytterbia at temperature 1100 °C *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry.* 24(2), 94-101.
- [13] Thormber, M.R., Bevan, D.J.M. (1970). Summerville E. Mixed oxides of hte typy MO $_2$  (fluorite) - M $_2\text{O}_3$  very phase studies in the system ZrO $_2$ -M $_2\text{O}_3$  (M=Sc, Yb, Er, Dy). *J.Solid State Chem.* 1, P.545-553.
- [14] Rouanet, A. (1971). Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these. *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* 8 (2), 161-180.
- [15] Fabrichnaya, O., Seifert, H. J. (2010). Thermodynamic assessment of the ZrO $_2$ -Yb $_2\text{O}_3$ -Al $_2\text{O}_3$  system. *Calphad.* 34, 206-214.
- [16] Angeles-Chavez, C., Salas, P., Díaz-Torres, L.A., E. de la Rosa, Esparza, R., Perez, R. (2009). Structural and Chemical Characterization of Yb $_2\text{O}_3$ -ZrO $_2$  System by HAADF-STEM and HRTEM. *Microsc. Microanal.* 15, 46-53.
- [17] Corman G. S., Stubican V. S. (1985). Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO $_2$ -Yb $_2\text{O}_3$ -Y $_2\text{O}_3$ . *J. of the Amer. Ceram. Soc.* 68 (4), 174-181. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15293.x
- [18] Lopato L. M., Red'ko V. P., Gerasimuk G. I. (1990). Synthesis of some tsirkanatov (gafnata) REE. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 4, 73-75.
- [19] Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. (2008). The Al $_2\text{O}_3$ -ZrO $_2$ -Yb $_2\text{O}_3$  phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 47 (3/4), 60-69. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9006-6>
- [20] Ilatovskaia M., Sun S., Saenko I., Savinykh G, Fabrichnaya O. (2020) Experimental Investigation of Phase Relations in the ZrO $_2$ -La $_2\text{O}_3$ -Yb $_2\text{O}_3$  System *J. Phase Equilib. Diffus.* 41, 311-328 <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00790-9>.
- [21] Fabrichnaya O., Lakiza S.M., Kriegel M.J., Seidel J., Savinykh G., Schreiber G. (2015) New Experimental Investigations of Phase Relations in the Yb $_2\text{O}_3$ -Al $_2\text{O}_3$  and ZrO $_2$ -Yb $_2\text{O}_3$ -Al $_2\text{O}_3$  Systems and Assessment of Thermodynamic Parameters *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 2855-2871. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.037>
- [22] Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. (2008). Physicochemical materials research Al $_2\text{O}_3$ -ZrO $_2$ -Yb $_2\text{O}_3$  Phase diagram. IV. Vertical sections. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 47 (9/10), 577-585.
- [23] Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Shugurov S.M. (2014) Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties in the Yb $_2\text{O}_3$ -ZrO $_2$  System at High Temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 109-114.
- [24] Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R., Duran P. (1993). Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO $_2$ -rich region of the ZrO $_2$ -Yb $_2\text{O}_3$  system. *J. Mater. Sci.* 28, 3451-3456. DOI: 10.1007/BF01159821
- [25] Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Bohaturyva J. D. (2018). Phase equilibria in the ZrO $_2$  - Yb $_2\text{O}_3$  system at 1100 °C. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 23( 1), 83-95.





UDC 544. 653.2

## FORMATION OF THE $\pi$ -COMPLEXES OF COPPER ATOMS WITH ACRYLIC, MALEIC AND FUMARIC ACIDS IN AQUEOUS MEDIUM

Viktor F. Vargalyuk, Yevhen S. Osokin, Volodymyr A. Polonsky

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 10 August 2020; accepted 19 September 2020, available online 4 November 2020

### Abstract

Using the methods of quantum chemical modeling, the interaction of copper atoms with acrylic (HA), maleic ( $H_2M$ ), and fumaric ( $H_2F$ ) acids in the presence of water has been studied. It was established that water molecules, being electron-donor ligands, strengthen the ( $d\pi-p\pi$ )-interaction in  $\pi$ -complexes of  $Cu^0$  with unsaturated organic acids. Eight stable structures with molecular forms of ligands (two with HA, three with  $H_2M$  and  $H_2F$ ) were revealed, among which the most stable complexes are  $[Cu^0(H_2O)(HA)]$ ,  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2M)]$  and  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$ . Topological analysis of the electron density distribution at the node  $Cu(-C=C-)$  showed that only in one case ( $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$ ) copper atoms form molecular orbitals with both carbon atoms. In all other complexes, one carbon atom is involved in the formation of a  $\pi$ -bond. In addition, a synergistic effect of  $\pi$ -ligands on the binding energy of water molecules by copper atoms was found.

**Keywords:** copper atoms; unsaturated organic acids;  $\pi$ -complexes; quantum-chemical modeling.

## УТВОРЕННЯ $\pi$ -КОМПЛЕКСІВ АТОМІВ КУПРУМУ З АКРИЛОВОЮ, МАЛЕЇНОВОЮ ТА ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Віктор Ф. Варгалюк, Євген С. Осокін, Володимир А. Полонський

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

### Анотація

За допомогою методів квантово-хімічного моделювання вивчено взаємодію атомів Купруму з акриловою (HA), малеїною ( $H_2M$ ) та фумаровою ( $H_2F$ ) кислотами в присутності води. Встановлено, що молекули води, як електродонорні ліганди, підсилюють ( $d\pi-p\pi$ )-взаємодію в  $\pi$ -комплексах  $Cu^0$  з ненасиченими органічними кислотами. Виявлено вісім стійких структур з молекулярними формами лігандів (дві з HA, по три з  $H_2M$  та  $H_2F$ ), серед яких найбільш стійкими є комплекси  $[Cu^0(H_2O)(HA)]$ ,  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2M)]$  та  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$ . Топологічний аналіз розподілу електронної густини у вузлі  $Cu(-C=C-)$  показав, що тільки в одному випадку (комплекс  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$ ) атоми Купруму утворюють молекулярні орбіталі з обома атомами Карбону. У всіх інших комплексах в утворенні  $\pi$ -зв'язку задіяний один атом Карбону. Виявлено синергетичний ефект впливу  $\pi$ -лігандів на енергію зв'язування атомами Купруму молекул води.

**Ключові слова:** атоми Купруму; ненасичені органічні кислоти;  $\pi$ -комплекси; квантово-хімічне моделювання.

\*Corresponding author: e-mail address: [osokin@cf.dnu.dp.ua](mailto:osokin@cf.dnu.dp.ua)

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082016

## ОБРАЗОВАНИЕ $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ АТОМОВ МЕДИ С АКРИЛОВОЙ, МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Виктор Ф. Варгалюк, Евгений С. Осокин, Владимир А. Полонский

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина*

### Анотация

С применением методов квантово-химического моделирования изучено взаимодействие атомов меди с акриловой (НА), малеиновой ( $H_2M$ ) и фумаровой ( $H_2F$ ) кислотами в присутствии воды. Установлено, что молекулы воды, являясь электронодонорными лигандами, усиливают (дп-рп)-взаимодействие в  $\pi$ -комплексах  $Cu^0$  с ненасыщенными органическими кислотами. Выявлено восемь устойчивых структур с молекулярными формами лигандов (две с НА, по три с  $H_2M$  и  $H_2F$ ), среди которых наиболее прочными являются комплексы  $[Cu^0(H_2O)(НА)]$ ,  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2M)]$  и  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$ . Топологический анализ распределения электронной плотности в узле  $Cu-(C=C-)$  показал, что только в одном случае (комплекс  $[Cu^0(H_2O)_2(H_2F)]$ ) атомы меди образуют молекулярные орбитали с обоими атомами углерода. Во всех остальных комплексах в образовании  $\pi$ -связи задействован один атом углерода. Обнаружен синергетический эффект влияния  $\pi$ -лигандов на энергию связывания атомами меди молекул воды.

**Ключевые слова:** атомы меди; ненасыщенные органические кислоты;  $\pi$ -комплексы; квантово-химическое моделирование.

### Введение

Для управления структурой и свойствами медных осадков, выделяемых путем электрохимического восстановления  $Cu^{2+}$ -ионов, широко используют добавки различных органических веществ. Особую группу среди них представляют соединения, содержащие винильный фрагмент, – так называемые олефиновые соединения.

Мы изучали влияние ненасыщенных органических кислот (акриловая, малеиновая, фумаровая) и некоторых их производных (акрилонитрил, акриламид) [1–5] на кинетику и механизм реакции  $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$ . Было установлено, что определяющим фактором действия указанных веществ на электродный процесс является их способность образовывать  $\pi$ -комплексы с ионами промежуточной валентности, т. е. – с ионами  $Cu^+$ . В тоже время известно, что  $\pi$ -лиганды образуют устойчивые комплексы не только с ионами d-металлов в низших степенях окисления, но также и с нейтральными атомами [6–14]. Очевидно, в ряде случаев это обстоятельство может оказаться доминирующим, если рассматривать результирующий эффект через призму свойств конечного продукта, а именно – медного осадка. На присутствие в медном осадке неметаллических компонентов указывалось в статье [15].

В настоящей работе мы предприняли попытку проанализировать возможность образования  $\pi$ -комплексов  $Cu^0$  с акриловой (НА), малеиновой ( $H_2M$ ) и фумаровой кислотами ( $H_2F$ ) в присутствии воды.

Последний компонент приближает объект к реальным электролитам меднения.

Учитывая то, что эти соединения могут лишь входить в состав катодного осадка в качестве примеси, но не представлять собой осадок из-за огромной энергии межатомных связей  $Cu-Cu$ , существенно превышающей энергию межмолекулярного взаимодействия  $CuL-CuL$ , использование прямых физических методов здесь крайне проблематично. Поэтому мы воспользовались квантово-химическим моделированием, позволяющим достаточно надежно оценить вероятность образования тех или иных структур в заданных условиях.

### Методология расчетов

Оптимизация комплексов и лигандов проводилась с помощью программы Gaussian 09 [16] с использованием базисного набора Wachters+f [17] для атомов меди и 6-311G(d, p) для атомов углерода, кислорода, водорода. Все расчеты проводились с помощью DFT-метода с использованием функционала B3LYP [18–19]. Растворитель учитывался с помощью модели поляризационного континуума PCM [20; 21]. С помощью программы AIM2000 [22] проводился топологический анализ функций распределения электронной плотности  $\rho(r)$  по методу QTAIM [23]. Существование межъядерного взаимодействия было зафиксировано по наличию критической точки типа (3, –1) между центральным атомом  $Cu^0$  и  $sp^2$ -гибридными атомами углерода. Энергии найденных внутримолекулярных контактов рассчитаны

по формуле Эспинозы[24]:  $E_b = 0.5 \cdot v(r)$ , где  $E_b$  – энергия межъядерного взаимодействия (кДж/моль),  $v(r)$  – плотность потенциальной энергии в соответствующей критической точке. Для возможности сравнения комплексных соединений между собой поддерживалось одинаковое количество атомов в системе  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$ .

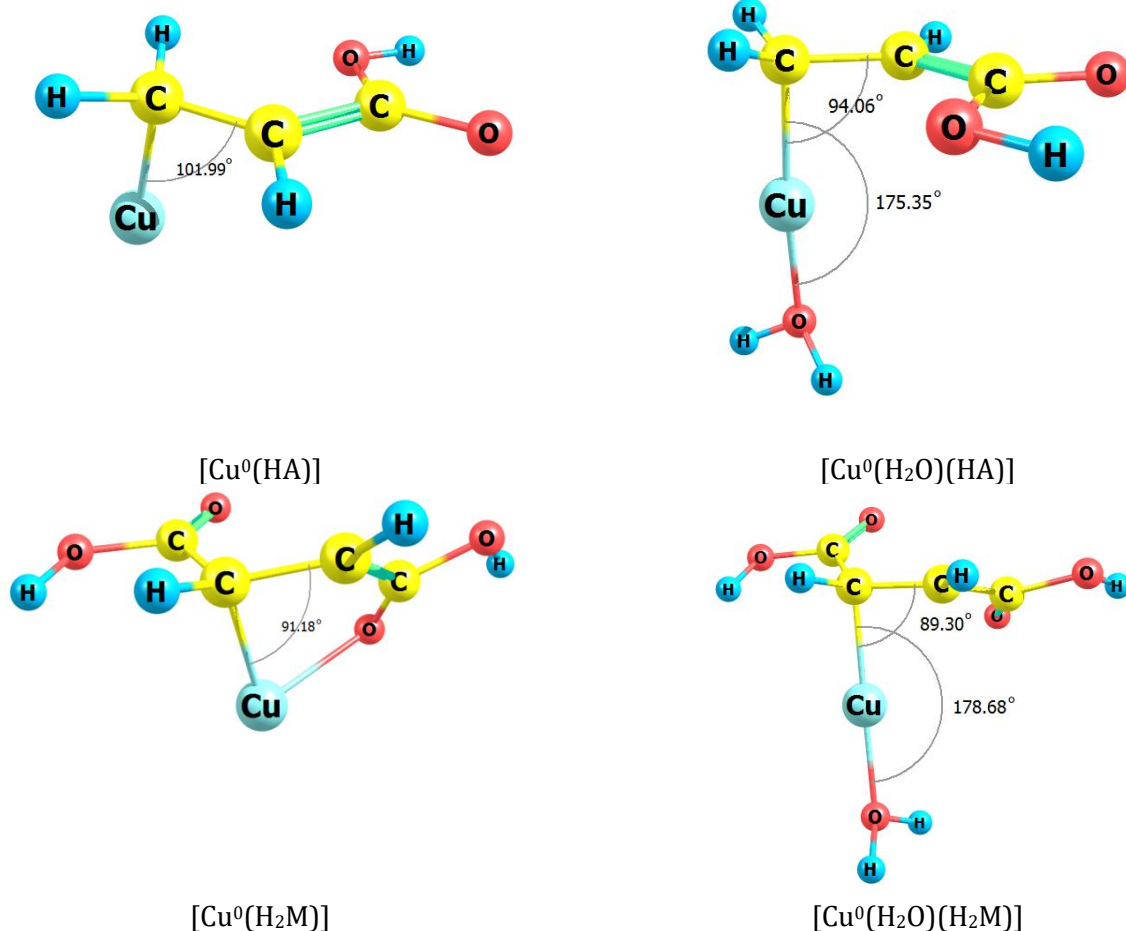
### Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены полученные результаты расчета общей электронной энергии кластеров  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$ , а также распределение заряда на центральном атоме и лигандах в комплексах.

Как и следовало ожидать, атомы меди образуют ограниченное число устойчивых комплексных форм. Так, с НА это всего три структуры, две из них с молекулярной формой лиганда, с  $\text{H}_2\text{M}$  – пять структур, три из них с молекулярной формой лиганда, с  $\text{H}_2\text{F}$  – семь структур, три из них с молекулярной формой лиганда. Для сравнения:  $\text{Cu}^+$  с указанными лигандами образует двадцать девять структур [25].

На рис. 1 представлены характерные геометрические формы образующихся комплексов. Как видно из рис. 1, молекула воды не изменяет геометрии  $\text{Cu}^0\text{-L}$  фрагмента. Возникающая  $\text{Cu}^0\text{-OH}_2$  связь располагается практически под углом  $180^\circ$  по отношению к  $\pi$ -связи  $\text{Cu}^0\text{-C}$ .

В комплексах  $\text{Cu}^0$  с молекулярными формами кислот во внутреннюю координационную сферу может войти либо только одна молекула воды (акрилатные комплексы), либо две (комплексы с двухосновными кислотами). В комплексах с ионизированными формами кислот присутствовать может только одна молекула воды во всех случаях. При этом обращает на себя внимание тот факт, что электронодонорный лиганд, а именно –  $\text{H}_2\text{O}$ , не ослабляет, а наоборот, упрочняет  $\pi$ -комплексы атомарной меди с ненасыщенными органическими кислотами, которые по определению при  $\pi$ -связывании являются электроноакцепторными лигандами.



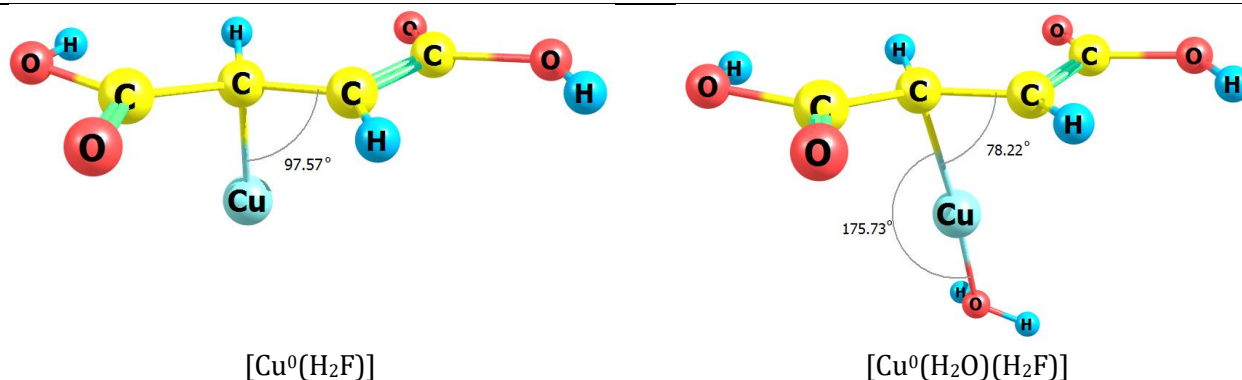


Fig. 1. Geometry of some formed complexes  
Рис. 1. Геометрия некоторых образующихся комплексов

Так, согласно расчету на основании данных табл. 1 энергий образования смешанных комплексов

$[\text{Cu}^0(\text{L})] + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}^0(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] + \Delta E_r(1)$ ,  
их величины в ряду  $\text{HA}$ ,  $\text{H}_2\text{M}$ ,  $\text{H}_2\text{F}$  имеют следующие значения:  $-86.25$ ,  $-88.86$  и  $-102.94$  кДж/моль соответственно.

Существенно меньший выигрыш энергии наблюдается при вхождении во внутреннюю координационную сферу комплексов  $\text{Cu}^0$  с двухосновными кислотами второй молекулы воды: для  $\text{H}_2\text{M}$   $\Delta E_r(2) = -31.58$  кДж/моль, для  $\text{H}_2\text{F}$   $\Delta E_r(2) = -33.72$  кДж/моль.

The values of the electronic energy of the cluster ( $E$ , Eh) and the values of the charges on the  $\text{Cu}^0$  atoms ( $q(\text{Cu}^0)$ , e), inner-sphere water molecules ( $q(\text{H}_2\text{O})$ , e), and  $\pi$ -ligands ( $q(\text{L})$ , e)

Значения электронной энергии кластера ( $E$ , Хартри) и величин зарядов на атомах  $\text{Cu}^0$  ( $q(\text{Cu}^0)$ , e), внутрисферных молекулах воды ( $q(\text{H}_2\text{O})$ , e) и  $\pi$ -лигандах ( $q(\text{L})$ , e)

| №  | $\pi$ -clusters                                                                                      | $-E$       | $q(\text{Cu}^0)$ | $q(^1\text{H}_2\text{O})$ | $q(^2\text{H}_2\text{O})$ | $q(\text{L})$ |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|
| 1  | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_5$                                                 | 2289.80347 | 0.228            | —                         | —                         | -0.229        |
| 2  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_4$                             | 2289.83761 | 0.129            | 0.197                     | —                         | -0.327        |
| 3  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-A}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$      | 2289.73671 | -0.081           | 0.183                     | —                         | -1.102        |
| 4  | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$                                        | 2478.41986 | 0.445            | —                         | —                         | -0.425        |
| 5  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$                    | 2478.45503 | 0.273            | 0.202                     | —                         | -0.475        |
| 6  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$                  | 2478.46753 | 0.345            | 0.173                     | 0.098                     | -0.617        |
| 7  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$     | 2478.37190 | 0.201            | 0.102                     | —                         | -1.304        |
| 8  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 2478.27117 | -0.365           | 0.062                     | —                         | -1.698        |
| 9  | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_5$                                        | 2478.41895 | 0.473            | —                         | —                         | -0.473        |
| 10 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_4$                    | 2478.45969 | 0.348            | 0.204                     | —                         | -0.551        |
| 11 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_3$                  | 2478.47304 | 0.439            | 0.153                     | 0.151                     | -0.744        |
| 12 | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$                         | 2478.33858 | 0.159            | —                         | —                         | -1.158        |
| 13 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$     | 2478.37116 | 0.178            | 0.192                     | —                         | -1.371        |
| 14 | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_3$                     | 2478.25564 | -0.294           | —                         | —                         | -1.705        |
| 15 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 2478.26808 | -0.087           | 0.179                     | —                         | -2.091        |

Под воздействием воды закономерно уменьшается и заряд центрального атома. В акрилатных комплексах  $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.099$  e, в малеинатных комплексах  $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.172$  e, а в фумаратных комплексах  $\Delta q(\text{Cu}^0) = -0.125$  e. Соответствующие изменения заряда

происходят и у  $\pi$ -лигандов:  $\Delta q(\text{HA}) = -0.099$  e,  $\Delta q(\text{H}_2\text{M}) = -0.050$  e,  $\Delta q(\text{H}_2\text{F}) = -0.078$  e.

Характерно, что в комплексах с двухосновными кислотами, в которых атомы меди могут удерживать и вторую молекулу воды, под ее воздействием несколько

возрастает заряд центрального атома. Однако при этом  $q(\text{Cu}^0)$  сохраняется меньшим относительно начального значения.

Особенности (dп-рп)-взаимодействия атомов меди с  $\pi$ -лигандами можно увидеть

при рассмотрении результатов расчета энергий связи отдельных атомов и величин межъядерных расстояний, представленных в табл. 2.

Table 2

**The value of binding energies in  $\text{Cu}^0\pi$ -complexes ( $E_b$ , kJ/mol) and internuclear distances ( $r_b$ , Å)**

Таблица 2

**Величины энергий связей в  $\pi$ -комплексах  $\text{Cu}^0$  ( $E_b$ , кДж/моль) и межъядерных расстояний ( $r_b$ , Å)**

| №  | $\pi$ -complex                                                                                       | $(\text{Cu}^0-\text{C}_1)$ |       | $(\text{Cu}^0-\text{C}_2)$ |       | $(\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^0)$ |            |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|------------------------------------|------------|
|    |                                                                                                      | $-E_b$                     | $r_b$ | $-E_b$                     | $r_b$ | $-E_{b,1}$                         | $-E_{b,2}$ |
| 1  | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_5$                                                 | 174.42                     | 1.993 | —                          | 2.674 | —                                  | —          |
| 2  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HA})](\text{H}_2\text{O})_4$                             | 154.12                     | 1.958 | —                          | 2.511 | 158.94                             | —          |
| 3  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-A})](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$        | 153.62                     | 1.954 | —                          | 2.409 | 146.75                             | —          |
| 4  | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_5$                                        | 117.88                     | 2.071 | —                          | 2.544 | —                                  | —          |
| 5  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_4$                    | 150.39                     | 1.974 | —                          | 2.432 | 167.59                             | —          |
| 6  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{M})](\text{H}_2\text{O})_3$                  | 135.07                     | 2.013 | —                          | 2.362 | 141.29                             | 79.91      |
| 7  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HM}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$     | 150.51                     | 1.977 | —                          | 2.395 | 154.94                             | —          |
| 8  | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-M}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 106.73                     | 2.103 | —                          | 2.252 | 109.69                             | —          |
| 9  | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_5$                                        | 137.95                     | 1.994 | —                          | 2.603 | —                                  | —          |
| 10 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_4$                    | 141.05                     | 2.000 | —                          | 2.213 | 170.22                             | —          |
| 11 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\pi\text{-H}_2\text{F})](\text{H}_2\text{O})_3$                  | 124.04                     | 2.067 | 121.04                     | 2.099 | 119.16                             | 90.45      |
| 12 | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$                         | 120.35                     | 2.018 | —                          | 2.620 | —                                  | —          |
| 13 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-HF}^-)](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$     | 147.71                     | 1.973 | —                          | 2.299 | 160.33                             | —          |
| 14 | $[\text{Cu}^0(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_3$                     | 89.70                      | 2.224 | —                          | 2.226 | —                                  | —          |
| 15 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\pi\text{-F}^{2-})](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | 144.27                     | 1.974 | —                          | 2.271 | 141.75                             | —          |
| 16 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})]$                                                                  | —                          | —     | —                          | —     | 105.82                             | —          |
| 17 | $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2]$                                                                | —                          | —     | —                          | —     | 78.82                              | 78.71      |

На рис. 2 представлены изображения высших занятых орбиталей типичных  $\pi$ -комплексов исследуемой группы:  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$  (рис. 2а) и  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{M})]$  (рис. 2б). Как оказалось, совместную молекулярную орбиталь атомы меди образуют только с одним атомом углерода винильного фрагмента. Это находит свое отражение в несимметричности расстояний  $\text{Cu}-\text{C}_1$  и  $\text{Cu}-\text{C}_2$ . Наибольший дисбаланс наблюдается в акрилатных комплексах. Здесь соответствующие величины  $r_b$  равны 1.958 Å и 2.511 Å. Исключением является комплекс  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$ , в котором реализуются две симметричные молекулярные орбитали (рис. 2с), вследствие чего  $r_b$  связей  $\text{Cu}-\text{C}_1$  и  $\text{Cu}-\text{C}_2$  принимают близкие между собой значения 2.067 Å и 2.099 Å. В этом комплексе наблюдается резкий рост суммарной энергии

$\pi$ -связи с -137.95 до -245.08 кДж/моль. Можно было ожидать образования подобной структуры и в малеинатных комплексах, однако в силу действия стерического фактора этого не произошло. Как видно из рис. 2d, возникновению связи  $\text{Cu}-\text{C}_2$  здесь мешает активное взаимодействие атомов кислорода карбоксильных групп.

Сопоставление энергий связи  $\text{Cu}-\text{OH}_2$  в комплексах  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})]$  и  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$  (поз. 2, 5, 10, 16 табл. 2) указывает на наличие синергизма во влиянии ненасыщенных органических кислот на взаимодействие атомов меди с молекулами воды. Так, если энергия связи  $\text{Cu}-\text{OH}_2$  в комплексе  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})]$  равна -105.82 кДж/моль, то в комплексах  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$  с  $\text{HA}$ ,  $\text{H}_2\text{M}$  и  $\text{H}_2\text{F}$  она возрастает до -158.94, -167.59 и -170.22 кДж/моль соответственно.



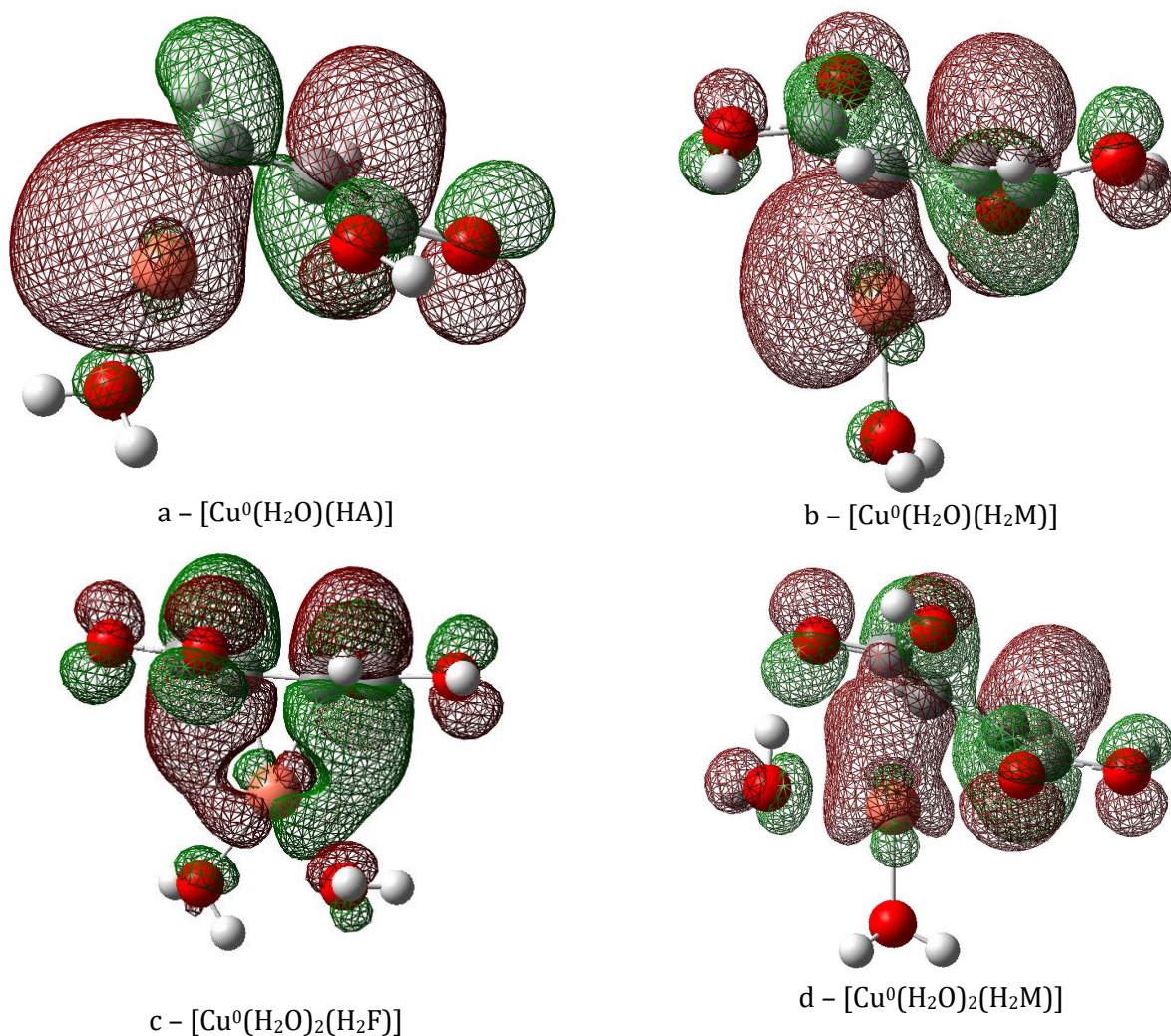


Fig. 2. Highest occupied molecular orbitals of some  $\pi$ -complexes of the studied group  
Рис. 2. Высшие занятые молекулярные орбитали некоторых  $\pi$ -комплексов исследуемой группы

### Выводы

Анализ результатов квантово-химического моделирования взаимодействия атомов меди с ненасыщенными органическими кислотами в присутствии молекул воды позволил установить следующее.

1. Молекулы воды упрочняют  $\pi$ -комплексы атомов меди со всеми исследованными ненасыщенными кислотами. Однако в присутствии  $\text{HA}$ , а также всех ионизированных форм  $\pi$ -лигандов, во внутренней координационной сфере может находиться только одна молекула воды. Двухосновные кислоты способны образовывать стабильные комплексы и с двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. Всего выявлено 15 устойчивых  $\pi$ -комплексов, из них с молекулярными формами лигандов – 8 (две с  $\text{HA}$  и по три с  $\text{H}_2\text{M}$  и  $\text{H}_2\text{F}$ ). Наиболее прочными являются комплексы  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{HA})]$ ,  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{M})]$ ,  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$ .

3. На основании топологического анализа распределения электронной плотности в узле  $\text{Cu}(-\text{C}=\text{C}-)$  установлено, что только в одном случае (комплекс  $[\text{Cu}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{F})]$ ) атомы меди образуют молекулярные орбитали с обоими атомами углерода. Во всех остальных комплексах в  $\pi$ -связи задействован только один атом углерода.

4. Влияние  $\pi$ -лигандов на энергию взаимодействия атомов меди с молекулами воды имеет синергический характер.

### Bibliography

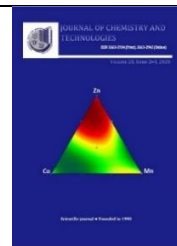
- [1] Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2008. – Т. 399. – С. 183–185.
- [2] Вплив акрилової кислоти на електрокристалізацію міді з сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко, Р. С. Вовк // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2009. – Т. 17, № 3/1 – С. 35–38.

- [3] Електрохімічне формування та властивості мідних осадів, отриманих в присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, Н. В. Стець, О. С. Орленко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2011. – Т. 19, №3/1 – С. 13–17.
- [4] Вплив акрилової кислоти на властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, А. І. Шукін // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2012. – Т. 20, № 3/1. – С. 15–18.
- [5] Электроосаждение меди в присутствии п-связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонский, О. С. Стец, А. И. Шукін // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. – 2015. – С. 234–235.
- [6] A Pt (0) complex with cyclic (alkyl)(amino) silylene and 1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane ligands: synthesis, molecular structure, and catalytic hydrosilylation activity / T. Iimura, N. Akasaka, T. Kosai, T. Iwamoto // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46, No. 27. – P. 8868–8874.
- [7] Neutral zero-valent s-block complexes with strong multiple bonding / M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, [et. al.] // Nature chemistry. – 2016. – Vol. 8, No. 9. – P. 890–894.
- [8] Bauza A. Regium- $\pi$  vscation- $\pi$  interactions in M2 and MCl (M = Cu, Ag and Au) complexes with small aromatic systems: an ab initio study / A. Bauza, A. Frontera // Inorganics. – 2018. – Vol. 6, No. 3. – P. 64.
- [9] Влияние акрилонитрила на электродные процессы с участием катионов меди / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Крамська, А. І. Шукін // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Хімія. – 2016. – Т. 23, № 2. – P. 22–26.
- [10] Jonas K. Alkali Metal-Transition Metal  $\pi$ -Complexes / K. Jonas, C. Krüger // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1980. – Vol. 19, No. 7. – P. 520–537.
- [11] Wang R. Coinage-Metal Bond between [1.1.1]Propellane and M<sub>2</sub>/MCl/MCH<sub>3</sub> (M = Cu, Ag, and Au) / R. Wang, S. Yang, Q. Li // Cooperativity and Substituents. Molecules. – 2019. – Vol. 24, No. 14. – P. 2601.
- [12] Isolation of Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene-Bismuthinidene Mediated by a Beryllium(0) Complex / G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benko, R. J. Gilliard // Chemistry–A European Journal. – 2019. – Vol. 25, No. 17. – P. 4335–4339.
- [13] Cu(0), O<sub>2</sub> and mechanical forces: A saving combination for efficient production of Cu–NHC complexes / A. Beillard, T. X. Metro, X. Bantreil, J. Martinez, F. Lamaty // Chemical science. – 2017. – Vol. 8, No. 2. – P. 1086–1089.
- [14] Simple synthesis of neutral and cationic Cu–NHC complexes / B. Liu, X. Ma, F. Wu, W. Chen // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44, No. 4. – P. 1836–1844.
- [15] Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 29, № 3. – С. 51–58.
- [16] Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et. al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.
- [17] Wachters A. J. H. Gaussian basis set for molecular wave functions containing third row atoms / A. J. H. Wachters // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – P. 1033–1036.
- [18] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, No. 7. – P. 5648–5656.
- [19] Lee C. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, No. 785. – P. 785–789.
- [20] Barone V. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Comput. Chem. – 1998. – Vol. 19. – P. 404–417.
- [21] Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 105, N. 8. – P. 2999–3093.
- [22] Biegler-König F. AIM2000 a Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules / F. Biegler-König, J. Schonbohm, D. Bayles // Comput. Chem. – 2001. – Vol. 22. – P. 545–559.
- [23] Karaush N. DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligand / N. Karaush, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev // N. J. Chem. – 2015. – P. 1–6.
- [24] Espinosa E. Hydrogen bonds strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 285. – P. 170–173.
- [25] Features of (d $\pi$ -p $\pi$ )-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.

## References

- [1] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Orlenko, O. S. (2008). [Quantum-chemical study of the influence of olefinic compounds on the process of electrical reduction of copper ions]. Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Series Chemistry, 399, 183–185. (in Ukrainian).
- [2] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Orlenko, O. S., Vovk, R. S. (2009). [Influence of acrylic acid on electrocrystallization of copper from sulfuric acid solutions]. Visnyk of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 17(3/1), 35–38. (in Ukrainian).
- [3] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2011). [Influence of acrylic acid on the properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions]. Visnyk of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 19(3/1), 13–17. (in Ukrainian).
- [4] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2012). [Infusion of acrylic acid on the power of medium coatings, electro-saggers and sulphate-acid solutions]. Bulletin of the Dnipropetrovsk University. Series Chemistry, 20(3/1), 15–12. (in Ukrainian).
- [5] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2015). [Electrodeposition of copper in the presence of  $\pi$ -binding organic compounds]. Modern problems of electrochemistry, 234–235. (in Russian).
- [6] Iimura, T., Akasaka, N., Kosai, T., Iwamoto, T. (2017). A Pt(0) complex with cyclic (alkyl)(amino)silylene and 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane ligands: synthesis, molecular structure, and catalytic

- hydrosilylation activity. *Dalton Transactions*, 46(27), 8868–8874. <http://dx.doi.org/10.1039/c7dt01113j>
- [7] Braunschweig, H., Arrowsmith, M., Celik, M. A., Dellermann, T., Dewhurst, R. D., Ewing, W. C., Hammond, K., Kramer, T., Krummenacher, I., Mies, J., Radacki, K., Schuster, J. K. (2016). Neutral zero-valent s-block complexes with strong multiple bonding. *Nature chemistry*, 8(9), 890–894. <http://dx.doi.org/10.1038/NCHEM.2542>
- [8] Bauza, A., Frontera, A. (2018). Regium- $\pi$  vscation- $\pi$  interactions in  $M_2$  and  $MCl$  ( $M = Cu, Ag$  and  $Au$ ) complexes with small aromatic systems: an ab initio study. *Inorganics*, 6(3), 64. <http://dx.doi.org/10.3390/inorganics6030064>
- [9] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Kramaska, O. S., Shchukin, A. I. (2016). [The influence of acrylonitrile on electrode processes with the participation of copper cations]. *Bulletin of the Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry*, 23(2), 22–26. (in Russian). <https://doi.org/10.15421/081514>
- [10] Jonas, K., Krüger, C. (1980). Alkali Metal-Transition Metal  $\pi$ -Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19(7), 520–537. <https://doi.org/10.1002/anie.198005201>
- [11] Wang, R., Yang, S., Li, Q. (2019). Coinage-Metal Bond between [1.1.1]Propellane and  $M_2/MCl/MCH_3$  ( $M = Cu, Ag$ , and  $Au$ ). *Cooperativity and Substituents. Molecules*, 24(14), 2601. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules24142601>
- [12] Wang, G., Freeman, L. A., Dickie, D. A., Mokrai, R., Benko, Z., Gilliard Jr, R. J. (2019). Isolation of Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene-Bismuthinidene Mediated by a Beryllium(0) Complex. *Chemistry-A European Journal*, 25(17), 4335–4339. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201900458>
- [13] Beillard, A., Metro, T. X., Bantreil, X., Martinez, J., Lamaty, F. (2017). Cu(0),  $O_2$  and mechanical forces: A saving combination for efficient production of Cu-NHC complexes. *Chemical science*, 8(2), 1086–1089. <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc03182j>
- [14] Liu, B., Ma, X., Wu, F., Chen, W. (2015). Simple synthesis of neutral and cationic Cu-NHC complexes. *Dalton Transactions*, 44(4), 1836–1844. <http://dx.doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- [15] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Balalaev, O. K. (2013). [Structure and properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions containing acrylic acid and acrylamide]. *Ukrainian Chemical Journal*, 29(3), 51–58. (in Ukrainian).
- [16] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Nakatsuji, H. (2016). *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- [17] Wachters, A. J. (1970). Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 52(3), 1033–1036. <https://doi.org/10.1063/1.1673095>
- [18] Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 98(7), 5648–5656. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [19] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [20] Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. *Journal of Computational Chemistry*, 19(4), 404–417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199803\)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W)
- [21] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [22] Biegler-König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000-a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545–559.
- [23] Karaush, N. N., Baryshnikov, G. V., Minaeva, V. A., Minaev, B. F. (2015). A DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa [8] circulene-based ligands. *New Journal of Chemistry*, 39(10), 7815–7821. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01255D>
- [24] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285(3/4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
- [25] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of ( $d\pi$ - $p\pi$ )-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>



UDC 613.2.032.34

## EVALUATION OF GERODIETETIC PRODUCT'S FOR ENTERAL NUTRITION PROTEIN VALUE

Dmytro P. Antiushko

Kyiv national university of trade and economics, 19, Kyoto Str., Kyiv, 02156, Ukraine

Received 31 May 2020; accepted 13 September 2020; available online 4 November 2020

### Abstract

The nutrition is the basis of human life, especially in the process of treatment and rehabilitation. That's why the usage of products for enteral nutrition is becoming widespread now. In the presented article materials the protein value of the developed herodietetic product for enteral nutrition, which is based of dry soluble mixtures, was estimated. The design and creation of its component composition was carried out basing on modern generally accepted data about the specific metabolic needs of older people. Provided experimental studies were conducted and their results on the content of proteins, fats, carbohydrates, amino acids composition, score of 8 essential and 2 conditionally essential amino acids, including the amino acid score difference factor (AASDF) (21.5 %), the protein component's biological value (78.5 %) were obtained and presented. Clinical approbation of the developed product's in ready for consumption form (in addition to the usual nutrition diet), conducted in State Institution «Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n.a. D.F. Chebotarev», was done using an information about an effect on the recovery of protein blood level of people with somatic diseases and injuries, in the postoperative state. The obtained experimental and analytical data give an opportunity to state the optimal ratio of macronutrients (proteins, fats, carbohydrates) in the developed product to the needs of older age groups, the balance of amino acid composition and high biological value of the protein component of the product. Also the obtained results of provided research make it possible to recommend the developed product's consumption for people with high physical and psycho-emotional loads, somatic dysfunctions, diseases and injuries to restore the proper level of protein in blood, in particular, for the elderly aging groups representatives. The consumption of developed product will significantly improve the nutritional needs of the target consumers' category, including with the accelerated metabolism, during periods of treatment and rehabilitation.

**Keywords:** enteral nutrition; gerodietetic products; protein component; biological value; amino acids; clinical approbation.

## ОЦІНКА БІЛКОВОЇ ЦІННОСТІ ГЕРОДІЄТИЧНОГО ПРОДУКТУ ДЛЯ ЕНТЕРАЛЬНОГО ХАРЧУВАННЯ

Дмитро П. Антюшко

Київський національний торговельно-економічний університет, вул. Кіото, 19, Київ, 02156, Україна

### Анотація

Повноцінне харчування є основою життєдіяльності людини, особливо при лікуванні та реабілітації. У зв'язку з цим застосування продуктів для ентерального харчування зараз стає поширеним. У представленому матеріалі статті проведено оцінку білкової цінності розробленого геродієтичного продукту для ентерального харчування на основі сухих розчинних сумішей, проектування та створення компонентного складу якого здійснювалося на основі сучасних загальновіснаних відомостей про специфіку метаболічних потреб людей старших вікових груп. Проведено експериментальні дослідження та презентовано їх результати щодо вмісту білків, жирів, вуглеводів, амінокислотного складу та скору 8 незамінних і 2 умовно незамінних амінокислот, у т.ч. коефіцієнту його відмінності (КВАС) (21.5 %), біологічної цінності білкової складової (78.5 %). Здійснено клінічну апробацію впливу від вживання розробленого виробу у готовому до споживання розчиненому стані (додатково до звичайного раціону) на відновлення рівня білка у крові людей із соматичними захворюваннями та травмами, у після операційному стані, що проводилася у ДУ «Інститут геронтології ім. Д.Ф. Чеботарьова НАМН України». Одержані експериментальні та аналітичні дані дозволяють констатувати оптимальне співвідношення вмісту макронутрієнтів у продукті потребам представників старших вікових груп, збалансованість амінокислотного складу та високу біологічну цінність білкової складової виробу. Одержані результати проведеного дослідження також дають змогу рекомендувати його споживання людям із високими фізичними та психоемоційними навантаженнями, соматичними дисфункціями, захворюваннями та травмами для відновлення належного рівня білка, зокрема представниками старших вікових груп. Споживання розробленого продукту дозволить значно поліпшити забезпечення нутритивних потреб цільової категорії споживачів упродовж періодів лікування і реабілітації.

**Ключові слова:** ентеральне харчування, геродієтичні продукти, білкова складова, біологічна цінність, амінокислоти, клінічна апробація.

