

ISSN 2409-5613
2016. vol. 3. N 1

Chimica Techno Acta

 cta.urfu.ru



CHIMICA
TECHNO
ACTA

2016. Vol. 3. N 1

ISSN 2409-5613

Chimica Techno Acta



cta.urfu.ru

Editor-in-Chief

Yu. Yu. Morzherin (Russia)

Advisory Board

I. S. Antipin (Russia)

A. Zaytsev (UK)

M. Zinigrad (Israel)

A. Ivanov (Russia)

V. Ostrovskii (Russia)

J. Subbotina (Canada)

Zh.-J. Fan (China)

Production Editor

A. Yu. Platonova

Managing Editor

T. A. Pospelova

Founded by Ural Federal University named after the
first President of Russia B. N. Yeltsin
19, Mira St., 620002, Ekaterinburg, Russia

Главный редактор

Ю. Ю. Моржерин (Россия)

Редакционный совет

И. С. Антипин (Россия)

A. B. Зайцев (Великобритания)

М. И. Зиниград (Израиль)

A. B. Иванов (Россия)

B. A. Островский (Россия)

Ю. О. Субботина (Канада)

Ж.-Дж. Фан (Китай)

Научный редактор номера

A. Ю. Платонова

Зав. редакцией

T. A. Пospelova

Учредитель – Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Chimica Techno Acta

2016 | January | № 1

Scientific and Technical Journal

Established in 2014

Published four times per year

International journal
Chimica Techno Acta
(Process in chemistry and
chemical technology)
issued in Russia

© Ural Federal University,
2016

Chimica Techno Acta

2016 | Январь | № 1

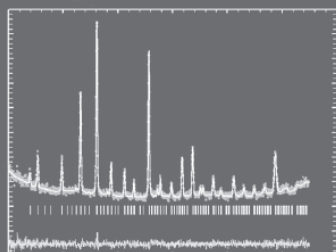
Научно-технический журнал

Журнал основан в 2014 г.

Выходит четыре раза в год

Международный журнал
Chimica Techno Acta
(«Процессы в химии
и химической технологии»)
издается в России

© Уральский федеральный
университет, 2016

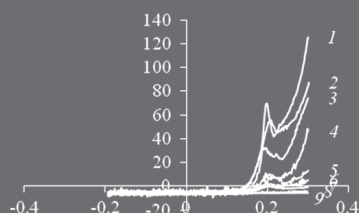


5

Animitsa I. E., Kochetova N. A.
Crystal structure and imperfection of the perovskite-like
proton conductor $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

Анимитца И. Е., Кочетова Н. А.
Кристаллическая структура и дефектность перовскитоподобного протонного проводника $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

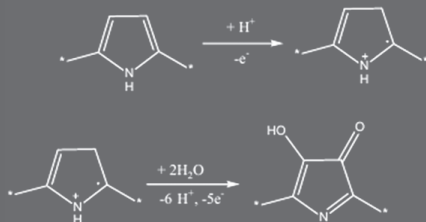
24



Ivanov M. G., Nechaev A. V., Mokrushin V. S.,
Ostroukhova O. I.
The effect of fluorine-containing inhibitors of corrosion
of copper in atmospheric conditions

Иванов М. Г., Нечаев А. В., Мокрушин В. С., Остроухова О. И.
Влияние фторсодержащих ингибиторов на коррозию
меди в атмосферных условиях

30

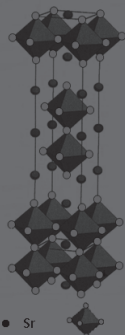


V. Tkach, C. S. de Oliveira, J. Maia,
Soares B. Gunter, R. Ojani, P. I. Yagodinez
The mathematical description of the electrosynthesis
of composites of oxy-hydroxy compounds cobalt
with polypyrrole overoxidized

Ткач В., де Оливейра С. С., Ж. Майя, Б. Гюнтер Соарес,
Р. Ожани, Ягодинец П. И.

Математическое описание электросинтеза композитов
окси-гидроксисоединений кобальта с перекисленным
полипирролом

46

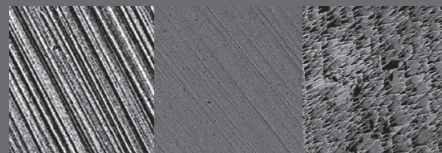


Zvereva I., Pavlova T., Pantchuk V.,
Semenov V., Breard Y., Choynet J.
The solid solution $Sr_{3-2x}Fe_3xO_{7-6x}$ ($x \leq 0.5$):
characterization of Fe (III) – Fe (IV) mixed valences

58

Panteleeva V. V., Shein A. B., Kamenschikov O. Yu.
The impedance of anodic processes on passive NiSi-electrode
in sulfuric fluoride containing electrolyte

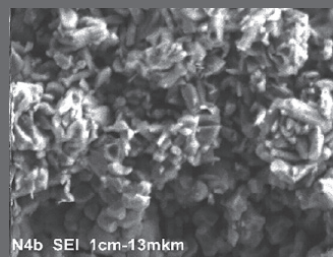
Пантелеева В. В., Шейн А. Б., Каменщиков О. Ю.
Импеданс анодных процессов на пассивном NiSi-
электроде в сернофторидсодержащем электролите



68

Guseva A. F., Trifonova M. V., Pestereva N. N.
Surface reactions with participation of