\*Corresponding author: tel.: +38(097)6585150; e-mail: [d.antiushko@knute.edu.ua](mailto:d.antiushko@knute.edu.ua)

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082017



## ОЦЕНКА БЕЛКОВОЙ ЦЕННОСТИ ГЕРОДИЕТИЧЕСКОГО ПРОДУКТА ДЛЯ ЭНТЕРАЛЬНОГО ПИТАНИЯ

Дмитрий П. Антюшко

*Киевский национальный торгово-экономический университет, ул. Киото, 19, Киев, 02156, Украина*

### Аннотация

Полноценное питание является основой жизнедеятельности человека, особенно при лечении и реабилитации. В связи с этим применение продуктов для энтерального питания сейчас становится широко распространенным. В представленном материале статьи проведена оценка белковой ценности разработанного геродиетического продукта для энтерального питания на основе сухих растворимых смесей, проектирование и создание компонентного состава которого осуществлялось на основании современных общепризнанных сведений о специфике метаболических потребностей людей старших возрастных групп. Проведены экспериментальные исследования и презентованы их результаты касательно содержания белков, жиров, углеводов, аминокислотного состава и скоры 8 незаменимых и 2 условно незаменимых аминокислот, в том числе коэффициента его отличия (КОАС), биологической ценности белковой составляющей. Проведена клиническая апробация влияния от употребления разработанного изделия в готовом к употреблению растворенном состоянии (дополнительно к обычному рациону) на восстановление уровня белка в крови людей с соматическими заболеваниями и травмами, в после операционном состоянии, которая проводилась в ГУ «Институт геронтологии им. Д.Ф.Чеботарёва НАМН Украины». Полученные экспериментальные и аналитические данные позволяют констатировать оптимальность соотношения содержания макронутриентов в продукте потребностям представителей старших возрастных групп, сбалансированность аминокислотного состава и высокую биологическую ценность белковой составляющей изделия. Результаты проведенного исследования также дают возможность рекомендовать его потребление людям с высокими физическими, психическими и эмоциональными нагрузками, соматическими дисфункциями, заболеваниями и травмами для восстановления надлежащего уровня белка, в частности представителями старших возрастных групп. Потребление разработанного продукта позволит значительно улучшить обеспечение нутритивных потребностей целевой категории потребителей в течении периодов лечения и реабилитации.

*Ключевые слова:* энтеральное питание, геродиетические продукты, белковая составляющая, биологическая ценность, аминокислоты, клиническая апробация.

### Introduction

Optimal nutrition, scientifically substantiated in accordance with the specificity of aging needs, has a great influence on human organism. It is especially important to address fully the nutritional needs for those representatives of elder aging groups, who have high physiological and psycho-emotional loads, metabolic dysfunctions, disorders and traumas. That is why consumption of food products for special medical purposes – enteral nutrition – became widely used in modern practice. This nutrition contains targeted modelled composition of nutritive components to ensure needs in nutrients and to correct smitten physiological processes. Great role in this kind of products is assigned to proteins. One of the most important characteristics, which identify the level of protein conformity to special dietary needs, in particular for older adults, is its biological value.

The analysis of market's current state of these special food products group gives an opportunity to state its dynamic and rapid development [1–5]. Due to the established relevance of the creation of new products for enteral nutrition and basing on analytic data about peculiarities of the older aging group representatives nutritional needs [6–17] the specialists of the Kyiv National University of Trade and Economics (KNUTE) and the State

Institution “Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n. a. D.F. Chebotarev” have developed and patented the gerodietetic dry soluble product for enteral nutrition [15]. It is characterised by following components content: maltodextrin monodisperse (25.00 g), glucose (21.50 g), protein concentrate, manufactured from dairy whey WPC-80 (20.00 g), omega-3 polyunsaturated fatty acids in casein matrix (the content of omega-3 fatty acids is more than 90 %) (10.50 g), fructose (10.00 g), dietary fiber (5.40 g), food starch (4.00 g), l-glutamine (2.00 g), l- methionine (0.50 g), l- tryptophan (0.30 g), ascorbic acid (0.25 g), ginseng root extract (0.20 g), l- tyrosine (0.10 g), glucosamine (0.10 g), creamery calcium (0.07 g), coenzyme Q<sub>10</sub> (37 mg), magnesium hydrophosphate (35 mg), calciferol (6 mg), β-carotene (5 mg), riboflavin (2 mg), pyridoxine (2 mg).

It is prescribed, that the preparation of the developed product for consumption (usage) should be carried out by dissolving a portion of the dry mixture (50 g) in 200 cm<sup>3</sup> of boiled water at a temperature of 15–40 °C (an additional increase of the water amount on 40 cm<sup>3</sup> (depending on the preferences of consumers) is possible). The consumption of the developed gerodietetic product is recommended for elderly persons, especially those, who have high physical loads,

emotional stresses, different somatic traumas and injuries.

*Purpose and objectives of the research.* The purpose of this study was to estimate protein component of the developed gerodietetic product for enteral nutrition biological value effectiveness. Thus, to achieve this purpose it was necessary to solve the following tasks: to research the content of macronutrients in the developed product, their ratio, to analyse amino acids content, to estimate biological value of the product's protein component, to provide clinical testing of the developed gerodietetic product's consumption functional effectiveness.

### Materials and methods

The research object was the developed gerodietetic dry soluble product for enteral nutrition [18]. Dry soluble product for enteral nutrition "Peptamen", manufactured by Nestle corporation (Switzerland), was chosen as a control sample. It has similar recommendations for usage. It was realized in tin cans with a plastic lid. The components of this product (mentioned in its labelling) are maltodextrins, enzymatically hydrolyzed dairy whey and soy proteins, sucrose, fructose, medium chain triglycerides, potato starch, soybean oil, soy lecithin, calcium carbonate, sodium phosphate, magnesium chloride, choline bitartrate, flavoring, identities natural (vanillin), potassium phosphate, sodium ascorbate, magnesium citrate, carnitine, taurine, niacin, zinc sulfate, pyridoxine hydrochloride, retinol acetate, thiamine, riboflavin, folic acid. Sampling and preparation of dry soluble products samples for research were carried out by random sampling in accordance with all necessary norms.

While carrying out experiments following methods were used: protein content was determined by the Kjeldahl method, lipids – by the Soxhlet, carbohydrates – by the Bertrand method. The content of amino acids was identified by the liquid-column ion-exchange chromatography method using the automatic analyzer of amino acids AAA 400 ("Ingos-Laboratory Instruments", Czech Republic) [19; 20]. Fractionation of amino acids into individual ones was made on a chromatographic column, filled with an ion exchanging resin Ostion LG FA. The replication of all experiments was quintuple, of analyzes – triple.

Amino acids score of researched product was calculated basing on the content of each essential amino acids residues in relation to its master sample values, which are developed in accordance with the recommendations of the FAO/WHO profile committee specialists [21].

The protein component's biological value was assessed by using the amino acid score difference factor (AASDF). It was calculated basing on the results of comparing with the content of ideal one (according the recommendations of FAO/WHO expert committee specialists [22] and using the following formula (22–26):

$$BV = 100 - AASDF = 100 - \sum \Delta RAAS / n \quad (1)$$

where *BV* – the biological value of product protein component, %;

AASDF – the amino acid score difference factor, %

$\sum \Delta RAAS$  – the ratio of each essential amino acid (EAA) score to the minimal essential amino acid score, %;

*n* – the quantity of essential amino acids – 8.

Clinical usage of the functional effectiveness of the developed gerodietetic product was carried out at the Department of surgery of the State Institution "Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n. a. D.F. Chebotarev". During the study 2 groups per 18 elderly patients (age 65-82 years) with somatic diseases and injuries were selected. The representatives of the 1-st group additional to standard nutrition diet had per 2 portions of the developed products in liquid state (in the morning and in the evening) during 10 days. The representatives of the 2-nd group had only standard nutritional diet. The study of the clinical efficacy of the developed product for enteral nutrition was carried out on a set of indicators, which included studies of the general, in particular physical and psycho-emotional, well-being of patients, total protein level in blood.

Statistical processing of the obtained experimental data was made in accordance with the Student's t-test using special computer programme package SPSS Statistics vs. 20. Average quantity, standard deviation, standard deviation error were calculated. The statistically significant level was considered, its value was less than 5 %.

### Results and their discussion

The main factor that makes it possible to evaluate the nutritional, especially energy, value of products for enteral nutrition is the content of macronutrients. Because of it, the content of macronutrients was researched also for establishing the conformity of the researched products to the needs of the target contingent of consumers (older adults). The obtained results are presented in Table 1.



Table 1

**The content of macronutrients in dry soluble products, g/100 g**

| Macronutrients | Control sample | Developed product |
|----------------|----------------|-------------------|
| Proteins       | 18.49±0.21     | 18.18±0.26        |
| Lipids         | 17.79±0.15     | 11.82±0.12        |
| Carbohydrates  | 56.81±0.48     | 62.08±0.44        |

The obtained experimental data about the content of macronutrients allows concluding that the developed product for enteral nutrition is characterized by a high content of protein component. This is due to the fact that proteins have the specific metabolic effects, which are explained by special metabolic activity of these products on the human body (recovery of protein losses, provision of plastic material for muscles and bones).

Using the results about the ratio of macronutrients in the developed gerodietetic product for enteral nutrition it can be stated that it meets the analyzed specific needs of the elder people in the main food substrates [6; 8–16].

The research results of amino acids qualitative and quantitative composition are presented in Table 2.

Table 2

**The amino acids composition of products for enteral nutrition, mg/g of crude protein**

| Amino acids name                           | Products content, mg/g of crude protein |                   |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|
|                                            | Control sample                          | Developed product |
| <i>Essential amino acids</i>               |                                         |                   |
| Isoleucine                                 | 45.8 ± 2.2                              | 46.8 ± 2.6        |
| Lysine                                     | 65.6 ± 3.1                              | 67.8 ± 3.2        |
| Leucine                                    | 79.4 ± 3.8                              | 72.4 ± 3.4        |
| Methionine                                 | 22.5 ± 0.9                              | 28.6 ± 1.7        |
| Threonine                                  | 48.1 ± 2.2                              | 51.1 ± 2.7        |
| Tryptophan                                 | 14.4 ± 0.6                              | 16.9 ± 0.8        |
| Phenylalanine                              | 27.9 ± 1.2                              | 32.3 ± 1.4        |
| Valine                                     | 57.3 ± 2.3                              | 52.5 ± 2.2        |
| Total                                      | 361.0 ± 16.3                            | 368.4 ± 18.2      |
| <i>Conditionally essential amino acids</i> |                                         |                   |
| Cystine                                    | 13.5 ± 0.7                              | 10.4 ± 0.5        |
| Tyrosine                                   | 25.7 ± 1.1                              | 26.4 ± 1.2        |
| Total                                      | 39.2 ± 1.8                              | 36.8 ± 1.7        |
| <i>Nonessential amino acids</i>            |                                         |                   |
| Alanine                                    | 46.1 ± 2.1                              | 47.4 ± 1.8        |
| Arginine                                   | 39.5 ± 1.8                              | 29.8 ± 0.7        |
| Asparagine acid                            | 107.5 ± 5.1                             | 103.4 ± 4.3       |
| Glycine                                    | 21.0 ± 0.9                              | 21.1 ± 0.6        |
| Glutamine                                  | 237.1 ± 11.0                            | 261.4 ± 11.8      |
| Histidine                                  | 34.7 ± 1.2                              | 15.7 ± 0.6        |
| Ornithine                                  | Traces                                  |                   |
| Proline                                    | 64.0 ± 2.9                              | 63.8 ± 2.4        |
| Serine                                     | 49.9 ± 1.8                              | 51.9 ± 1.9        |
| Total                                      | 599.8 ± 26.8                            | 594.5 ± 24.1      |

Basing on the results of conducted study the amino acid score was researched. The obtained data are presented in Table 3.

Table 3

**Amino acids score of the developed product for enteral nutrition**

| <i>Essential amino acids</i> | FAO/WHO scale | Control sample     |          | Developed product  |          |
|------------------------------|---------------|--------------------|----------|--------------------|----------|
|                              |               | mg/g crude protein | score, % | mg/g crude protein | score, % |
| Isoleucine                   | 40            | 45.8               | 114.5    | 46.8               | 117.0    |
| Lysine                       | 55            | 65.6               | 119.3    | 67.8               | 123.3    |
| Leucine                      | 70            | 79.4               | 113.4    | 72.4               | 103.4    |
| Methionine + cystine         | 35            | 36.0               | 102.9    | 39.0               | 111.4    |
| Threonine                    | 40            | 48.1               | 120.3    | 51.1               | 127.8    |
| Tryptophan                   | 10            | 14.4               | 144.0    | 16.9               | 169.0    |
| Phenylalanine + tyrosine     | 60            | 53.6               | 89.3     | 58.7               | 97.8     |
| Valine                       | 50            | 57.3               | 114.6    | 52.5               | 105.0    |
| Total                        | –             | 409.6              | –        | 405.2              | –        |

The data, presented in Table 3, prove the fact that the proteins of the developed gerodietetic product for enteral nutrition are characterized by high biological value of protein component. It is explained by balanced essential amino acids composition. The dominant amino acid of the developed product is tryptophan (159.0 %); limited ones – phenylalanine and tyrosine (97.8 %). For the control sample dominant and limiting amino acids were also mentioned ones (144.0 % and 89.3 % relevantly). These core of amino acids for the gerodietetic product was higher (on 14.8 % and 8.7 % respectively). Improvement of the amino acid composition can

be explained by the usage of protein-based whey concentrate WPC-80 of high biological value in the developed product and the partial usage of plant origin proteins in the control one.

At the same time, the products proteins amino acid score calculation doesn't give a complete evaluation of their biological value. The human body requires proteins as a plastic material only in measures of limiting amino acids, in other case they are spent to meet energy needs. That is why for receiving an additional information the proteins biological value was assessed using the amino acid score difference factor (AASDF). The received results are presented in Table 4.

Table 4

**The biological value of products for enteral nutrition protein component, %**

| Index                                          | Master sample | Control sample | Developed product |
|------------------------------------------------|---------------|----------------|-------------------|
| The amino acid score difference factor (AASDF) | 0             | 25.4           | 21.5              |
| Biological value                               | 100           | 74.6           | 78.5              |

Basing on the received results it was found that the developed gerodietetic dry soluble product's for enteral nutrition amino acid score difference factor (AASDF) was 21.5 %. It was on 15.3 % less than the corresponding index of the control sample. As a result, the biological value of the developed product's protein part is on 3.9 % higher than the corresponding index of the control sample.

The results of the developed product's clinical approbation give an opportunity to state that the patients consumed it in a ready-to-drink liquid state with moderate pleasure. Allergies and undesirable effects were not detected.

Obtained results showed that the patients, who consumed the product, had quicker normalization of total protein level in blood than the patients in the control group (Table 5).

Table 5

**The results of clinical usage of the gerodietetic product for enteral nutrition**

| Index                  | Control group          |                  | Developed group        |                  |
|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|
|                        | the beginning of study | the end of study | the beginning of study | the end of study |
| Protein level in blood | N* – (20–25 %)         | N* – (12–14 %)   | N* – (20–25 %)         | N* – (8–9 %)     |

where N\* – lower level of total protein level in blood according to the laboratory of State Institution «Ukrainian National Academy of Medical Sciences Institute of Gerontology n. a. D.F. Chebotarev».

The conducted study of gerodietetic product's clinical usage allow to confirm that persons, who consumed it, in comparison with the representatives of the control group, had more pronounced tendencies to the improvement of physical and psycho-emotional state. In particular, the total protein level in blood was normalized faster (on 33.3–35.7 %), the period of staying in the hospital (on 12–15 %), treatment and rehabilitation were reduced. It is expected that first of all this fact is substantiated by the biological value of protein component.

### Conclusion

Based on the results of provided assessment of the developed gerodietetic product for enteral nutrition protein's component (including comparing with the control sample) its high nutritional and biological value was determined:

the macronutrients content was in accordance with the norms, recommended for the representatives of the older age groups, the amino acids composition was enough balanced, the assessed biological value of its protein component was rather high (78.5 %). Also usage effectiveness and protein's component high biological value were proved by the results of clinical approbation. Through this process, the developed gerodietetic product for enteral nutrition can be recommended for consumption by representatives of the older age groups with high physiological and psycho-emotional loads, metabolic dysfunctions, disorders and injuries.

The further researches prospects are the evaluation and detailed analysis of the developed gerodietetic product's food, especially biological, value, in particular the content of fatty acids,

vitamins, mineral elements and their digestibility by human organism.

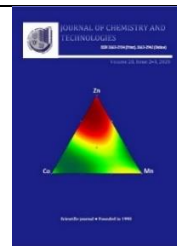
## Bibliography

- [1] Nutrition and development: a global challenge. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.fao.org/3/u9920t/u9920t07.htm>
- [2] Enteral Nutrition Market Report. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.nutritioncare.org/ENMarketReport/>
- [3] Towards a European Food and Nutrition Policy. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://edepot.wur.nl/423602>
- [4] Bhandalkar Sh. Enteral Nutrition Market Overview and Forecast to 2025 / Sh. Bhandalkar, T. Kunzel. – N.-Y. : BG Company, 2018. – 89 p.
- [5] Нездолій А. Маркетингові дослідження очікувань цільової аудиторії споживачів продуктів із функціональною направленістю / А. Нездолій, Д. Антюшко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №11 (77). – С. 26–30.
- [6] Григоров Ю.Г. Питание после шестидесяти / Ю.Г. Григоров, С.Г. Козловская – К. : Знання, 1985. – 48 с.
- [7] Чеботарев Д.Ф. Слово о старости / Д.Ф. Чеботарев. – М. : Знание, 1992. – 64 с.
- [8] Смолянський Б.Л. Справочник по лечебному питанию для диет-сестер и поваров / Б.Л. Смолянський, Ж.И. Абрамова. – Л. : Медицина, 1984. – 304 с.
- [9] Притульська Н. Критерії розробки харчових продуктів геродіетичного призначення / Н. Притульська, Д. Антюшко // Товари і ринки. – 2016. – №2 (22). – С. 83–92.
- [10] Антюшко Д.П. Биологическая активность композиции с глюкозамином в питании крыс при моделировании повреждений хрящевой и соединительной тканей / Д.П. Антюшко, А.О. Нездолій // Вопр. питания. – 2016. – Т. 25. № 2. – С. 72–75.
- [11] Погожева А.В. Значение макро- и микроэлементов пищи в оптимизации минеральной плотности костной ткани / А.В. Погожева // Consilium Medicum. – 2015. – № 2. – С. 61–65.
- [12] Пузин С.Н. Оптимизация питания пожилых людей как средство профилактики преждевременного старения / С.Н. Пузин, А.В. Погожева, Потапов // Вопр. питания. – 2018. – Т. 87, № 4. – С. 69–77.
- [13] Amarantos E. Nutrition and quality of life in older adults / Amarantos E., Martinez A., Dwyer J. // J Gerontol A Biol Sci Med Sci. – 2001. – №2. – С. 54–64.
- [14] Guiroz Y. Recommended dietary allowances (RDA) for elderly / Y. Guiroz. – Paris : ULI, 2008. – 143 p.
- [15] Morley J.E. Geriatric nutrition / J.E. Morley, D.R. Thomas. – N.-Y. : CRC Press, 2007. – 590 p.
- [16] Nutrition for older persons. World Health Organization programs. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.who.int/nutrition/topics/ageing/en/index1.html>.
- [17] Ahmed T. Assessment and management of nutrition in older people and its importance to health / T. Ahmed, N. Haboubi // Clin. Interv Aging. – 2010. – №9. – P. 207–216.
- [18] Патент 116754 Україна. МПК А23L 33/196 А61К 31/00. Суміш для ентерального харчування геродіетичного призначення / Притульська Н.В., Карпенко П.О., Антюшко Д.П., Гавалко Ю.В. Заявник та патентотримувач Київський національний торговельно-економічний університет. – №г201609484, заяв. 14.09.2016, опубл. 12.06.2017. – Бюл. № 11.
- [19] James R. Instruction manual single-column amino acid analysis / R. James, Ph. Benson. – California : Durrum Chemical Corporation Printed, 1976. – 35 p.
- [20] Козаренко Т.Д. Ионообменная хроматография аминокислот (Теоретические основы и практика) / Т.Д. Козаренко, С.Н. Зуев, Н.Ф. Муляр. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 160 с.
- [21] Dietary protein quality evaluation in human nutrition: report of an FAO Expert Consultation (1985). [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.fao.org/ag/humannutrition/35978-02317b979a686a57aa4593304ffc17f06.pdf>
- [22] Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint FAO/WHO/UNU expert consultation. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43411>
- [23] Wolfe R. Protein quality as determined by the Digestible Indispensable Amino Acid Score: evaluation of factors underlying the calculation / R. Wolfe, S. Rutherford, I. Kim, P. Moughan Nutr Rev. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27452871/>
- [24] Антюшко Д.П. Оценка пищевой ценности продуктов для энтерального питания / Д.П. Антюшко, Ю.В. Гавалко // Вопр. питания. – 2019. – Т. 88. № 5. – С. 63–71.
- [25] Рогов И.А. Химия пищи / И.А. Рогов, Л.В. Антипова, Н.И. Дунченко. М. : КолосС, 2007. – 853 с.
- [26] Толстогузов В.Б. Новые формы белковой пищи (Технологические проблемы и перспективы производства) / В.Б. Толстогузов. – М.: Агропромиздат, 1987. – 303 с.

## References

- [1] Nutrition and development: a global challenge. <http://www.fao.org/3/u9920t/u9920t07.htm>
- [2] Enteral Nutrition Market Report. <http://www.nutritioncare.org/ENMarketReport/>
- [3] Towards a European Food and Nutrition Policy. <https://edepot.wur.nl/423602>
- [4] Bhandalkar Sh., Kunzel T. (2018). Enteral Nutrition Market Overview and Forecast to 2025. N.-Y., USA : BG Company.
- [5] Нездолій А., Антюшко Д. [Marketing researches of products with functional direction target consumer audience]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015; №11 (77); 26–30. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51073>
- [6] Hryhorov Yu.H., Kozlovskaya S.H. (1985). [Nutrition after sixty]. Kyiv, Ukraine: Knowledge (in Russian).
- [7] D.F. Chebotarev (1992). [A word about old age]. Moscow, Russian Federation: Knowledge (in Russian).
- [8] Smolianskyi B.L. Abramova Zh.Y. (1984). [Health nutrition guide for dieters and chefs]. Leningrad, Russian Federation: Medicine (in Russian).
- [9] Притульська Н., Антюшко Д. [Criteria for the development of older adults food products]. *Commodities and markets*. 2016; №2 (22); 83–92. (in Ukrainian). [http://nbuv.gov.ua/UJRN/tovary\\_2016\\_2\\_12](http://nbuv.gov.ua/UJRN/tovary_2016_2_12)
- [10] Антюшко Д.П., Нездолій А.О. [The biological activity of the composition with glucosamine in the diet of rats in the modeling of cartilage and connective tissue damage]. *Questions of Nutrition*. 2016; 25 (2); 72–75. (in

- Russian). <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2017-00023>
- [11] Порожева А.В. [The importance of macro and micronutrients of food in optimizing the mineral density of bone fabric]. *Consilium Medicum*. 2015; №2; 61-65. (in Russian). <https://cyberleninka.ru/article/n/znachenie-makro-i-mikroelementov-pischi-v-optimizatsii-mineralnoy-plotnosti-kostnoy-tkani/viewer>
- [12] Пузин С.Н., Порожева А.В., Потапов В.Н. [Optimization of elderly people nutrition as a means of preventing premature aging]. *Questions of Nutrition*. 2018; 87 (4); 69-77. (in Russian). <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2018-10044>
- [13] Amarantos E., Martinez A., Dwyer J. Nutrition and quality of life in older adults. *J Gerontol A Biol Sci Med Sci*. 2001; №2; 54-64. [https://doi.org/10.1093/gerona/56.suppl\\_2.54](https://doi.org/10.1093/gerona/56.suppl_2.54)
- [14] Guiroz Y. (2008). Recommended dietary allowances (RDA) for elderly. Paris, France: ULI.
- [15] Morley J.E., Thomas D.R. (2007). Geriatric nutrition. N.-Y., USA: CRC Press.
- [16] Nutrition for older persons. World Health Organization programs. <http://www.who.int/nutrition/topics/ageing/en/index1.html>.
- [17] Ahmed T., Haboubi N. (2010). Assessment and management of nutrition in older people and its importance to health. *Clin. Interv Aging*, №9, 207-216. <https://doi.org/10.2147/CIA.S9664>
- [18] Prytulska N., Karpenko P., Antiushko D., Havalko Yu. (2017). Ukraine Patent №116754. Kyiv, Ukraine. Kyiv National University of trade and economics.
- [19] James, R., Benson Ph. (1976). [Instruction manual single-column amino acid analysis]. California, USA: Durrum Chemical Corporation Printed.
- [20] Kozarenko T.D., Zuev S.N., Muliar N.F. (1981). [Ion exchange chromatography of amino acids (Theoretical background and practice)]. Novosibirsk, Russian Federation: Science. Sib. department (in Russian).
- [21] Dietary protein quality evaluation in human nutrition: report of an FAO Expert Consultation (1985). <http://www.fao.org/ag/humannutrition/35978-02317b979a686a57aa4593304ffc17f06.pdf>
- [22] Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint FAO/WHO/UNU expert consultation. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43411>
- [23] Wolfe R., Rutherford S., Kim I., Moughan P. Protein quality as determined by the Digestible Indispensable Amino Acid Score: evaluation of factors underlying the calculation. *Nutr Rev*. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27452871/>
- [24] Antiushko D.P., Havalko Yu.V. [Evaluation of the nutritional value of products for enteral nutrition]. *Questions of Nutrition*. 2019; 88 (5); 63-71. (in Russian) <https://www.doi.org/10.24411/0042-8833-2019-10055>
- [25] Rohov Y.A., Antypova L.V., Dunchenko N.Y. (2007). [Chemistry of food]. Moscow, Russian Federation: KolosS (in Russian).
- [26] Tolstohuzov V.B. (1987). [New forms of protein food (Technological problems and production prospects)]. Moscow, Russian Federation: Agropromizdat (in Russian).



UDC 504.064.4:661.872.22

## REDUCING THE TECHNOGENIC LOAD ON THE ENVIRONMENT DUE TO THE TECHNICAL SOLUTION FOR THE DISPOSAL OF IRON SULPHATE

Hanna V. Barsukova, Marina Y. Savchenko-Pererva

Sumy National Agrarian University, H. Kondratieva str., 160, Sumy, Ukraine, 40021

Received 21 June 2020; accepted 2 September 2020; available online 4 November 2020

### Abstract

The aim of the study is to reduce the technogenic load on the environment from acidic wastes of titanium production by developing a technology for utilizing iron sulphate to obtain ferum paste (II, III) of oxides-hydroxides and ammonium sulfate solution as target products. The accumulation of such large-tonnage waste as iron vitriol is one of the environmental problems in the regions where such enterprises are located.

Iron sulphate is 24 % free sulfuric acid. Thanks to biogeochemical processes, solutions of sulfuric acid, penetrating through groundwater, reach large areas of land. As a result, the structure of the soil changes. Contamination occurs with titanium and chromium ions, which are part of the waste. As a result of favorable meteorological conditions, it spreads in the form of acid rain over long distances and damages ecosystems. This article is devoted to the problem of formation, accumulation and disposal of chemical waste. A radical solution for the utilization of accumulated iron sulphate has been proposed. The main physical and chemical processes of the developed technology are revealed. The processes of ammonolysis, oxidation and formation of a suspension, as well as filtration of the precipitate were studied. It was found that the resulting precipitate is magnetite. Obtaining this magnetite allows it to be used in the steel industry.

**Key words:** environment; iron sulfate; ammonolysis; oxidation; target products.

## ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОЇ НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ ЗА РАХУНОК ТЕХНІЧНОГО РІШЕННЯ ПО УТИЛІЗАЦІЇ ЗАЛІЗНОГО КУПОРОСУ

Ганна В. Барсукова, Марина Ю. Савченко-Перерва

Сумський національний аграрний університет, вул. Герасима Кіндратієва, 160, Суми, 40021, Україна

### Анотація

Метою дослідження є зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище від кислотних відходів титанового виробництва шляхом розробки технології утилізації залізного купоросу з отриманням в якості цільових продуктів пасту ферум (II, III) оксидів-гідроксидів і розчину амоній сульфату. Накопичення таких багатотоннажних відходів, як залізний купорос, відноситься до ряду екологічних проблем у регіонах, де розташовані такого роду підприємства. Залізний купорос на 24 % складається з вільної сульфатної кислоти. Завдяки біогеохімічним процесам розчини сульфатної кислоти, проникаючи у підземні води, потрапляють на великі площі суші. Внаслідок чого змінюється структура ґрунтів. Відбувається їх забруднення іонами Титану і Хрому, які є частиною відходів. У результаті сприятливих метеорологічних умов забруднення поширюються у вигляді кислотних дощів на великі відстані та завдають шкоди екосистемам. Ця стаття присвячена проблемі утворення, накопичення і знешкодження хімічних відходів. Запропоновано радикальне рішення для утилізації накопиченого залізного купоросу. Визначені основні фізико-хімічні процеси розробленої технології. Вивчено процеси амонолізу, окиснення і утворення суспензії, а також фільтрації осаду. Встановлено, що отриманий осад являє собою магнетит. Отримання цього магнетиту дозволяє використовувати його в сталеливарній промисловості. Отриманий магнетит може бути використаний у сталеливарній промисловості.

**Ключові слова:** довкілля; сульфат заліза; амоноліз; окиснення; цільові продукти.

\*Corresponding author: tel. +380660091070; ; e-mail: rodik2311@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082018



## СНИЖЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ЗА СЧЕТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

Анна В. Барсукова, Марина Ю. Савченко-Перерва

Сумський національний аграрний університет, ул. Герасима Кондратьєва, 160, Суми, 40021, Україна

### Аннотация

Целью исследования является снижение техногенной нагрузки на окружающую среду от кислотных отходов титанового производства путем разработки технологии утилизации железного купороса с получением в качестве целевых продуктов пасты ферум (II, III) оксидов-гидроксидов и раствора аммоний сульфата. Накопление таких многотоннажных отходов как железный купорос относится к ряду экологических проблем в регионах, где расположены такого рода предприятия.

Железный купорос на 24 % состоит из свободной серной кислоты. Благодаря биогеохимическим процессам растворы серной кислоты, проникая в подземные воды, попадают на большие площади суши. В результате меняется структура почвы. Происходит загрязнение ионами титана и хрома, которые являются частью отходов. В результате благоприятных метеорологических условий загрязнения распространяются в виде кислотных дождей на большие расстояния и наносят ущерб экосистемам. Эта статья посвящена проблеме образования, накопления и обезвреживания химических отходов. Предложено радикальное решение для утилизации накопленного железного купороса. Выявлены основные физико-химические процессы разработанной технологии. Изучены процессы аммонолиза, окисления и образования суспензии, а также фильтрации осадка. Установлено, что полученный осадок представляет собой магнетит. Получение этого магнетита позволяет использовать его в сталелитейной промышленности. Полученный магнетит может быть использован в сталелитейной промышленности.

**Ключевые слова:** окружающая среда; сульфат железа; аммонолиз; окисление; целевые продукты.

### Вступ

Серед низки екологічних проблем, які мають місце в Україні, особливо гостро стоїть проблема відходів. Основним джерелом утворення відходів у Сумській області є підприємство хімічної промисловості ПАТ «Сумхімпром». При виробництві титан (VI) оксиду формується багатотоннажний твердий відхід на основі ферум (II) сульфату. У результаті тривалої діяльності цехів по виробництву титан (VI) оксиду в відвалі на території ПАТ «Сумхімпром» накопичилося близько 1.5 млн т залізного купоросу. Зазначений відвал, по суті, має масштаби техногенного родовища, проте він не переробляється через відсутність безпечних технологій. Ситуація ускладнюється тим, що існує значна різниця між обсягами накопичення відходів і обсягами їх знешкодження та використання. Отже, накопичення сульфатної кислоти є основною причиною погіршення екологічних показників регіону [1].

З аналізу ситуації, що склалася, можна прийти до висновку, що утилізація накопиченого відходу є проблемою актуальною. Основою даного дослідження є знаходження такого технічного рішення, яке б радикально дозволило залучити великі обсяги відходу до переробки. Для досягнення такої мети більше шансів у розробці технології переробки залізного купоросу на суміш із ферум (II, III) оксидів-гидроксидів (ОГФ) і розчин амоній сульфату [2–5].

Основним завданням держави для покращення рівня екологічної безпеки регіонів, де розташовані підприємства з титанового виробництва на сьогоднішній день є отримання залізородних окатишів для металургійної промисловості. Вони дозволять скоротити видобуток залізної руди і поліпшити стан навколишнього середовища.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Аналітичний огляд патентно-технічної літератури показує, що виникла необхідність в розробці нової технології, яка б дозволила б залучити великі об'єми відходу і тим самим покращити екологічний стан регіону, заснована на отриманні тонкодисперсних ферум (II, III) оксидів-гидроксидів (ТОГФ). Пошукова інформація спрямована на знаходження способу, який знешкодить залізний купорос як шкідливий кислий забруднювач навколишнього середовища [6; 7].

Літературний пошук показав, що нейтралізація вільної сульфатної кислоти досягається взаємодією залізного купоросу з аміаком, що призводить до утворення амоній сульфату і ферум (II) оксиду. У 1930-х роках кільком американським фірмам було запропоновано практично ідентичні способи отримання амоній сульфату (що не містить заліза) з ферум (II) сульфату без його попереднього окиснення.

Методи ґрунтувалися на взаємодії водного розчину залізного купоросу з газоподібним аміаком або аміачною водою з утворенням амоній сульфату і ферум (II) гідроксиду [6; 8].

Відомі й інші способи отримання амоній сульфату з залізного купоросу, що характеризуються послідовністю стадій окиснення і дії аміаку. Як правило, для здійснення стадії окиснення в технології використовуються спеціальні окиснювачі-реагенти. При більш глибокому вивченні технологій з'ясовується, що відтворити процесів далеко не просто. Дуже часто для їх реалізації необхідний досить якісний залізний купорос [9–14].

Однак утворення осаду ОГФ – це складний процес. Тому пошук у патентній літературі способів утворення кристалів ОГФ, які можна легко відфільтрувати, залежить від наступних факторів:

а) процеси осадження частинок ферум (II) гідроксиду з використанням високомолекулярних реагентів. Представлені результати експериментальних досліджень кінетики осадження частинок ферум (II) гідроксиду в присутності поліакриламідних домішок. Описана методика проведення досліджень кінетики осадження [6; 15].

б) вплив значної агрегації первинно утворених елементів на осадження суспензії.

Доведено, що процес інтенсивного перемішування впливає на швидкість осадження та утворення суспензії. Експерименти проводилися в лабораторному скляному рефлекторному реакторі, що являє собою циліндричну посудину, усередині якої міститься конус для завантаження реагентів (розчини  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{NaOH}$ ). Результати експериментів порівнювались із розрахунковими даними, виконаними на основі математичної моделі процесу.

Взаємозв'язок між об'ємом утвореного осаду і швидкістю його осадження може бути передбачений на основі емпіричного рівняння для різних типів змішуваних суспензій. Для незмішуваних суспензій осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  спостерігаються аномально високі швидкості осадження, які на порядок вище, ніж швидкість осадження суспензій того ж самого осаду, змішаного перед початком осадження. Це є наслідком швидкого змішування первинних частинок утвореного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . У цьому випадку великі скупчення щільно зв'язаних частинок мають неправильну форму і швидко осаджуються.

Під час плавлення спостерігається поява перших елементів. Однак цей процес призупиняється тоді, коли їх осадження скінчилось. Тому сукупність елементів, зруйнованих під час перемішування, в

майбутньому не відновлюється. Знайдено оптимальні параметри процесу осадження, які дозволяють отримувати агрегати агрегованих частинок максимальних розмірів і, відповідно, збільшувати швидкість осадження, використовуючи менше обладнання [6; 16].

в) вплив умов старіння на вміст води в гранульованих гідроксидах металів. Вивчено поведінку води в окремих і змішаних гідроксидах деяких металів у процесі їх старіння. Показана роль умов зберігання у механізмі старіння гідроксидів металів та вміст у них ОН-груп і  $\text{H}_2\text{O}$  [6; 17].

Узагальнений аналіз зібраної інформації про основні аспекти розробленої технології показав, що, хоча існує чимало публікацій з проблеми переробки залізного купоросу, немає інформації про роботу із застарілими відвалами (техногенними родовищами).

Проведений літературний огляд дозволяє зробити висновок про необхідність розробки оригінального апарату, завданням якого буде отримання сипучих шматків залізного купоросу. Основний принцип роботи апарату – сухе подрібнення шматків і відділення на ситах від непотрібних предметів, які так чи інакше забруднили відвал. Такими забрудненнями можуть бути будівельне і побутове сміття, комодозна сірка і вапняковий щебінь. Металеві компоненти можливі у вигляді деталей відпрацьованих механізмів.

Доцільно отримати слабкий розчин амоній сульфату по відношенню до ферум (II) сульфату. Границі концентрації готового розчину ферум (II) сульфату обов'язково повинні бути співставлені з якістю твердої фази, яка буде отримана амонілізом. Згідно з зібраною інформацією, тверда фаза в пульпі раціонально сформована у вигляді магнетиту.

Питання кількісної оцінки процесу відділення продуктів реакції відмивання водорозчинних сполук від твердої фази в літературі не з'ясовано. Однак ефективної промивки водорозчинних солей дуже важко досягти. Відомо, що якісне промивання осаду досягається тільки після 12-кратного промивання [18].

Таким чином, виходячи з багатьох публікацій, найкращі умови для розділення суспензії шляхом декантування або фільтрації встановлюються у разі, коли в суспензії утворюються частинки магнетиту [19–22].

**Мета дослідження** – зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище від кислотних відходів титанового виробництва шляхом розробки

технології утилізації залізного купоросу з отриманням в якості цільових продуктів пасти ОГФ і амоній сульфату.

#### **Завдання дослідження:**

- дослідження впливу залізного купоросу на довкілля;
- проведення хімічного аналізу вихідної сировини (залізний купорос);
- проведення низки дослідів для знаходження оптимальних умов переробки залізного купоросу на амоній сульфат та пасту ОГФ [23];
- вивчення доцільності використання цільових продуктів: амоній сульфату та пасти ОГФ.

#### **Матеріали и методи**

Важливим аспектом при проведенні дослідження було дотримання всіх положень методики відбору проб залізного купоросу [23]. Визначення складу відвального залізного купоросу, утвореної пасти ОГФ та її промивання проводилось аналітичним шляхом [23–27].

Було визначено вміст:

- ферум (загальний) [28]. 10 см<sup>3</sup> розчину ретельно переносили до редуктора Джонса та додавали 15 см<sup>3</sup> сульфатної кислоти та 10 см<sup>3</sup> води. У редукторі Джонса проходить процес відновлення протягом 10 хвилин. Через 10 хвилин відновлений розчин зливали у колбу, промиваючи редуктор Джонса спочатку сульфатною кислотою, а потім водою. Отриманий розчин титрували 0.1 N розчином KMnO<sub>4</sub>. Титрування закінчувалось при появі слабо-рожевого кольору розчину, який не зникав протягом 30 с. Після появи такого забарвлення на бюретці відмічали об'єм KMnO<sub>4</sub>, витраченого на титрування.
- ферум (II) катіон [28]. 10 см<sup>3</sup> розчину ретельно переносили до конічної колби для титрування ємністю 250 см<sup>3</sup>. Отриманий розчин титрували 0.1 N розчином KMnO<sub>4</sub>.
- ферум (III) катіон [28] визначали як різницю між масовими частками загального феруму та ферум (II) катіону.
- сульфат (II) аніон (загальний) [29]. 1–2 г пасти ОГФ зважували з похибкою не більше 0.001 г, поміщали у мірну колбу ємністю 250 см<sup>3</sup>, приливали 10 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>конц., кип'ятили 10–15 хвилин, охолоджували, доводили до мітки, перемішували. Отриманий розчин фільтрували. 50 см<sup>3</sup> фільтрату піпеткою переносили до стакану, додавали 25 мл води та нагрівали. До нагрітого розчину додавали 60 мл гарячого BaCl<sub>2</sub>. Отриманий розчин кип'ятили 5 хвилин до отримання осаду білого

кольору. Отриманий осад відмивали на фільтрі 200–300 мл гарячої води. Далі фільтрувальний папір разом із осадом переносили до тигля, який потім зважували. Тигель із осадом ставляли на гарячу плитку та прогрівали осад до появи золи. Потім тигель переносили до муфелю, де температура сягала 700 °С. Тигель у печі перебував близько часу. Після цього тигель охолоджували та зважували.

- нітрогену [30]. 1–2 г пасти ОГФ зважували з похибкою не більше 0.001 г, поміщали у мірну колбу ємністю 250 см<sup>3</sup>, приливали 10 см<sup>3</sup> розчину HCl (1:1), кип'ятили 5 хвилин, охолоджували, доводили до мітки, перемішували. Отриманий розчин фільтрували. 10 см<sup>3</sup> отриманого розчину переносили піпеткою до конічної колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, додавали декілька крапель метилоранжу до появи червоного кольору. Далі додавали 2 см<sup>3</sup> NaOH, 10 см<sup>3</sup> буферного розчину, перемішуючи та по стінках колби приливали 5 см<sup>3</sup> хлораміну. Колбу закривали пробкою, перемішували та залишали на 15 хвилин.

Потім додавали 5 см<sup>3</sup> розчину KCL, 10 см<sup>3</sup> розчину сірчаної кислоти (1:10), знову колбу закривали пробкою та залишали у темному місці на 5 хвилин і титрували розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у присутності 0.5 см<sup>3</sup> розчину крохмалю, який додавали в кінці титрування після появи слабо-жовтого забарвлення розчину. Титрування продовжували до знебарвлення розчину.

Одночасно проводили контрольний дослід з дистильованою водою і з тією ж кількістю реактивів.

- вологи [31]. Для визначення масової частки вологи у досліджуваному продукті брали наважку приблизно 2–4 г на аналітичних вагах. Наважку поміщали до бюксу та знову зважували. Потім бюкс з наважкою поміщали до сушильної шафи на 3 години. Температура у печі – 105 °С. Після сушіння бюкс витягували із шафи, охолоджували та знову зважували.

Хімічні та фізичні перетворення залізного купоросу проходили на установці, яка складалась з: колби, штативу, мішалки, термометру та електричної плитки. Процеси відмивання пасти ОГФ від надмірного вмісту сульфур у відбувались на установці, яка оснащена нутч-фільтром «Буревестник-ROCKER300» та манометром. Для ефективної фільтрації репульпованого осаду ОГФ на дно воронки вкладали тканину арт. 56277 діаметром 6 см, яку використовують на

сьогодні в цеху жовтих залізоокисних пігментів підприємства ПАТ «Суміхімпром» [1].

Збільшений зразок пасти ОГФ та фільтрату було отримано в умовах Державного підприємства «Сумський науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів» [32]. Математичні залежності оптимальних умов технології та розрахунок основних параметрів проводився за допомогою Microsoft Office Excel 2010.

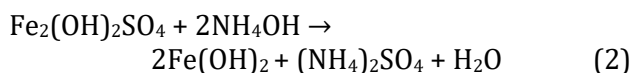
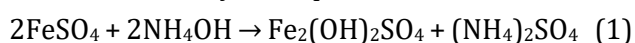
### Результати та їх обговорення

Першим етапом створення нової технології було проведення аналізу вихідної сировини. Зразок вихідної речовини для хімічного аналізу було взято безпосередньо на підприємстві ПАТ «Суміхімпром». Склад зразка залізного купоросу, який використовувався в ході дослідження, став базою для нової технології [33].

Масова частка:  $\text{Fe}_{\text{заг}}$  – 19.2 %,  $\text{Fe}^{+2}$  – 19.0 %,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{заг}}$  – 56 %,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{вільн}}$  – 21 %.

Для здійснення нової технології необхідна аміачна вода [1]. Аміачна вода, яка використовується для амонізації розчинів залізного купоросу, містить 23 %  $\text{NH}_3$ .

У основі розроблюваної технології – отримання ТОГФ [1]. У процесі створення нової технології було проведено цілий ряд тестових дослідів. Дослідження показали, що в основі технології переробки ферум (II) сульфату лежить відомий процес амонілізу розчину залізного купоросу аміачною водою. Визначено, що процес амонілізу розчинів вихідного  $\text{FeSO}_4$  супроводжується утворенням суспензії  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , що важко розділяється, відповідно наступним рівнянням:



Отримана суспензія містить ферум (II) гідроксид, який представляє собою драглеподібний продукт зеленого кольору. Розчинність  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  –  $0.96 \times 10^{-6}$  г / л при 20 °С, густина 3.4 г / см<sup>3</sup>.

Суспензія, що містить ферум (II) гідроксид, погано розділяється як методом декантації, так і методом фільтрації. Відомо, що технологія практично ніколи не включає процеси виділення  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  з нейтралізованої суспензії.

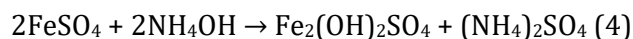
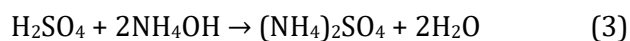
Відзначимо, що реакція згідно з рівнянням (2) протікає повільніше, ніж реакція, відповідна до рівняння (1). Для отримання

суспензії, яка повинна мати прийнятний рівень фільтрації у виробництві пігментів, проводять стадію «визрівання» твердої фази.

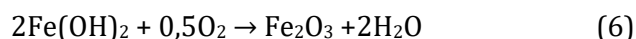
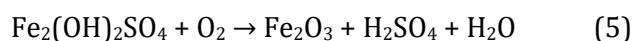
У раніше проведених роботах обґрунтовано, що для формування ферум (III) гідроксидів, які легко фільтруються і розділяються, доцільно вводити у вихідний розчин іони  $\text{Fe}^{3+}$  та при амонізації в осад виділяти ферум (III) оксиди переважно у вигляді магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Виникає потреба в процесі окиснення повітрям [6; 18].

Процес окиснення повітрям проводили при інтенсивному перемішуванні, причому окиснення і нейтралізація можуть здійснюватися спільно або окремо. Дослідженнями було встановлено, що для отримання суспензії, яка досить ефективно розділяється, зовсім не обов'язково, щоб кількості  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  у пасті відповідали співвідношенням у магнетиті.

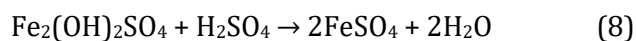
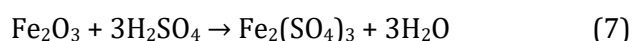
У ході досліджень були визначені умови отримання суспензії, яку можна легко відфільтрувати за допомогою фільтрів під тиском. З проведених дослідів було виявлено, що залізний купорос збагачений достатньою кількістю сульфатної кислоти, яку необхідно було знешкодити та амонізувати амоній гідроксидом, а потім вже проводити неповний амоніліз.



У отриманій суспензії проводиться потім часткове окиснення повітрям двовалентного заліза до тривалентного стану.



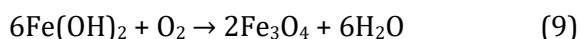
Під час окиснення кислотність суспензії різко падає з 7.5 до 4. Заздалегідь вихідний зразок залізного купоросу було розділено навпіл. З першою частиною було проведено знешкодження сульфатної кислоти, яка входить до складу відходу, та неповний амоніліз, внаслідок чого утворилась суспензія. Для покращення процесу фільтрації такої суспензії було додано другу частину вихідного розчину [1].



Процес поєднання суспензії та другої частини первинного розчину дає можливість знаходження в одному розчині двох та трьох валентного заліза одночасно.

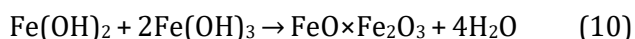
Таким чином, утворюється вторинний розчин, який обробляють аміачною водою. Кислотність такого розчину знижується до 7–8. Одночасно відбувається процес окиснення за рахунок пропускання через розчин повітря. У результаті утворюється суспензія зі складним хімічним складом. Суспензія має досить високу ступінь фільтрації, осад має магнітні властивості.

Процес окиснення повітрям і утворення твердої фази є наступним:



Реакцію окиснення проводять при рН середовища рівною 8 і температурі 80 °С. Повітря при цьому барботують в розчин. Магнетит має чорний колір і густину 5.2 г / см<sup>3</sup>.

При додаванні коагулянту швидкість осадження магнетиту збільшується. Утворення магнетиту з розчинів необхідно розглядати як взаємодію ферум (II, III) гідроксидів і оксидів:



Однак існує вірогідність того, що спочатку ферум (II) гідроксид окиснюється до ферум (III) гідроксиду. Утворений  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  взаємодіє з неокисненим  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Але при виробництві жовтих пігментів під час окиснення утворюється легкофільтрований осад гетиту ( $\text{FeOOH}$ ) і  $\text{H}^+$ .

Іони  $\text{H}^+$ , які вивільнилися, знижують рН суспензії. Відповідно до цього з розчинів солей тривалентного феруму при надлишковій амонізації може відбутися несприятливий процес утворення солей типу  $\text{FeOHSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  [1].

Поява в розчині таких солей уповільнює процес фільтрації та підвищує вміст  $\text{SO}_{3\text{заг}}$  в осаді. Наявність Сульфуру погіршує якість металургійної сировини. Тому невідмитий від  $\text{SO}_{3\text{заг}}$  осад не може бути корисним для цільового використання.

## Висновки.

1. Актуальна науково-технічна задача в напрямку реалізації принципів підвищення рівня екологічної безпеки регіонів, в яких розташовані підприємства з виробництва пігментного титан (IV) оксиду, вирішена шляхом розробки нової технології утилізації накопиченого багатотоннажного відходу.

2. Хімічний склад зразків Іршинського ільменітового концентрату і відходу майже однаковий, тому моногідратний залізний купорос можна використовувати в якості

сировини для металургійної промисловості, отримуючи з нього залізорудні окатиші.

3. Встановлено, що при простій технології обробки розчину залізного купоросу аміачною водою за схемою «окиснення – нейтралізація» або «нейтралізація – окиснення» швидкість окиснювальних процесів низька, отримані суспензії погано фільтруються.

4. Для формування ОГФ, які легко фільтруються і розділяються, доцільно вводити в вихідний розчин іони  $\text{Fe}^{3+}$  і при амонізації в осаді виділяти ферум (III) оксиди переважно у вигляді магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Таким чином, в розроблюваної технології була обґрунтована потреба в організації процесу окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  [15].

5. Оскільки процес «старіння» досить тривалий і може тривати від десяти годин до декількох днів, ця операція є неприйнятною для розроблюваної технології. Саме в наших дослідженнях основна увага приділялася питанню досягнення технологічної прийнятності та економічності стадії відділення ОГФ від розчину амоній сульфату.

6. Технологія утворення ТОГФ дозволить замінити на підприємствах чорної металургії бетоніт, який вводиться в якості водовбирної добавки в залізорудний концентрат на стадії агломерації. Це поліпшить екологічний стан регіонів, де розташовані хімічні підприємства, що виробляють титан (IV) оксид.

## Bibliography

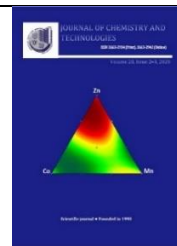
- [1] Барсукова Г. В. Зменшення антропогенного впливу на навколишнє середовище при утилізації заліза залізного пігменту діоксиду титану: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата / Ганна Володимирівна Барсукова. – Сумський державний університет, 2017. – 157 с.
- [2] Гурець Л. Напрямок утилізації сульфату заліза / Л. Гурець // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів інженерного факультету. Конференція присвячена Дню науки України та 60-річчю Сумського державного університету. – Суми: Видавництво СумДУ. – 2008. – Ч. 1. – 126с.
- [3] Хорошавин Л.Б. Основные технологии переработки промышленных и твердых бытовых отходов: [учебник. руководство] / Л.Б. Хорошавин, В.А. Беляков, Е.А. Свалов // Минобрнауки РФ, Урал. – Екатеринбург: Уральское изд-во. – 2016. – 220с.
- [4] Хорошавин Л.Б. Экологическое развитие технологий переработки отходов / Л.Б. Хорошавин, В.А. Беляков // Наука вчера, сегодня, завтра: XXX Международная научно-практическая конференция. – Новосибирск: Изд-во АНС Сибак. – 2016. – №1 (23). – С.69–81.
- [5] Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник / М.Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко,



- М. А. Олійник. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. — 354 с.
- [6] Барсукова Г. Аналіз наукових та інформаційних джерел для отримання легко фільтруються осади Fe (OH)<sub>3</sub>. Нові рішення в сучасних технологіях / Г. Барсукова, С. Вакал, Є. Карпович // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – С. 160–164.
- [7] Пат. 90156 Україна, МПК C01G 49/08 (2006.01). Спосіб отримання суміші тонкодисперсних оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ) з магнітними властивостями / Г.В. Барсукова, С.В. Вакал, Є.О. Карпович (Україна); заявник та патентовласник СумДУ - № 201315467; заявл. 30.12.2013; опубл. 12.05.2014, Бюл. №9. – 3с.
- [8] Rawlings D. E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates / D. E Rawlings // Review. Microbial Cell Factories. – 2005. – P. 4–13.
- [9] Chekioua A. Purification of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of pickling bath contaminated by Fe(II) ions using electrodialysis process / A. Chekioua, R. Delimi // International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15. Energy Procedia 74. – 2015. – P. 1418–1433.
- [10] Guikuan Y. Speciation of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>–FeSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system and development of an expression to predict the redox potential of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> couple up to 150 °C / Y. Guikuan, Z. Liming, G. O. Oscar, A. Edouard // Hydrometallurgy. – 2014. – P. 147–148:196–209. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2014.05.008
- [11] Effects of dissimilatory sulfate reduction on Fe-III (hydr)oxide reduction and microbial community development / M.J. Kwon, M.I. Boyanov, D.A. Antonopoulos [et al.] // Geochim Cosmochim Acta. – 2014. – P. 177–190.
- [12] Hongmin W. Application and Progress of Chemical Iron Sludge / W. Hongmin, L. Manman // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2016. – N 8(7). – P. 98–103.
- [13] Feng X. Titanium white sulfuric acid concentration by direct contact membrane distillation / X. Feng, L. Jiang, Y. Song // Chemistry Eng. J. – 2016. – Vol. 285. – P. 101–111.
- [14] Environmental Protection of Chemical Industry / L. Q. Zhang, X. F. Liu, Y. J. Wang [et al.] // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – 31(03). – P. 244–247.
- [15] Heyden B.P. Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils / B.P. Heyden, A.N. Roychoudhury // Cur Pollution. – 2015. – Rep 1. – P. 265–279.
- [16] A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes / A. Akcil, C. Erust, S. Ozdemiroglu [et al.] // J. Clean Prod. – 2015. – P. 86:24–36.
- [17] Mun A. Influence of aging conditions on water content in pelletized metal hydroxides / A. Mun // Integrated use of mineral raw materials. – 1981. – № 12. – P. 12L136. – P. 29–32.
- [18] Барсукова Г. Особливості етапів промивання та відстоювання осаду від оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ)/ Г. Барсукова // Інноваційний розвиток сучасної науки: Збірник статей Міжнародної науково-практичної конференції. - Уфа. - 2014. - С.3. - С. 26–28.
- [19] Вплив додавання фосфогіпсу на виділення фосфору при біохімічній обробці шламу стічних вод / Ю.Черниш, М. Балінтова, Л. Пляцук [та ін.] // Міжнародна конференція присвячена навколишньому середовищу "Охорона здоров'я". – 2018. – С. 1–14.
- [20] Санников А. А. Исследование некоторых процессов образования оксида и гидроксида железа (III) применительно к технологии производства железоокисных пигментов / А.А. Санников // Сборник 5-й научно-технической конференции УПИ. – 1976. – 16L132. – С. 86–87.
- [21] Study of Precipitates from Mine Water after Defrosting and Oxidation / M. Balintova, S. Demcak, M. Holub, M. Hurakova // Solid State Phenom. – 2016. – P. 234–239.
- [22] Пат. 272686 Канада, МПК C 01 G 49/08. Production of magnetite from ferrous salt solutions / W. Kunda (Canada); заявник та патентовласник Sherrit Gordon Mines - № 23L116P; заявл. 25.02.77; опубл. 27.10.81.- 5с.
- [23] National Center for Biotechnology Information. Summary PubChem Compound for CID 6097028, Ammonium Sulfate. Retrieved October 10, 2020, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonium-sulfate>.
- [24] Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles / A. Ali, H. Zafar, M. Zia [et al.] // Nanotechnol Sci Appl. – 2016. – P. 49–67.
- [25] Mohapatra M. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review / M. Mohapatra, S. Anand // International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2010. – Vol. 2. – N 8. – P. 127–146.
- [26] Babay S. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of magnetite g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by one-step co precipitation route / S. Babay, T. Mhiri, M. Toumi // J. Mol. Struct. – 2015. – 1085. – P. 286–293.
- [27] Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review / E. A. Campos, D. V. Stockler Pinto, J. I. Sampaio de Oliveira [et al.] // J. Aerosp. Technol. Manag., São José dos Campos. – 2015. – Vol.7. – N 3. – P. 267–276.
- [28] ГОСТ 23581.0.-2008. Национальный стандарт российской федерации. Железные руды, концентраты, агломераты и окатыши. - Общие требования к методам химического анализа, 2008. - 16с.
- [29] ГОСТ 10671.5.-1974. Межгосударственный стандарт. Методы определения сульфатов. - Госстандарты СССР: СС, 1974. – 9с.
- [30] ГОСТ 10671.4. – 2016. Государственные стандарты СССР. Методы определения примеси соединений азота общие. - Госстандарты СССР: СС, 2016. – 16с.
- [31] Ahmed M. J. Simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions / M. J. Ahmed, U. K. Roy // Turk J Chem. – 2009. – N 33. – P. 709–726.
- [32] Карпович Э. А. Вовлечение в производство удобрений кислого железного купороса / Э.А. Карпович, В.Г. Зареченный // Экология и здоровье человека. Утилизация отходов: труды конференции. – Щелкино.- 2001. –№ 2. - С. 396–397.
- [33] ГОСТ 4148. – 1978. Государственные стандарты СССР. Сульфат железа (II) 7-водный. Характеристики. - Государственные стандарты СССР, 1978. – 9с.

## References

- [1] Barsukova, H. V. (2017). *Reducing anthropogenic impact on the environment on disposal of iron sulphate pigment titanium dioxide production* (Candidate of Technical Sciences dissertation). [https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/52071/1/diss\\_Barsukova.pdf;jsessionid=E4E58BF2BD24F0E367AB129118A4908E](https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/52071/1/diss_Barsukova.pdf;jsessionid=E4E58BF2BD24F0E367AB129118A4908E)
- [2] Gurets, L. (2008). [Directions of utilization of iron sulphate]. *Publ. House*, (1), 126-127 (in Ukrainian).
- [3] Horoshavin, L.B., Belyakov, V.A., Svalov, E.A. (2016). *[Basic technologies for processing industrial and solid municipal waste: textbook. manual]*. Publ. House. (in Russian).
- [4] Horoshavin, L.B., Belyakov, V.A. (2016). [Ecological development of waste processing technologies]. *Publ. House*, 1(23), 69–81 (in Russian).
- [5] Voloshin, M.D., Chernenko, Ya. M., Ivanchenko, A.V., Oliynyk, M.A. (2016). *[Technology of inorganic substances. Mineral fertilizers]*. Textbook. Dniprodzerzhynsk: DSTU. (in Ukrainian).
- [6] Barsukova, H., Vakal, S., Karpovych, E. (2013). [Analysis of scientific and information sources for obtaining easily filtered precipitates of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . New solutions in modern technologies]. *Bull. of NTU «KhPI»*. Kharkiv, 160–164 (in Ukrainian).
- [7] Barsukova, G.V., Vakal, S.V., Karpovich, E.O. (2014). The method of obtaining a mixture of finely divided oxides-hydroxides of iron (OGZ) with magnetic properties. *Ukraine Patent No. 90156* U. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.
- [8] Rawlings, D. E. (2005). Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. *Micr. Cell Fact. Rev.*, 4–13. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-4-13>
- [9] Chekioua, A., Delimi, R. (2015). Purification of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  of pickling bath contaminated by  $\text{Fe}(\text{II})$  ions using electrodialysis process. *Energy Proc.*, 74, 1418 – 1433.
- [10] Guikuan, Y., Liming, Z., Oscar, G. O., Edouard, A. (2014). Speciation of the  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system and development of an expression to predict the redox potential of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  couple up to 150 °C. *Hydrometallurgy*, 196–209. DOI: 10.1016 / j.hydromet.2014.05.008
- [11] Kwon, M.J., Boyanov, M.I., Antonopoulos, D.A., Brulc, J.M., Johnston, E.R., Skinner, K.A. (2014). Effects of dissimilatory sulfate reduction on Fe-III (hydr)oxide reduction and microbial community development. *Geochim Cosmochim Acta*, 129, 177–190.
- [12] Hongmin, W., Manman, L. (2016). Application and Progress of Chemical Iron Sludge. *J. Chem. Pharm. Res.*, 8(7), 98-103. [www.iocpr.com](http://www.iocpr.com).
- [13] Feng, X, Jiang, L., Song, Y. (2016). Titanium white sulfuric acid concentration by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. J.*, 285, 101–111.
- [14] Zhang, L. Q., Liu, X. F., Wang, Y. J. (2011). Environmental Protection of Chemical Industry, *J. Chem. Pharm. Res.*, 31(03), 244-247.
- [15] Heyden, B.P., Roychoudhury, A.N. (2015). Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils. *Cur Pollution*, 1, 265–279. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0020-2>
- [16] Akcil, A, Erust, C, Ozdemiroglu, S, Fonti, V, Beolchini, F. (2015). A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *J. Clean Prod.*, 86, 24–36.
- [17] Mun, A. (1981). Influence of aging conditions on water content in pelletized metal hydroxides. *Integr. use of mineral raw mat.*, 12, 29–32.
- [18] Barsukova, H. (2014). [Peculiarities of stages of washing and settling of sediment from iron oxides-hydroxides (OHF)]. *Ufa*, 3, 26–28 (in Ukrainian).
- [19] Chernysh, Y., Balintova, M., Plyatsuk, L., Holub, M., Demcak, S. (2018). [The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical Treatment of Sewage Sludge]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 1-14 (in Ukrainian). doi:10.3390/ijerph15061269.
- [20] Sannikov, A. (1976). [The study of some processes formation of iron oxide and hydroxide (III) in relation to the technology for the production of iron oxide pigments]. *UPI: Theses*, 3(1), 86-87 (in Russian).
- [21] Balintova, M., Demcak, S., Holub, M., Hurakova, M. (2016). Study of Precipitates from Mine Water after Defrosting and Oxidation. *Solid State Phenom*, 234–239.
- [22] Kunda, W. (1981). Production of magnetite from ferrous salt solutions. *USA Patent No. 1111230*.
- [23] National Center for Biotechnology Information (2020). *Summary PubChem Compound for CID 6097028, Ammonium Sulfate*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonium-sulfate>.
- [24] Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Haq, I., Phull, A. R., Ali, J. S., Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 9, 49–67. doi: 10.2147/NSA.S99986.
- [25] Mohapatra, M., Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. *Int. J. Eng., Sci. and Tech.*, 2 (8), 127–146.
- [26] Babay, S., Mhiri, T., Toumi, M. (2015) Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite  $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$  prepared by one-step coprecipitation route. *J. Mol. Struct.* 1085, 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.067>
- [27] Campos, E. A., Stockler Pinto, D. V., Sampaio de Oliveira, J. I., Mattos, E. de C., Lazzarini Dutra, R. de C. (2015). Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review. *J. Aerosp. Technol. Manag., São José dos Campos*, 7 (3), 267–276. <https://doi.org/10.5028/jatm.v7i3.471>.
- [28] National standard of the Russian Federation. (2008). *[Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets]*. (GOST 23581.0-2008). Moscow, Russian Federation: General requirements for chemical analysis methods (in Russian).
- [29] Interstate standard of the USSR. (1974). *[Methods for the determination of sulfates]*. (GOST 10671.5-1974). USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).
- [30] Interstate standard of the USSR. (2016). *[Methods for determination of nitrogen compounds impurity general]*. (GOST 10671.4-2016). USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).
- [31] Ahmed, M. J., Roy, U. K. (2009). A simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions. *Turk J. Chem*, 33, 709 – 726. <https://doi.org/10.3906/kim-0802-9>.
- [32] Karpovich, E.A., Zarechenny, V.G. (2001). [Involvement in the production of fertilizers of acidic iron sulfate]. *Shchelkino*, 2, 396-397. (in Russian).
- [33] State standards of the USSR. (1978). *[Ferrous (II) sulphate 7-aqueous. Specifications]*. (GOST 4148-1978). USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).



UDC 669.018

## STRUCTURE AND CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Fe-BASED CAST HIGH-ENTROPY ALLOYS

Volodymyr A. Polonsky, Valeriy F. Bashev, Oleksandr I. Kushnerov

*Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine**Received 12 July 2020; accepted 5 August 2020; available online 4 November 2020*

### Abstract

The structure, electrochemical behavior, and corrosion resistance of samples of cast high-entropy alloys systems Fe – Cr – Cu – Ni – Mn – Si and Fe – Co – Cu – Ni – Mn – Si in a neutral solution of sodium chloride were studied. Selection of components of the studied alloys was carried out on the basis of the criteria adopted in the literature for the high-entropy alloys composition based on calculation of the entropy and enthalpy of mixing, valence electron concentrations as well as the difference between the atomic radii of the components. Using X-ray diffraction analysis, the phase composition and crystal lattice parameters of the investigated high-entropy alloys were determined. It was established that the Fe<sub>5</sub>CoCuNiMnSi alloy is a solid solution with a face-centered cubic lattice, while the Fe<sub>5</sub>CrCuNiMnSi alloy contains two solid solutions with a face-centered and solid solution with body-centered cubic lattices. The values of stationary potentials and areas of electrochemical stability of alloys, as well as the density of corrosion currents, are determined. It has been shown that samples of the Fe<sub>5</sub>CrCuNiMnSi alloy behave inertly in corrosion tests.

*Key words:* high-entropy alloys; structure; phase composition; electrochemical properties; corrosion resistance; microstructure.

## СТРУКТУРА ТА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛИТИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Володимир А. Полонський, Валерій Ф. Башев, Олександр І. Кушнерьов

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна*

### Анотація

Досліджено структуру, електрохімічну поведінку та корозійну тривкість зразків литих високоентропійних сплавів систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si у нейтральному розчині натрій хлориду. Підбір компонентів досліджених сплавів здійснювався, виходячи з прийнятих у літературі критеріїв компоновки та оцінки фазового складу високоентропійних сплавів, основаних на обчисленні ентропії та ентальпії змішування, концентрацій валентних електронів, а також різниці атомних радіусів компонентів. За допомогою рентгенофазового аналізу визначений фазовий склад та параметри кристалічних ґраток досліджених високоентропійних сплавів. Встановлено, що сплав Fe<sub>5</sub>CoCuNiMnSi являє собою твердий розчин із гранецентрованою кубічною ґраткою, в той час як в структурі сплаву Fe<sub>5</sub>CrCuNiMnSi присутні два тверді розчини із гранецентрованою і твердий розчин із об'ємноцентрованою кубічними ґратками. Визначені величини стаціонарних потенціалів та області електрохімічної стабільності сплавів, а також густини струмів корозії. Показано, що зразки сплаву Fe<sub>5</sub>CrCuNiMnSi в корозійних випробуваннях поведуть себе інертно.

*Ключові слова:* високоентропійні сплави; структура; фазовий склад; електрохімічні властивості; корозійна тривкість; мікроструктура

\*Corresponding author: e-mail: [polva57@gmail.com](mailto:polva57@gmail.com)

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082019

## СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Владимир А. Полонский, Валерий Ф. Башев, Александр И. Кушнерев

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепро, Украина*

### Аннотация

Исследованы структура, электрохимическое поведение и коррозионная стойкость образцов литых высокоэнтروпийных сплавов систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si и Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si в нейтральном растворе натрия хлорида. Подбор компонентов исследованных сплавов осуществлялся, исходя из принятых в литературе критериев компоновки и оценки фазового состава высокоэнтропийных сплавов, основанных на вычислении энтропии и энтальпии смешивания, концентраций валентных электронов а также разницы атомных радиусов компонентов. При помощи рентгенофазового анализа определен фазовый состав и параметры кристаллических решеток исследованных высокоэнтропийных сплавов. Установлено, что сплав Fe<sub>5</sub>CoCuNiMnSi представляет собой твердый раствор с гранецентрированной кубической решеткой, в то время как в структуре сплава Fe<sub>5</sub>CrCuNiMnSi присутствуют два твердых раствора с гранецентрированной и твердый раствор с объемноцентрированной кубическими решетками. Определены величины стационарных потенциалов и области электрохимической стабильности сплавов, а также плотности токов коррозии. Показано, что образцы сплава Fe<sub>5</sub>CrCuNiMnSi в коррозионных испытаниях ведут себя инертно.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы; структура; фазовый состав; электрохимические свойства; коррозионная стойкость; микроструктура.

### Вступ

Розвиток теорій і технологій в галузі створення нових матеріалів призвів до збільшення кількості елементів у складі багатоконпонентних сплавів. У останні десятиліття розроблено новий клас металевих сполук – так звані багатоконпонентні високоентропійні сплави (ВЕС) [1–3]. Такі сплави вміщують у собі не менше п'яти елементів у еквіатомних або достатньо близьких до еквіатомних концентраціях (зазвичай від 5 до 35 ат.%). Головна особливість ВЕС полягає у формуванні однофазних, термодинамічно стійких твердих розчинів заміщення з кубічною об'ємноцентрованою (ОЦК) або гранецентрованою (ГЦК) ґраткою. Стабілізація твердого розчину при кристалізації забезпечується високою ентропією змішування компонентів у розплаві. Максимальне значення ентропії змішування, вочевидь, досягається при еквімолярних співвідношеннях елементів.

Дослідження ВЕС показали, що для них є можливим формування нанорозмірних структур і навіть аморфних фаз [1–4]. Це відбувається завдяки значним викривленням ґратки, які зумовлені різницею в атомних радіусах елементів заміщення. При цьому також зменшується швидкість дифузійних процесів, що знижує швидкість зростання кристалітів, що в свою чергу призводить до отримання дрібнокристалічної структури.

У останні роки, окрім традиційних еквіатомних ВЕС, інтенсивно досліджуються багатоконпонентні сплави, концентрації

елементів у яких сильно відрізняються між собою (так звані нееквіатомні ВЕС) [5; 6]. Такі нееквіатомні сплави значно розширюють можливості для поліпшення характеристик ВЕС, оскільки можуть складатися з декількох фаз із принципово різними властивостями, наприклад, пластичної ГЦК-фази та твердої й крихкої інтерметалічної фази. Речовини, що поєднують у собі властивості кількох різних типів матеріалів, становлять значний науковий інтерес [7; 8]. Яскравим прикладом нееквіатомного ВЕС може слугувати так звана високоентропійна сталь або високоентропійний сплав, головною складовою якого є залізо [6].

Властивості ВЕС визначаються їх елементним складом і структурою. Завдяки стійкості до іонізуючих випромінювань, високій твердості та зносостійкості і, одночасно, достатній пластичності, вони можуть бути перспективними матеріалами для багатьох галузей техніки [9–13]. Особливо цінними є ВЕС, які поєднують поліпшені механічні характеристики із корозійною тривкістю [14–16].

Метою роботи стало дослідження електрохімічної та корозійної поведінки зразків нееквіатомних високоентропійних сплавів (високоентропійних сталей) систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si у нейтральному розчині натрій хлориду.

### Матеріали і методи експерименту

Об'єктом дослідження були високоентропійні сплави на основі заліза, які містили: 50 ат.% Fe, 10 ат.% Cr, 10 ат.% Cu, 10

ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe<sub>5</sub>CrCuNiMnSi) та 50 ат.% Fe, 10 ат.% Co, 10 ат.% Cu, 10 ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe<sub>5</sub>CoCuNiMnSi).

Підбір компонентів досліджених ВЕС здійснювався на основі параметрів, які визначені в літературі як основні характеристики ВЕС [1; 2; 17; 18]. До таких величин відносять: ентропію змішування компонентів  $\Delta S_{mix}$ , ентальпію змішування  $\Delta H_{mix}$ , термодинамічний параметр  $\Omega$ , топологічний параметр  $\delta$ , що характеризує різницю у атомних радіусах компонентів сплаву та концентрацію валентних (s+d) електронів у розрахунку на один атом (valence electron concentration,  $VEC$ ).

Ентропія змішування компонентів  $\Delta S_{mix}$  визначається за рівнянням:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1)$$

де  $c_i$  – атомна частка елемента із номером  $i$ ;  $R$  – універсальна газова стала.

Ентальпія змішування  $\Delta H_{mix}$  визначається рівнянням

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i,j=1,i \neq j}^n \omega_{ij} c_i c_j, \quad (2)$$

де  $\omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}$ .  $\Delta H_{mix}^{AB}$  – ентальпія змішування для бінарного сплаву елементів А та В у рідкому стані.

Параметр  $\Omega$  визначений як

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (3)$$

де  $T_m$  – середня температура плавлення сплаву з  $n$  компонентів:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (4)$$

Компоненти сплаву також не повинні сильно відрізнятися один від одного за атомними радіусами, що можна охарактеризувати наступним параметром:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (5)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (6)$$

де  $r_i$  – атомний радіус елемента із номером  $i$ .

Концентрація валентних електронів у розрахунку на один атом ( $VEC$ ) визначається за формулою:

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i, \quad (7)$$

де  $(VEC)_i$  – концентрація валентних електронів (з урахуванням  $d$ -електронів) для елемента із номером  $i$ .

Литі зразки сплавів були отримані за допомогою печі Таммана із використанням мідної виливниці (швидкість охолодження  $\sim 10^2$  К/с). [17; 18]. Для частини зразків була додатково проведена термообробка (відпалювання) при температурі 1000 °С протягом 5 годин. Така операція призводить до більш рівномірного розподілу компонентів у литому зразку [1; 2].

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводився із застосуванням дифрактометра ДРОН-2.0 у монохроматизованому  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні. Для визначення фазового складу та параметрів кристалічних ґраток різних фаз отримані дифрактограми аналізували із використанням програмного забезпечення QualX2 [19]. Мікроструктуру зразків сплавів досліджували за допомогою мікроскопу НЕОРНОТ-21.

Для проведення електрохімічних досліджень до зразків підпаювали контакт із мідного дроту. Одну зі сторін зразка полірували, і надалі її поверхня слугувала робочим електродом. Інші поверхні разом із місцем контакту ізолювали лаком ХВЛ та тефлоновою стрічкою. Електрохімічні дослідження виконані за допомогою потенціостата ПІ-50-1 та програматора ПР-8 з використанням трьохелектродної комірки. Допоміжним електродом була платинова пластина. Електродом порівняння слугував хлоридсрібний напівелемент, з'єднаний з коміркою через капіляр Луггіна, заповнений робочим розчином. Усі потенціали наведені відносно цього електрода. Дослідження проведені в 5 % нейтральному розчині натрій хлориду. Величину рН розчину контролювали за допомогою іономіра ЕВ-74 та коригували додаванням відповідних лугу або кислоти. Температура розчину під час експериментів –  $20 \pm 2$  °С. У ході поляризаційних вимірювань розчин не перемішували. Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/с.

## Результати експерименту та їх обговорення

Згідно із [20], високоентропійними можуть вважатися сплави, для яких значення  $\Delta S_{mix} \geq 11$  Дж/(моль·К). Відповідно до [21], у структурі ВЕС, для яких  $\Omega \geq 1.1$  та  $\delta \leq 6.6$  %, замість складних інтерметалічних сполук та аморфних фаз утворюються тверді розчини

заміщення (прості та впорядковані). При цьому утворення невпорядкованих твердих розчинів слід очікувати, якщо значення ентальпії змішування лежить у діапазоні  $-15 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ кДж/моль}$  а  $\delta \leq 4.6 \%$  [20; 21]. Тип кристалічної ґратки для твердих розчинів, що утворюються в структурі ВЕС пов'язаний із концентрацією валентних електронів. Згідно із [22], при  $VEC > 8$  у сплаві має місце формування твердого розчину із ґраткою типу ГЦК, при  $VEC < 6.87$  – типу ОЦК, і при  $6.87 < VEC < 8$  слід очікувати формування

двофазних твердих розчинів на основі ОЦК та ГЦК решіток. У той самий час у [23] наведені дещо інші співвідношення: формування твердого розчину з ґраткою типу ГЦК слід очікувати при  $VEC > 8.2$ ; з ґраткою типу ОЦК – при  $4.25 < VEC < 7.2$ ; при  $7.2 < VEC < 8.2$  слід очікувати формування двофазних твердих розчинів на основі ОЦК та ГЦК ґраток. Усі вищезгадані параметри для досліджених сплавів Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si розраховані на основі даних [24; 25] та наведені у табл. 1.

Table 1

Values of  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\delta$ ,  $VEC$  and  $\Omega$  of casted  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  and  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  high – entropy alloys.

Таблиця 1

| Значення $\Delta H_{\text{mix}}$ , $\Delta S_{\text{mix}}$ , $\delta$ , $VEC$ та $\Omega$ для високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ . |                                  |                                     |              |       |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------|-------|----------|
| Alloy                                                                                                                                                                                      | $\Delta H_{\text{mix}}$ , kJ/mol | $\Delta S_{\text{mix}}$ , J/(mol·K) | $\delta$ , % | $VEC$ | $\Omega$ |
| $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$                                                                                                                                                             | -10.36                           | 12.45                               | 3.48         | 7.8   | 2.11     |
| $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$                                                                                                                                                             | -10.64                           | 12.45                               | 3.45         | 8.1   | 2.01     |

Їх аналіз дозволяє зробити припущення, що в сплаві  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  повинно відбутися формування твердого розчину типу ГЦК, а в  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  – ОЦК + ГЦК.

Вивчення дифрактограм (рис. 1) дозволило встановити, що в структурі досліджених високоентропійних сплавів основу складають невпорядковані тверді розчини із кристалічними ґратками типу ГЦК. Однак при тому, що сплав  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  є однофазним, фазовий склад сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  є більш складним. Він містить одночасно дві ГЦК-фази

разом із фазою ОЦК (табл. 2), що підтверджує результати теоретичного прогнозування фазового складу досліджених ВЕС. Оскільки ОЦК-фази зазвичай характеризуються вищою твердістю та крихкістю у порівнянні із більш м'якими та пластичними ГЦК-фазами, результуюча усереднена мікротвердість сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  повинна бути вищою, ніж у сплав  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (що підтверджується дослідженнями ВЕС подібного фазового складу [18]).

Table 2

Phase composition and crystal lattice parameters of casted  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  and  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  high-entropy alloys.

Таблиця 2

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток литих зразків високоентропійних сплавів  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  та  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ .

| Alloy                          | Phase composition                                                                                    |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ | FCC ( $a = 0.361 \text{ nm}$ )                                                                       |
| $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ | FCC1 ( $a = 0.3607 \text{ nm}$ ) + FCC2 ( $a = 0.3656 \text{ nm}$ ) + BCC ( $a = 0.281 \text{ nm}$ ) |

Електрохімічні та корозійні експерименти проводили згідно з методиками, які були раніше застосовані нами для зразків квазікристалічних сплавів [26; 27].

Величини стаціонарних потенціалів ( $E_{\text{ст}}$ ) сплавів визначались у 5 %-му розчині NaCl з pH = 6.9 – 7.0 шляхом довготривалої реєстрації  $E_{\text{ст}}$ -залежності до отримання незмінного значення потенціалу. Не термооброблений сплав  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  має більш від'ємне значення  $E_{\text{ст}}$  (–0.52 В), що повинно зумовлювати його більшу корозійну активність. Після термообробки цей показник дещо зміщується до більш позитивних значень (–0.49 В). Більш інертним виявився сплав

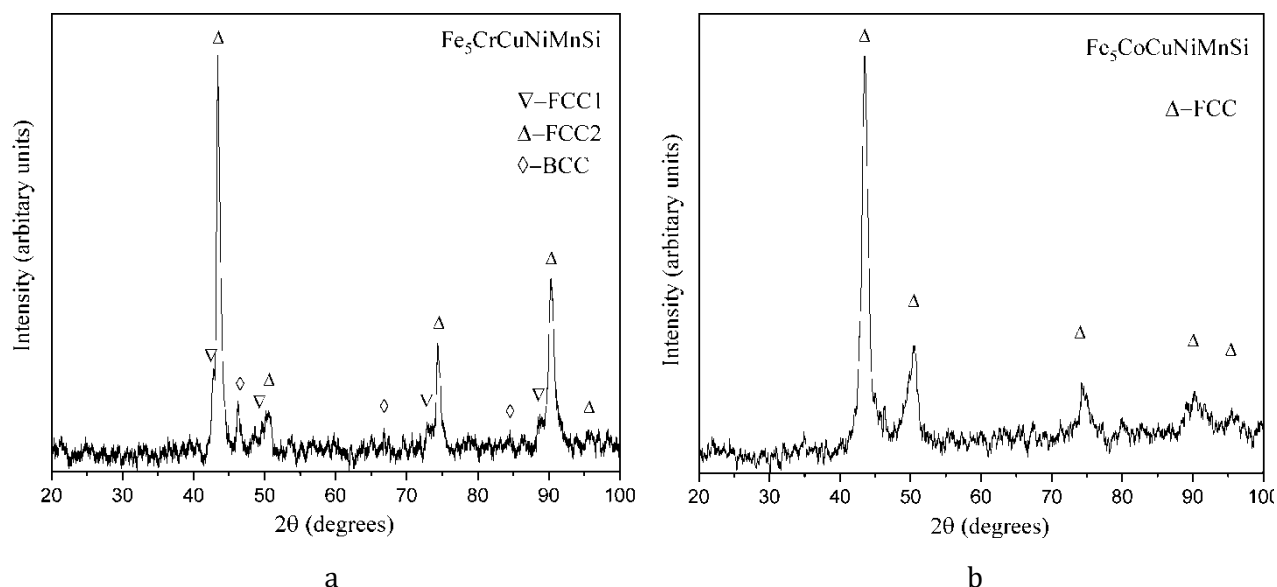
$\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ . У невідпаленому стані величина  $E_{\text{ст}}$  для нього дорівнює –0.47 В, а після операції термообробки вона зміщується до значення –0.41 В. Таким чином, для обох сплавів операція термообробки призводить до певного зміщення величини стаціонарного потенціалу в бік більш позитивних значень.

Поляризаційні дослідження виконані з метою визначення зон електрохімічної інертності досліджених зразків сплавів, за межами яких у катодній області відбувається відновлення деполяризатора, яким в нейтральному середовищі є кисень повітря, а в анодній – окиснення сплавів та окиснення води. Вважається, що існує пряма кореляція



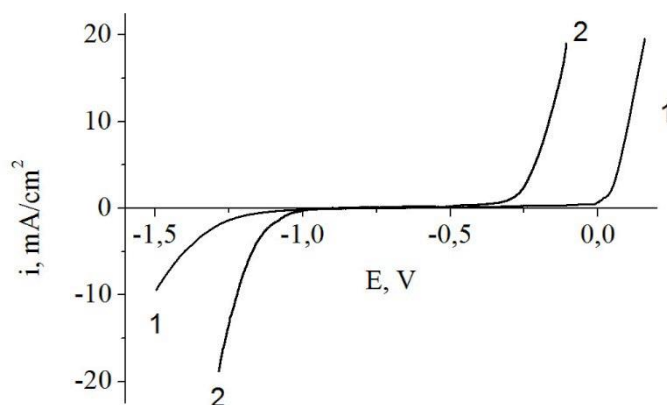
між шириною зони електрохімічної інертності та корозійною тривкістю матеріалу. Також цей

метод дозволяє визначити величини струмів корозії ( $i_{\text{кор}}$ ).



**Fig. 1.** XRD patterns of casted  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (a) and  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (b) high-entropy multicomponent alloys.

**Рис. 1.** Дифрактограми литих зразків високоентропійних сплавів  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (a) та  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (b).



**Fig. 2** Polarization dependences obtained for cast alloys  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (1) and  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (2) in a solution of 5% NaCl.

**Рис. 2** Поляризаційні залежності, отримані для литих сплавів  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (1) та  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (2) у розчині 5 %-го NaCl.

На рис. 2 наведено вольтамперограми, які було отримано для досліджених сплавів у розчині 5 %-го NaCl при  $\text{pH}=6.9$ . Виходячи з отриманих залежностей можна стверджувати, що для сплаву  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  зона електрохімічної інертності більш вузька і знаходиться в межах від  $-1.0$  В до  $-0.3$  В. Для сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  зона електрохімічної інертності знаходиться в межах від  $-1.0$  В до  $-0.1$  В, тобто в порівнянні зі сплавом  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  вона розширилась в анодний бік на  $0.2$  В. Це можна пояснити заміною в складі сплаву кобальту на хром, який при окисненні утворює сполуки, здатні пасивувати

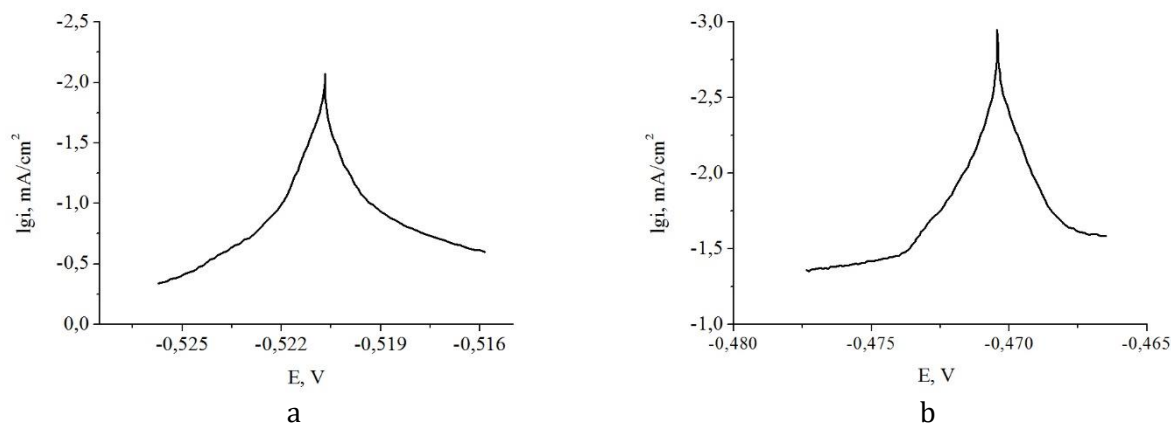
поверхню. Процес корозії у нейтральному сольовому розчині для обох сплавів відбувається з кисневою деполяризацією. У таких умовах швидкість визначальною стадією звичайно є дифузія кисню до поверхні сплаву.

На рис. 3 представлені ділянки вольтамперограм поблизу значень стаціонарних потенціалів, побудовані в напівлогарифмічних координатах, з яких визначались густини струмів корозії. Логарифм цієї величини відповідає точці перетину дотичних до двох гілок графіку. З'ясувалось, що для сплаву  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$   $i_{\text{кор}}$

дорівнює  $0.18 \text{ mA/cm}^2$  і він значно перевищує  $i_{\text{кор}}$  для сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  ( $0.07 \text{ mA/cm}^2$ ).

Аналогічні поляризаційні вимірювання проведені також і для термооброблених сплавів. Оскільки розміри зон електрохімічної стабільності та їх розташування практично не

змінилися і майже співпали з графіками на рис. 3, вони не наведені у статті. Розраховані значення струмів корозії для відпалених сплавів наступні:  $i_{\text{кор}}(\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}) = 0.14 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_{\text{кор}}(\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}) = 0.07 \text{ mA/cm}^2$ .

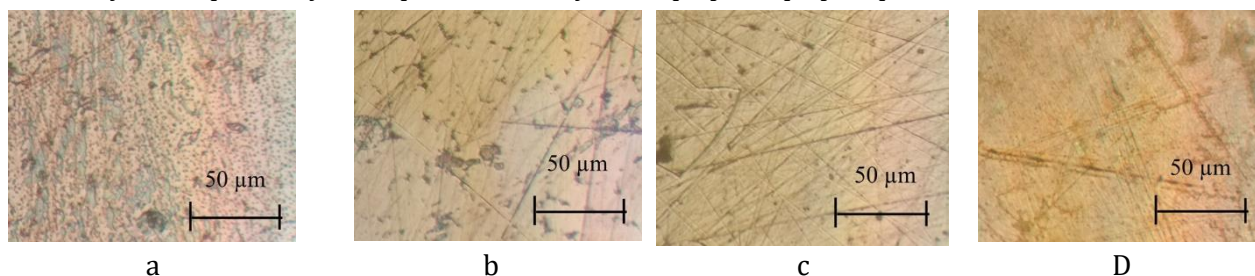


**Fig.3**  $\lg i$ ,  $E$  - dependences obtained for cast alloys  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (a) and  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (b) in a solution of 5% NaCl; pH = 6.9;  $V = 1 \text{ mV/s}$   
**Рис.3**  $\lg i$ ,  $E$  - залежності, отримані для литих сплавів  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (a) та  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (б) у розчині 5 %-го NaCl

Корозійна поведінка зразків сплавів була досліджена шляхом постановки модельних корозійних випробувань у розчині 5 %-го NaCl з pH=6.9. Зважаючи на невелику поверхню зразків, випробування проводили шляхом їх повного занурення у розчин NaCl при температурі  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  з періодичним контролем стану поверхні через 1, 2, 4 та 8 діб від початку експерименту. На зразках сплаву

$\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  вже через добу випробувань на поверхні з'являються ділянки, вкриті продуктами корозії у вигляді плям рудого кольору. На зразках сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  і поступово формується суцільна сіра плівка продуктів корозії.

Різницю в характері перебігу корозії досліджених сплавів можливо простежити на мікрофотографіях рис. 4.



**Fig.4** Surface condition of samples of  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (a, b) and  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (c, d) alloys: in the process of corrosion tests. x500: a, c - before the tests; b, d - after 8 days of testing

**Рис.4** Стан поверхні зразків сплавів  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  (a, б) та  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  (в, г): в процесі корозійних випробувань. x500: а, в – до випробувань; б, г – через 8 діб випробувань

Результати модельних корозійних випробувань свідчать, що сплав  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  не є корозійно тривким. Вже через добу випробувань він вкривається шаром продуктів корозії, які не мають захисних властивостей. Через 8 діб випробувань продукти корозії повністю вкривають всю поверхню зразка. Зразки сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  поведуть себе інертно і на їх поверхні лише

з'являються тонкі плівки продуктів корозії у вигляді кольорів мінливості.

## Висновки

Встановлено, що в структурі досліджених нееквіатомних високоентропійних сплавів  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  та  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  основу складають неупорядковані тверді розчини із кристалічними ґратками типу ГЦК. Однак фазовий склад сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  є більш

складним і містить одночасно дві ГЦК-фази разом із фазою ОЦК.

Визначено величини стаціонарних потенціалів сплавів  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  та  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  у нейтральному 5 %-му розчині  $\text{NaCl}$ . З'ясовано, що заміна в складі сплавів кобальту на хром призводить до зсуву величин стаціонарних потенціалів до більш позитивних значень. Показано, що термооброблені сплави мають більш позитивні стаціонарні потенціали, що може бути пов'язано з їх більш досконалою структурою.

За результатами поляризаційних вимірювань визначені області електрохімічної стабільності досліджених зразків сплавів. У негативній області потенціалів для всіх досліджених сплавів вони досягають величини  $-1.0$  В. Це свідчить про однаковий характер катодного процесу, який у нейтральному розчині натрій хлориду проходить з кисневою деполяризацією. У позитивній області потенціалів більш стабільний сплав  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ . Розраховані величини струмів корозії як до проведення операції термообробки, так і після неї. Показано, що їх значення більш високі для сплаву  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ .

За результатами модельних корозійних випробувань, проведених у нейтральному 5 %-му розчині  $\text{NaCl}$  протягом 1 – 8 діб з'ясовано, що сплав  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  не є корозійно тривким. Продукти корозії, що утворюються на його поверхні, не мають захисних властивостей. Зразки сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  у корозійних випробуваннях поведуть себе інертно.

Треба відмітити, що досліджені високоентропійні сплави на основі Fe у порівнянні із традиційними ВЕС характеризуються відносно низьким вмістом Co и Cr. Ці елементи сприяють покращенню експлуатаційних характеристик ВЕС, але при цьому значно підвищують їх вартість. Таким чином, приймаючи до уваги корозійну стійкість сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  та його прогнозовані високі фізико-механічні характеристики, притаманні ВЕС, практичне застосування цього сплаву має бути економічно вигідним.

## Bibliography

- [1] High-entropy alloys. 2nd edition / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – Elsevier Science Publishing Co Inc, 2019. – 363 p.
- [2] High-entropy alloys. Fundamentals and Applications / ed. M. C. Gao, ed. J.-W. Yeh, ed. P. K. Liaw, ed. Y. Zhang. – Springer International Publishing, 2016. – 516 p.
- [3] Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
- [4] Sang L. Amorphous behavior of  $\text{Zr}_x\text{FeNiSi}_{0.4\text{B}0.6}$  high entropy alloys synthesized by mechanical alloying / L. Sang, Y. Xu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – Vol. 530. – P. 119854.
- [5] Li Z. Strong and ductile non-equiatom high-entropy alloys: design, processing, microstructure, and mechanical properties / Z. Li, D. Raabe // *JOM*. – 2017. – Vol. 69, No. 11. – P. 2099–2106.
- [6] From high-entropy alloys to high-entropy steels / D. Raabe, C. C. Tasan, H. Springer, M. Bausch // *Steel Research International*. – 2015. – Vol. 86, No. 10. – P. 1127–1138.
- [7] Secondary ferroic properties of partial mixed ferroelectric ferroelastics / S. V. Akimov, V. M. Duda, E. F. Dudnik [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2006. – Vol. 48, No. 6. – P. 1073–1076.
- [8] Dudnik E. F. Second-order ferroic properties of a  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  uniaxial ferroelectric / E. F. Dudnik, V. M. Duda, A. I. Kushnerov // *Physics of the Solid State*. – 2001. – Vol. 43, No. 12. – P. 2280–2283.
- [9] Design of single-phase high-entropy alloys composed of low thermal neutron absorption cross-section elements for nuclear power plant application / C.-Xiang, E.-H. Han, Z. M. Zhang [et al.] // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 104. – P. 143–153.
- [10] Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy  $\text{V}_2.5\text{Cr}_{1.2}\text{W}_{0.4}\text{Co}_{0.04}$  / D. Patel, M. D. Richardson, B. Jim [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 531. – P. 152005.
- [11] On the bio-corrosion and biocompatibility of  $\text{TiTaNb}$  medium entropy alloy films / Y. H. Chen, W. S. Chuang, J. C. Huang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 508. – P. 145307.
- [12] Enhanced biocorrosion resistance and cellular response of a dual-phase high entropy alloy through reduced elemental heterogeneity / G. Perumal, H. S. Grewal, M. Pole [et al.] // *ACS Applied Bio Materials*. – 2020. – Vol. 3, No. 2. – P. 1233–1244.
- [13] High entropy shape memory alloys / G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Y. N. Koval, V. V. Odnosum // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – Vol. 2. – P. S499–S503.
- [14] New  $\text{FeNiCrMo(P, C, B)}$  high-entropy bulk metallic glasses with unusual thermal stability and corrosion resistance / Y. Li, S. Wang, X. Wang [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2020. – Vol. 43. – P. 32–39.
- [15] Y/Hf-doped  $\text{AlCoCrFeNi}$  high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang [et al.] // *Corrosion Science*. – 2020. – Vol. 166, No. September. – P. 108426.
- [16] Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{8}\text{Mo}_{4}\text{Nb}_{4}\text{B}_{16}$  alloy / D.D. Coimbra, G. Zepon, G. Y. Koga [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 826. – P. 154123.
- [17] Bashev V. F. Structure and properties of high entropy  $\text{CoCrCuFeNiSnx}$  alloys / V. F. Bashev, O. I. Kushnerov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2014. – V. 115, No. 7. – P. 692–696.
- [18] Bashev V. F. Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy  $\text{Al-Cu-Fe-Ni-Si}$  alloys /

- V. F. Bashev, O. I. Kushnerov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2017. – Vol. 118, No. 1. – P. 39–47.
- [19] Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis / A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci [et al.] // *Powder Diffraction*. – 2017. – Vol. 32, No. S1. – P. S129–S134.
- [20] Guo S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C.T. Liu // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – V. 21, Iss. 6, –P. 433–446.
- [21] Wang Z. Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium to equilibrium / Z. Wang, S. Guo, C. T. Liu // *JOM*. – 2014. – Vol. 66, No. 10. – P. 1966–1972.
- [22] Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 109, Iss. 10, –P. 103505-1–103505-5.
- [23] Features of phase and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> system (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0) / N. A. Krapivka, S. A. Firstov, M. V. Karpets [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, No. 5. – P. 467–474.
- [24] Takeuchi A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Transactions*. – 2005. – V. 46 – P. 2817–2829.
- [25] Li W.K. *Advanced Structural Inorganic Chemistry* / W.K. Li, G.D. Zhou, T.C.W. Mak. – New York: Oxford University Press, 2008. – 842 p.
- [26] Sukhova O. V. Corrosion Resistance of Alloys of the Al–Cu–Fe–(Si, B) System in Mineralized Saline and Acid Solutions / O. V. Sukhova, V. A. Polons'kyi, K. V. Ustinova // *Materials Science*. – 2019. – Vol. 55, No. 2. – P. 1–9.
- [27] Ryabtsev S. I. Effect of Scandium on the Structure and Corrosion Properties of Vapor-Deposited Nanostructured Quasicrystalline Al–Cu–Fe Films / S.I. Ryabtsev, V. A. Polonsky, O. V. Sukhova // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2020. – Vol. 58, No. 9. – P. 567–575.
- Research International, 86(10), 1127–1138. <https://doi.org/10.1002/srin.201500133>.
- [7] Akimov, S. V., Duda, V. M., Dudnik, E. F., Kushnerev, A. I., Tomchakov, A. N. (2006). Secondary ferroic properties of partial mixed ferroelectric ferroelastics. *Physics of the Solid State*, 48(6), 1073–1076. <https://doi.org/10.1134/S1063783406060175>.
- [8] Dudnik, E. F., Duda, V. M., Kushnerov, A. I. (2001). Second-order ferroic properties of a Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> uniaxial ferroelectric. *Physics of the Solid State*, 43(12), 2280–2283. <https://doi.org/10.1134/1.1427957>.
- [9] Xiang, C., Han, E. H., Zhang, Z. M., Fu, H. M., Wang, J. Q., Zhang, H. F., Hu, G. D. (2019). Design of single-phase high-entropy alloys composed of low thermal neutron absorption cross-section elements for nuclear power plant application. *Intermetallics*, 104, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.001>
- [10] Patel, D., Richardson, M. D., Jim, B., Akhmaliev, S., Goodall, R., Gandy, A. S. (2020). Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy V<sub>2.5</sub>Cr<sub>1.2</sub>W<sub>Mo</sub>Co<sub>0.04</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 531, 152005. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152005>.
- [11] Chen, Y. H., Chuang, W. S., Huang, J. C., Wang, X., Chou, H. S., Lai, Y. J., Lin, P. H. (2020). On the bio-corrosion and biocompatibility of TiTaNb medium entropy alloy films. *Applied Surface Science*, 508, 145307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145307>.
- [12] Perumal, G., Grewal, H. S., Pole, M., Reddy, L. V. K., Mukherjee, S., Singh, H., Manivasagam, G., Arora, H. S. (2020). Enhanced Biocorrosion Resistance and Cellular Response of a Dual-Phase High Entropy Alloy through Reduced Elemental Heterogeneity. *ACS Applied Bio Materials*, 3(2), 1233–1244. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b01127>.
- [13] Firstov, G. S., Kosorukova, T. A., Koval, Y. N., Odnosum, V. V. (2015). High Entropy Shape Memory Alloys. *Materials Today: Proceedings*, 2, S499–S503. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335>.
- [14] Li, Y., Wang, S., Wang, X., Yin, M., Zhang, W. (2020). New FeNiCrMo(P, C, B) high-entropy bulk metallic glasses with unusual thermal stability and corrosion resistance. *Journal of Materials Science & Technology*, 43, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.020>.
- [15] Lu, J., Chen, Y., Zhang, H., Ni, N., Li, L., He, L., Mu, R., Zhao, X., Guo, F. (2020). Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance. *Corrosion Science*, 166, 108426. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108426>
- [16] Coimbrão, D. D., Zepon, G., Koga, G. Y., Godoy Pérez, D.A., Paes de Almeida, F. H., Roche, V., Lepretre, J.-C., Jorge, A.M., Kiminami, C.S., Bolfarini, C., Inoue, A., Botta, W. J. (2020). Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe<sub>68</sub>Cr<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>16</sub> alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154123>.
- [17] Bashev, V. F., Kushnerov, O. I. (2014). Structure and properties of high-entropy CoCrCuFeNiSn<sub>x</sub> alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 115(7), 692–696. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14040024>.
- [18] Bashev, V. F., Kushnerov, O. I. (2017). Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy Al–Cu–Fe–Ni–Si alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 118(1), 39–47. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16100033>
- [19] Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. (2017). Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis.

## References

- [1] Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., Bhattacharjee, P.P. (2019). *High-Entropy Alloys. 2nd Edition*. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Co Inc. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03317-7>.
- [2] Gao, M. C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K., Zhang, Y. (Eds.). (2016). *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.
- [3] Miracle, D. B., Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [4] Sang, L., Xu, Y. (2020). Amorphous behavior of Zr<sub>x</sub>FeNiSi<sub>0.4</sub>B<sub>0.6</sub> high entropy alloys synthesized by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 530, 119854. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119854>.
- [5] Li, Z., Raabe, D. (2017). Strong and Ductile Non-equiatom High-Entropy Alloys: Design, Processing, Microstructure, and Mechanical Properties. *JOM*, 69(11), 2099–2106. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2540-2>.
- [6] Raabe, D., Tasan, C. C., Springer, H., Bausch, M. (2015). From High-Entropy Alloys to High-Entropy Steels. *Steel*

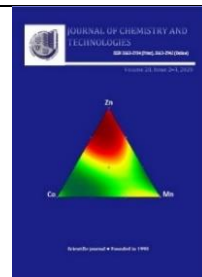
- Powder Diffraction*, 32(S1), S129–S134. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000240>.
- [20] Guo, S., Liu, C. T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6), 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
- [21] Wang, Z., Guo, S., Liu, C. T. (2014). Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium. *JOM*, 66(10), 1966–1972. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0953-8>.
- [22] Guo, S., Ng, C., Lu, J., Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10), 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [23] Krapivka, N. A., Firstov, S. A., Karpets, M. V., Myslivchenko, A. N., Gorban', V. F. (2015). Features of phase and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCux system (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0). *The Physics of Metals and Metallography*, 116(5), 467–474. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030084>.
- [24] Takeuchi, A., Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions*, 46, 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
- [25] Li, W.-K., Zhou, G., Mak, T.C.W. (2008). *Advanced structural inorganic chemistry*. New York: Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199216949.001.0001>.
- [26] Sukhova, O. V., Polons'kyi V. A., Ustinova K. V. (2019). Corrosion Resistance of Alloys of the Al–Cu–Fe–(Si, B) System in Mineralized Saline and Acid Solutions. *Materials Science*, 55(2), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00302-2>.
- [27] Ryabtsev, S. I., Polonsky, V. A., Sukhova, O. V. (2020). Effect of Scandium on the Structure and Corrosion Properties of Vapor-Deposited Nanostructured Quasicrystalline Al–Cu–Fe Films. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 58(9), 567–575. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00111-2>.



## Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 662.3+662.613+629.764

### THE ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT OF EMISSION FROM SPACE LAUNCHES: THE PROMISING PROPELLANTS COMPONENTS SELECTION

Olena S. Kositsyna, Mykola M. Dron', Vitaly V. Yemets

*Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue 72, Dnipro, 49010, Ukraine*

*Received 12 July 2020; accepted 10 September 2020; available online 4 November 2020*

#### Abstract

With the increasing accessibility of commercial space flight, the environmental impacts of space launches will become increasingly significant in the coming years. An increasing of space launches has brought the issue of pollution by chlorine-containing combustion products of modern ammonium-perchlorate-based propellants into focus. Here, a review is presented of the environmental impact assessment of solid rocket motor exhaust obtained due to main composite propellants components combustion.

This review highlights the need for further study of the cumulative impacts that frequent space launches have on all areas of the environment, including global climate, ecosystem toxicity, and human toxicity, and with consideration given to all commonly used propellants, to ensure that the impacts are well characterized and well understood before the number of launches greatly increases.

Research and development efforts made in the direction of high energy material technology have brought an array of new materials into prominence.

The new materials, having minimum emissions and significant improvements of the impulse, are under investigation for their use in propellants formulations.

The paper is addressed to the discussion of the technical, process and safety concerns arisen from the use of new ingredients for solid propellant.

**Keywords:** environmental impact; space launch; ammonium-perchlorate-based propellants; propellants combustion emission; energetic materials

### АНАЛІЗ ВПЛИВУ ЕКОЛОГІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ НА ЕТАПІ ВИБОРУ ПЕРСПЕКТИВНИХ КОМПОНЕНТІВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ПАЛИВА

Олена С. Косіцина, Микола М. Дронь, Віталій В. Ємець

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна*

#### Анотація

Зі збільшенням доступності комерційних космічних польотів вплив космічних запусків на оточуюче середовище ставатиме все більш значним у найближчі роки. Зростання кількості космічних запусків привернуло увагу до проблеми забруднення хлоровмісними продуктами згоряння сучасних твердих ракетних палив на основі амоній перхлорату. У даній статті представлений огляд дії продуктів згоряння основних компонентів твердого ракетного палива на оточуюче середовище. У огляді підкреслюється необхідність подальшого дослідження кумулятивного впливу, який часті космічні пуски справляють на всі ділянки оточуючого середовища, включаючи глобальний клімат, токсичність для екосистем і токсичність для людини для більш детального вивчення цього питання, перш ніж значно зросте кількість космічних запусків. Науково-дослідні та конструкторські роботи в галузі технологій високоенергетичних матеріалів дозволили привернути увагу до нових матеріалів. Нові матеріали, що мають мінімальні викиди та покращені значення питомого імпульсу тяги, знаходяться на стадії дослідження на предмет їх використання у складі ракетних палив. Данна стаття призначена для обговорення технічних, технологічних проблем і проблем безпеки, що виникають при використанні нових компонентів твердого палива.

**Ключові слова:** вплив на оточуюче середовище; космічні запуски; паливо на основі амоній перхлорату; продукти згоряння ракетного палива; енергонасичені сполуки

\*Corresponding author: e-mail: [ekositsina84@gmail.com](mailto:ekositsina84@gmail.com)

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082020



## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ЭТАПЕ ВЫБОРА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Елена С. Косицина, Николай М. Дронь, Виталий В. Емец

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина*

### Аннотация

С увеличением доступности коммерческих космических полетов воздействие космических запусков на окружающую среду будет становиться все более значительным в ближайшие годы. Увеличение числа космических запусков привлекло внимание к проблеме загрязнения хлорсодержащими продуктами сгорания современных твердых ракетных топлив на основе перхлората аммония. В данной статье представлен обзор воздействия продуктов сгорания основных компонентов твердого ракетного топлива на окружающую среду. В обзоре подчеркивается необходимость дальнейшего изучения кумулятивного воздействия, которое частые космические запуски оказывают на все составляющие окружающей среды, включая глобальный климат, токсичность для экосистем и токсичность для человека для более детального изучения данного вопроса, прежде чем количество пусков значительно увеличится. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, предпринятые в области технологий высокоэнергетических материалов, позволили привлечь внимание к новым материалам. Новые материалы, имеющие минимальные выбросы и улучшенные значения удельного импульса тяги, находятся на стадии изучения на предмет их использования в составах ракетных топлив. Данная статья предназначена для обсуждения технических, технологических проблем и проблем безопасности, возникающих при использовании новых компонентов твердого топлива.

*Ключевые слова:* влияние на окружающую среду; космические запуски; топливо на основе перхлората аммония; продукты горения ракетного топлива; энергонасыщенные соединения.

### Введение

Проблема экологической безопасности с каждым годом становится все более актуальной. Последние десятилетия усиливается негативное воздействие человеческой деятельности на окружающую среду [1]. Наблюдается тенденция к увеличению частоты запуска ракет в связи с развитием космических технологий, коммерческим освоением космоса, проведением космических исследований в условиях невесомости на Международной космической станции (МКС) с необходимостью выведения средств ухода космических объектов с низких околоземных орбит для решения актуальной проблемы борьбы с антропогенным загрязнением космического пространства [2–6].

Применение ракетных технологий оказывает влияние на всю биосферу планеты – почву, воздух, воду. Анализ воздействия ракетных технологий на окружающую среду показывает, что такое воздействие происходит на всех этапах: разработке, производстве, эксплуатации и утилизации [1].

Основным источником загрязнения окружающей среды является ракетное топливо. Ракетные твердотопливные двигатели широко используются в качестве маршевых, а также в качестве двигателей вспомогательного назначения в системах разделения ступеней, запуска жидкостных

двигателей, в качестве пороховых аккумуляторов давления в системах минометного старта и т. д. [2; 7; 8].

Твердые ракетные топлива (ТРТ), в зависимости от их химического состава и физической структуры, обычно классифицируются на гомогенные и гетерогенные. Первые содержат топливо и окислители, химически связанные на молекулярном уровне. Компоненты гомогенных ТРТ в основном относятся к одной из четырех категорий: нитраминами (гексоген, октоген, нитроформат гидразина, гексанитрогексаазоизовюрцитан), азиды (глицидилазидполимер, полидиазидометиллоксетан, азидометилметиллоксетан), сложные нитроэфиры (нитроглицерин, нитроцеллюлоза, 1,2,4-бутантриолтринитрат, триметиллоэтантринитрат, диэтиленгликольдинитрат) или нитраты (динитрамид аммония, нитрат аммония). К гетерогенным относят топлива, главные компоненты которых – окислитель и связующее – смешаны физически [8–12].

Важным классом гетерогенных ТРТ являются смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ) на основе перхлората аммония (ПХА). Типичные композиции представляют собой смеси окислителя (в основном ПХА, 60–80 %), диспергированного в полимерном связующем (например, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами НТРВ,

10–15 %), к которому может быть добавлено металлическое горючее (например, алюминий, 15–20 %) [12].

В аэрокосмической области необходимы современные ТРТ, сочетающие безопасность в эксплуатации и безопасность по отношению к окружающей среде. Для оценки безопасности ТРТ прежде всего рассматривают токсичность компонентов топлива и продуктов их термического разложения.

Горение ТРТ включает в себя комплекс сложных физико-химических процессов, зависящих от его состава. Таким образом, важно изучить и охарактеризовать свойства и горение основных компонентов, которые используются в ТРТ [10;13;14].

### Основные компоненты традиционных ТРТ и продукты их горения

**Окислитель.** В качестве окислителя ТРТ используют кристаллические материалы, которые при термическом воздействии распадаются с образованием газообразных фрагментов окислителя. Окислитель является основным компонентом, который производит высокую энергию при сгорании. Одним из наиболее часто используемых окислителей является ПХА. Основными причинами частого использования ПХА являются: а) высокая и регулируемая скорость горения, б) не гигроскопичность, в) отсутствие атомов металла и низкая молекулярная масса продуктов сгорания, г) высокая совместимость с различными связующими, д) высокая производительность, е) доступность [2;10;14]. Аналогов с подобным сочетанием характеристик на данный момент не существует.

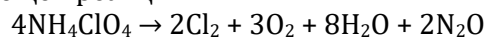
**Перхлорат аммония** является окислителем с многолетней историей использования в запусках твердотопливных ракет (в том числе в составе твердотопливного ракетного ускорителя Space Shuttle), в боеприпасах, в пиротехнических составах. Он представляет собой неорганическое соединение с химической формулой  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , и также известен как соль хлорной кислоты и аммиака.

Оценка токсичности ПХА основывается главным образом на результатах экспериментов на обычных лабораторных животных (мыши, крысы и кролики). Токсикологические исследования показали, что воздействие ПХА приводит к изменению уровней гормонов щитовидной железы и блокированию поглощения йода. Однако

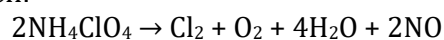
длительное влияние ПХА на деятельность всего организма изучено недостаточно. Основным путем проникновения перхлоратов в окружающую среду является производство боеприпасов и твердотопливных ракетных двигателей. Эти действия привели к загрязнению перхлоратом подземных вод на многих военных объектах и объектах ракетостроения. Другими антропогенными источниками перхлората являются фейерверки, взрывные устройства, взрывчатые вещества, электрохимически синтезированные хлорные продукты [15].

**Горение ПХА.** Горение ПХА довольно сложное и широко изучено [10;14;16–18]. При температуре 513 К кристаллическая структура ПХА изменяется от орторомбической к кубической. При низких давлениях в диапазоне температур от 670 до 710 К происходит быстрая сублимация ПХА.

При медленном нагревании при температуре 470 К ПХА разлагается по следующей реакции:

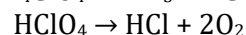
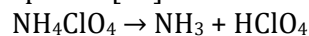


При температуре около 620 К ПХА разлагается в соответствии со следующей реакцией:



При дальнейшем повышении температуры кристаллическая решетка становится нестабильной и плавится при 830 К. При этой температуре происходит сублимация и разложение ПХА с образованием газообразного аммиака и хлорной кислоты, которые впоследствии подвергаются последовательным цепным реакциям с образованием таких конечных продуктов как  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , большая часть которых действуют в качестве основных окислителей в газофазных реакциях. Моделирование структуры конденсированной и газовой фаз ПХА предполагает протекание 107 реакций и наличие 32 газообразных продуктов [10; 14; 16; 17].

При высокой скорости нагревания весь процесс разложения можно описать следующим образом [14]:



Образование токсичного газообразного хлористого водорода и окислов хлора является главным недостатком топлив на основе ПХА. Например, твердотопливные ускорители европейской ракеты-носителя Ariane-5 содержат 476 тонн СТРТ на основе ПХА, который при сжигании превращается в

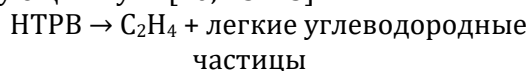
270 тонн концентрированной HCl. Известно [2;8], что во время запуска Space Shuttle выделялось 580 тонн HCl. Газообразный хлористый водород способствует истощению озонового слоя, а при поглощении атмосферной влаги наблюдается выпадение кислотных дождей [8]. Таким образом, продукты сгорания ПХА бесспорно вредны для окружающей среды, в том числе для флоры и фауны [12; 16; 19].

**Горюче-связующее.** В качестве горюче-связующего используют полимерные материалы, которые условно делят на два типа: инертные и активные. Полимеры связывают твердые компоненты в одну матрицу, обеспечивая необходимые механические свойства, и при термическом разложении генерируют высокие концентрации газообразных фрагментов горючего. В качестве горюче-связующего в последние годы широко используется полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), так как он позволяет применять более высокое количество твердых компонентов (суммарное содержание ПХА и Al повышается до 88–90 %) с сохранением высоких физико-механических и реологических свойств [10;14;19].

**Термическое разложение НТРВ.** Авторами [10;20–25] сообщается, что разложение (пиролиз) НТРВ сильно зависит от скорости нагрева. При низких скоростях нагрева (менее 100 К/мин) пиролиз реализуется в две стадии. Первая стадия включает эндотермическую деполимеризацию с образованием мономера бутадиена, цикlopентена, 1,3-циклогексадиена и 4-винилциклогексена в качестве основных газообразных продуктов. Результаты термогравиметрического анализа (TGA) показывают потерю веса на 10–15 % на этой стадии. На второй стадии оставшийся остаток циклизуется, сшивается и подвергается дальнейшей дегradации. При скоростях нагрева выше 100 К/мин преобладает первая стадия с деполимеризацией в качестве основного процесса разложения [21;22].

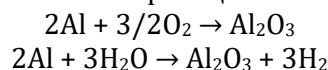
В камере сгорания ракетного двигателя НТРВ подвергается воздействию экстремальных температур (выше 2000 К), давлений (20–100 атм) и скоростей нагрева (до 106 К/с), поэтому для экзотермического сшивания и циклизации остается очень мало времени. Следовательно, деполимеризация становится доминирующим процессом. Авторы [25] определили конечные продукты

разложения, используя метод газовой хроматографии (ГХ). При температуре ниже 770 К основным газообразным продуктом является бутадиен, тогда как при повышении температуры возникает целый ряд продуктов. При 1170 К основным продуктом является этилен, а содержание бутадиена составляет всего 1–2 %. В свете вышеизложенного предполагается, что термическое разложение НТРВ в ракетном двигателе проходит следующий путь [10; 23–25]:



**Металлическое горючее.** Металлы часто используют в качестве энергетических компонентов ТРТ. Большинство частиц металлов (Li, Mg, Al) смешивается с компонентами окислителя и генерирует при окислении большое количество тепла. Добавление металлического горючего повышает теплоту и температуру сгорания, плотность топлива, и, следовательно, удельный импульс [10;14]. Наиболее распространенным металлом в составе ТРТ является алюминий.

**Процессы окисления и горения частиц алюминия.** При окислении газообразным окислителем частицы алюминия покрываются слоем твердой окиси алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в соответствии с реакцией:



Так как этот окисный слой покрывает всю поверхность частицы, то молекулы окислителя не подаются к лежащей под слоем окисла поверхности непрореагировавшего алюминия. Никаких последовательных реакций окисления и горения не может происходить и, следовательно, имеет место неполное сгорание частиц алюминия. Однако, если непрореагировавший алюминий под слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расплавляется и испаряется за счет тепла, подаваемого через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то слой окиси алюминия разрушается из-за давления пара расплавленного алюминия. Расплавленный и/или парообразный алюминий затем проталкивается через разрушенный слой окиси алюминия. После такого выгорания частиц алюминия остается много пустых оболочек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10;14].

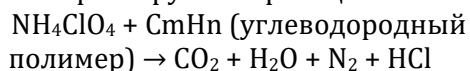
Большое число частиц алюминия агломерирует, образуя крупные частицы окиси алюминия с диаметром порядка от 0.1 до 1 мм. Когда эти частицы рассеиваются из сопел в атмосферу, образуется плотный белый дым по следу полета ракеты [14].

Оксид алюминия встречается в природе в виде различных минералов, таких как боксит, корунд и т.д. Он используется в качестве адсорбента, осушителя и катализатора, а также в производстве зубных цемента и огнеупорных материалов. Согласно стандарту NFPA704, который используется для быстрого определения рисков, связанных с рядом опасных материалов, оксид алюминия может вызвать раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, рта и глаз с минимальными остаточными повреждениями [26].

*Горение СТРТ на основе ПХА и НТРВ.* Поскольку СТРТ на основе ПХА являются высокогетерогенными по своей физической структуре, то структура волны горения также гетерогенная (неоднородная), что обусловлено диффузионным процессом между газообразным окислителем, образовавшимся за счет частиц ПХА, и горючими газами, образовавшимися за счет связующего над поверхностью горения [14].

Сжигание СТРТ на основе ПХА и НТРВ включает в себя множество сложных физико-химических процессов, включая следующие: 1) предварительный нагрев, разложение и фазовый переход в конденсированную фазу; 2) многостадийные реакции в газовой фазе [10].

Механизм горения СТРТ на основе ПХА и НТРВ контролируется диффузией газообразных продуктов разложения частиц ПХА, окруженных НТРВ на поверхности горения. Частицы ПХА разлагаются с образованием хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$ , а горючее связующее разлагается с образованием углеводородных фрагментов и водорода [14]. Эти газообразные продукты разложения реагируют по реакции:



В результате этой реакции выделяется значительное количество тепла (на поверхности горения и над ней) и газообразных молекул, которые обеспечивают высокий единичный импульс  $I_{sp}$ . Если в СТРТ присутствуют частицы алюминия, они отрываются от поверхности и продолжают реагировать в газовом потоке [10;14].

Авторами [27] было исследовано термическое разложение смеси ПХА/НТРВ методами термогравиметрии TG-FTIR и спектроскопии комбинационного рассеяния. Проведенное исследование показало, что термическое разложение можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит

медленное низкотемпературное разложение ПХА и НТРВ. Как только заканчивается низкотемпературное разложение, начинается высокотемпературное разложение. Вторая стадия отличается более высокой скоростью разложения компонентов. При этом выделяется большое количество тепла и образуются окисляющие газы ( $\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$  и т.д.). Окисляющие газы могут реагировать с НТРВ и дополнительно выделять тепло, что может еще больше ускорить процесс термического разложения ПХА и НТРВ. Потери массы при этом могут составлять 90 %.

FTIR-кривая газовых продуктов в процессе термического разложения НТРВ/ПХА показывает, что основными продуктами термического разложения являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCON}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ . Кроме того, в газовых продуктах могут присутствовать такие инфракрасные неактивные газы, как  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Состав газовых продуктов позволил авторам [27] предположить, что НТРВ также участвует в реакции термического разложения. С одной стороны, большие углеводородные молекулы разлагаются на маленькие углеводородные молекулы (например,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ), которые могут реагировать с продуктами разложения ПХА с образованием  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCON}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Продукты термического разложения НТРВ/ПХА также содержат некоторое количество углерода.

Таким образом, можно утверждать, что продукты разложения смесевых ТРТ в основном небезопасны для окружающей среды. Сохраняется актуальность поиска новых материалов и ракетных технологий.

Нами ранее [28–31] в качестве новой перспективной технологии была рассмотрена идея автофажных ракет-носителей. Принцип автофажных РН состоит в том, что они не имеют баков как отдельных конструктивных элементов и могут быть реализованы при использовании углеводородного топлива. В качестве перспективного топлива был предложен сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности [32].

Авторами [33] было теоретически и экспериментально изучено термическое разложение полиэтилена высокой плотности. Расчеты позволили предположить, что конечными продуктами должны быть метан, водород, этилен и ацетилен. Однако экспериментальные данные показали, что основным продуктом разложения является этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Доля этилена увеличивается с

45 % до 70 % при повышении температуры от 1250 К до 2000 К. Доля метана при этом уменьшается. Таким образом, полиэтилен высокой плотности и НТРВ имеют подобные продукты разложения, а именно, этилен в качестве основного продукта:

Полиэтилен  $\rightarrow$   $C_2H_4$  + легкие углеводородные частицы

Можно предположить, что автофажные ракеты могут быть более экологически безопасными, чем традиционные ТРТ, однако для этого необходимо использование не содержащих хлор окислителей, таких как динитрамид аммония (АДНА), нитроформат гидразина (HNF), гексанитрогексаазоизовюрцитан (CL-20), октанитрокубан (ONC), диаминоазодитетразин (ДААТ) [8–11] которые в сочетании с подходящими горючими могут давать высокоэффективные ТРТ.

### Выводы

Выбор компонентов топлива на ранних этапах проектирования твердотопливных ракетных двигателей необходимо осуществлять с учетом энергетических свойств для обеспечения максимально высокого удельного импульса тяги, эксплуатационных свойств в сочетании с характеристиками, обеспечивающими безопасность на всех этапах: разработки, эксплуатации и утилизации.

Показано, что для окружающей среды небезопасными являются продукты разложения смесевых твердых ракетных топлив, в связи с чем целесообразно исследование перспективных ракетных топлив на основе полиолефинов и окислителей, не содержащих хлор.

### Bibliography

- [1] Матвеев Ю. А. Прогнозирование и управление экологической безопасностью при реализации сложных технических проектов / Ю. А. Матвеев, А. А. Позин, А. И. Юнак. – Москва: Издательство МАИ, 2005. – 368 с.
- [2] Kumar P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion of AND and AND based solid propellants // Defence Technology. – 2018. – Vol. 14, No. 6. – P. 661–673.
- [3] Dron' M. Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the nearearth orbits / M. Dron', O. Golubek, L. Dubovik, A. Dreus, K. Heti // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – Vol. 2, No. 5 (98). – P. 49–54.
- [4] Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles / M. Dron', P. Khorolskiy, L. Dubovik [et al.] // Program of 63-th International Astronautical Congress, 1 – 5 October, 2012, Naples, Italy. – Naples, 2012. – P. 2694–2698.
- [5] Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere / M. Dron, A. Dreus, A. Golubek, Y. Abramovsky // 69th International Astronautical Congress, 1-5 October 2018, Bremen, Germany. – Bremen, 2018. – IAC-18-A.61.5. – Paper-Nr. IAC-18.A6.IP.39. – P. 3923-3929.
- [6] Дронь Н. М. Пути уменьшения техногенного засорения околоземного космического пространства / Н. М. Дронь, П. Г. Хорольский, Л. Г. Дубовик // Науковий Вісник Національного гірничого університету. – 2014. – № 3 (141). – С. 125–130.
- [7] Проектування і конструкція ракет-носіїв: Підручник / В. В. Близниченко, Є.О. Джур, Р.Д. Краснікова, Л.Д. Кучма, А.К. Линник та ін.; за ред. Акад. С.М. Конюхова. – Д.: Вид-во ДНУ, 2007. – 504 с.
- [8] Trache D. Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion / D. Trache, T. M. Klapötke, L. Maiz, M. Abd-Elghany, L. T. DeLuca // Green. Chem. – 2017. – Vol. 19. – P. 4711–4736.
- [9] Qi-Long Yan. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions / Qi-Long Yan, Feng-Qi Zhao, Kenneth K. Kuo, Xiao-Hong Zhang, Svatopluk Zeman, Luigi T. DeLuca // Progress in Energy and Combustion Science. – 2016. – Vol. 57. – P. 75–136.
- [10] Shalini Chaturvedi. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants / Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12, No. 8. – P. 2061–2068.
- [11] Hwang K. Nitramine-Group-Containing Energetic Prepolymer: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant / K. Hwang, H. Mun, J. Jung, H. Cho, S. Kim, B. Min, H. Jeon, W. Kim // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – 1966.
- [12] Frem D. A Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants // J. Aerosp. Technol. Manag. – 2018. – Vol. 10. – e3318.
- [13] Kumar P. Combustion performance studies of aluminum and boron based composite solid propellants in sub-atmospheric pressure regimes / P. Kumar, M. Varshney, A. Manash // Propulsion and Power Research. – 2019. – Vol. 8, No. 4. – P. 329–338.
- [14] Kubota N. (2015). Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. 3rd ed. Weinheim. WILEY-VCH. <https://www.wiley.com/en-us/Propellants+and+Explosives%3A+Thermochemical+Aspects+of+Combustion%2C+3rd+Edition-p-9783527331789>
- [15] USACHPPM. 2007. Wildlife Toxicity Assessment for Perchlorate. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM) Project Number 87-MA02T6-05D, Aberdeen Proving Ground, Maryland. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/Perchlorate-wildlife-toxicity.pdf>
- [16] Jacobs P.W.M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate / P.W.M. Jacobs, H.M. Whitehead // Chem. Rev. – 1969. – Vol. 69, No. 4. – P. 551–590.
- [17] Tanaka M. A Three-Phase Combustion Model of Ammonium Perchlorate / M. Tanaka, M. W. Beckstead // 32nd AIAA Joint Propulsion Conference. - Reston, VA, 1996. - AIAA 96-2888.

- [18] Vara J. A.. Nanomaterials as modifier for composite solid propellants / J. A. Vara, P. N. Dave, V. R. Ram // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2019. – Vol. 20. – 100372.
- [19] Mohamed Abd-Elghany, Thomas M. Klapötke, Ahmed Elbeih. Environmentally safe (chlorine-free): new green propellant formulation based on 2,2,2-trinitroethyl-formate and HTPB // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – 11771.
- [20] Boldyrev V.V. Thermal decomposition of Ammonium Perchlorate // Thermochim. Acta. – 2006. – Vol. 443, No. 1. – P. 1-36.
- [21] Beck W.H. Pyrolysis studies of polymeric materials used as binders in composite propellants: a review // Combust. Flame. – 1987. – Vol. 70, No. 2. – P. 171-190.
- [22] Chen J.K. Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-HTPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions / J. K. Chen, T. B. Brill // Combust. Flame. – 1991. – Vol. 87. – P. 217-232.
- [23] Guanyu Xu. Flame Dynamics of AP/HTPB Composite Propellant in Unsteady Rocket Motor Based on Multilayer Sandwich Model / Guanyu Xu, Wen Ao, Bingning Jin, Ph. D., Peijin Liu // J. Aerosp. Eng. – 2019. – Vol. 32, No. 5. – 05019001.
- [24] Dennis C. On the combustion of heterogeneous AP/HTPB composite propellants: A review / C. Dennis, B. Bojko // Fuel. – 2019. – Vol. 254. – 115646.
- [25] Radhakrishnan T.S. Thermal decomposition of polybutadienes by pyrolysis gas chromatography / T.S. Radhakrishnan, M. Rama Rao // J. Polymer Sci. – 1981. – Vol. 19, No. 12. – P. 3197-3208.
- [26] ГОСТ 8136-85. Межгосударственный стандарт. Оксид алюминия активный. Технические условия. – На смену ГОСТ 8136-76; введ. 01.07.86. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1986. – 10 с. <https://internet-law.ru/gosts/gost/20355/>
- [27] Wang Y. Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer / Y. Wang, L. Liu, L. Xiao, Z. Wang // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – Vol. 119, No. 3. – P. 1673-1678.
- [28] Autophagy Engines: Toward a Throttleable Solid Motor / V. Yemets, P. Harkness, M. Dron' [et al.] // J. Spacecr. Rockets. – 2018. – Vol. 55, No. 4. – P. 984-992.
- [29] The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization / V. Yemets, M. Dron', T. Yemets, O. Kostitsyn // 66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12-16 October 2015. – Jerusalem, 2015. – IAC-15, D2,7,7,×28649. – 7 p. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-15/D2/7/28649/>
- [30] Caseless throttleable solid motor for small spacecraft / M. Yemets, V. Yemets, M. Dron, P. Harkness [et al.] // 69-th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01-05 October 2018. – Bremen, 2018. – IAC-18, C4,8-B4.5A,13, ×48017. – 10 p. <https://iafastro.directory/iac/paper/id/48017/summary/>
- [31] Yemets V. Autophagy Engines: Method to Present Gravity Load of Solid Rockets / V. Yemets, M. Dron', A. Pashkov // Journal of Spacecraft and Rockets. – 2020. – Vol. 57, No. 2. – P. 309-318. <https://doi.org/10.2514/1.A34597>
- [32] Ємець В.В. Оцінка можливостей застосування твердих вуглеводів в автофажних двигунах ракет-носіїв легкого класу / В.В. Ємець, М. М. Дронь, О.С. Косіцина // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27, No. 1. – P. 58-64. doi: 10.15421/081906
- [33] Gascoin N. Detailed kinetic computations and experiments for the choice of a fuel-oxidizer couple for hybrid propulsion / N. Gascoin, P. Gillard, A. Mangeot, A. Navarro-Rodriguez // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2011. 10.1016/j.jaap.2011.12.002. hal-00649386f <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00649386/document>

## References

- [1] Matveev, Yu. A., Pozin, A. A., Yunak, A. I. (2005). *[Prediction and management of environmental safety in the implementation of complex technical projects]* Moscow, Russian Federation: MAI (in Russian).
- [2] Kumar, P. (2018). An overview on properties, thermal decomposition, and combustion of AND and AND based solid propellants. *Def. Technol.*, 14(6), 661-673. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.03.009>
- [3] Dron', M., Golubek, O., Dubovik, L., Dreus, A., Heti, K. (2019). Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the near-earth orbits. *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2 (98). – P. 49-54. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.161778>
- [4] Dron', M., Khorolskiy, P., Dubovik, L., Khitko, A., Velikiy I. (2012). Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles. *Prog. of 63-th International Astronautical Congress*, 1-5 October, 2012, Naples, Italy, 2694-2698. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-12/A6/5/13351/>
- [5] Dron, M., Dreus, A., Golubek, A., Abramovsky, Y. (2018). Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere. 16th IAA Symposium on space debris, Bremen. IAC-18,A6,IP,39,×43826, 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-18/A6/IP/43826/>
- [6] Dron', N. M., Khorolskiy, P. G., Dubovik, L. G. (2014). [Ways to reduce technogenic pollution of near-Earth space]. *Naukovyj Visnyk Nacional'nogo universytetu*, 3(141), 125-130 (in Russian). [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu\\_2014\\_3\\_21](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2014_3_21)
- [7] Blyznychenko, V. V., Dzhur, Je. O., Krasnikova, R. D., Kuchma, L.D., Lynnyk, A.K. (2007). *[Design and construction of the boosters]*. In S.M. Konjukhov (Ed.). Dnipropetrovsk, Ukraine: DNU (in Ukrainian).
- [8] Trache, D., Klapötke, T. M., Maiz, L., Abd-Elghany, M., DeLuca, L. T. (2017). Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion. *Green Chem.*, 19, 4711-4736. DOI: 10.1039/c7gc01928a
- [9] Yan, Q., Zhao, F., Kuo, K., Zhang, X., Zeman, S., DeLuca, L.T. (2016). Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions. *Prog. in Energy and Combustion Science*, 57, 75-136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.002>
- [10] Chaturvedi, S., Dave, P.D. (2019). Solid propellants: AP/HTPB composite propellants. *Arabian J. Chem.*, 12(8), 2061-2068. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>
- [11] Hwang, K., Mun, H., Jung, J., Cho, H., Kim, S., Min, B., Jeon, H., Kim, W. (2019). Nitramine-Group-Containing Energetic Polypropylene: Synthesis, and Its Properties as a Binder for Propellant. *Polymers*, 11, 1966. doi:10.3390/polym11121966
- [12] Frem, D. A. (2018). Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants. *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 10, e3318. <https://doi.org/10.5028/jatm.v10.945>



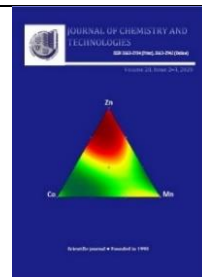
- [13] Kumar, P., Varshney, M., Manash, M. Combustion performance studies of aluminum and boron based composite solid propellants in sub-atmospheric pressure regimes. *Propulsion and Power Research*, 8(4), 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.ippr.2019.09.001>
- [14] Kubota, N. (2015). *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*. 3rd ed. Weinheim. WILEY-VCH. <https://www.wiley.com/en-us/Propellants+and+Explosives%3A+Thermochemical+Aspects+of+Combustion%2C+3rd+Edition-p-9783527331789>
- [15] USACHPPM. (2007). Wildlife Toxicity Assessment for Perchlorate. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM) Project Number 87-MA02T6-05D, Aberdeen Proving Ground, Maryland. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/Percchlorate-wildlife-toxicity.pdf>
- [16] Jacobs, P.W.M., Whitehead, H.M. (1969). Decomposition and combustion of ammonium perchlorate. *Chem. Rev.* 69(4), 551-590. <https://doi.org/10.1021/cr60260a005>
- [17] Tanaka, M., Beckstead, M. W. (1996). A Three-Phase Combustion Model of Ammonium Perchlorate. *32nd AIAA Joint Propulsion Conference*, Reston, VA, AIAA 96-2888. <https://doi.org/10.2514/6.1996-2888>
- [18] Vara, J. A., Dave, P. N., Ram, V. R. (2019). Nanomaterials as modifier for composite solid propellants. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 20, 100372. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100372>
- [19] Abd-Elghany, M., Klapötke, T. M., Elbeih, A. (2018). Environmentally safe (chlorine-free): new green propellant formulation based on 2,2,2-trinitroethyl-formate and HTPB. *RSC Adv.*, 8, 11771. DOI: 10.1039/c8ra01515e
- [20] Boldyrev, V.V. (2006). Thermal decomposition of Ammonium Perchlorate. *Thermochim. Acta*, 443(1), 1-36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.038>
- [21] Beck, W. H. (1987). Pyrolysis studies of polymeric materials used as binders in composite propellants: a review. *Combust. Flame*, 70(2), 171-190. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(87\)90077-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(87)90077-0)
- [22] Chen, J. K., Brill, T. B. (1991). Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-HTPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions. *Combust. Flame*, 87, 217-232. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(91\)90109-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90109-0)
- [23] Guanyu Xu, Wen Ao, Bingning Jin, Peijin Liu. (2019). Flame Dynamics of AP/HTPB Composite Propellant in Unsteady Rocket Motor Based on Multilayer Sandwich Model. *J. Aerosp. Eng.*, 32(5), 05019001. DOI: [10.1061/\(ASCE\)AS.1943-5525.0001054](https://doi.org/10.1061/(ASCE)AS.1943-5525.0001054)
- [24] Dennis, C., Bojko, B. (2019). On the combustion of heterogeneous AP/HTPB composite propellants: A review. *Fuel*, 254, 115646. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115646>
- [25] Radhakrishnan, T.S., Rao, M. Rama. (1981). Thermal decomposition of polybutadienes by pyrolysis gas chromatography. *J. Polymer Sci.*, 19(12), 3197-3208. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.170191214>
- [26] [Active alumina. Specifications]. (GOST 8136-85). Moscow, Russian Federation: Izdatelstvo standartov (in Russian) <https://internet-law.ru/gosts/gost/20355/>
- [27] Wang, Y., Liu, L., Xiao, L., Wang, Z. (2014). Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/HMX mixtures with low content of oxidizer. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 119(3), 1673-1678. DOI 10.1007/s10973-014-4324-z
- [28] Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Pashkov, A., Worrall, K., Middleton, M. (2018). Autophage Engines: Toward a Throttleable Solid Motor. *J. Spacecr. Rockets*, 55(4), 984-992. <https://doi.org/10.2514/1.A34153>
- [29] Yemets, V., Dron', M., Yemets, T., Kostitsyn, O. (2015). The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization. 66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12 – 16 October 2015. IAC-15, D2,7,7,×28649 – 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-15/D2/7/28649/>
- [30] Yemets, M., Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Worall, K., Pashkov, A., Kostitsyn, O., Yemets, T. (2018). Caseless throttleable solid motor for small spacecraft. 69th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01-05 October 2018, IAC-18-C4.8-B4.5A,13,×48017,10. <https://iafastro.directory/iac/paper/id/48017/summary>
- [31] Yemets, V., Dron', M., Pashkov, A. (2020). Autophage Engines: Method to Present Gravity Load of Solid Rockets. *J. Spacecr. Rockets*, 57(2), 309-318. <https://doi.org/10.2514/1.A34597>
- [32] Yemets, V.V., Dron', M. M., Kositsyna, O. S. (2019). Estimation of the possibilities for using the solid hydrocarbon fuels in autophage launch vehicle. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(1), 58-64. doi: [10.15421/081906](https://doi.org/10.15421/081906)
- [33] Gascoin, N., Gillard, P., Mangeot, A., Navarro-Rodriguez, A. (2011). Detailed kinetic computations and experiments for the choice of a fuel-oxidizer couple for hybrid propulsion. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 10.1016/j.jaap.2011.12.002. hal-00649386f <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00649386/document>



## Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 678:543.42+544.183.25

### THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN COMPLEX SYSTEMS «POLYAMIDE-SILICA GEL»

Andrey V. Tokar\*,<sup>1</sup> Oleh S. Kabat<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Dnipro State Agrarian and Economic University, S. Yefremova St., 25, Dnipro, 49600, Ukraine

<sup>2</sup>Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarina Avenue, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

Received 11 August 2020; accepted 12 October 2020; available online 4 November 2020

#### Abstract

The paper presents the results of quantum-chemical studies of polymer composite materials based on aromatic polyamide phenylon C1 filled with silica gel. Structural models of initial compounds with indication of charges on atoms and interatomic distances are offered. The theoretical models of complexes in «polyamide-silica gel» systems have been constructed, which describe the most probable intermolecular interactions of the polymer matrix with the filler. The adequacy of the obtained models was confirmed by the results of IR spectroscopy. It has been found that the chemical interaction of polymer molecules with the filler is carried out mainly due to the formation of strong hydrogen bonds that occur between oxygen atoms of carbonyl groups in polymer molecules and active hydroxyl groups on the surface of silica gel particles. The chemical nature for intermolecular interactions of polymer with filler has also been confirmed with preliminary physico-mechanical and thermophysical studies of polymer composite materials, as a result of which it was found, that the introduction of fine silica gel particles into the structure of phenylon C1 contributes to a significant increase of the level of stress at the yield strength, modulus of elasticity in compression and hardness with a shift of the corresponding values of heat and heat resistance of the obtained polymer composites in the area of higher temperatures.

**Keywords:** *ab initio* calculations; intermolecular interaction; hydrogen bond; stabilization energy; vibrational spectra.

### КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ У КОМПЛЕКСНИХ СИСТЕМАХ «ПОЛІАМІД-СИЛІКАГЕЛЬ»

Андрій В. Токар,<sup>1</sup> Олег С. Кабат<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49600, Україна

<sup>2</sup>Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

#### Анотація

У роботі наведено результати квантово-хімічних досліджень полімерних композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду фенілон C1, наповненого силікагелем. Запропоновано структурні моделі вихідних сполук із зазначенням зарядів на атомах та міжатомних відстаней. Побудовано теоретичні моделі комплексів у системі «поліамід-силікагель», що описують найбільш імовірні міжмолекулярні взаємодії полімерної матриці з наповнювачем. Адекватність отриманих моделей підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що хімічна взаємодія молекул полімеру із наповнювачем здійснюється переважно за рахунок утворення міцних водневих зв'язків, які виникають між атомами Оксигену карбонільних груп у молекулах полімеру та активними гідроксильними групами на поверхні часток силікагелю. Хімічна природа міжмолекулярних взаємодій полімеру із наповнювачем також знаходить підтвердження за результатами проведених раніше фізико-механічних та теплофізичних досліджень полімерних композиційних матеріалів, які показали, що введення дрібнодисперсних часток силікагелю у структуру фенілону C1 сприяє значному підвищенню таких показників як рівень напруження при межі текучості, модуля пружності при стисканні та твердості зі зміщенням відповідних значень тепло- та термостійкості одержаних полімерних композитів в область більш високих температур.

**Ключові слова:** *ab initio* розрахунки; міжмолекулярна взаємодія; водневий зв'язок; енергія стабілізації; коливальні спектри.

\*Corresponding author: tel.: +380677243352; e-mail: [atokar\\_2004@ukr.net](mailto:atokar_2004@ukr.net)

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082021

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СИСТЕМАХ «ПОЛИАМИД-СИЛИКАГЕЛЬ»

Андрей В. Токарь,<sup>1</sup> Олег С. Кабат<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. С. Ефремова, 25, Днепр, 49600, Украина

<sup>2</sup>Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8, Днепр, 49005, Украина

### Аннотация

В работе приведены результаты квантово-химических исследований полимерных композиционных материалов на основе ароматического полиамида фенилон С1, наполненного силикагелем. Предложены структурные модели исходных соединений с указанием зарядов на атомах и межмолекулярных расстояний. Построены теоретические модели комплексов в системе «полиамид-силикагель», описывающие наиболее вероятные межмолекулярные взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем. Адекватность полученных моделей подтверждена результатами ИК-спектроскопии. Установлено, что химическое взаимодействие молекул полимера с наполнителем осуществляется преимущественно за счет образования прочных водородных связей, возникающих между атомами кислорода карбонильных групп в молекулах полимера и активными гидроксильными группами на поверхности частиц силикагеля. Химическая природа межмолекулярных взаимодействий полимера с наполнителем также находит подтверждение по результатам проведенных ранее физико-механических и теплофизических исследований полимерных композиционных материалов, которые показали, что введение мелкодисперсных частиц силикагеля в структуру фенилона С1 способствует значительному повышению таких показателей как уровень напряжения при пределе текучести, модуля упругости при сжатии и твердости со смещением соответствующих значений тепло- и термостойкости полученных полимерных композитов в область более высоких температур.

**Ключевые слова:** *ab initio* расчеты; межмолекулярное взаимодействие; водородная связь; энергия стабилизации; колебательные спектры.

### Вступ

Полімери та полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на їх основі за останні 30 років отримали широке розповсюдження у всіх галузях науки і техніки [1; 2]. Завдяки унікальному поєднанню властивостей вони активно витісняють традиційні матеріали конструкційного призначення, такі як метали та їх сплави, деревину тощо. Особливу зацікавленість являють полімери спеціального призначення [3–6], які за рівнем властивостей наближаються до металів, однак у 3–5 разів легші за них, мають більш високий рівень зносостійкості та хімічної стійкості, здатні витримувати значущі навантаження та ін. Одними із таких полімерів є ароматичні поліаміди, міцність яких досягає 230 МПа, а тепло- та термостійкість 290 і 350°C відповідно.

До основних недоліків даних полімерів слід віднести їх високу собівартість. Для її зменшення ароматичні поліаміди наповнюють дешевими наповнювачами, які здатні покращувати рівень їх фізико-механічних, теплофізичних та трибологічних властивостей у порівнянні із вихідним полімером [7; 8]. Одним із таких наповнювачів є діоксид кремнію марки силікагель, який здатний до фізичної та хімічної взаємодії з макромолекулами ароматичного поліаміду при отриманні ПКМ та їх переробці у виробі

[9]. При цьому фізична взаємодія можлива за рахунок того, що наповнювач має добре розвинену поверхню (до 300 м<sup>2</sup>/г) із великою кількістю пор, які сприяють фізичній адсорбції матричного полімеру поверхнею наповнювача. Хімічна взаємодія силікагелю з ароматичним поліамідом можлива за рахунок утворення водневих зв'язків між реакційноздатними гідроксильними групами на поверхні наповнювача та молекулами матричного полімеру. У ряді робіт [10–13] описано ПКМ на основі поліолефінів, фторполімерів, фенопластів та силікагелю із підтвердженням їх фізичної або хімічної взаємодії, причому останню раніше визначали лише опосередковано, тобто відштовхуючись від зростання рівня фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів.

Тому актуальною задачею нашого дослідження став пошук теоретичних та експериментальних підтверджень хімічної природи взаємодії силікагелю із ароматичним поліамідом. Для її вирішення необхідно було детально вивчити особливості міжмолекулярних взаємодій, що виникають на рівні окремих ланок макромолекул із застосуванням широких можливостей квантово-хімічних розрахункових методів, а також коливальної спектроскопії.

### Експериментальна частина

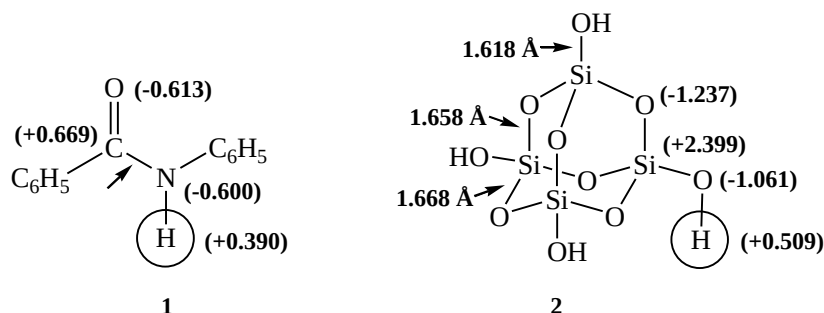
У якості полімерної матриці використовували ароматичний поліамід марки фенілон С1 (ТУ 6-05-221-101-71). У вихідному стані він являє собою дрібнодисперсний прес-порошок рожево-білого кольору з насипною щільністю 0.2–0.4 г/см<sup>3</sup> та розміром частинок 40–60 мкм. У якості наповнювача використовували силікагель, який отримували із висушеного, промитого та подрібненого гелю, що утворюється при підкисленні водно-лужного розчину натрій метасилікату. У вихідному стані він являє собою дрібнодисперсний прес-порошок білого кольору з насипною щільністю 0.3–0.6 г/см<sup>3</sup> та основним розміром частинок 5–10 мкм.

ІЧ спектри індивідуальних полімерів та композиційних матеріалів на їх основі було записано на приладі SPECTRUM ONE (PerkinElmer). Зразки для запису були приготовані за стандартною методикою із KBr [14]. Ефективний діаметр таблеток становив близько 12 мм із їх товщиною приблизно 1 мм. У цьому випадку був доцільним вміст полімерного порошку у кількості не більше 3 мас.%. Квантово-хімічні розрахунки на рівні *ab initio* теорії виконано із застосуванням пакету програм Gaussian 03, Revision E.01 із подальшою візуалізацією результатів у GaussView 3.0 [15]. Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою програмного пакету ORIGIN Professional 6.0.

### Результати та їх обговорення

На початкових етапах дослідження принципового значення набуває питання вибору типових модельних сполук, які б забезпечували можливість адекватного

відтворення особливостей будови та міжмолекулярних взаємодій, що виникають у досліджуваних системах, й одночасно характеризувалися такими важливими рисами як простота та зручність з точки зору проведення квантово-хімічних розрахунків. У цьому випадку першочерговим завданням постає створення таких теоретичних моделей, які б ураховували наявність базових структурних фрагментів макромолекул та характеристичних взаємодій між ними без значної деталізації внутрішньої будови окремих складових супермолекулярних систем. Як свідчать проведені нами раніше дослідження будови полімерних композитів на основі арамідних в'язучих та наповнювачів [16; 17], структура *N*-фенілбензаміду (**1**) цілком відповідає складу мономерної ланки полімерів такого типу (схема 1). Що ж стосується наповнювача, яким у межах цієї роботи виступав силікагель, кращою модельною сполукою у найпростішому наближенні може слугувати структура складу H<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] (**2**), що являє собою тетрациклічний каркас, побудований із атомів Силіцію та Оксигену, на поверхні якого зосереджено чотири ізольовані одна від одної еквівалентні групи –ОН. Беручи до уваги аморфний характер силікагелю, для якого характерними є прояви лише елементів локальної симетрії у певних фрагментах структури (кластерах), такий підхід до вибору модифікованої молекулярної моделі, на нашу думку, є виправданим. З іншого боку, кластерний метод є ефективним не лише при моделюванні локалізованих станів, але й численних поверхневих ефектів, які можуть мати принципове значення в умовах активних міжмолекулярних взаємодій [18].



Scheme 1. The structures of model compounds with some values of NBO atomic charges as well as bond lengths  
Схема 1. Структури модельних сполук із деякими значеннями NBO зарядів на атомах та довжинами зв'язків

Беручи до уваги усе вищезазначене, із застосуванням трипараметричного гібридного функціоналу густини у наближенні

B3LYP/6-311++G(d,p) нами було здійснено оптимізацію геометрії модельних сполук **1** та **2** у газовій фазі із одночасним розрахунком

відповідних наборів коливальних частот, згідно з якими локалізовані стаціонарні точки було охарактеризовано як мінімуми на поверхні потенційної енергії. Розподіл електронної густини із визначенням зарядів на атомах досліджуваних структур вивчали у рамках теорії натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO) [19; 20].

Одержані дані викликають значну зацікавленість як з точки зору будови окремих ділянок – структурних фрагментів полімерної матриці фенілону, – так і їх взаємодії із силікагелем з можливим утворенням типових водневих зв'язків. Спираючись на це припущення, нами було запропоновано теоретичні моделі, що відтворюють безпосередню взаємодію молекул *N*-

фенілбензаміду (**1**) із тетрациклічною каркасною структурою складу  $H_4[Si_4O_{10}]$  (**2**). Розділення рівноважної геометрії димерів на окремі складові з їх подальшою оптимізацією у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) приводило до утворення «ізольованих» структур, які було одержано раніше. Розрахунок коливальних частот для всіх міжмолекулярних комплексів свідчив про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на поверхні потенційної енергії. При оцінюванні енергетичних параметрів локалізованих структур до уваги приймалися спеціальні поправки на похибку суперпозиції базисних наборів за процедурою Бойза-Бернарді [21]. Результати розрахунків представлено на рис. 1.

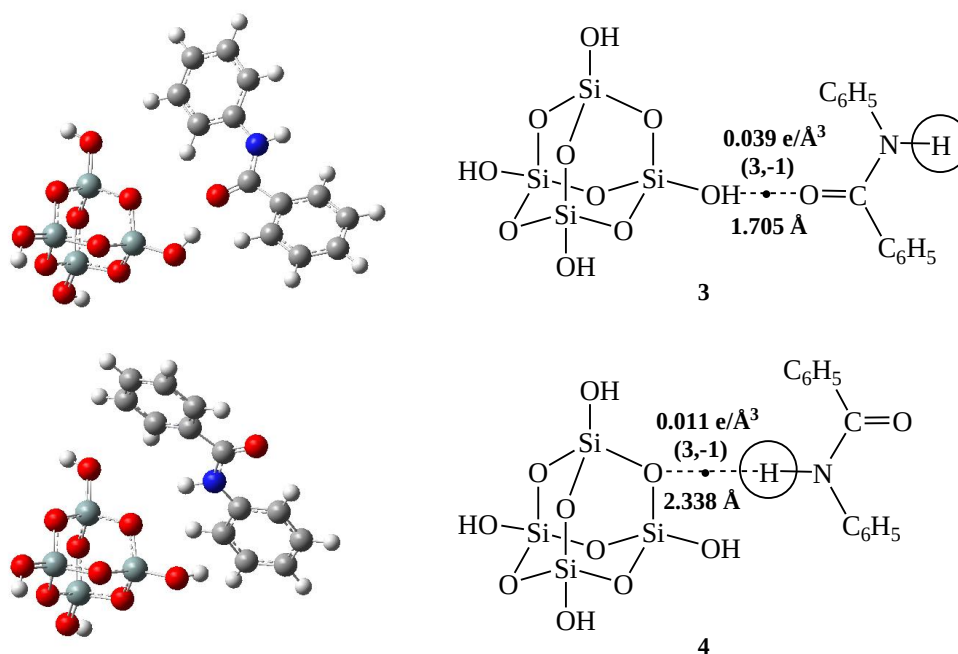


Fig. 1. The structures of molecular complexes in system «polyamide-silica gel» with some typical hydrogen bonds

Рис. 1. Структури молекулярних комплексів у системі «поліамід-силікагель» із деякими типовими водневими зв'язками

Слід відзначити, що найбільші внески у стабілізацію структур **3** та **4**, поряд зі слабкими взаємодіями електростатичного характеру, вносять міцні водневі зв'язки, утворені за участю місткової амідної групи та гідроксилу (~77%), а також атома Оксигену каркасного фрагменту (~23%), оцінені у межах AIM теорії Бейдера [22]. При цьому розраховані енергії стабілізації становлять 32.4 та 12.5 кДж/моль відповідно. Значної уваги також було приділено визначенню загальних енергетичних ефектів гідратації нерелаксованих геометрій міжмолекулярних комплексів із застосуванням методу

поляризуючого континууму PCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) ( $\epsilon=78.4$ ) без деталізації будови окремих сольватних оболонок. У цьому випадку різниця енергій для структур **3** та **4** становила не менше 12.0 кДж/моль на користь взаємодій першого типу.

Для підтвердження вирішальної ролі ефектів водневого зв'язування у структурі ПКМ нами було здійснено детальний аналіз коливальних спектрів описаних раніше ізольованих (**1**, **2**) та димеризованих (**3**, **4**) форм з метою їх подальшого зіставлення між собою, а також із експериментальними даними. Останні теоретичні моделі цілком

адекватно відображають структурну ситуацію, за якої взаємодіючі молекули поряд зі зв'язаними водневим зв'язком групами ( $>C=O$ ) та ( $>NH$ ) містять також їх незв'язані аналоги. Як відомо, розраховані методами квантової хімії гармонічні коливальні частоти зазвичай є більшими за аналогічні параметри, одержані експериментальним шляхом. При цьому головним джерелом помилок, на думку авторів [23], є нехтування ефектами ангармонічності, а також відсутність повноти описання електронних кореляцій у зв'язку із

застосуванням обмежених наборів базисних функцій. Для підвищення точності розрахункових даних у їх відтворенні головних спектральних характеристик досліджуваних систем ми скористались допоміжними значеннями масштабуючих множників, які у випадку трипараметричного гібридного функціоналу B3LYP становили 0,9580 та 0,9688 для базисних наборів 6-311+G(d) та 6-311+G(d,p), відповідно [23]. Одержані результати представлено у таблиці, а також на рис. 2.

Table

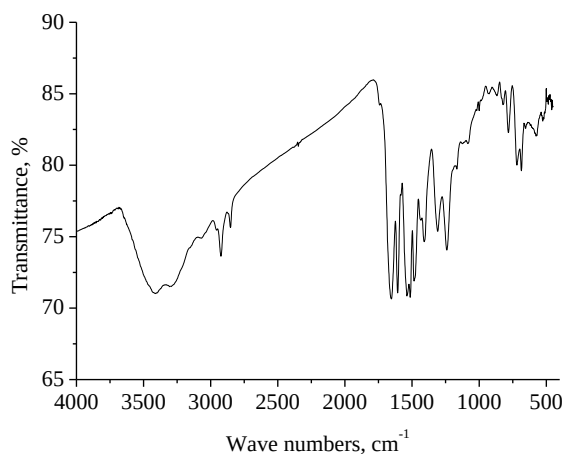
**Harmonic vibrational frequencies ( $cm^{-1}$ ) obtained experimentally as well as calculated at DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory**

Таблиця

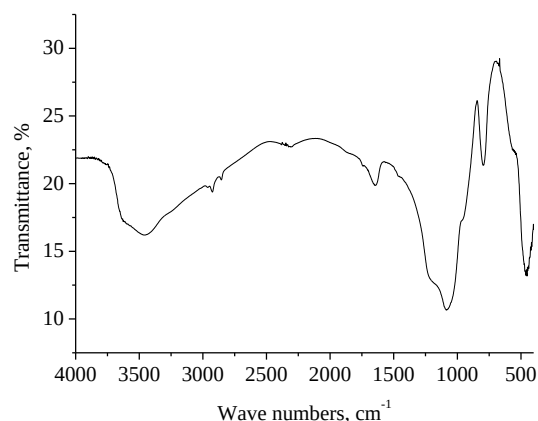
**Гармонічні коливальні частоти ( $cm^{-1}$ ), одержані експериментальним шляхом, а також розраховані у наближенні DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)**

| Intensity, band shape <sup>a</sup> | C1 <sup>b</sup> | SG <sup>b</sup> | C1SG15 <sup>b</sup> | C1SG30 <sup>b</sup> | Model (3) | Model (4) | Interpretation <sup>c</sup>                           |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|-----------|-----------|-------------------------------------------------------|
| w., wd.                            | 3405            | 3460            | 3410                | 3419                | 3788      | 3790      | $\nu_{(OH)}$ of cage fragment or capacity of moisture |
|                                    | 3267            | –               | 3345                | 3345                | 3507      | 3459      | $\nu_{(NH)}$ of amido groups                          |
| v. w.                              | 2921            | –               | 2925                | 3000                | 3092      | 3093      | $\nu_{(CH)}$ of benzene rings                         |
|                                    | 2851            | –               | 2914                | 2897                | 3084      | 3086      | (the same one)                                        |
| s.                                 | 1649            | –               | 1652                | 1655                | 1647      | 1673      | $\nu_{(CO)}$ of amido groups                          |
| v. s.                              | 1605            | –               | 1609                | 1611                | 1586      | 1588      | $\nu_{(CC)}$ of benzene rings with                    |
|                                    | 1526            | –               | 1539                | 1539                | 1567      | 1568      | $\delta_{(NH)}$ of amido groups                       |
|                                    | 1474            | –               | 1486                | 1486                | 1517      | 1520      | (the same one)                                        |
| s.                                 | 1412            | –               | 1408                | 1412                | 1480      | 1479      | $\delta_{(CH)}$ of benzene rings                      |
|                                    | 1307            | –               | 1319                | 1319                | 1423      | 1420      | (the same one)                                        |
|                                    | 1237            | –               | 1250                | 1224                | 1305      | 1294      | $\nu_{(CN)}$ with $\delta_{(CH)}$ of benzene rings    |
| v. s., wd.                         | –               | 1087            | 1084                | 1091                | 1056      | 1024      | $\nu_{(SiO)}$ of cage fragment                        |
| w.                                 | –               | 796             | 782                 | 785                 | 781       | 767       | $\delta_{(OH)}$ of cage fragment                      |
|                                    | 719             | –               | 717                 | 719                 | 697       | 698       | $\delta_{(CH)}$ of benzene rings                      |
|                                    | 684             | –               | 684                 | 686                 | 688       | 689       | (the same one)                                        |
| v. w.                              | 570             | –               | 568                 | 571                 | 586       | 624       | $\delta_{(NH)}$ of amido groups                       |
| s.                                 | –               | 452             | 459                 | 467                 | 341       | 343       | $\delta_{(SiO)}$ of cage fragment                     |

<sup>a</sup> s. – strong; w. – weak; wd. – wide; v. – very; <sup>b</sup> C1 – pure phenylon; SG – silica gel; C1SG15 and C1SG30 – composites with 15 and 30 wt% of silica gel; <sup>c</sup>  $\nu$  – stretching vibrations;  $\delta$  – bending vibrations

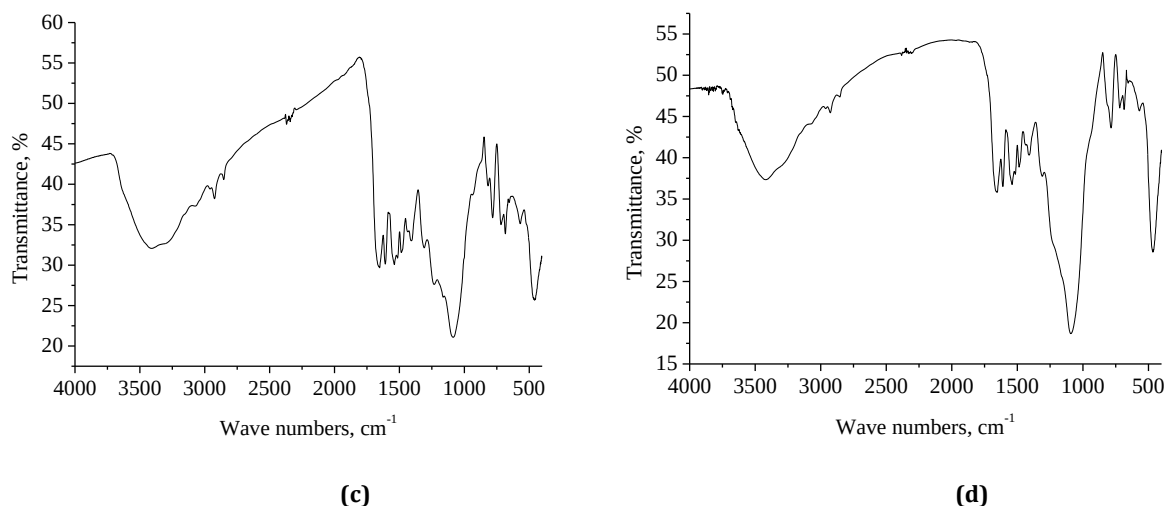


(a)



(b)





**Fig. 2. The IR absorption spectra of pure phenylon C1 (a), silica gel (b) as well as composites C1SG15 (c) and C1SG30 (d)**  
**Рис. 2. ІЧ спектри поглинання чистого фенілону C1 (a), силікагелю (b), а також композитів C1SG15 (c) та C1SG30 (d)**

За літературними даними [24; 25], структурна ідентифікація аліфатичних поліамідів включає розгляд характеристичних смуг поглинання із надійним віднесенням сигналів у областях 3280, 2900, 1640, 1550 та 1545  $\text{cm}^{-1}$ . Аналіз одержаних нами результатів (таблиця) свідчить про присутність широких смуг при 3267 або 3345  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням зв'язків (NH) амідних груп. В області  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  знаходиться інтенсивна смуга «Амід І», що є характерною для карбонілу зі значним внеском водневого зв'язування. Дійсно, у випадку розрахованих структур **3** та **4** спостерігається помітне зміщення цієї смуги поглинання з 1673  $\text{cm}^{-1}$  для «ізолюваної» групи ( $>\text{C}=\text{O}$ ) до 1647  $\text{cm}^{-1}$  у комплексі із водневим зв'язком. Аналогічне зміщення сигналу  $\nu_{\text{(NH)}}$  відбувається з 3507 до 3459  $\text{cm}^{-1}$ . Зрештою, в області  $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$  спостерігається смуга «Амід ІІ», що відповідає валентним коливанням карбон-карбонів зв'язків арильних фрагментів за участю  $\delta_{\text{(NH)}}$ . Характеристична смуга «Амід ІІІ» спостерігається поблизу 1237  $\text{cm}^{-1}$  та відповідає  $\nu_{\text{(CN)}}$  за участю  $\delta_{\text{(CH)}}$  бензенових кілець. З цієї точки зору принципового значення набуває також якісна ідентифікація сигналів силікагелю, що представлені широкою та інтенсивною смугою у області  $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ , а також вузькими смугами поглинання меншої інтенсивності при 780 та 460  $\text{cm}^{-1}$ . Причому, у першому випадку переважають внески валентних коливань окремих зв'язків (Si-O), а у другому –  $\delta_{\text{(OH)}}$  та  $\delta_{\text{(SiO)}}$  в умовах ефективного водневого

зв'язування. Слід зауважити, що валентні коливання гідроксильних груп також можуть знаходити своє відображення на ділянці спектру 3405–3419  $\text{cm}^{-1}$ , яка зазвичай відповідає за присутність слідових кількостей води у досліджуваних зразках полімеру та композитів.

Наведені нижче усереднені набори хвильових чисел, одержані для усього ряду полімерних систем, добре корелюють між собою, що вказує на адекватне відтворення спектральних характеристик досліджуваних матеріалів у межах обраного розрахункового наближення:

$$\nu, \delta(\text{експ.}) = (99.16 \pm 25.17) + (0.90 \pm 0.01) \cdot \nu, \delta(\mathbf{3});$$

$$r = 0.998; S_0 = 54.98; n = 17, \quad (1.1)$$

$$\nu, \delta(\text{експ.}) = (94.02 \pm 27.85) + (0.91 \pm 0.01) \cdot \nu, \delta(\mathbf{4});$$

$$r = 0.998; S_0 = 60.66; n = 17. \quad (1.2)$$

Одержані результати цілком узгоджуються із проведеними раніше фізико-механічними та теплофізичними дослідженнями ПКМ на основі фенілону із силікагелем [8]. Зокрема, такі показники як напруження при межі текучості, модуль пружності при стисканні та твердість збільшуються на 9–14% в залежності від вмісту наповнювача у порівнянні з вихідним полімером. При цьому лінійне температурне розширення зразків із вмістом силікагелю 15 та 30 мас.% становило не менше  $354$  та  $329 \cdot 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$  відповідно. Окремо слід відзначити суттєве зміщення значень тепло- та термостійкості отриманих ПКМ в область більш високих температур, що свідчить про значне покращення термостабільності та може слугувати

додатковим підтвердженням хімічної природи міжмолекулярних взаємодій окремих складових композитів.

### Висновки

Таким чином, наведені у роботі результати квантово-хімічних розрахункових досліджень свідчать про принципову можливість застосування методів і прийомів квантової хімії для вивчення особливостей внутрішньо-та міжмолекулярних взаємодій на рівні окремих ділянок – структурних фрагментів макромолекул. Результати розрахунків добре узгоджуються зі спектральними даними щодо будови досліджуваних полімерних матеріалів та можуть мати принципове значення з точки зору попередньої оцінки спорідненості окремих компонентів при створенні нових композиційних матеріалів на їх основі.

### Подяки

Автори висловлюють подяку Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу у здійсненні цієї роботи.

### Bibliography

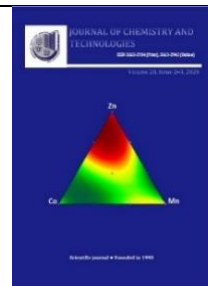
- [1] Modern plastic solar cells: materials, mechanisms and modeling / R. C. Chiechi, R. W. A. Havenith, J. C. Hummelen [et al.] // Mater. Today. – 2013. – Vol. 16, N 7/8. – P. 281–289.
- [2] Shape memory polymers and their composites in biomedical applications / W. Zhao, L. Liu, F. Zhang [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2019. – Vol. 97. – P. 864–883.
- [3] Burya, A. I. Influence of metal-containing carbon fibers on the properties of carbon-filled plastics based on aromatic polyamide / A. I. Burya, A. M. Safonova, I. V. Rula // J. Eng. Phys. Thermophys. – 2012. – Vol. 85, N 4. – P. 943–949.
- [4] Трибологические характеристики органопластиков на основе фенилона / А. И. Буря, О. А. Набережная, В. И. Теренин, А.-М. В. Томина // Проблемы тертя та зношування. – 2015. – N 3(68). – С. 51–55.
- [5] Каллистер У. Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / У. Д. Каллистер, Д. Дж. Ретвич. – СПб. : Научные основы и технологии, 2011. – 896 с.
- [6] Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб. : Профессия, 2006. – 624 с.
- [7] Kabat O. Antifrictional Polymer Composites Based on Aromatic Polyamide and Carbon Black / O. Kabat, V. Sytar, K. Sukhyu // Chem. Chem. Technol. – 2018. – Vol. 12, N 3. – P. 326–330.
- [8] Кабат О. С. Термостойкие полимерные композиты специального назначения для тяжело нагруженных узлов трения / О. С. Кабат, В. И. Сытар, А. А. Митрохин // Технологические системы. – 2017. – N 79/2. – С. 25–33.
- [9] Fillers on the silica base for polymer composites for constructional purposes / O. S. Kabat, K. V. Heti, I. L.

- Kovalenko, A. M. Dudka // J. Chem. Technol. – 2019. – Vol. 27, N 2. – P. 247–254.
- [10] Полимерные композиционные материалы на основе фторопласта и метод их получения / О. С. Кабат, Б. Г. Харченко, А. Д. Деркач [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2019. – N 3. – С. 116–122.
- [11] Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers / O. S. Kabat, Yu. M. Kobelchuk, D. O. Chervakov, O. V. Chervakov // Science, Technologies, Innovations. – 2018. – N 2(6). – P. 48–53.
- [12] Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO<sub>2</sub> nanocomposites / W. Yuan, F. Wang, Z. Chen [et al.] // Polym. J. – 2018. – Vol. 151. – P. 242–249.
- [13] Конструкционные фенопласты с высоким уровнем термической стабильности / О. С. Кабат, О. В. Черваков, Ю. М. Кобельчук [и др.] // Технологические системы. – 2017. – N 79/2. – С. 33–39.
- [14] Thompson J. M. Infrared Spectroscopy / J. M. Thompson. – Pan Stanford : Jenny Stanford Publishing, 2018. – 211 p.
- [15] Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
- [16] 1Tokar A. The Quantum-Chemical Modelling of Structure and Spectral Characteristics for Molecular Complexes in Pentaplast-Terlon System / A. Tokar, E. Synchuk, O. Chigvintseva // Chem. Chem. Technol. – 2017. – Vol. 11, N 4. – P. 405–409.
- [17] Токарь А. В. Эффекты водородного связывания в структурном анализе фенилона C-2: квантово-химическая интерпретация / А. В. Токарь, О. П. Чигвинцева // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хімія. – 2017. – Т. 25, вип. 1. – С. 9–14.
- [18] Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М. : Лаборатория знаний, 2017. – 522 с.
- [19] Weinhold F. Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals / F. Weinhold, C. R. Landis. – New Jersey : John Wiley & Sons, 2012. – P. 132–133.
- [20] Weinhold F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives / F. Weinhold // J. Comput. Chem. – 2012. – Vol. 33, N 30. – P. 2363–2379.
- [21] Sordo J. A. On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error / J. A. Sordo // J. Mol. Struct. – 2001. – Vol. 537, N 1–3. – P. 245–251.
- [22] Kolandaivel P. Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis / P. Kolandaivel, V. Nirmala // J. Mol. Struct. – 2004. – Vol. 694, N 1–3. – P. 33–38.
- [23] Merrick J. P. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors / J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, N 45. – P. 11683–11700.
- [24] Mechanocomposites on the basis of polyamide / I. A. Vorsina, T. F. Grigoreva, S. V. Vosmerikov, N. Z. Lyakhov // Nauka i Studia. – 2015. – Vol. 5, N 136. – P. 20–25.
- [25] Лирова Б. И. Анализ полимерных композиционных материалов / Б. И. Лирова, Е. В. Русинова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 187 с.

### References

- [1] Chiechi, R. C., Havenith, R. W. A., Hummelen, J. C., Koster, L. J. A., & Loi, M. A. (2013). Modern plastic solar cells:

- materials, mechanisms and modeling. *Mater. Today*, 16(7/8), 281–289. doi: 10.1016/j.mattod.2013.07.003
- [2] Zhao, W., Liu, L., Zhang, F., Leng, J., & Liu, Y. (2019). Shape memory polymers and their composites in biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 97, 864–883. doi: 10.1016/j.msec.2018.12.054
- [3] Burya, A. I., Safonova, A. M., & Rula, I. V. (2012). Influence of metal-containing carbon fibers on the properties of carbon-filled plastics based on aromatic polyamide. *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 85(4), 943–949. doi: 10.1007/s10891-012-0734-6
- [4] Burya, O. I., Naberezhnaya, O. A., Terenin, V. I., & Tomina, A.-M. V. (2015). [Tribological characteristics of organic plastics based on phenylene]. *Problems of friction and wear*, 3(68), 51–55 (in Russian).
- [5] Kallister, U. D., & Retvich, D. J. (2011). [*Materials science: from technology to application (metals, ceramics, polymers)*]. St. Petersburg, Russian Federation: Scientific foundations and technologies (in Russian).
- [6] Mikhaylin, Yu. A. (2006). [*Heat-resistant polymers and polymeric materials*]. St. Petersburg, Russian Federation: Profession (in Russian).
- [7] Kabat, O., Sytar, V., & Sukhyy, K. (2018). Antifrictional Polymer Composites Based on Aromatic Polyamide and Carbon Black. *Chem. Chem. Technol.*, 12(3), 326–330. doi: 10.23939/chcht12.03.326
- [8] Kabat, O. S., Sytar, V. I., & Mitrokhin, A. A. (2017). [Heat-resistant polymeric compositional materials of a special purpose for highloading friction units]. *Technological systems*, (79/2), 25–33 (in Russian).
- [9] Kabat, O. S., Heti, K. V., Kovalenko, I. L., & Dudka, A. M. (2019). Fillers on the silica base for polymer composites for constructional purposes. *J. Chem. Technol.*, 27(2), 247–254. doi: 10.15421/081925
- [10] Kabat, O. S., Kharchenko, B. G., Derkach, O. D., Artemchuk, V. V., & Babenko, V. G. (2019). [Polymer composites based on fluoroplastic and method for the production thereof]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (3), 116–122 (in Russian). doi: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122
- [11] Kabat, O. S., Kobelchuk, Yu. M., Chervakov, D. O., & Chervakov, O. V. (2018). Polymer composite materials with a high level of thermal stability based on phenolic resins and disperse silica fillers. *Science, Technologies, Innovations*, 2(6), 48–53.
- [12] Yuan, W., Wang, F., Chen, Z., Gao, Ch., Liu, P., Ding, Y., Zhang, Sh., & Yang, M. (2018). Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Polym. J.*, 151, 242–249. doi: 10.1016/j.polymer.2018.07.060
- [13] Kabat, O. S., Chervakov, O. V., Kobelchuk, Y. M., Adrianova, M. V., & Suvorova, Y. A. (2017). [Constructional phenoplasts with high level of thermal stability]. *Technological systems*, (79/2), 33–39 (in Russian).
- [14] Thompson, J. M. (2018). *Infrared Spectroscopy*. Stanford, USA: Jenny Stanford Publishing.
- [15] Butyrskaya, E. V. (2011). [*Computational chemistry: bases of theory and work with the programs of Gaussian and GaussView*]. Moscow, Russian Federation: SOLON-PRESS (in Russian).
- [16] Tokar, A., Sychuk, E., & Chigvintseva, O. (2017). The Quantum-Chemical Modelling of Structure and Spectral Characteristics for Molecular Complexes in Pentaplast-Terlon System. *Chem. Chem. Technol.*, 11(4), 405–409. doi: 10.23939/chcht11.04.405
- [17] Tokar, A. V., & Chigvintseva, O. P. (2017). [The hydrogen bonding effects in structural analysis of phenilon C-2: the quantum-chemical interpretation]. *Bull. Dnipropetr. Univ. Ser. Chem.*, 25(1), 9–14 (in Russian). doi: 10.15421/081702
- [18] Tsirelson, V. G. (2017). [*The quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids*]. Moscow, Russian Federation: Laboratory of Knowledge (in Russian).
- [19] Weinhold, F., & Landis, C. R. (2012). *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons.
- [20] Weinhold, F. (2012). Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.*, 33(30), 2363–2379. doi: 10.1002/jcc.23060
- [21] Sordo, J. A. (2001). On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J. Mol. Struct.*, 537(1–3), 245–251. doi: 10.1016/S0166-1280(00)00681-3
- [22] Kolandaivel, P., & Nirmala, V. (2004). Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis. *J. Mol. Struct.*, 694(1–3), 33–38. doi: 10.1016/j.molstruc.2004.01.030
- [23] Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111(45), 11683–11700. doi: 10.1021/jp073974n
- [24] Vorsina, I. A., Grigoreva, T. F., Vosmerikov, S. V., & Lyakhov, N. Z. (2015). Mechanocomposites on the basis of polyamide. *Nauka i Studia*, 5(136), 20–25.
- [25] Lirova, B. I., & Rusinova, E. V. (2008). [*Analysis of polymer composite materials*]. Yekaterinburg, Russian Federation: Ural University Publishing (in Russian).



UDC 549.731.11: 544.478-03

## SYNTHESIS, STRUCTURAL, MAGNETIC AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ) FERRITE NANOPARTICLES OBTAINED BY PLASMACHEMICAL METHOD

Liliya A. Frolova, Tatyana V. Hrydnieva

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 2 September 2020; accepted 16 October 2020; available online 4 November 2020

### Abstract

Composite ferrites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ) were synthesized by plasma method. X-ray phase analysis, vibration magnetometry spectroscopic analysis, simplex-lattice planning of the experiment were used to characterize the obtained samples. The photocatalytic activity of the compounds was studied in the decomposition reaction of 4-nitrophenol, which was used as a model organic contaminant. It was found that the obtained ferrite nanoparticles have a spinel structure. The change in the lattice parameter occurs depending on the radius of the substitution cation and the location of the ions on the sublattices. The minimum values of the lattice parameter and the maximum saturation magnetization and coercive force correspond to the double compositions of Mn-Co ferrites. The synthesized nanoferrites have a band gap between 1.55 and 1.9 eV. All  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) were found to have high catalytic activity.

**Key words:** synthesis, ferrites, photocatalysts, magnetic characteristics

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ, МАГНІТНІ ТА ФОТОКАТАЛИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРИТОВИХ НАНОЧАСТИНОК $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ), ОТРИМАНИХ ПЛАЗМОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

Лілія А. Фролова, Тетяна В. Гриднєва

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

### Анотація

Плазмовим методом синтезовані композиційні ферити  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ). Для характеристики отриманих зразків було використано рентгенофазовий аналіз, вібраційну магнітometriю спектроскопічний аналіз, симплекс-решітчасте планування експерименту. Фотокаталітичну активність сполук вивчали в реакції розкладання 4-нітрофенолу, який використовували як модельний органічний забруднювач. Встановлено, що отримані наночастинки феритів мають шпінельну структуру. Зміна параметру решітки відбувається в залежності від радіуса катіона замішувача та розташування іонів по підрешіткам. Мінімальні значення параметру решітки та максимальні намагніченість насичення та коерцитивна сила відповідають подвійним складам Mn-Co феритів. Синтезовані наноферити мають енергію забороненої зони між 1.55 і 1.9 eV. Встановлено, що всі  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ферити та  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) мають високу каталітичну активність.

**Ключові слова:** синтез, ферити, фотокаталіз, магнітні характеристики

\*Corresponding author: tel.: +380973846557; e-mail: 19kozak83@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082022

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $MFe_2O_4$ ( $M = Co, Mn, Zn$ ), ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Лилия А. Фролова, Татьяна В. Гриднева

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепро, Украина

### Аннотация

Плазменным методом синтезированы композиционные ферриты  $MeFe_2O_4$  ( $Me = Co, Mn, Zn$ ). Для характеристики полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ, вибрационная магнитометрия, спектроскопический анализ, симплекс-решетчатое планирование эксперимента. Фотокаталитическую активность соединений изучали на реакции разложения 4-нитрофенола, который использовали как модельный органический загрязнитель. Установлено, что полученные наночастицы ферритов имеют шпинельной структуру. Изменение параметра решетки происходит в зависимости от радиуса катиона заместителя и расположения ионов по подрешеткам. Минимальные значения параметра решетки и максимальные намагниченность насыщения и коэрцитивная сила соответствуют двойным составам Mn-Co-ферритов. Синтезированные наноферриты имеют энергию запрещенной зоны между 1.55 и 1.9 эВ. Установлено, что все  $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  ферриты и  $Zn_{1-x}Co_xMn_{0.5}Fe_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) имеют высокую каталитическую активность.

*Ключевые слова:* синтез, ферриты, фотокатализ, магнитные характеристики

### Introduction

Spinel structures have been widely used in various industries for many years [1–3]. A special place is occupied by nanodispersed spinel ferrites  $MFe_2O_4$  (where M is an ion of a divalent transition metal), for example, Ni, Co, Cu, Mn, Zn are very interesting magnetic materials and attract the attention of researchers due to their unique magnetic, electrical, catalytic, and optical properties [4–6].

The use of ferrites in ecological technologies for the decomposition of organic compounds is promising [7–10]. Researchers have been searching for a simple, fast and economical method for the degradation of various phenolic compounds in aqueous solutions for many years. Numerous oxidation and reduction methods for the removal of organic compounds are known, such as photocatalytic degradation, electrochemical processes, hydrogenation reactions, etc. [10–12]. A very common method of removing 4-NP from industrial wastewater by reducing it to 4-aminophenol (4-AP) [13–15]. Very promising are photocatalytic processes of decomposition of 4-nitrophenol in the presence of catalysts.

Ferrites, being an important class of magnetic materials, are also used as catalysts for the degradation of 4-NP [16–18]. The choice of ferrites as catalysts is very promising due to the simplicity and economic feasibility of the synthesis process, their resistance to strongly acidic and alkaline reaction medium. High magnetic properties make it easy to separate them from the reaction mixture.

In [18–20], the possibility of using magnetic nanoparticles  $CoFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$  for decomposition and reduction of organic compounds was studied. The comparative catalytic efficiency of  $XFe_2O_4$  ( $X = Mn, Fe, Ni, Co$ , and  $Zn$ ) nanoferrites [21] showed that  $NiFe_2O_4$  is the best catalyst among all non-doped ferrites. At present, technologies for the production of dispersed spinel ferrites, such as ceramic, mechanical activation, solvothermal, sonochemical, sol-gel, coprecipitation, have been developed [22–26]. But the above methods for the synthesis of ferrites require synthesis at high temperature or pressure, the use of organic reagents. In addition, classical technologies are multi-stage and are often accompanied by inefficient and cumbersome stages of raw material preparation and do not allow to obtain complex single-phase ferrites at low temperatures [24]. The method of coprecipitation allows to realize such advantages as high product activity, high specific surface area, cheap raw materials, low energy consumption, unique physical and chemical properties compared to consolidated structures [25]. Previous microscopic studies have shown the possibility of obtaining nanodispersed ferrites by plasma treatment of coprecipitated hydroxides [26–28].

The aim of this work is the synthesis of ferrites of the general formula  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Mn, Zn$ ) and the study of their structural, magnetic and catalytic properties in the decomposition reaction of 4-nitrophenol by simplex the lattice method of experimental design. To compare the catalytic efficiency and determine the effect of cations on

the properties, ten samples of ferrites were synthesized and studied in detail.

### Experimental part

For the synthesis of samples (Table 1) iron(II) sulfate, cobalt sulfate, manganese sulfate, zinc sulfate, sodium hydroxide of analytical purity were used.

Ferrites with the general formula  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Me = Co, Mn Zn,) were synthesized using the plasma method, which is described in more detail in [26; 29]. Radiographs of the samples were obtained on the device DRON-2.0 under monochromatic  $\text{CoK}\alpha$  radiation. The size of the crystallites was determined using the Debye-Scherrer formula.

Determination of magnetic characteristics was performed using a vibrating magnetometer. EPR spectra were obtained using a Radiopan SE/X-2543 radio spectrometer. Signal intensity and resonant frequency were used to characterize the EPR signals.

UV-VS spectroscopy was used to analyze the optical properties of powdered ferrites. The results were used to calculate the energy of the band gap. The band gap energy was determined from the diffuse reflection spectra of the samples using the Kubelka-Munch function.

Studies of the catalytic decomposition of 4-NP were performed in a glass vessel at 25 °C with constant shaking. As a radiation source was used UV lamp DKB 9 with an effective spectral range of 180-275 nm. The intensity of ultraviolet radiation was about 3 mW/cm<sup>2</sup>. The lamp was placed above the solution at a distance of 10 cm from its surface. Before adding the catalyst, the maximum absorption of the model solution was measured using a UV 5800 PC spectrophotometer. in the range of 200–900 nm.

The degree of decomposition was calculated by the formula:

$$\%X = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

where:  $C_0$  is the initial concentration of 4-NP in solution, mol/l,

$C_t$  is the concentration of 4-NP in the solution at time  $t$ , mol/l.

To study the effect of the cationic composition on the properties of ferrites, a simplex lattice plan was used, which requires a minimum number of experiments to study the influence of factors on the selected reaction functions. The molar concentrations of cobalt, manganese and zinc, respectively, were chosen as factors  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ . The plan of the experiment is shown in table 1.

Table 1

Planning matrix of the simplex - lattice method {3,3}

| Nº sample | Formula                                                                 | Co    | Mn    | Zn    | y         |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-----------|
| 1         | $\text{CoFe}_2\text{O}_4$                                               | 1.00  | 0     | 0     | $y_1$     |
| 2         | $\text{Co}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$                 | 0.667 | 0.33  | 0     | $y_{122}$ |
| 3         | $\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$                 | 0.333 | 0.667 | 0     | $y_{112}$ |
| 4         | $\text{MnFe}_2\text{O}_4$                                               | 0     | 1.00  | 0     | $y_2$     |
| 5         | $\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$                 | 0     | 0.667 | 0.33  | $y_{223}$ |
| 6         | $\text{Mn}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$                 | 0     | 0.333 | 0.667 | $y_{233}$ |
| 7         | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$                                               | 0     | 0     | 1.00  | $y_3$     |
| 8         | $\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_4$                 | 0.33  | 0     | 0.667 | $y_{133}$ |
| 9         | $\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$                 | 0.667 | 0     | 0.333 | $y_{113}$ |
| 10        | $\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 0.333 | 0.333 | 0.333 | $y_{123}$ |

Diagrams of the «properties of the composition» were constructed using isolines. The response functions were coercion (Hc), Oe; saturation magnetization ( $M_s$ ), Emu/g;  $a$  is the lattice parameter, Å;  $X_{4\text{NP}}$  – degree of decomposition of 4-NP, %,  $E$  – gap band energy, eV.

### Results and discussions

*Characteristics of ferrite samples.* Fig. 1 shows the radiographs of the powder samples corresponding to table 2. The radiographs have indexed peaks (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) and (440), as shown in the figure 1. Indexed peaks correspond to the typical spinel phase. There is a decrease in the intensity and

expansion of the peak with increasing manganese concentration in the ferrites  $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) (samples 1-4, 4-7). The most intense peaks correspond to cobalt-zinc ferrites. With increasing zinc content, the degree of crystallinity of ferrites increases.

Weak diffuse scattering at a small angle indicates the presence in the studied materials along with the crystalline phases of a small amount of substance in the X-ray amorphous state. X-ray diffraction patterns also show broad peaks, indicating the nanodispersed nature and small crystal size of the samples.

The lattice parameter increases with increasing zinc concentration in  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$



formulations. The minimum values correspond to double compositions at  $x > 0.55$ . A more pronounced increase in the lattice parameter is observed for samples 1-4, a small 4-7 and a

decrease of 8-10. This indicates the replacement of the smaller  $\text{Co}^{2+}$  ion ( $0.72 \text{ \AA}$ ) by the larger  $\text{Mn}^{2+}$  ion ( $0.80 \text{ \AA}$ ) and, accordingly,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.80 \text{ \AA}$ ) by  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) (Fig. 2, Table 2).

Table 2

| N  | Co     | Mn     | Zn     | $H_c$ , Oe | $M_s$ , Emu/g | $H_R$ , mT | $I_R$ , a. u. | a, Å    | E, eV | $X_{4NP}$ , % |
|----|--------|--------|--------|------------|---------------|------------|---------------|---------|-------|---------------|
| 1  | 1      | 0      | 0      | 1124       | 105,41        | 547        | 2662          | 8,3516  | 1,58  | 87,75         |
| 2  | 0,667  | 0,333  | 0      | 706        | 69,16         | 501        | 3237          | 8,341   | 1,72  | 89,82         |
| 3  | 0,333  | 0,667  | 0      | 370        | 73,05         | 444        | 1000          | 8,3573  | 1,82  | 68,11         |
| 4  | 0      | 1      | 0      | 41         | 111,79        | 352        | 2322          | 8,3592  | 1,55  | 88,58         |
| 5  | 0      | 0,667  | 0,333  | 8          | 47,7          | 307        | 2851          | 8,3430  | 1,71  | 71,08         |
| 6  | 0      | 0,333  | 0,667  | 8          | 3,75          | 343        | 2439          | 8,366   | 1,82  | 88,9          |
| 7  | 0      | 0      | 1      | 19         | 3,93          | 342        | 3044          | 8,3689  | 1,9   | 83,49         |
| 8  | 0,333  | 0      | 0,667  | 1          | 3,26          | 382        | 2537          | 8,3795  | 1,75  | 90,35         |
| 9  | 0,667  | 0      | 0,333  | 70         | 74,94         | 501        | 1137          | 8,3487  | 1,63  | 83,45         |
| 10 | 0,3333 | 0,3333 | 0,3333 | 0          | 9,72          | 350        | 3123          | 8,36025 | 1,59  | 82,26         |

In complex zinc manganese ferrites, the replacement of a smaller zinc ion by a larger  $\text{Mn}^{2+}$  cation in manganese-zinc ferrite causes a decrease in the constant lattice. This anomalous behavior can be explained by the fact that manganese ferrite is a mixed spinel and a significant proportion of  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  occupy octahedral positions and convert  $\text{Fe}^{3+}$  cations into tetrahedral

regions against their chemical advantages. Since  $\text{Fe}^{3+}$  ions have a smaller ionic radius ( $0.64 \text{ \AA}$ ), their replacement in tetrahedral positions by the content of larger divalent ions leads to a decrease in the lattice parameter. This fact may also explain the change in the magnetic properties of manganese-zinc ferrites.

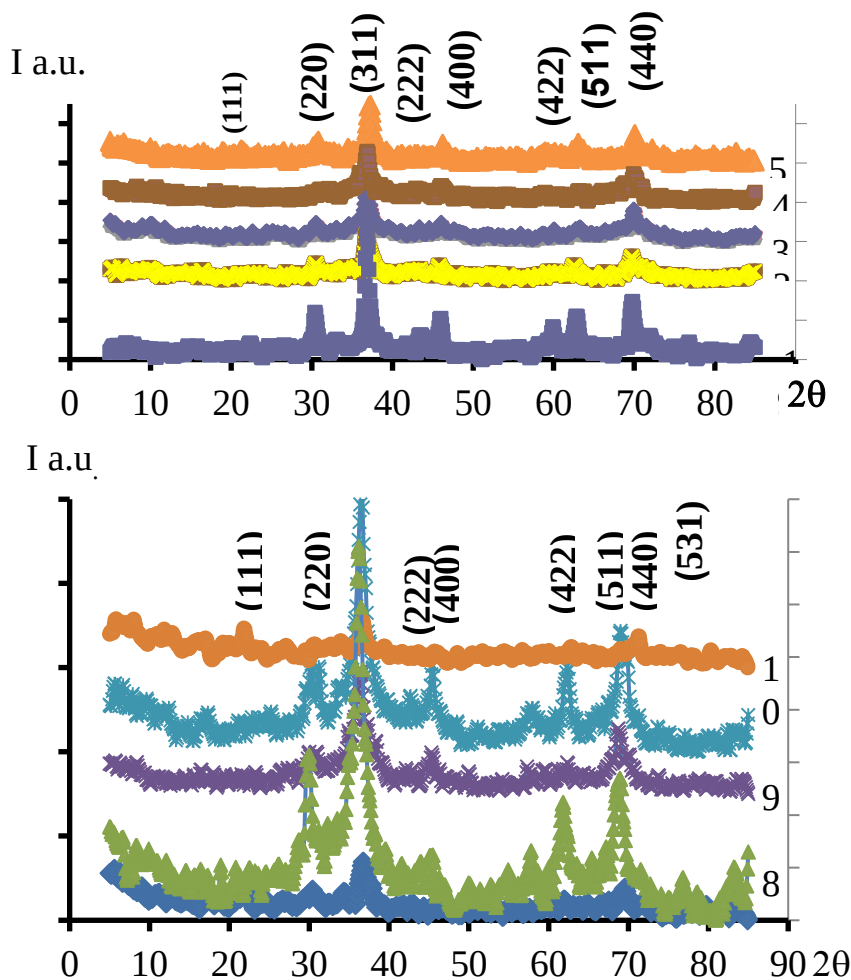
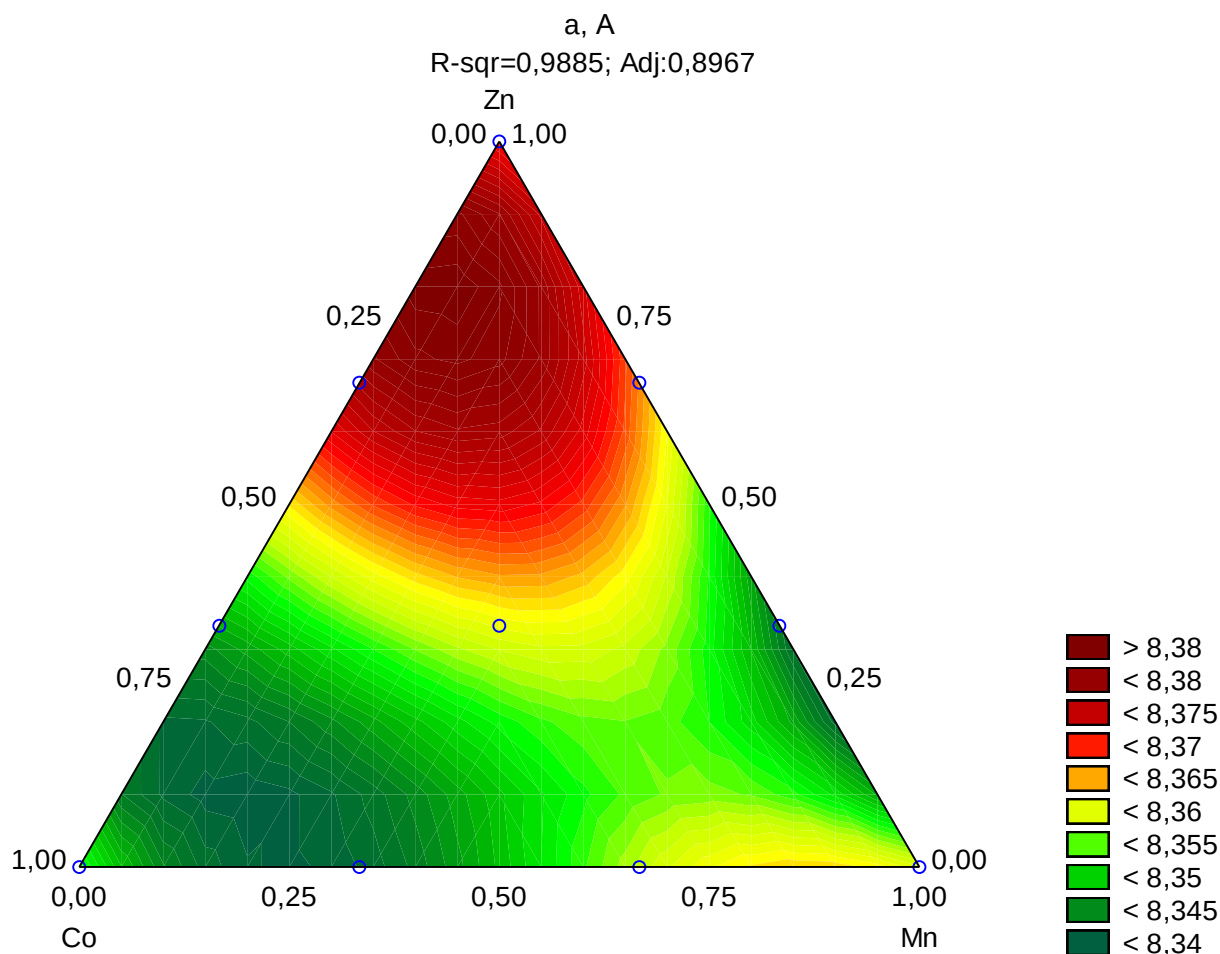
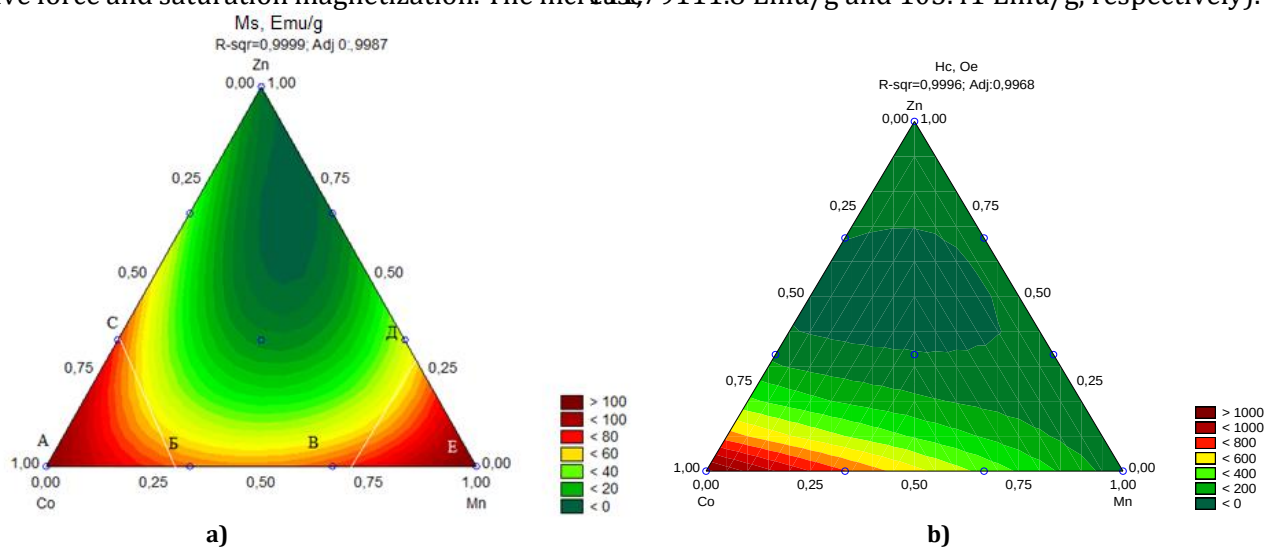


Fig. 1 X-ray patterns of ferrites: a – samples 1, 2, 3, 4, 5, b – samples 6, 7, 8, 9, 10



**Fig. 2** Dependence of the lattice parameter on the composition of ferrites

**Magnetic properties.** The saturation magnetization (Ms) and the coercive force (Hc) derived from the magnetization curves are shown in Fig.3. The magnetic characteristics of the material are the most important properties, which are determined by recording values (8.32 Å), as well as by increasing the bandwidth on magnetization curves at room temperature. Increasing the cobalt content in the system leads to an increase in the coercive force and saturation magnetization. The increase in the coercive force and saturation magnetization correspond to MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ms is 114.0 Oe. This fact is confirmed by shifting the values of saturation magnetization from 114.0 Oe to 111.8 Emu/g and 105.41 Emu/g, respectively).



**Fig. 3** Dependence of magnetic characteristics on the composition of ferrites: a – saturation magnetization, b – coercive force

Moreover, the value of the saturation magnetization depends to a greater extent on the content of cobalt cations. The highest magnetic values correspond to the maximum cobalt content. Thus, magnetic ferrites with high coercive force correspond to compositions 1, 2, 3, and magnetic ferrites with low coercive force to compositions 4, 5, 6, 7. The diagrams can be divided into two equilateral triangles with coordinates of the vertices A (0, 1, 0) - B (0.25, 0.75, 0) - C (0, 0.75, 0.25) and B (0, 0, 1) E (0.25, 0.75, 0) D (0, 0.75, 0.25) which corresponds to the region of higher values of saturation magnetization.

**Optical characteristics.** Diffuse reflection spectra were obtained to evaluate the optical properties of ferrites. All 10 samples showed an intense absorption band in the UV region of the electromagnetic spectrum. The width of the band

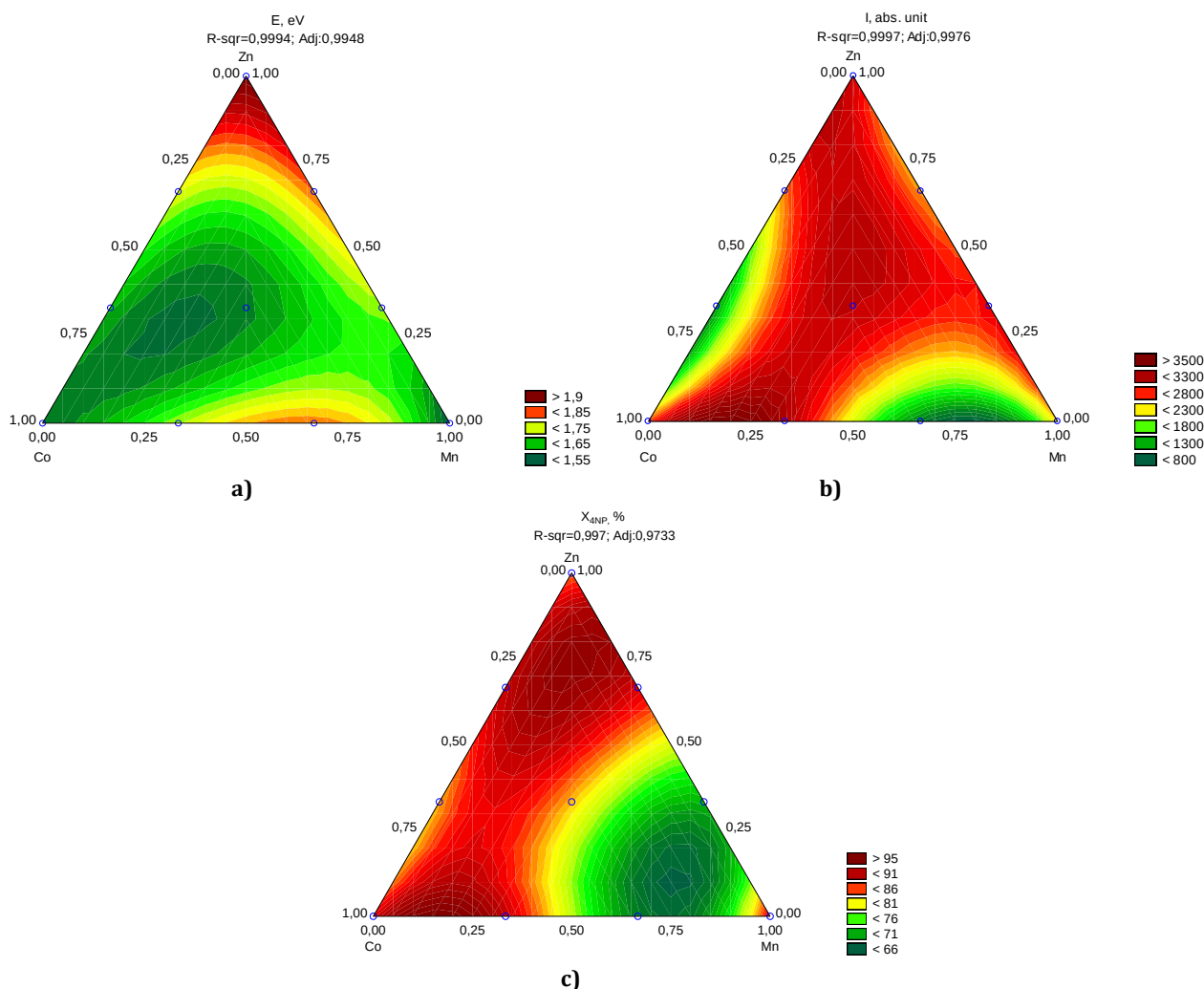
gap in the samples was determined by the equation

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E)^n, n = 2$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $\nu$  is the frequency of light,  $E$  is the energy of the band gap, eV, and  $A$  is the proportionality constant.

The band gap calculated for  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  was 1.58 eV, 1.59 eV, 2.2 eV, respectively, and were slightly lower than those reported in [23; 24].

The energy of the ferrite band gap is shown in Table 2. It increases with increasing Zn content (Fig. 2a). A significant change in the values of the energy of the band gap can be observed due to the difference in the average size of the crystallites, constant lattice, phase purity, the concentration of the charge carrier and the deformation of the crystal lattice.



**Figure 4.** Dependence of the energy of the band gap on the composition (a), the peak intensity on the EPR spectrum (b), the degree of decomposition of 4-NP on the composition (c)

Comparison of diagrams of the dependences of the energy of the band gap on the composition and intensity of the EPR peak of the spectrum makes it

possible to determine which of the above factors is the most influential (Fig. 4).

The results of processing the spectra of electronic paramagnetic resonance (EPR) of

photocatalysts are shown in Fig.4b. Two indicators of the intensity of the EPR peak of the spectrum and the value of the resonant frequency were chosen as an evaluation criterion.  $\text{Zn}^{2+}$  ions with a more filled d orbital do not contribute to the EPR signal of the spectrum in the case of an excited state. The dependence of the peak intensity on the number of electrons in the last orbital can be clearly seen. For a cobalt atom, the number d of electrons is 7, zinc 10, manganese 5.

**Photocatalytic properties.** Studies of the photocatalytic activity of ferrites showed that the degree of decomposition of 4-NP in the presence of ferrite photocatalysts was 70–90 % for 60 min under UV radiation. The decomposition kinetics of 4-NP in the presence of ferrites are presented in

Experiments have shown that 4-NP cannot undergo spontaneous decomposition without UV irradiation, both in the presence and in the absence of a catalyst. The destruction of 4-NP molecules occurs in solutions that are exposed only to UV radiation, this process is significantly accelerated in the presence of ferrite catalysts.

From Fig. 4c shows that the photocatalytic activity is highest for cobalt zinc ferrites and cobalt zinc manganese ferrites, while the manganese content should not exceed 0.55. The results of the reactivity of individual ferrites, much lower than the double and triple compositions (Table 2).

## Conclusions

For use as photocatalysts, ferrites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Co, Mn, Zn) were synthesized by a combined method of coprecipitation and subsequent plasma treatment.

The regularities of changes in the properties of ferrites are investigated by the simplex-lattice method of experimental design. The obtained ferrites were characterized by X-ray phase analysis, EPR spectroscopy, UV spectroscopy, vibration magnetometry.

Nanoparticles synthesized by coprecipitation and plasma treatment have a cubic spinel structure.

The minimum values of the lattice parameter and the maximum saturation magnetization and coercive force correspond to the double compositions of Mn-Co ferrites. The synthesized nanoferrites have a band gap of 1.55 to 1.9 eV. It was found that all ferrites  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) have high catalytic activity.

The band gaps for  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  were 1.58 eV, 1.55 eV, 1.9 eV, respectively. With an

increase in the Zn content, it increases from 1.63 to 1.9 eV.

The role of the cation in the decomposition of 4-NP is established. The most effective catalysts are composite ferrites containing cobalt-zinc-manganese, while the manganese content should not exceed 0.55.

## Bibliography

- [1] Mastering surface reconstruction of metastable spinel oxides for better water oxidation / Y. Duan, S. Sun, Y. Sun [et al.] // *Advanced materials*. – 2019. – Vol. 31. – N 12. – P. 1807898.
- [2] Zaichuk A. V. Blue-green spinel-type ceramic pigments prepared from the slag of aluminothermal production of ferrotitanium / A.V. Zaichuk, A. A. Amelina // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2019. – Vol. 4. – P. 46–54.
- [3] Zhao X. Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review / X. Zhao, L. Mao, Q. Cheng, J. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 387. – P. 124081.
- [4] Almessiere M. A. Magneto-optical properties of rare earth metals substituted Co-Zn spinel nanoferrites / M. A. Almessiere, A. Korkmaz, Y. Slimani [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – N 3. – P. 3449–3458.
- [5] Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles / F. G. D. Silva, J. Depeyrot, A. F. C. Campos [et al.] // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2019. – Vol. 19. – N 8. – P. 4888–4902.
- [6] Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized  $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Tm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.10$ ) spinel ferrites synthesized by ultrasound irradiation / Y. Slimani, M.A. Almessiere, M. Sertkol, S. E. Shirsath // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2019. – Vol. 57. – P. 203–211.
- [7] Rani M. Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight / M. Rani, U. Shanker // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – P. 100792.
- [8] Lassoued A. Magnetic and photocatalytic properties of Ni-Co ferrites / A. Lassoued, J. F. Li // *Solid State Sciences*. – 2020. – C. 106199.
- [9] Javed H. Reduced graphene oxide-spinel ferrite nano-hybrids as magnetically separable and recyclable visible light driven photocatalyst / H. Javed, A. Rehman, S. Mussadiq [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2019. – Vol. 254. – P. 1–9.
- [10] Sonochemical synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications / M.A. S. Amulya, H.P. Nagaswarupa, M.R. Anil Kumar [et al.] // *Applied Surface Science Advances*. – 2020. – Vol. 1. – P. 100023.
- [11] Fadillah G. Enhanced electrochemical degradation of 4-Nitrophenol molecules using novel  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ -NiO electrodes / G. Fadillah, T. A. Saleh, S. Wahyuningsih //

- Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 289, – P. 111108.
- [12] Photoelectrocatalytic degradation of amino-azodyes by titanium dioxide with surface states of  $\text{Ti}^{3+}$  /G. V. Sokolsky, M. N. Zahornyi, T.F. Lobunets [et al.] // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27, N 2. – P. 130–140.
- [13] Ayodhya D. Influence of g- $\text{C}_3\text{N}_4$  and g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets supported CuS coupled system with effect of pH on the catalytic activity of 4-NP reduction using  $\text{NaBH}_4$  / D. Ayodhya, G. Veerabhadram // Chemistry of Flat Materials. – 2019. – Vol. 14. – P. 100088.
- [14] Abdullah H. Utilization of photocatalytic hydrogen evolved (Zn, Sn)(O, S) nanoparticles to reduce 4-nitrophenol to 4-aminophenol /H. Abdullah, D.H. Kuo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, N 1. – P. 191–201.
- [15] [15] Liao G. Unlocking the door to highly efficient Ag-based nanoparticles catalysts for  $\text{NaBH}_4$ -assisted nitrophenol reduction [Text] / G. Liao, Y. Gong, L. Zhong, J. Fang [et al.] // NanoResearch. – 2019. – P. 1–30.
- [16] Kharisov B. I. Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis / B.I. Kharisov, H. R. Dias, O. V. Kharissova // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12, N 7. – P. 1234–1246.
- [17] Frolova L. Photocatalytic activity of spinel ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.25 < x < 1$ ) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma liquors / L. Frolova // Applied Nanoscience. – 2020. – P. 1–6.
- [18] A high performance recyclable magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanocatalyst for facile reduction of 4-nitrophenol / C. Dey, D. De, M. Nandi, M. M. Goswami // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 242. – P. 122237.
- [19] Ce–Nd Co-substituted nanospinel cobalt ferrites: an investigation of their structural, magnetic, optical, and apoptotic properties / M. A. Almessiere, Y. Slimani, M. Sertkol [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, N 13. – P. 16147–16156.
- [20] On the reversible deactivation of cobalt ferrite spinel nanoparticles applied in selective 2-propanol oxidation / S. Anke, T. Falk, G. Bendt [et al.] // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 382. – P. 57–68.
- [21] An experimental and theoretical study on the structure and photoactivity of  $\text{XFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{X} = \text{Mn, Fe, Ni, Co, and Zn}$ ) structures / M. Padervand, M. Vossoughi, H. Yousefi [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88, N 13. – P. 2451–2461.
- [22] Anupama A. V. Synthesis of highly magnetic Mn–Zn ferrite ( $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) ceramic powder and its use in smart magnetorheological fluid /A.V. Anupama, V. Kumaran, B. Sahoo // Rheologica Acta. – 2019. – Vol. 58, N 5. – P. 273–280.
- [23] Melo R. S. Hydrothermal synthesis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles: optical and magnetic properties /R. S. Melo, P. Banerjee, A. Franco // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29, N 17. – P. 14657–14667.
- [24] Structural, optical and magnetic properties of  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanoferrites synthesized by a simple capping agent-free coprecipitation route / S. T. Yazdi, P. Iranmanesh, S. Saeednia, M. Mehran // Materials Science and Engineering: B. – 2019. – Vol. 245. – P. 55–62.
- [25] Frolova L. Synthesis of pigments in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$  by co-precipitation method / L. Frolova, A. Pivovarov, T. Butyrina // Pigment & Resin Technology. – 2017. – Vol. 46, N 5. – P. 356–361.
- [26] Frolova L. Non-equilibrium plasma-assisted hydrophaseferritization in  $\text{Fe}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--OH}^-$  System / L. Frolova, A. Pivovarov, E. Tsepich // Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics. – 2016. –Vol. 183. – P. 213–220.
- [27] Frolova L. Ultrasound ferritization in  $\text{Fe}^{2+}\text{--Ni}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--OH}^-$  system / L. Frolova, A. Pivovarov, E. Tsepich // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2016. – Vol. 51, N 2. – P. 163–167.
- [28] Frolova L. A. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  / L. A. Frolova, M. P. Derhachov // Spinels. Nanoscale research letters. – 2017. – Vol. 12, N 1. – P. 505.
- [29] Frolova L. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma / L. Frolova, A. Derimova, T. Butyrina // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1021–1023.

## References

- [1] Duan, Y., Sun, S., Sun, Y., Xi, S., Chi, X., Zhang, Q., Ren, X., Wang, J., Du, Y., Grimaud, A., Xu, Z. J. (2019). Mastering surface reconstruction of metastable spinel oxides for better water oxidation. *Advanced materials*, 31(12), 1807898.
- [2] Zaichuk, A. V., Amelina, A. A. (2019) Blue-green spinel-type ceramic pigments prepared from the slag of aluminothermal production of ferrotitanium. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 46–54.
- [3] Zhao, X., Mao, L., Cheng, Q., Li, J. (2020). Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124081.
- [4] Almessiere, M. A., Korkmaz, A., Slimani, Y., Nawaz, M., Ali, S., Baykal, A. (2019). Magneto-optical properties of rare earth metals substituted Co–Zn spinel nanoferrites. *Ceramics International*, 45(3), 3449–3458.
- [5] Silva, F. G. D., Depeyrot, J., Campos, A. F. C., Aquino, R., Fiorani, D., Peddis, D. (2019). Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(8), 4888–4902.
- [6] Slimani, Y., Almessiere, M. A., Sertkol, M., Shirsath, S. E. (2019). Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized  $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{TM}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.10$ ) spinel ferrites synthesized by ultrasound irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 57, 203–211.
- [7] Rani, M., Shanker, U. (2018). Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites

- nanoparticles under sunlight. *Environmental Technology & Innovation*, 100792.
- [8] Lassoued, A., Li, J. F. (2020). Magnetic and photocatalytic properties of Ni-Co ferrites *Solid State Sciences*, 106199.
- [9] Javed, H., Rehman, A., Mussadiq, S., Shahid, M., Warsi, M. F. (2019). Reduced graphene oxide-spinel ferrite nano-hybrids as magnetically separable and recyclable visible light driven photocatalyst. *Synthetic Metals*, 254, 1–9.
- [10] Amulya, M. A. S., Nagaswarupa, H. P., Kumar, M.R.A., Ravikumar, C. R., Prashantha, S. C., Kusuma, K.B. (2020). Sonochemical synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications. *Applied Surface Science Advances*, 1, 100023.
- [11] Fadillah, G., Saleh, T. A., Wahyuningsih, S. (2019). Enhanced electrochemical degradation of 4-Nitrophenol molecules using novel  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NiO}$  electrodes. *Journal of Molecular Liquids*, 289, 111108.
- [12] Sokolsky, G. V., Zahornyi, M. N., Lobunets, T. F., Tyschenko, N. I., Shyrokov, A. V., Ragulya, A. V., Zudina, L. V. (2019). Photoelectrocatalytic degradation of amino-azodyes by titanium dioxide with surface states of  $\text{Ti}^{3+}$ . *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 130–140.
- [13] Ayodhya, D., Veerabhadram, G. (2019). Influence of g- $\text{C}_3\text{N}_4$  and g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets supported CuS coupled system with effect of pH on the catalytic activity of 4-NP reduction using  $\text{NaBH}_4$ . *Chemistry of Flat Materials*, 14, 100088.
- [14] Abdullah, H., Kuo, D. H. (2019). Utilization of photocatalytic hydrogen evolved  $(\text{Zn}, \text{Sn})(\text{O}, \text{S})$  nanoparticles to reduce 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(1), 191–201.
- [15] Liao, G., Gong, Y., Zhong, L., Fang, J., Zhang, L., Xu, Z., Fang, B. (2019). Unlocking the door to highly efficient Ag-based nanoparticles catalysts for  $\text{NaBH}_4$ -assisted nitrophenol reduction. *NanoResearch*, 1–30.
- [16] Kharisov, B. I., Dias, H. R., Kharissova, O. V. (2019). Mini-review: ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 1234–1246.
- [17] Frolova, L. (2020). Photocatalytic activity of spinel ferrites  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.25 < x < 1$ ) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma. *Applied Nanoscience*, 1–6.
- [18] Dey, C., De, D., Nandi, M., Goswami, M. M. (2020). A high performance recyclable magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanocatalyst for facile reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122237.
- [19] Almessiere, M. A., Slimani, Y., Sertkol, M., Khan, F. A., Nawaz, M., Tombuloglu, H., Baykal, A. (2019). Ce-Nd Co-substituted nanospinel cobalt ferrites: an investigation of their structural, magnetic, optical, and apoptotic properties. *Ceramics International*, 45(13), 16147–16156.
- [20] Anke, S., Falk, T., Bendt, G., Sinev, I., Hävecker, M., Antoni, H., Cuenya, B. R. (2020). On the reversible deactivation of cobalt ferrite spinel nanoparticles applied in selective 2-propanol oxidation. *Journal of Catalysis*, 382, 57–68.
- [21] Padervand, M., Vossoughi, M., Yousefi, H., Salari, H., Gholami, M. R. (2014). An experimental and theoretical study on the structure and photoactivity of  $\text{XFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{and Zn}$ ) structures. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88(13), 2451–2461.
- [22] Anupama, A. V., Kumaran, V., Sahoo, B. (2019). Synthesis of highly magnetic Mn-Zn ferrite ( $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) ceramic powder and its use in smart magnetorheological fluid. *Rheologica Acta*, 58(5), 273–280.
- [23] Melo, R. S., Banerjee, P., Franco, A. (2018). Hydrothermal synthesis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles: optical and magnetic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(17), 14657–14667.
- [24] Yazdi, S. T., Iranmanesh, P., Saeednia, S., & Mehran, M. (2019). Structural, optical and magnetic properties of  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanoferrites synthesized by a simple capping agent-free coprecipitation route. *Materials Science and Engineering: B*, 245, 55–62.
- [25] Frolova, L., Pivovarov, A., Butyrina, T. (2017). Synthesis of pigments in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  by co-precipitation method. *Pigment & Resin Technology*, 46(5), 356–361. <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2016-0073>
- [26] Frolova, L., Pivovarov, A., Tsepich, E. (2016). Non-equilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  System. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics*, 183, 213–220.
- [27] Frolova, L., Pivovarov, A., Tsepich, E. (2016). Ultrasound ferritization in  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$  system. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(2), 163–167.
- [28] Frolova, L. A., Derhachov, M. P. (2017). The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  Spinel. *Nanoscale research letters*, 12(1), 505.
- [29] Frolova, L., Derimova, A., Butyrina, T. (2018). Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma. *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 1021–1023.

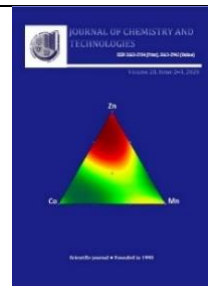




## Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544. 653.2

### SURFACE PROPERTIES OF LEAD (IV) OXIDE

Tatiana V. Luk'yanenko<sup>1</sup>, Nikolai V. Nikolenko<sup>1</sup>, Larisa V. Dmitrikova<sup>2</sup>, Anna S. Maslak<sup>2</sup>,  
Alexander B. Velichenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine

<sup>2</sup>Dnipropetrovsk Medical Academy, Dnipro, Ukraine

Received 28 June 2020; accepted 16 July 2020, available online 4 November 2020

#### Abstract

The regularities of adsorption and oxidation of several aromatic and heterocyclic nitrogen- and oxygen-containing hydrocarbons from their aqueous solutions on lead (IV) oxide have been studied. Methods of chemical and molecular mechanics, as well as a correlation approach based on the comparison of adsorption equilibrium with the electronic properties of the adsorbate were used for evaluation. The energies of the occupied orbitals were used as parameters of the correlation between the electronic and adsorption properties of organic molecules. The marginally controlled adsorption mechanism is postulated to interpret the observed correlations for the specific adsorption of organic compounds on low-band PbO<sub>2</sub>. As a result of the study, it was found that organic compounds adsorbed or oxidized to lead (IV) oxide are quite selective. The observed effects cannot be explained by differences in chemical composition or, for example, in the degree of hydrophilicity of the test compound. It is established that the regularities of adsorption, oxidation and structural transformations of organic surfactants of compounds on lead oxide can be explained from the same point of view on the basis of orbital interactions of their boundary orbitals. The possibility of gaining the total energy of a system with complete electron transfer from an organic molecule to a PbO<sub>2</sub> cluster model has been studied.

**Keywords:** adsorption; lead (IV) oxide; heterocyclic hydrocarbons; orbital interactions.

### ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛЮМБУМ (IV) ОКСИДА

Тетяна В. Лук'яненко<sup>1\*</sup>, Микола В. Ніколенко<sup>1</sup>,  
Лариса В. Дмитрікова<sup>2</sup>, Ганна С. Маслак<sup>2</sup>, Олександр Б. Веліченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, м. Дніпро, 49005 Україна

<sup>2</sup>ДЗ «Дніпропетровська медична академія», Дніпро, Україна

#### Анотація

Проведено дослідження закономірностей адсорбції та окиснення ряду ароматичних і гетероциклічних нітроген- і оксигеновмісних вуглеводнів з їх водних розчинів на плюмбум (IV) оксиді. Для оцінки були використані методи хімічної і молекулярної механіки, а також кореляційний підхід, що базується на співставленні адсорбційної рівноваги з електронними властивостями адсорбата. У якості параметрів кореляції між електронними та адсорбційними властивостями органічних молекул були використані енергії зайнятих орбіталей. Гранично-контрольований адсорбційний механізм постулюється для інтерпретації спостережуваних кореляцій для специфічної адсорбції органічних сполук на низькозонному PbO<sub>2</sub>. У результаті дослідження було встановлено, що органічні сполуки адсорбуються або окиснюються на плюмбум (IV) оксиді досить вибірково. Ефекти, що спостерігались, не можна пояснити відмінностями в хімічному складі або, наприклад, у ступені гідрофільності досліджуваної сполуки. Встановлено, що закономірності адсорбції, окиснення і структурних перетворень органічних поверхнево-активних речовин на плюмбум (IV) оксиді можна пояснити з однієї точки зору, яка базується на орбітальних взаємодіях їх граничних орбіталей. Вивчено можливість виграшу сумарної енергії системи з повною передачею електронів від органічної молекули на модельний кластер PbO<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** адсорбція; плюмбум (IV) оксид; гетероциклічні вуглеводні; орбітальні взаємодії.

\*Corresponding author: Tel.: +380677719250; e-mail address: [tluk@ukr.net](mailto:tluk@ukr.net)

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082023

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА СВИНЦА

Татьяна В. Лукьяненко<sup>1\*</sup>, Николай В. Николенко<sup>1</sup>,  
Лариса В. Дмитрикова<sup>2</sup>, Анна С. Маслак<sup>2</sup>, Александр Б. Величенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина 8, г. Днепро, 49005, Украина

<sup>2</sup>ГУ «Днепропетровская медицинская академия», Днепро, Украина

### Аннотация

Проведено исследование закономерностей адсорбции и окисления ряда ароматических и гетероциклических азот- и кислородсодержащих углеводородов из их водных растворов на диоксиде свинца. Для оценки были использованы методы химической и молекулярной механики, а также корреляционный подход, основанный на сопоставлении адсорбционного равновесия с электронными свойствами адсорбата. В качестве параметров корреляции между электронными и адсорбционными свойствами органических молекул были использованы энергии занятых орбиталей. Предельно контролируемый адсорбционный механизм постулируется для интерпретации наблюдаемых корреляций для специфической адсорбции органических соединений на низкочастотном PbO<sub>2</sub>. В результате исследования было установлено, что органические соединения адсорбируются или окисляются на диоксиде свинца весьма избирательно. Наблюдаемые явления нельзя объяснить различиями в химическом составе или, например, в степени гидрофильности исследуемого соединения. Установлено, что закономерности адсорбции, окисления и структурных превращений органических поверхностно-активных веществ на диоксиде свинца можно объяснить с единой точки зрения, основанной на орбитальных взаимодействиях их предельных орбиталей. Изучена возможность выигрыша суммарной энергии системы с полной передачей электронов от органической молекулы на модельный кластер PbO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** адсорбция; диоксид свинца; гетероциклические углеводороды; орбитальные взаимодействия.

### Вступ

У фізиці твердого тіла інтенсивно досліджуються поверхневі властивості напівпровідників [1–4]. Однак, як правило, розглядають процеси адсорбції з газової фази на вакуумованих зразках адсорбентів. У водних розчинах будуть насиченими всі поверхневі стани напівпровідників, а механізм адсорбції молекул адсорбатів може радикально змінитися. Дослідження адсорбції органічних сполук з водних розчинів на адсорбентах з напівпровідниковими властивостями, яким є і плюмбум (IV) оксид, викликає інтерес у зв'язку із застосуванням вказаних матеріалів як каталізаторів окиснення, анодних матеріалів, у хімічних джерелах струму та ін. [5–12].

Плюмбум (IV) оксид широко використовується як активна маса малозношуваних анодів. Має металеву електропровідність і характеризується відносно високою електрокаталітичною активністю при окисненні багатьох органічних речовин. Тому цікавість викликає саме питання адсорбції та окиснення полярних органічних сполук. Адсорбція полярних органічних сполук на плюмбум (IV) оксиді раніше вивчалась авторами [13–15]. Було встановлено, що 1-нафтіламін, бензидін і о,о'-диметоксибензидін необоротно і майже повністю адсорбуються з водних розчинів, піддаючись при цьому хімічним

перетворенням. Також досліджено перебіг хімічних реакцій для ряду ароматичних амінів, спиртів і кислот. У той же час було доведено, що адсорбція бензальдегіда і ацетофенона навпаки, здійснюється без хімічного розкладання, оборотна і відносно слабка (навіть у насичених розчинах повне заповнення оксидної поверхні не досягається). За допомогою авторів [13–14] встановлена можливість адсорбції без окиснення на плюмбум (IV) оксиді пропанола, гексанола і ацетат-іонів. На жаль, характер адсорбційних центрів плюмбум (IV) оксиду залишається неясним. Також не з'ясовані причини селективного окиснення на ньому тих або інших органічних сполук.

Прийнято вважати, що процес окиснення на поверхні твердих фаз повинен супроводжуватися обов'язковою стадією хімічної адсорбції. Продукти окиснення можуть залишатися на поверхні оксиду або десорбуватися у розчин. Вибірковість як хімічної адсорбції, так і окиснювальних взаємодій учасників гетерогенних процесів, на нашу думку, найбільш зручно передбачати на основі порівняння електронної структури твердих реагентів і окиснених органічних сполук. Оскільки саме орбітальна симетрія, ступінь орбітального перекриття, енергія молекулярної орбіталі та електронна густина є загальними параметрами, що визначають результат хімічної взаємодії. Для оцінки

можуть бути використані методи хімічної і молекулярної механіки, а також кореляційний підхід, що базується на співставленні адсорбційної рівноваги з електронними властивостями адсорбата. Можна використовувати два підходи при розгляданні конкретної адсорбції: адсорбція з контролем заряду, коли взаємодія визначається атомними зарядами адсорбата і адсорбенту; а також гранично-контрольована адсорбція, коли граничні орбітальні енергії адсорбату і адсорбенту близькі один до одного. Наприклад теорія збурень застосовувалась для опису питомої адсорбції на твердій поверхні у ряді досліджень [16–21].

У наш час достовірно відомо, що зарядово-контрольована адсорбція характерна для широкозонних полярних адсорбентів. Адсорбція полярних органічних сполук на цих адсорбентах визначається стеричною доступністю і величинами найбільших ефективних зарядів на атомах, що беруть участь у формуванні зовнішніх водневих або координаційних зв'язків. Орбітально-контрольована адсорбція характерна для вузькозонних адсорбентів [16]. Адсорбція органічних сполук на таких адсорбентах контролюється перекриванням граничних орбіталей.

Метою даної роботи є дослідження адсорбції та окиснення ряду ароматичних і гетероциклічних нітроген- і оксигеновмісних вуглеводнів з їх водних розчинів на плюмбум (IV) оксиді за статичних умов.

### Експериментальна частина

В експериментах використовували ароматичні та гетероциклічні вуглеводні з різними полярними функціональними групами. Їх вибір як модельних адсорбатів пояснюється можливістю використання спектрофотометричного методу визначення їх концентрацій. Перед використанням органічні сполуки піддавали додатковому очищенню шляхом перегонки або повторної перекристалізації. Водні розчини органічних сполук готували шляхом послідовного розведення. Як фоновий електроліт для забезпечення постійної іонної сили застосовували 0.1 М розчини KCl марок «ч.д.а».

Адсорбцію органічних сполук вивчено в статичних умовах. Наважку плюмбум (IV) оксиду в кількості 1.00 г вводили в точно виміряний (20.0 мл) об'єм розчину відомої концентрації ( $1.00 \cdot 10^{-3}$  моль/л) органічної сполуки, щільно закривали і витримували

протягом години при безперервному струшуванні. Потім розчини відокремлювали від осаду центрифугуванням і по зміні концентрації розчинів розраховували величину адсорбції:

$$G = (c_0 - c_p) \frac{V}{m}$$

де  $G$  – величина адсорбції;  $C_0$  – початкова концентрація адсорбата;  $C_p$  – рівноважна концентрація адсорбата;  $V$  – об'єм розчину;  $m$  – маса адсорбенту.

Адсорбційну сталу ізотерми Генрі вираховували як відношення величини адсорбції до концентрації органічної речовини після контакту з плюмбум (IV) оксидом.

Концентрації розчинів визначали спектрофотометричним методом з використанням спектрофотометрів СФ-46 і Specord M40 при довжинах хвиль, що відповідають максимуму довгоохвильової полоси поглинання. Методом «холостого досліду» було розглянуто можливість випаровування легколетких органічних речовин з водних розчинів у процесі адсорбційних вимірювань. Всі вимірювання виконані за кімнатної температури  $20 \pm 2$  °С.

Відтворюваність адсорбційних вимірювань була перевірена паралельними експериментами. Стандартне відхилення для адсорбційних вимірювань не перевищувало 0.25 мкмоль/г.

Квантово-хімічні розрахунки проводилися за допомогою напівемпіричних методів Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO), застосовуючи пакет комп'ютерних програм Molecular Orbital Package (MOPAC), розроблений Дьюаром [22–24].

Рентген-фотоелектронний спектр оксидів був отриманий за допомогою спектрометра Physical Electronics ESCA System 5500 з алюмінієвим монохроматичним джерелом рентгенівського випромінювання 1486.6 eV.

Для оцінки енергій молекулярних орбіталей органічних сполук застосовували вертикальні потенціали іонізації, які визначали методом ультрафіолетової (УФ)-фотоелектронної спектроскопії.

### Результати та їх обговорення

Енергії зайнятих орбіталей були використані в якості параметрів кореляції між електронними і адсорбційними властивостями органічних молекул. Гранично-контрольований адсорбційний механізм постулюється для інтерпретації

спостережуваних кореляцій для специфічної адсорбції органічних сполук на низькозонному  $PbO_2$ .

Методами MNDO і PM3 вивчена можливість виграшу у загальній енергії системи при повному перенесенні електронів з органічної молекули на модельний кластер  $PbO_2$ . Показано, що закономірності адсорбції і окиснення органічних сполук на плумбум (IV) оксиді можна пояснити з єдиної точки зору на основі орбітальних взаємодій їх граничних орбіталей.

В результаті дослідження було встановлено, що органічні сполуки адсорбуються або окиснюються на плумбум (IV) оксиді досить вибірково. Ефекти, що спостерігались, не можна пояснити відмінностями в хімічному складі або, наприклад, у ступені гідрофільності досліджуваної сполуки. У зв'язку з гіпотезою про орбітальний контроль таких процесів, отримані дані ми порівнювали з першими вертикальними потенціалами досліджуваної органічної речовини (рис. 1).

Встановлено, що речовини з  $I_V < 8.8$  еВ окиснювались плумбум (IV) оксидом.

Продукти розкладання бензоїдину і 1-нафтиламіну не поглинали в ультрафіолетових і видимих променях, що може свідчити про їх повне вилучення з розчину. Для таких сполук як N,N-диметиланілін, дифеніламін, М-толуїдин, індол, анілін і 1-нафтол спостерігаються якісні зміни електронних спектрів поглинання розчинів після контакту з плумбум (IV) оксидом.

Адсорбція на  $PbO_2$  або окиснювальна реакція для органічних сполук з  $I_V \geq 9$  еВ в експериментальних умовах нами не встановлена.

Сполуки з  $I_V = 8.2-9$  еВ адсорбуються на  $PbO_2$  антибатно значенням їх іонізаційних потенціалів: адсорбційні константи Генрі закономірно зменшуються з ростом потенціалу іонізації. Продовження кривої залежності  $k(I_V)$  до потенціалу 7 еВ дає значення сталої Генрі  $0.1 \text{ дм}^3/\text{г}$ , що всього у 4 рази більше, ніж знайдено для 2,8-діметилохіноліну (сполуки з найменшим іонізаційним потенціалом, яка адсорбується на  $PbO_2$  без окиснення у даних експериментальних умовах).

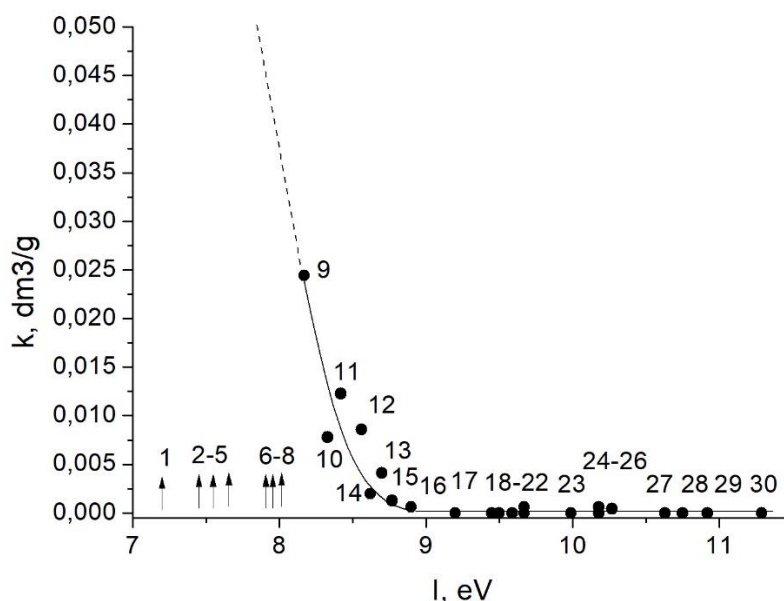


Fig. 1. Comparison of adsorption values of organic compounds on  $PbO_2$  with the first vertical ionization potentials of their molecules: benzidine (1); 1-naphthylamine (2); N, N-diethylaniline (3); diphenylamine (4); m-toluidine (5); indole (6); aniline (7);  $\alpha$ -naphthol (8); 2,8-dimethylquinoline (9); p-cresol (10); anisole (11); resorcinol (12); quinoline (13); phenol (14); pyrogallol (15); 2,6-lutidine (16); a-picoline (17); benzamide (18); g-picoline (19); benzoic acid (20); pyridine (21); benzaldehyde (22); nitrobenzene (23); p-nitrobenzoic acid (24); 2,4-dinitrotoluene (25); p-nitrobenzaldehyde (26); 1,3-dinitrobenzene (27); 3,5-dinitrobenzoic acid (28); acrylonitrile (29); nitromethane (30)

Рис. 1. Порівняння значень адсорбційних констант органічних сполук на  $PbO_2$  з першими вертикальними потенціалами іонізації їх молекул: бензидин (1); 1-нафтиламін (2); N,N-диетиланілін (3); дифеніламін (4); м-толуїдин (5); індол (6); анілін (7); а-нафтол (8); 2,8-диметилхінолін (9); п-крезол (10); анізол (11); резорцин (12); хінолін (13); фенол (14); пірогалол (15); 2,6-лутидин (16); а-піколін (17); бензамід (18); g-піколін (19); бензойна кислота (20); піридин (21); бензальдегід (22); нітробензол (23); п-нітробензойна кислота (24); 2,4-динітротолуол (25); п-нітробензальдегід (26); 1,3-динітробензол (27); 3,5-динітробензойна кислота (28); акрилонітрil (29); нітрометан (30)

Для пояснення отриманої залежності  $k(\text{IV})$  розглянемо електронну структуру плумбум (IV) оксиду, використовуючи для наочності загальну схему взаємодії орбіталей центрального атома Плумбуму з орбіталями октаедрично розташованих атомів, що представлена на рис. 2.

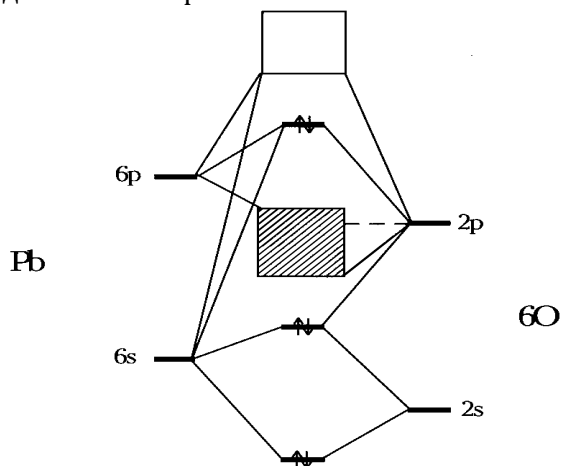


Fig. 2. Schematic diagram of electronic levels of lead dioxide

Рис. 2. Принципова схема електронних рівнів плумбум (IV) оксиду

За цією схемою можна виділити три заповнені зони:  $\text{Pb}6p + \text{O}2p$ ,  $\text{Pb}6s + \text{O}2p$ ,  $\text{Pb}6s + \text{O}2s$ . Хоча формально атом плумбуму в ступені окиснення +4 має орбітальне наповнення  $6s^0 6p^0$ , рівень вищої заповненої молекулярної орбіталі (ВЗМО) має переважно  $\text{Pb}6p + \text{O}2p$  характер і є  $\sigma$ -зв'язком між атомами Плумбуму і Оксигену. Нижче ВЗМО є  $\text{O}2p$ - і  $\text{O}2s$ -зони, верхня частина яких представлена незв'язаними рівнями  $\text{O}2p(n)$ . Ці орбіталі характерні для поверхневих станів оксиду, в той час як рівні ВЗМО є менш доступними для адсорбційної взаємодії (амплітуда орбіталі  $\text{Pb}6p + \text{O}2p$  на поверхневих атомах оксиду набагато менша, ніж у  $\text{O}2p(n)$ -орбіталей). Вакантні електронні рівні, утворюючи в кристалі  $\text{PbO}_2$  широку зону провідності, мають  $\text{Pb}6s, 6p, 6d$ -характер з невеликою часткою  $\text{O}2p$ -рівнів. Рівень нижньої вільної молекулярної орбіталі (НВМО) представлений розпушуючою  $\sigma^*$ -орбіталлю зв'язків  $\text{Pb}-\text{O}$ .

Для підтвердження цієї схеми ми досліджували електронну структуру плумбум (IV) оксиду, провівши квантово-хімічні розрахунки його молекулярної моделі за методом MNDO. Відповідно до кристалографічних даних, координаційне число іонів плумбуму в  $\text{PbO}_2$  дорівнює 6, а іонів оксигену – 3. Якщо імітувати поверхневі групи  $\equiv\text{PbOH}$  у формі  $\text{PbO}_5(\text{OH})^{7-}$  або  $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ ,

то координаційні числа атомів оксигену не перевищують 2. Тому ми використовували більш складну модель  $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ , в якій центральний іон Плумбуму оточений шістьма атомами Оксигену з координаційними числами 3 (рис. 3).

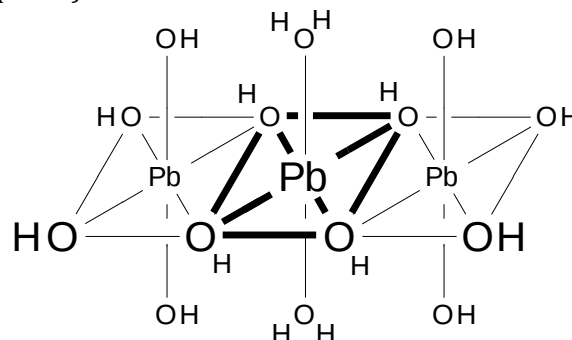


Fig. 3. Model  $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$   
Рис. 3. Модель  $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$

Введення у кластерну модель молекул води дозволило знизити загальний заряд системи до нуля, що зручно для аналізу зарядових і орбітальних взаємодій кластера з «адсорбатом». Як реакційний центр молекулярної моделі розглядали  $\text{OH}$ -групи, що розташовані на центральному іоні Плумбуму. Після повної оптимізації геометричних розмірів кластеру за методом MNDO за умови максимальної симетрії кластера є довжина зв'язків  $\text{Pb}-\text{O}$  склала 0.220 нм (для порівняння, у кластері  $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$   $R_{\text{Pb}-\text{O}} = 0.213$  нм, у  $\text{Pb}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  – 0.236 нм). Обчислені величини енергій граничних орбіталей кластера  $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$  склали –5.67 еВ для НВМО і –9.91 еВ для ВЗМО.

Згідно з розрахунками, ефективний заряд атомів Оксигену в кластері дорівнює (у одиницях заряду електрона) –0.381, а атома Плумбуму – 0.925. За даними автора [18], який розрахував ефективні заряди атомів  $\text{PbO}_2$  на основі експериментальних даних про хімічний зсув енергії зв'язку в рентгеноелектронному спектрі оксиду, ефективний заряд атома Плумбуму дорівнює 0.93, а атома Оксигену – –0.46. Слід враховувати, що для поверхневих  $\text{OH}$ -груп величина заряду атомів Оксигену знижується. Таким чином, можна припустити, що модель  $\text{Pb}_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$  повинна досить добре імітувати зарядові взаємодії на поверхні плумбум (IV) оксиду.

З метою експериментального дослідження структури електронної будови плумбум (IV) оксиду досліджено його рентген-фотоелектронні спектри [18]. На рис. 4 представлена валентна область спектра  $\text{PbO}_2$ , в якій спостерігаються дві окремі смуги емісії

електронів із середньою енергією зв'язку 3 і 9 еВ, нижче рівня Фермі оксиду.

За розрахунками перша смуга може бути описана як результат видалення електронів з  $Pb6p + O2p$  и  $O2p(n)$ -рівнів. Очевидно, і виражене плече на смузі фотоемісії при  $4 \div 5$  еВ підтверджує цей висновок, оскільки

розглянуті електронні рівні мають різний перетин фотоіонізації. Щодо вакуумного рівня енергії зв'язку  $Pb6p + O2p$  и  $O2p(n)$ -орбіталей, в умовах газової фази її значення складають відповідно 9 і  $10 \div 11$  еВ, тоді як, відповідно до [25], різниця між енергією зв'язку в газі і твердій фазі  $PbO_2$  є 5,9 еВ.

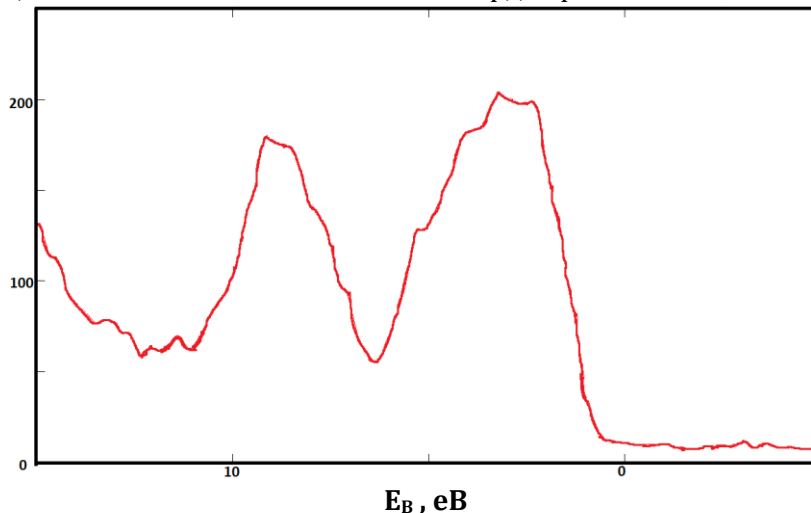


Fig. 4. The valence region of the X-ray photoelectron spectrum of  $PbO_2$   
Рис. 4. Валентна область рентгенівського фотоелектронного спектра  $PbO_2$

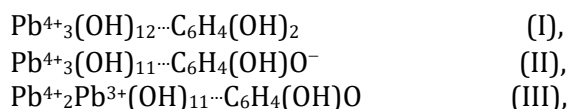
Дослідження електронних спектрів, що характеризують поверхню плумбум (IV) оксиду показали, що найдовша хвиля поглинання знаходиться при  $15000\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 1.9$  еВ). Тому умовна енергія  $\varepsilon_{\text{НВМО}}^*$   $PbO_2$  складає приблизно 7 еВ. Відносно низьке розташування рівня НВМО оксиду сприяє його взаємодії з зайнятими МО молекул адсорбатів. При цьому можлива повна передача електронів, що призводить до окиснення адсорбованих молекул.

Таким чином, закономірності процесів адсорбції поверхнево-активних речовин на  $PbO_2$  у розчинах різного складу можна пояснити згідно з теоретичними та експериментальними дослідженнями наступним чином:

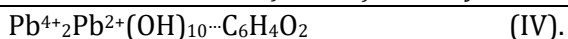
- адсорбція та окиснення на плумбум (IV) оксиді органічних поверхнево-активних сполук з  $I_v < 9$  еВ може бути пов'язане із взаємодією їх ВЗМО з  $\sigma^*$ -орбіталами оксиду;
- адсорбція органічних поверхнево-активних молекул шляхом взаємодії їх нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) з окупованими електронними рівнями оксиду не представляється можливою через недоступність  $\sigma$ -орбіталі останнього і відносно низьке розташування  $O2p(n)$ -рівнів.

З метою теоретичного дослідження можливості орбітальної взаємодії з повною передачею електрона від адсорбованої

молекули до поверхні адсорбента методами MNDO розраховані міжмолекулярні комплекси кластеру плумбум (IV) оксиду з гідрохіноном і продукт його окиснення. За експериментальними даними гідрохінон, молекули якого характеризуються іонізаційним потенціалом 8.2 еВ, відносно швидко окиснюється плумбум (IV) оксидом. Можливість окиснення гідрохінона в рамках теорії вакантних молекулярних орбіталей можна пояснити відносно близьким розташуванням рівнів граничних орбіталей його молекул і оксиду. Повний теоретичний розрахунок процесу переносу електронів і перетворення структури молекули досить трудомісткий і вимагає великої кількості обчислювальних робіт. Як правило, для великих систем розраховують лише окремі області поверхні потенційної енергії хімічної реакції. Ми розраховували ряд кінцевих станів системи, без визначення структури перехідних комплексів і енергій активації окремих етапів адсорбції та окиснення. Метою розрахунків було підтвердження гіпотези про можливість виграшу сумарної енергії системи з повною передачею електронів від органічної молекули до кластера. Досліджено наступні молекулярні комплекси:







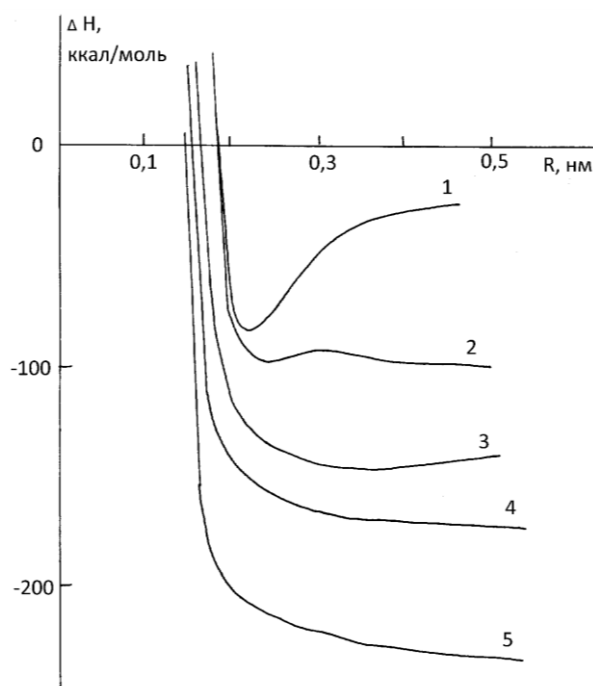
На рис. 5 наведено результати розрахунку ентальпії утворення міжмолекулярних комплексів в залежності від відстані між центральним атомом кластера і атомом Оксигена в гідрокіноні.

Встановлено, що іон  $\text{OH}^-$  найбільш тривко тримається поблизу від катіона плюмбуму (IV). Однак, приєднання до нього іону Гідрогену, який відбувається, наприклад, при протонізації поверхневих  $\text{PbOH}$ -груп у водних розчинах, різко змінює форму кривої потенційної енергії, оскільки утворена молекула води тримається значно слабкіше: мінімальна на кривій  $\Delta H(R)$  і складає тільки 3 ккал/моль. Як відомо, метод MNDO може некоректно описати структури та рівноваги комплексів з водневими зв'язками. У цьому випадку рекомендується використовувати модифікації цього метода AM1 і PM3, в яких здійснюється необхідна корекція розрахункових формул. Проведені розрахунки методом PM3 показали, що молекула води також досить слабо взаємодіє з кластером: мінімум на кривій  $\Delta H(R)$  складає 4.5 ккал/моль. Факт низької міцності з'єднання молекули води з кластером стає зрозумілим при розгляді орбітальних взаємодій між  $\text{H}_2\text{O}$  і кластером.

Енергія граничних орбіталей молекул води і кластера дуже різні, і тому міцність їх з'єднання визначається тільки зарядом зчеплення.

Взаємодія аніону гідрокінону із центральним іоном кластеру – Плюмбумом (структура (II)) визначається більш широким мінімумом на потенціальній кривій 2 (рис. 5) із приростом енергії у 11.6 ккал/моль. Коли електрон передається від аніону до кластера, два непарних електрона з'являються на граничній орбіталі системи. Формально ця система може бути описана структурою (III), в якій з'являються тривалентні іони плюмбуму. Розрахунки свідчать про можливість виграшу енергії системи у разі розпаровування електронів, але на кривій 3 (рис. 5)  $\Delta H(R)$  немає мінімуму, що вказує на нестабільність структури (III). Передача другого електрона і формування двовалентного іону Плюмбуму була змодельована структурою (IV), в якій радикал гідрокінона перетворюється на молекулу хінона. Реорганізація гідрокінона в хінон не вимагає багато енергії через близькість їх структур. Встановлено, що хінон

не може залишатися в кластері, тому що немає мінімуму на потенційній кривій.



**Fig. 5. Dependence of the enthalpy of formation of a molecular model on the interatomic distance along the Z axis between the Central Pb atom in the cluster  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11}$  and the reacting particle:  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{OH}^-$  (1);  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{12} \cdots \text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$  (3);  $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{3+}(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$  (4);  $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{2+}(\text{OH})_{10} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (5)**

**Рис. 5. Залежність ентальпії утворення молекулярної моделі від міжатомної відстані вдовж осі Z між центральним атомом Pb у кластері  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11}$  і реагуючої частинки:  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{OH}^-$  (1);  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{12} \cdots \text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{Pb}^{4+}_3(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$  (3);  $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{3+}(\text{OH})_{11} \cdots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$  (4);  $\text{Pb}^{4+}_2\text{Pb}^{2+}(\text{OH})_{10} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (5)**

Припускаючи, що в реальних умовах молекули хінону і радикальні гідрокіноїдні частинки також слабо тримаються на поверхні плюмбум (IV) оксиду, повинні спостерігатися процеси їх виділення в об'ємі розчину. Цей висновок добре відповідає експериментальним даним, згідно з якими при адсорбції гідрокінона в розчині накопичуються продукти його окиснення.

Слід зазначити, що в розрахунках не враховували реорганізацію кластера, яка повинна відбуватися через появу в його складі двовалентного Плюмбуму. Як відомо, іони  $\text{Pb}^{2+}$  в оксидах  $\text{PbO}$  і  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  мають координаційні числа, відповідно, 4 і 3 та структури тригональної і тетрагональної пірамід. Моделювання зсуву центрального іона Плюмбуму в кластері по осі Z показало, що система при цьому переходить у новий стан з виграшем в енергії. Мінімум на потенційній

кривій досягається при зміщенні іона  $Pb^{2+}$  на 0.087 нм.

Таким чином, модельні розрахунки вказали на можливість виграшу енергії у системі при переході електрона від органічної молекули до плюмбум (IV) оксиду. Цей висновок відповідає експериментальним даним про окиснення при адсорбції на  $PbO_2$  сполук із потенціалами іонізації меншими за 8.2. На закінчення ми відзначимо, що з термодинамічної точки зору приріст в енергії хімічної трансформації в адсорбційній системі може бути представлена як сума ряду компонентів:

$$\Delta G_{\text{експ}} = \Delta G_{\text{іст}} - \Delta G_{\text{реорг.ОВ}} - \Delta G_{\text{реорг.}PbO_2},$$

де  $\Delta G_{\text{експ}}$  – експериментально спостережуваний приріст енергії хемосорбції;

$\Delta G_{\text{іст}}$  – «істинна» вільна енергія взаємодії адсорбенту з адсорбатом;

$\Delta G_{\text{реорг.ОВ}}$ ,  $\Delta G_{\text{реорг.}PbO_2}$  – енергії реорганізації електронних структур, відповідно органічної молекули і плюмбум (IV) оксиду.

Енергія реорганізації визначається структурою молекули, яка адсорбується, та реакційних центрів поверхні адсорбенту. Наприклад, при видаленні двох електронів з молекули гідрокінону, відновлення бензолу у складі хіноїдної структури не вимагає значного руху атомів молекули, оскільки достатньо відокремити іони Гідрогену і незначно змінити між'ядерні відстані для досягнення рівноважної структури молекули хінону. Окиснення молекули, наприклад, фенолу, навпаки, має вимагати значних енергетичних витрат на реорганізацію її структури, бо хіноїдна структура не формується, а окиснення ОН-групи до –СОН вимагає «визволення» атома Карбону з бензольного кільця.

Аналогічна ситуація також складається і для адсорбенту. Катіони Плюмбуму в оксиді, беручи електрони і змінюючи ступінь окиснення, а також і власні розміри (радіус  $Pb^{4+}$  складає 0.076, а  $Pb^{2+}$  – 0.126 нм), викликають збурення з боку свого оточення, оскільки у своїй новій структурі стан рівноваги кристалічної комірки повинен відрізнятися. Оскільки плюмбум (IV) оксид має відносно добру електропровідність, електрон може передаватися до сусідніх катіонів, що призведе до реорганізації оксиду не в точці контакту з молекулою адсорбата, але на його «периферії», де енергетична вартість реорганізації менша. На багатьох прикладах адсорбції молекул з газової фази переконливо

доведено реконструкцію адсорбційної поверхні через адсорбенти.

## Висновки

Таким чином, значення енергії незайнятих і зайнятих орбіталей адсорбата та адсорбенту корисні для прогнозування їх адсорбційної здатності.

Орбітально-керований адсорбційний механізм пояснює всі набори спостережуваних кореляцій щодо окиснення та специфічної адсорбції органічних сполук на  $PbO_2$

## Bibliography

- [1] Electrodeposition of  $PbO_2$ - $ZrO_2$  composite materials / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2008. – Vol. 44, № 11. – P. 1251–1256.
- [2] SIMS and XPS study about ions influence on electrodeposited  $PbO_2$  films / R. Amadelli, L. Armelao, E. Tondello [et al.] // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 142, № 1. – P. 200–203.
- [3] Electrodeposition of composite  $PbO_2$ - $TiO_2$  materials from colloidal methanesulfonate electrolytes / V. Knysh, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2017. – Vol. 21, № 2. – P. 537–544.
- [4] Amadelli R. Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes / R. Amadelli, A. Velichenko // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2001. – Vol. 66, № 11–12. – P. 834–845.
- [5] Danilov F. I. Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction / F. I. Danilov, A. B. Velichenko // Electrochimica Acta. – 1993. – Vol. 38, № 2–3. – P. 437–440.
- [6] ORR electrocatalysis on  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ -doped manganese(IV) oxides / G. Sokolsky, L. Zudina, E. Boldyrev [et al.] // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, № 4. – P. 1097–1102.
- [7] Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review / R. Vargas, C. Borrás, D. Mendez [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2016. – Vol. 20. – P. 875–893.
- [8] Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review / M. Krishna, E. J. Fraser, R. G. A. Wills, F. C. Walsh // J. Energy Storage. – 2018. – Vol. 15. – P. 69–90.
- [9] Fabrication of  $Ga_2O_3$ - $PbO_2$  electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes / H. Du, G. Duan, N. Vang [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2018. – Vol. 22, № 12. – P. 3799–3806.
- [10] Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode / J. Pereyra, M. V. Martinez, C. Barbero [et al.] // J. Compos. Sci. – 2019. – Vol. 3. – P. 1–14.
- [11] Characterization and electrochemical behavior of  $Ti/TiO_2$ - $RuO_2$ - $IrO_2$ - $SnO_2$  anodes prepared by sol-gel process / I. Pouladvand, S. K. Asl, M. G. Hoseini, M. Rezvani // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2019. – Vol. 89. – P. 553–561.
- [12] Li X. Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of  $PbO_2$

- electrode / X. Li, H. Xu, W. Yan // *J. Alloy Compd.* – 2017. – Vol. 718. – P. 386–395.
- [13] Nechayev, Y. A. An adsorption mechanism for supergene gold accumulation / Y. A. Nechayev, N. V. Nikolenko // *Geochemistry International.* – 1988. – Vol. 25, № 11. – P. 52–56.
- [14] Adsorption of toluene-3,4-dithiol on silver islands investigated by surface-enhanced / J. Plaickner, Eu. Speiser, S. Chandola [et al.] // *Raman spectroscopy.* – 2020. – Vol. 51, №5. – P. 794–788.
- [15] Lee, E. M. Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Metal Oxide Surfaces: Surface Charge Adjustment and Competition Effects / E. M. Lee, L. K. Koopal // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1996. – Vol. 177, №2. – P. 489–478.
- [16] Nikolenko N. V. The surface properties of calcite: An adsorption model with orbital control / N. V. Nikolenko // *Adsorption Science and Technology.* – 2001. – Vol. 19, № 3. – P. 237–244.
- [17] Nikolenko N. V. Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite / N. V. Nikolenko, E. E. Esajenko // *Adsorption Science and Technology.* – 2005. – Vol. 23, № 7. – P. 543–553.
- [18] Quantum size effects in the reflection of slow electrons from thin films / R. L. Park, B. T. Jonker, H. Iwasaki, Q.-G. Zhu // *Applications of Surface Science.* – 1985. – Vol. 22–23. – P. 1–13.
- [19] Difference in adsorption properties of Fe(III), Mo(VI) oxides and Fe(III) molybdate as a cause of high selectivity of methanol oxidation on iron molybdate catalyst / N. V. Nikolenko, Yu. V. Kalashnikov, A. O. Kostyniuk [et al.] // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – № 3. – P. 35–45.
- [20] Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory / K. Amakawa, Yu. Wang, J. Kroehnert [et al.] // *Molecular Catalysis.* – 2019. – Vol. 478. – P. 110–118.
- [21] Kinetics of 1-dodecanethiol Desulfurization by Reactive Adsorption on MgO/dolomite / S. Constantin, M. Bombos, R. Doukeh [et al.] // *Revista de Chimie.* – 2018. – Vol. 12, № 69. – P. 3439–3444.
- [22] AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model / M. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 3902–3909.
- [23] Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method / J. J. Stewart // *J. Computational Chem.* – 1989. – V. 10, № 2. – P. 209–220.
- [24] Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications / J. J. Stewart // *J. Computational Chem.* – 1989. – V. 10, № 2. – P. 221–264.
- [25] Selective adsorption and decomposition of pollutants using RGO-TiO<sub>2</sub> with optimized surface functional groups / Yu. Sun, Ya. He, B. Tang [et al.] // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 8. – P. 32002–31996.
- [3] Knysh, V., Luk'yanenko, T., Shmychkova, O., Amadelli, R., Velichenko, A. (2017). Electrodeposition of composite PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. *J. Solid State Electrochem.*, 21 (2), 537–544. doi:10.1007/s10008-016-3394-1
- [4] Amadelli, R., Velichenko, A. (2001). Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes. *J. of the Serbian Chem. Society*, 66(11-12), 835–845. doi:10.2298/jsc0112835a
- [5] Danilov, F. I., Velichenko, A. B. (1993). Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction. *Electrochim. Acta*, 38(2-3), 437–440. doi:10.1016/0013-4686(93)85162-R
- [6] Sokolsky, G., Zudina, L., Boldyrev, E., Miroshnikov, O., Gauk, N., Kiporenko, O. Ya. (2018). ORR electrocatalysis on Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>-doped manganese(IV) oxides. *Acta Phys. Polonica A*, 133(4), 1097–1102. doi:10.12693/APhysPolA.133.1097
- [7] Vargas, R., Borrás, C., Méndez, D., Mostany, J., Scharifker, B. R. (2016). Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review. *J. Solid State Electrochem.*, 20, 875–893. doi:10.1007/s10008-015-2984-7
- [8] Krishna, M., Fraser, E. J., Wills, R. G. A., Walsh, F. C. (2018). Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *J. Energy Storage*, 15, 69–90. doi:10.1016/j.est.2017.10.020
- [9] Du, H., Duan, G., Vang, N., Liu, J., Tang, Y., Pang, R., Chen, Y., Wan, P. (2018). Fabrication of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO<sub>2</sub> electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes. *J. Solid State Electrochem.*, 22(12), 3799–3806. doi:10.1007/s10008-018-4082-0
- [10] Pereyra, J., Martínez, M. V., Barbero, C., Bruno, M., Acevedo, D. (2019). Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode. *J. Compos. Sci.*, 3, 1–14. doi:10.3390/jcs3010014
- [11] Pouladvand, I., Asl, S. K., Hoseini, M. G., Rezvani, M. (2019). Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> anodes prepared by sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 89, 553–561. doi:10.1007/s10971-018-4887-4
- [12] Li, X., Xu, H., Yan W. (2017). Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO<sub>2</sub> electrode. *J. Alloy Compd.*, 718, 386–395. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.147
- [13] Nechayev, Y. A., Nikolenko, N. V. (1988) An adsorption mechanism for supergene gold accumulation. *Geochem. Internat.*, 25(11), 52–56.
- [14] Plaickner, J., Speiser, Eu., Chandola S., Esser, N., Singh Dh. (2020) Adsorption of toluene-3,4-dithiol on silver islands investigated by surface-enhanced. *Raman spectroscopy*, 51(5), 788–794. doi:10.1002/jrs.5843
- [15] Lee, E. M., Koopal L. K. (1996). Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Metal Oxide Surfaces: Surface Charge Adjustment and Competition Effects. *J. Coll. and Interf. Science*, 177(2), 478–489. doi:10.1006/jcis.1996.0061
- [16] Nikolenko, N. V. (2001) The surface properties of calcite: An adsorption model with orbital control. *Ads. Science and Techn.*, 19(3), 237–244. doi:10.1260/0263617011494123
- [17] Nikolenko, N. V., Esajenko, E. E. (2005). Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite. *Ads.*

## References

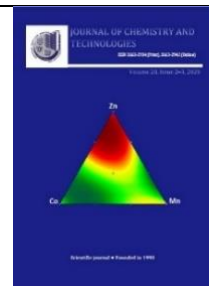
- Science and Techn.*, 23(7), 543–553. doi: [10.1260/026361705775212466](https://doi.org/10.1260/026361705775212466)
- [18] Park, R. L., Jonker, B. T., Iwasaki, H., Zhu Q.-G. (1985). Quantum size effects in the reflection of slow electrons from thin films. *Appl. Surf. Science*, 22–23, 1–13. doi: [10.1016/0378-5963\(85\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90031-5)
- [19] Nikolenko, N. V., Kalashnikov, Yu. V., Kostyniuk, A. O., Poloz, A. Yu., Aksenenko E. V. (2019). Difference in adsorption properties of Fe(III), Mo(VI) oxides and Fe(III) molybdate as a cause of high selectivity of methanol oxidation on iron molybdate catalyst. *Vopr. Khimii i Khim. Tekhn.*, 3, 35–45. doi: [10.32434/0321-4095-2019-124-3-35-45](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-35-45)
- [20] Amakawa, K., Wang, Yu., Kroehnert, J., Schlögl, R., Trunschke, A. (2019). Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory. *Mol. Catalysis*, 478, 110–118. doi: [10.1016/j.mcat.2019.110580](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110580)
- [21] Constantin, S., Bombos, M., Doukeh, R., Vasilevici, G., Matei, V. (2018). Kinetics of 1-dodecanethiol Desulfurization by Reactive Adsorption on MgO/dolomite. *Revista de Chimie*, 69(12), 3439–3444. doi: [10.37358/RC.18.12.6765](https://doi.org/10.37358/RC.18.12.6765)
- [22] Dewar, M. J., Ziegler, E. G., Healy, E. F., Stewart J. J. P. (1985). AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(13), 3902–3909. doi: [10.1021/ja00299a024](https://doi.org/10.1021/ja00299a024)
- [23] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method. *J. Computational Chem.*, 10(2), 209–220. doi: [10.1002/jcc.540100208](https://doi.org/10.1002/jcc.540100208)
- [24] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications. *J. Computational Chem.*, 10(2), 221–264. doi: [10.1002/jcc.540100209](https://doi.org/10.1002/jcc.540100209)
- [25] Sun, Yu., He, Ya., Tang, B., Wu, Zh., Tao, Ch., Ban, J., Jiang, L., Sun, X. (2016). Selective adsorption and decomposition of pollutants using RGO-TiO<sub>2</sub> with optimized surface functional groups. *RSC Advances*, 8(56), 31996–32002 doi: [10.1039/C8RA05345F](https://doi.org/10.1039/C8RA05345F)



## Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.6.018.4

### ALKALINE ELECTROLYTE ELECTRODEPOSITION OF Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) ALLOY

Katerina A. Plyasovskaya<sup>1</sup>, Oleg B. Girin<sup>2</sup>, Viktor F. Vargalyuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine

<sup>2</sup>Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 3 October 2020; accepted 22 October 2020; available online 12 November 2020

#### Annotation

In this work, the production of thermal and electrolytic triple alloy Pb-Sn (TiO<sub>x</sub>) is investigated and some properties of the obtained material are considered. Conclusions are made on the advantage of the electrolytic method in comparison with the thermal one. An alkaline tin and lead electrolyte containing potassium metatitanate has been developed. According to the criteria of the maximum content of titanium, dissipative power and surface quality, its optimal composition is determined: KOH – 100–150 g/l, SnCl<sub>2</sub> – 16 g/l, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb – 75 g/l, K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – 0.2 g/l, glycerol – 50–60 g/l. The optimal conditions for electrolysis are a temperature of 20–30 °C, current density  $i_k = 20$  mA/cm<sup>2</sup>; the ratio of the cathode and anode surfaces is not less than 1 : 2. The passivated coatings photocatalytic activity research results together with their anti-corrosion tests data and surface morphology analysis confirmed their high quality. The obtained alloy can be used as a corrosion-resistant coating, as a substrate for photo- and electroactive electrodes based on valve metal oxides, etc.

**Keywords:** K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>; Pb-Sn alloy; electrolysis mode; electrodeposition; PbO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>.

### ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВУ Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) З ЛУЖНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Катерина А. Плясовська<sup>1</sup>, Олег Б. Гірін<sup>2</sup>, Віктор Ф. Варгалюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

<sup>2</sup>ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

#### Анотація

У даній роботі досліджено отримання термічного та електролітичного потрійного сплаву Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) та розглянуті деякі властивості отриманого матеріалу. Зроблено висновки щодо переваги електролітичного методу у порівнянні з термічним. Розроблений лужний електроліт лудження-свинцювання, що містить калію метатитанат. За критеріями максимального вмісту титану, розсіювальної здатності та якості поверхні визначений його оптимальний склад: KOH – 100–150 г/л, SnCl<sub>2</sub> – 16 г/л, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb – 75 г/л, K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – 0.2 г/л, гліцерол – 50–60 г/л. Оптимальними умовами електролізу є температура 20–30 °C, густина струму  $i_k = 20$  mA/cm<sup>2</sup>; співвідношення поверхонь катоду та аноду не менше 1 : 2. Результати дослідження фотокаталітичної активності пасивованих покриттів у поєднанні з даними їх антикорозійних випробувань та аналізу морфології поверхні підтвердили їх високу якість. Отриманий сплав може бути використаний як корозійностійке покриття, як підложка для фото- та електроактивних електродів на основі оксидів вентильних металів тощо.

**Ключові слова:** K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>; сплав Pb-Sn; режим електролізу; електроосадження; PbO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>.

\*Corresponding author: Tel.: +380974923662; e-mail address: [pea041975@gmail.com](mailto:pea041975@gmail.com)

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082024

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**Екатерина А. Плясовская<sup>1</sup>, Олег Б. Гириш<sup>2</sup>, Виктор Ф. Варгалюк<sup>1</sup><sup>1</sup>Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина<sup>2</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепро, Украина**Аннотация**

В данной работе исследовано термическое и электролитическое получение тройного сплава Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) и рассмотрены некоторые свойства полученного материала. Сделаны выводы о преимуществе электролитического метода в сравнении с термическим. Разработан щелочной электролит лужения-свинцевания, содержащий метатитанат калия. По критериям максимального содержания титана, рассеивающей способности и качества поверхности определен его оптимальный состав: КОН – 100–150 г/л, SnCl<sub>2</sub> – 16 г/л, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb – 75 г/л, K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – 0.2 г/л, глицерин – 50–60 г/л. Оптимальными условиями электролиза являются температура 20–30 °С, плотность тока  $i_k = 20$  А/см<sup>2</sup>; соотношение поверхностей катода и анода не меньше 1:2. Результаты исследования фотокаталитической активности пассивированных покрытий в сочетании с данными коррозионных испытаний и анализом морфологии поверхности подтвердили их высокое качество. Полученный сплав может быть использован в качестве коррозионностойкого покрытия, подложки для фото-и электроактивных электродов на основе оксидов вентильных металлов и т.д.

**Ключевые слова:** K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>; сплав Pb-Sn; режим электролиза; электроосаждение; PbO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>

**Introduction**

Tin-lead alloy coatings are used in many industries. For example, as a protective layer during etching of printed circuit boards, or during long-term storage of products, etc [1–8]. But it is also important that a mixture of the oxides of these metals is widely spread as photo- and electroactive materials for the production of anodes used in water purification and electrochemical synthesis of organic and inorganic materials, and the best known and most effective additive to PbO<sub>2</sub> and PbO<sub>2</sub> is titanium (IV) oxide [9;10]. As a rule, the deposition of doped PbO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> is carried out by chemical and electrochemical methods on an inert base (Ti, Pt, etc.) [11–13]. And one of the current problems connected with such oxide electrodes is cracking of the working layer that leads to poor performance. It is known [14] that when creating an active oxide layer on the surface of a material capable of reproducing the working layer during oxidation, the electrodes get rid of the cracking problem and their service life is significantly extended.

It is logical to use a lead-tin alloy as such a base material. Both thermal and electrochemical methods for producing lead-tin alloys are well known. Electrodeposition of tin-lead alloy proceeds without complications as these metals have fairly close standard potentials, furthermore, they are emitted at the cathode from simple salts solutions with approximately equal overvoltage. Therefore, depending on their ion concentration ratio in the electrolyte, alloys with a wide range of their content in the coating can be obtained [8; 15; 16]. The deposition of lead-tin alloys is

mostly carried out from acidic solutions, but alkaline tin and lead electrolytes are also known. The incorporation of titanium into tin-lead coatings is a complex issue. Thermal fusion is hindered by a large difference in the melting temperatures of the metals ( $t_{\text{melt}}(\text{Sn}) = 231.9$  °C;  $t_{\text{melt}}(\text{Pb}) = 327.4$  °C;  $t_{\text{melt}}(\text{Ti}) = 1665$  °C [17]). In our previous works we showed that a material containing titanium compounds in matrix tin can be obtained electrochemically from alkaline solutions with the addition of potassium metatitanate [14; 18]. The fusion of this material with lead under certain conditions made it possible to obtain a triple alloy Pb-Sn (TiO<sub>x</sub>), but the maximum proportion of tin in it was 17 %, in addition, the fusion process almost did not allow to influence the obtained material composition in a controlled manner [19]. From all these aspects, electrochemical methods have proven to be more effective. A triple Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) alloy was obtained from a combined alkaline tin and lead electrolyte with the addition of K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

In this work, the production of thermal and electrolytic triple alloy Pb-Sn (TiO<sub>x</sub>) is investigated and some properties of the obtained material are considered.

**Materials and methods**

For the preparation of the combined tin-lead electrolyte traditional alkaline electrolytes for tinning and lead plating were taken as a basis [15; 18]. We have chosen electrolytes of the following compositions. Tinning electrolyte: tin(II) chloride 40 g/l; potassium hydroxide 84 g/l. Lead plating electrolyte: lead 80 g/l (in terms of metal); potassium hydroxide 150 g/l; glycerin



60 g/l. The alkaline concentrate of potassium metatitanate was prepared according to the method [20]. The concentration of titanium compounds in the electrolyte and the resulting precipitate was controlled spectrophotometrically, according to the method [21]. All working solutions were made of the reagents of a grade not lower than "chemically clean" on double-distilled water.

The electrochemical studies were performed in a standard three-electrode cell using a potentiostat ПИ-50-1, a programmer ПП-8, and a digital USB oscillograph. The working electrodes were: a platinum plate with an area of 2 cm<sup>2</sup>, a copper plate with an area of 10 cm<sup>2</sup>, a steel plate with a working surface of 10 cm<sup>2</sup>. The auxiliary electrode was a lead plate with an area of 10 to 30 cm<sup>2</sup>. The reference electrode was a saturated silver-silver chloride electrode; all the values of potentials in the article are given in relation to a silver chloride electrode.

The surface morphology of the coatings was examined using a scanning electron microscope PEM-106И, operating in a secondary image acquisition mode. The maximum residual pressure in the microscope column (in the gun area) did not exceed  $6.7 \cdot 10^{-4}$  Pa, the gun current was 115 mA.

## Results and discussion

*Optimization of the combined electrolyte composition and electrolysis conditions.* The problem with creating a combined electrolyte was that these electrolytes of tinning and lead plating contained incompatible anions. Thus, alkaline tinning electrolytes are usually prepared on the basis of chlorides or sulphates of tin (II), and the corresponding lead compounds are insoluble. Also, the solubility of plumbates is limited, and dilution can lead to the precipitation of insoluble precipitates of lead (II) hydroxides [15]. But the choice of glycerate lead electrolyte provided a

positive result. Glycerate complexes of lead (II) are stable and can compete with the formation of hardly soluble chlorides and hydroxides [22]. Also, to avoid the aforementioned dilution problem, the concentration of alkali and glycerol in the combined lead-tin electrolyte was increased to the concentration of alkali in the plumbate electrolyte.

As a result, the following intervals of component concentrations in the combined electrolyte were investigated: KOH – 100–150 g/l, SnCl<sub>2</sub> – 8–32 g/l, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb – 25–100 g/l, K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – 0.2 g/l, глицерол – 50–60 g/l. The electrolyte was time-stable in these concentration ranges. The combined electrolyte retains its transparency for a long time (more than a week) at a volume ratio of plumbate and stannate electrolytes from 1 : 4 to 4 : 1, respectively. The introduction of potassium metatitanate in millimolar amounts leads to turbidity of the solution after a few hours.

Electrodeposition of the alloy was performed at a current density  $i = 20 \text{ mA / cm}^2$  without stirring the electrolyte. The optimal value of  $i$  was determined during studies of the combined electrolyte dissipative power (DP) in the Hull angular cell. At current densities greater than this value, intensive growth of dendrites was observed. At a temperature of the electrolyte above 30 °C, the coating became porous, and at 50 °C the adhesion of the coating to the base became unsatisfactory both in the case of steel cathodes, and copper or platinum ones.

DP was also determined in the Herring-Bloom cell. Alkaline electrolyte coatings were selected for comparison: tinning, tinning with the addition of potassium metatitanate, tinning - lead plating, and, tinning - lead plating with the addition of potassium metatitanate for the volume ratio of plumbate and stannate electrolytes 3 : 2. The results are given in table 1.

Table 1

Dissipative power values of alkaline electrolytes

| Type of coating | Sn | Sn(TiO <sub>x</sub> ) | Sn-Pb | Pb-Sn(TiO <sub>x</sub> ) |
|-----------------|----|-----------------------|-------|--------------------------|
| DP, %           | 64 | 73                    | 75    | 87                       |

As can be seen from Table 1, the addition of potassium metatitanate to the electrolyte in all cases increases the dissipative power of alkaline electrolytes. For the tinning electrolyte DP increases by 9 %, for the tinning - lead plating electrolyte - by 12 %.

In addition, the stability of the electrolyte itself is significantly affected by temperature. Table 2

shows the dependence of the combined electrolyte appearance on temperature for the volume ratio of plumbate and stannate electrolytes 3 : 2, but these patterns were observed in all the studied volume ratios of lead plating and tinning electrolytes.

Table 2

| Influence of temperature on the appearance of the combined electrolyte |                                                   |             |              |                  |                   |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------|--------------|------------------|-------------------|
| Type of electrolyte                                                    | Consistency of the electrolyte at temperature, °C |             |              |                  |                   |
|                                                                        | 20                                                | 30          | 40           | 50               | 60                |
| Combined, plumbate-stannate                                            | transparent                                       | transparent | transparent  | slight turbidity | black precipitate |
| -/- with the addition 0.2 g/l $K_2TiO_3$                               | transparent                                       | transparent | cloudy light | cloudy dark      | black precipitate |

It is determined that the combined electrolyte is very sensitive to the ratio of the cathode to anode area. Satisfactory quality of the coating is obtained only with a ratio of the cathode to anode area not less than 1: 2 respectively.

When optimizing the electrolyte composition, the factor of the titanium content in the coating also had to be taken into account. The

optimization of the potassium metatitanate volume concentration in the combined electrolyte was not performed, as we relied on data from the previous works [14;18]. After dissolving the electrolytic precipitate in concentrated nitric acid, the titanium content was determined spectrophotometrically. The results are given in Table 3.

Table 3

Concentration of titanium ( $C_s$ ) in coatings Pb-Sn( $TiO_x$ ), obtained from the combined alkaline electrolytes of tinning – lead plating. Content of  $K_2TiO_3$  in the electrolyte  $C_v = 0.2$  g/l

|                                                      |                     |                      |                      |                      |
|------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Volume ratios of lead plating - tinning electrolytes | 1 : 4               | 2 : 3                | 3 : 2                | 4 : 1                |
| Correlation Pb : Sn in terms of mol-eq               | 1.00 : 4.36         | 1.23 : 2.00          | 2.75 : 2.00          | 7.35 : 2.00          |
| $C_s$ , mg/cm <sup>2</sup>                           | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | $38.9 \cdot 10^{-2}$ | $60.9 \cdot 10^{-2}$ | $44.6 \cdot 10^{-2}$ |

As can be seen from Table 3, the maximum amount of Ti is observed at the ratios of the electrolytes of lead-plating and tinning 3 : 2 respectively. The amount of titanium in the electrolyte with a ratio of 1: 4 is close in values to that in the coating Sn( $TiO_x$ ) [14].

The analysis of SEM images presented in Fig. 1 gives grounds to assert the fundamental morphological difference of the coating surfaces obtained in the combined electrolyte with

different ratio of lead plating and tinning electrolytes. Thus, the coating surface obtained at the ratio of these electrolytes of 1 : 4 was characterized by the heterogeneity of grain aggregates in both size and shape. Against the background of grain aggregates with an average size of 3–4  $\mu m$ , much larger grain conglomerates with an average size of 5–6  $\mu m$  can be seen (see Fig. 1a), while anisotropic (10 x 2  $\mu m$ ) formations are clearly displayed.

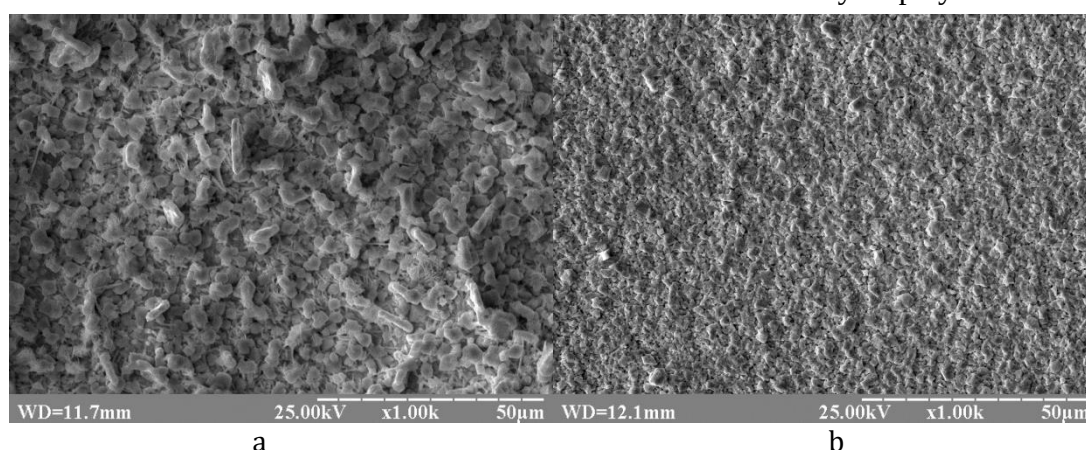


Fig. 1. SEM images (x1000) of the electrodeposited alloy Pb-Sn( $TiO_x$ ) surface, obtained in the combined electrolyte at  $i = 20$  mA/cm<sup>2</sup> with the ratio of lead plating and tinning electrolytes a) 1 : 4 and b) 4 : 1

In contrast to this structural inhomogeneity, the coatings obtained in the combined electrolyte with a ratio of lead plating and tinning electrolytes 4 : 1, had a homogeneous and finer structure with

an average grain aggregate size of 1.5–2  $\mu m$  (see Fig. 1b). Such a significant diminution of the grain aggregates of approximately the same size indicates an increase in the specific surface area of

the samples with the increase in the proportion of lead plating electrolyte in the combined electrolyte.

On the basis of the received data it is possible to draw a conclusion that increasing the proportion of the lead plating electrolyte in the combined electrolyte leads both to the formation of a more homogeneous surface structure and to the reduction in size of the electrolytic sediment grain conglomerates, that improves the quality of the obtained alloys.

The diminution of the electrodeposited alloy structure in the lead-tin system with the increase of the lead plating electrolyte proportion in the combined electrolyte can be explained on the basis of the ideas about the electrochemical phase formation of metals and alloys through the stage of supercooled liquid state [23]. According to the concept [24–26], during electrochemical deposition of a metal or alloy in an aqueous medium on a solid cathode, a strongly supercooled metallic liquid is formed in the form of many liquid clusters of atoms, which are released avalanche-like in different places of the cathode.

During the electrochemical deposition of a lead-tin system alloy with the increased concentration of lead ions in the combined electrolyte, the alloy crystallizes in the form of a solid substitution solution based on lead doped with tin. The formation of this type of solution is explained by the fact that in this case the Hume-Rosery rule is fulfilled, according to which for the formation of alloys in the form of solid substitution solutions it is necessary that the atomic radii of interacting metals differ by no more than 15%. In this case, the difference between the radii of Pb atoms (0.1935 nm) and  $\beta$ -Sn (0.1862 nm) is only 4 %.

Since with the increasing degree of supercooling during electrodeposition of metal / alloy, its structure becomes finer [27], and the degree of supercooling of lead exceeds the same value for tin by 1.5 times, increasing the concentration of the solvent metal (Pb) in a lead-

tin system alloy will lead to the formation of a finer structure than at a decreased concentration of it, as observed experimentally.

Additional diminution of the electrodeposited alloy Pb (Sn) structure is also possible by means of its doping with titanium. As shown in [28], when interacting in the process of electrodeposition of the elements that differ significantly in valence, the occurrence of intermetallic compounds in the alloy structure is likely. Such intermetallics must be additional centers of the heterogeneous crystallization of the liquid clusters of the alloy atoms or their combinations in the supercooled liquid state.

Within this work some properties of Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) coatings were also investigated.

**Photocatalytic properties.** On the surface of the triple alloy Pb-Sn (TiO<sub>x</sub>) in air or as a result of artificial oxidation, a film of oxides of lead, tin and titanium should form, mostly in the maximum oxidation states. According to many studies (for example, [29; 30]) combinations of these oxides show significant catalytic, electrocatalytic and photocatalytic properties. The latter are most characteristic of the materials containing TiO<sub>2</sub>, and are a very popular area of modern research [11–13]. That is why we first tested the photocatalytic behavior of Pb-Sn (TiO<sub>x</sub>)-electrodes by the example of a model reaction of hydrogen peroxide decomposition. The oxidation of the surface of all the electrodes took place in air at room temperature during the day. The photodegradation was performed in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution, initial and current concentrations of which were set permanganatometrically according to the method described in [31] at UV irradiation on oxide catalysts of different nature. . The initial peroxide concentration values varied in the range of 0.04–0.05 mol/l. Without UV irradiation the fraction of decomposed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> did not exceed 2–3 % per hour. The fraction of decomposed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> without catalyst, but under UV irradiation, was 10–12 % per hour, the results in tables 4, 5 are given less these values.

Table 4

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mass %), decomposed for 1 h under the action of UV radiation on materials**

| Material                              | Sn  | Sn-Ti | Sn-Pb |
|---------------------------------------|-----|-------|-------|
| Part of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 7.2 | 15.3  | 8.6   |

Table 5

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mass %), decomposed for 1 h under the action of UV radiation on Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>)-electrodes obtained at different volumetric ratios of electrolytes**

| Volume ratios of plumbate and stannate electrolytes | 1 : 4 | 2 : 3 | 3 : 2 | 4 : 1 |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Part of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>               | 14.0  | 18.1  | 23.1  | 25.6  |

As can be seen from Table 4 and 5, the materials containing oxidized titanium are naturally more photocatalytically active than unmodified samples. As for the Pb-Sn ( $\text{TiO}_x$ ) alloy, the decomposed part of  $\text{H}_2\text{O}_2$  increases gradually with the increase in the amount of lead in the combined electrolyte. This can be due to both the high oxidizing properties of lead (VI) oxide formed on the surface and the increase in the specific surface area of the material (see Fig. 1).

**Electrochemical properties.** The anodic behavior of a tin electrode in alkaline solutions with the addition of potassium metatitanate was studied quite carefully in the works [10–11], but no data were available on the behavior of a lead electrode under similar conditions. Based on Fig. 2, we can say that complete passivation of the lead electrode is not achieved at the anodic potential scan (Fig. 2, curve 1). The introduction of 1 mmol / l of potassium metatitanate into the electrolyte reduces the peak of the anodic dissolution of lead almost 5 times, which indicates an intensive interaction between  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{TiO}_3^{2-}$ , possibly with the formation of a hardly soluble compound that blocks the electrode surface. But the high solubility of oxygen-containing compounds of lead in alkalis does not allow to form a stable passive film on the surface of the lead electrode, as can be seen from the comparison of curves 1 and 2 (Fig. 2).

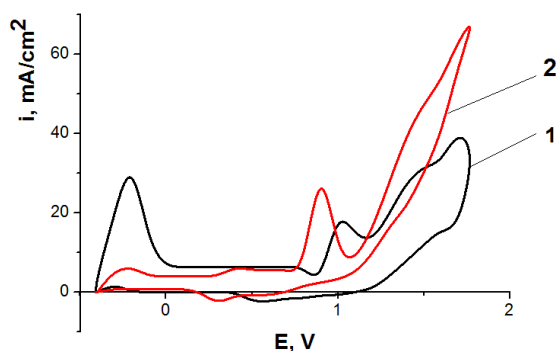


Fig. 2. Voltamperograms registered on Pb-electrodes: 1 – in 0.5 mol / l KOH solution; 2 – in 0.5 mol / l KOH solution +  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{K}_2\text{TiO}_3$ .  $V = 20 \text{ mV / s}$ .

The tin-lead thermal alloy also did not show the ability to passivate in alkaline media, and the maxima of active dissolution of lead and tin are maintained at the dissolution potentials of individual substances. Introduction to this alloy of titanium compounds changes the nature of current-voltage dependences. In previous works of our laboratory with the thermal alloy Pb-Sn- $\text{TiO}_x$ , electrochemical studies were performed to determine the ability of the alloy to form strong oxide films on the surface. Similar studies were

performed for the electrolytic alloy. In Fig. 3 the current-voltage curves recorded in a 0.5 molar solution of KOH on an electrolytic alloy Pb-Sn- $\text{TiO}_x$  are shown.

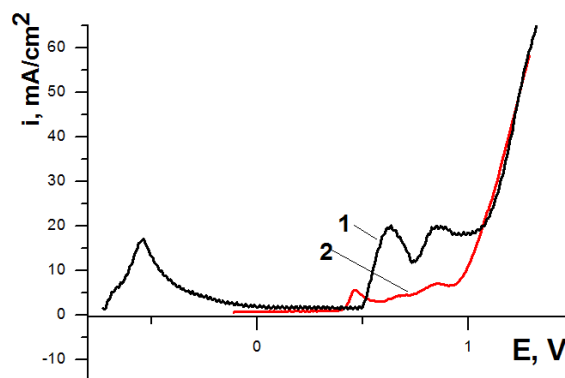


Fig. 3. Voltamperograms registered in 0.5 mol / l KOH solution on an electrolytic alloy Pb-Sn( $\text{TiO}_x$ ): 1 – on a freshly precipitated alloy; 2 – upon re-registration.  $V = 20 \text{ mV / s}$ .

In 0.5 mol / l KOH solution for thermal alloy, a significant part of passive area and peaks of active anodic and transpassive oxidation were observed. As can be seen, the passivation area in the range of potentials from -0.2 to 0.5 V is also present on the electrolytic alloy. Curve 2 on Fig. 3 was recorded on the same surface that has already passed to  $E = 1.2 \text{ V}$ . In this case, the peak of active dissolution is not observed at all, and the peaks in the transpassive area are reduced by 3–3.5 times. This indicates the formation of an insoluble in alkali oxide film on the surface of the alloy.

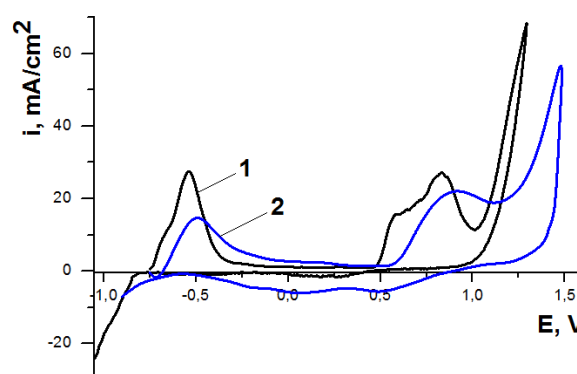


Fig. 4. Voltamperograms registered in 0.5 mol / l KOH solution on the alloy Pb-Sn- $\text{TiO}_x$ : 1 – obtained electrolytically; 2 – obtained thermally.  $V = 20 \text{ mV / s}$

When comparing the cyclic curves obtained on thermal and electrolytic alloys (Fig. 4), there is a coincidence of the general shape of the curve and the location of the main areas. The reason for the discrepancies can be related to the method of obtaining the alloy, as well as to the different quantitative ratio of components in it.

**Corrosion tests.** To test the ability of the alloy to form strong oxide films on the surface, corrosion

tests of a passivated sample Pb-Sn ( $\text{TiO}_x$ ) were performed. The alloy was precipitated from a combined electrolyte with a ratio of lead plating and tinning electrolytes 3: 2 respectively, with the addition of 0.2 g / l of potassium metatitanate, because according to our previous studies, it is from this solution that a coating is obtained with the maximum amount of titanium compounds and with a high quality of sediments, which has a high adhesion to the base.

The formation of the oxide layer on the coating took place under standard conditions in air for one hour. The corrosion test was performed in an acetic acid medium (boiling solution 31.2 g/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 g/l  $\text{Na}_2\text{S}$ , 60 s). This is due to the fact that similar tests have previously been performed for passivated samples of Sn ( $\text{TiO}_x$ ) obtained by different methods, and it is possible to compare the results [14; 18]. For Pb-Sn ( $\text{TiO}_x$ )-electrodes passivated in the air during the day, the phenomenon of self-regeneration of oxide surface after mechanical damage was observed. A similar phenomenon was observed on the passivated Sn( $\text{TiO}_x$ ) electrode. It can be assumed that the addition of potassium metatitanate is the cause of self-healing of oxide layer mechanical damage in composite materials, probably due to the formation of the corresponding galvanic couple.

In addition to direct corrosion tests, the method of self-activation curves practically grounded in [32] was used to compare the properties of oxide layers that were electrochemically formed by anodizing lead-based alloys in alkaline solutions. Self-activation was performed according to the method described in [32]. The method is designed for the express analysis of oxide layer corrosion resistance and is generally able to characterize this value for metals and alloys of different nature. Passivation was performed in 0.5 mol / l KOH solution for 60 s at a potential of 1.2 V, which corresponds to the area of oxygen evolution on Pb-Sn ( $\text{TiO}_x$ ) (Figs. 2, 4). The results are shown in Fig. 5.

Compared with the undoped Pb-Sn alloy, Pb-Sn ( $\text{TiO}_x$ ) self-activation time increased by 31 %. In contrast to the thermal alloy, under the same conditions of passivation [19], the self-activation time of the electrodeposited alloy increases sharply. For the thermal alloy it was 50 s, and for the electrolytic – 950 s. This can be explained by the higher content of tin in the electrolytic alloy, which could not be introduced into the thermal alloy.

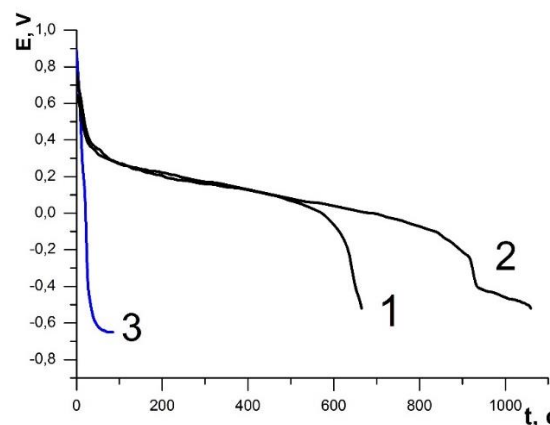


Fig. 5. Self-activation curves registered in 0.5 mol / l KOH solution: 1 – on a Pb-Sn electrode; 2 – on an electrodeposited Pb-Sn ( $\text{TiO}_x$ ) electrode; 3 – on a thermal alloy Pb-Sn( $\text{TiO}_x$ )

## Conclusions

A combined lead plating and tinning electrolyte was created on the basis of alkaline electrolytes of tinning and lead plating with the addition of potassium metatitanate. According to the criteria of the maximum content of titanium, dissipative power and surface quality, its optimal composition was determined: KOH – 100–150 g/l,  $\text{SnCl}_2$  – 16 g/l,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  – 75 g/l,  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  – 0.2 g/l, glycerol – 50–60 g/l. The optimal conditions for electrolysis are a temperature of 20–30 °C, current density  $i_k = 20 \text{ mA/cm}^2$ ; the ratio of the cathode and anode surfaces not less than 1 : 2.

The research results of the passivated coatings photocatalytic activity in combination with their anti-corrosion tests data and the surface morphology analysis confirmed their high quality.

## Bibliography

- [1] Effect of heating rates and Zn-addition on the thermal properties of Pb-Sn alloy / A. Alnakhlani, B. Hassan, M. Abdulhafiz, M. A. Al-Hajji // International journal of advanced research. – 2020. – 5(3). – P. 20–27.
- [2] Arefi-Rad M. R. Pb-doped SnS nano-powders: Comprehensive physical characterizations / M. Reza. Arefi-Rad, H. Kafashan // Optical Materials. – 2020. – V. 105. – 109887.
- [3] Interfacial behaviors of Sn-Pb, Sn-Ag-Cu Pb-free and mixed Sn-Ag-Cu/Sn-Pb solder joints during electromigration / F. Wang, D. Li, S. Tian [et al.] // Microelectronics Reliability. – 2017. – 73. – P. 106–117.
- [4] Sekimoto H. Effect of Aqueous Antimony Species on Corrosion of Pb-Sn-Ca Alloy in Copper Electrowinning / H. Sekimoto, S. Sugawara, J. Nosaka // Materials transactions. – 2020. – 61(8). – P. 162–163.
- [5] Mechanical properties of Pb/Sn, Pb/In and Sn-In solders / W. K. Jones, Y. Liu, M. Shah, R. Clarke // Soldering and Surface Mount Technology. – 1998. – 10(1). – P. 37–41.
- [6] Zhengxi H. The Internal stress and binding force of carbon nanotubes / Pb-Sn composite coatings / H. Zhengxi, J. Xiaohua // Advances in Engineering Research (AER). – 2017. – Vol. 143. – P. 675 – 680.

- [7] Bakour Z. Electrochemical Corrosion of Pb-Sn and Pb-Sb Alloys for Lead-Acid Battery Applications / Z. Bakour, A. Dakhouche // *Acta Physica Polonica A*. – 2018. – 134(1). – P. 103–105.
- [8] Hu Z. Corrosion resistance of Pb-Sn composite coatings reinforced by carbon nanotubes / Z. Hu, X. Jie, G. Lu // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2010. – 7(6). – P. 809–814.
- [9] Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to Formic Acid on Pb-Sn Alloy Cathode / P. Widiatmoko, I. Nurdin, H. Devianto, B. Prakarsa, H. Hudoyo // *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. – 2020. – 823:012053.
- [10] Yang Z. P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO<sub>2</sub> to formate / Z. Yang, F. E. Oropeza, K. H. L. Zhang // *APL Materials*. – 2020. – 8(6):060901.
- [11] Bagheri S. N. Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis / S. N. Bagheri, N. M. Julkapli // *Scientific World Journal*. – 2014. – Vol. 214. – P. 3–10.
- [12] Hintshoa N. Photo-catalytic activity of titanium dioxide carbon nanotubeno-composites modified with silver and palladium nanoparticles / N. Hintshoa, L. Petrika, A. Nechaeva // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 157. – P. 273–283.
- [13] Salomatina S. V. Structure and catalytic activity of poly (titanium oxide) doped by gold nanoparticles in organic polymeric matrix / E. V. Salomatina, A. S. Loginova, S. R. Ignatov // *Inorg. Organomet. Polym.* – 2016. – Vol. 26. – P. 1280 – 1291.
- [14] Plyasovskaya K. Research into corrosion and electrocatalytic properties of the modified oxide films on tin / K. Plyasovskaya, V. Vargalyuk, I. Sknar [et al.] // *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – 5 (12-89). – P. 39–45.
- [15] Ильин В. А. Лужение и свинцевание / В.А. Ильин – М.: Машгиз. – 1971. – 46 с.
- [16] Hu Z. Study of Polyacrylic Acid Dispersing Pb-Sn-CNTs Composite Plating Solution / Z. Hu, X. Jie // *5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering*. – 2015. – 978-94-6252-113-1.
- [17] Физические величины. Справочник. / А. П. Баби́чев, Н. А. Бабушкіна, А. М. Бра́тковский [и др.]; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
- [18] Варгалюк В. Ф. Электроосаждение олова в присутствии K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> / В. Ф. Варгалюк, Е.А. Плясовская, Е. И. Нестер // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер.: Хім.* – 2016. – Т. 24, № 1. – С. 7 – 12.
- [19] Сплав Pb-Sn з добавками сполук титану / А.Г. Пашина, А.Я. Ріттер, К.А. Плясовська, В.Ф. Варгалюк. – 2018. – Матеріали II всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» 10 квітня 2018, Дніпро. – С. 71.
- [20] А. с. СССР, МКИ G 23 N 5/32. Способ приготовления щелочного электролита / Б.Ф. Ляхов, В.Н. Кудрявцев, А.Т. Ваграмян (СССР). – № 393370; опубл. 24.12.75, Бюл. № 33. – 23 с.
- [21] Марченко Э. Фотометрическое определение элементов / Э. Марченко. – 1971. – М.: Мир. – 501 с.
- [22] Рахманкулов Д. Л. Физические и химические свойства глицерина / Д. Л. Рахманкулов, Б. Х. Кимсанов, Р. Р. Чанышев. – М.: Химия, 2003. – 200 с.
- [23] Girin O. B. Mechanism of liquid phase formation in metals during electrodeposition / O. B. Girin, V. P. Khlyntsev // *Elektronnaya Obrabotka Materialov*. – №3. – P. 13–18.
- [24] Girin O. B. Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 1 / O. B. Girin // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2017. – V. 53, №2. – P. 137–143.
- [25] Girin O. B. Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 2 / O. B. Girin // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – V. 53, №3. – P. 233–239.
- [26] Girin O. B. Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 3 / O. B. Girin // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2017 – V. 53, №4. – P. 339–344.
- [27] Girin O. B. Mechanism of structure formation in electrolytic coatings / O. B. Girin, G. M. Vorob'ev // *Russian metallurgy. Metally*. – 1987. – № 4. – P. 148–152.
- [28] Girin O. B. (2020). Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: part 1 – metals. / O. B. Girin, D. G. Korolyanchuk, // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2020. – V. 56, № 1. – P. 28–40.
- [29] Velichenko A. B. Electrodeposition of PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials from suspension electrolytes / A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko, N. N. Nikolenko // *Theor. Exp. Chem.* – 2016. – Vol. 52. – P. 127–131.
- [30] Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts / M. Huang, S. Yu., B. Lin [et al.] // *Ceramics Int.* – 2014. – Vol. 40(8). – P. 13305–13312.
- [31] Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
- [32] Головкин Д. А. Самоактивация оловянного электрода, модифицированной анодной обработкой в щелочном растворе / Д. А. Головкин, Е. А. Беляновская // *Вопросы химии и химической технологии*. – 1999. – № 1. – С. 84 – 86.

## References

- [1] Alnakhlani, A., Hassan, B., Abdulhafiz, M., Al-Hajji, M. A. (2020). Effect of heating rates and Zn-addition on the thermal properties of Pb-Sn alloy. *International journal of advanced research*, 5(3), 20–27. <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/3478>
- [2] Arefi-Rad, M. R., Kafashan, H. (2020). Pb-doped SnS nano-powders: Comprehensive physical characterizations. *Optical Materials*, 105, 109887. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109887>
- [3] Wang, F., Li, D., Tian, S., Zhang, Z., Wang, J., Yan, C. (2017). Interfacial behaviors of Sn-Pb, Sn-Ag-Cu Pb-free and mixed Sn-Ag-Cu/Sn-Pb solder joints during electromigration. *Microelectronics Reliability*, 73, 106–117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microrel.2017.04.031>
- [4] Sekimoto, H., Sugawara, S., Nosaka, J. (2020). Effect of Aqueous Antimony Species on Corrosion of Pb-Sn-Ca Alloy in Copper Electrowinning. *Materials transactions*, 61(8), 162–163. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M-M2020831>
- [5] Jones, W. K., Liu, Y., Shah, M., Clarke R. (1998). Mechanical properties of Pb/Sn, Pb/In and Sn-In solders. *Soldering and Surface Mount Technology*, 10(1), 37–41. <http://doi.org/10.1108/09540919810203847>
- [6] Zhengxi, H., Xiaohua, J. (2017). The Internal stress and binding force of carbon nanotubes / Pb-Sn composite



- coatings. *Advances in Engineering Research (AER)*, 143, 675 – 680.
- [7] Bakour, Z., Dakhouche, A. (2018). Electrochemical Corrosion of Pb-Sn and Pb-Sb Alloys for Lead-Acid Battery Applications. *Acta Physica Polonica A*, 134(1), 103–105. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.103>
- [8] Hu, Z., Jie, X., Lu, G. (2010). Corrosion resistance of Pb-Sn composite coatings reinforced by carbon nanotubes. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(6), 809–814. <http://doi.org/10.1007/s11998-010-9269-y>
- [9] Widiatmoko, P., Nurdin, I., Devianto, H., Prakarsa, B., Hudoyo, H. (2020). Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to Formic Acid on Pb-Sn Alloy Cathode. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 823:012053. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/823/1/012053>
- [10] Yang, Z., Oropeza, F. E., Zhang, K. H. L. (2020). P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO<sub>2</sub> to formate. *APL Materials*, 8(6):060901
- [11] Bagheri, S. N., Julkapli, N. M. (2014). Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *Scientific World Journal*, 214, 3–10. <https://doi.org/10.1155/2014/727496>
- [12] Hintshoa, N., Petrika, L., Nechaeva, A. (2014). Photocatalytic activity of titanium dioxide carbon nanotubenano-composites modified with silver and palladium nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 157, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.021>
- [13] Salomatina, S. V., Loginova, A. S., Ignatov, S. R. (2016). Structure and catalytic activity of poly (titanium oxide) doped by gold nanoparticles in organic polymeric matrix. *Inorg. Organomet. Polym.*, 26, 1280–1291. <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0409-4>
- [14] Plyasovskaya, K. Vargalyuk, V., Sknar, I., Cheremysynova, A., Sigunov, O., Karakurkchi, A. (2017). Research into corrosion and electrocatalytic properties of the modified oxide films on tin. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 5(12–89), 39–45. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109710>
- [15] Ilin, V.A. (1971). [Tinning and leading], Moscow, USSR: Mashgiz. (in Russian).
- [16] Hu, Z., Jie, X. (2015). Study of Polyacrylic Acid Dispersing Pb-Sn-CNTs Composite Plating Solution. *5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering*, 978-94-6252-113-1. <https://doi.org/10.2991/icadme-15.2015.401>
- [17] Babichev, A. P., Babushkina, N. A., Bratkovskiy, A. M. (1991). [Physical quantities. Directory]. In I. S. Grigoreva, E. Z. Meylianova (Ed.). Moscow, USSR: Energoatomizdat. (in Russian).
- [18] Varghaljuk, V. F., Plyasovskaya, K. A., Nester, E. I. (2016). [Electrodeposition of tin in presence of K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>]. *Visnik Dnipropetrovskogo universitetu. Seriya Khimiya – Bulletin of Dnipropetrovsk university. Series Chemistry*, 24(1), 7–12. (in Russian). <https://doi.org/10.15421/081602>
- [19] Pashina, A. G., Ritter, A. Ya. Varghaljuk, V. F., Plyasovskaya, K. A. (2018). [Pb-Sn alloy with additives of titanium compounds]. *Teoretichni ta eksperimentalni aspekti suchasnoyi himiyi ta materialiv – Theoretical and experimental aspects of modern chemistry and materials*, 71. (in Ukrainian).
- [20] Lyahov, B.F., Kudryavtsev, V.N., Vagramyan, A.T. USSR Patent No. 393370. Moscow, USSR. (in Russian).
- [21] Marchenko, E. M. (1971). [Photometric determination of elements]. Moscow, USSR: Mir. (in Russian).
- [22] Rahmankulov, D. L., Kimsanov, B. H., Chanyishev R. R. (2003). [Physical and chemical properties of glycerin]. Moscow, Russia: Khimiya. (in Russian).
- [23] Girin, O. B., Khlyntsev, V. P. (2000). Mechanism of liquid phase formation in metals during electrodeposition. *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 3, 13–18.
- [24] Girin, O. B. (2017). Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 1. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 53, 2, 137–143. <https://doi.org/10.3103/S1068375517020041>
- [25] Girin, O. B. (2017). Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 2. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 53, 3, 233–239. <https://doi.org/10.3103/S1068375517030048>
- [26] Girin O. B. (2017). Further evidence of phase formation through a liquid state stage in metals being electrodeposited: part 3. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 53, 4, 339–344. <https://doi.org/10.3103/S1068375517040056>
- [27] Girin, O. B., Vorob'ev, G. M. (1987). Mechanism of structure formation in electrolytic coatings. *Russian metallurgy. Metally*, 4, 148–152.
- [28] Girin, O. B., Korolyanchuk, D. G. (2020). Electrochemical phase formation of metals and alloys at chemically identical solid or liquid cathode: part 1 – metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 56, 1, 28–40. <https://doi.org/10.3103/S1068375520010068>
- [29] Huang, M., Yu., S., Lin, B., Dongn, L., Zhang, F., Fan, M., Wang, L., Yu, J., Deng, Ch. (2014). Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Ceramics Int.*, 40, 13305–13312. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.043>
- [30] Velichenko, A. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Nikolenko, N. N. (2016). Electrodeposition of PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials from suspension electrolytes. *Theor. Exp. Chem.*, 52, 127–131. <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9461-y>
- [31] Petrukhyna, O. M. (1992). [Analytical chemistry. Chemical methods of analysis]. Moscow, Russia: Khimiya. (in Russian).
- [32] Golovko, D. A., Belyanovskaya, E. A. (1999). [Self-activation of a tin electrode modified by anodic treatment in an alkaline solution]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 84–86 (in Russian). 31996–32002 <https://doi.org/10.1039/C8RA05345F>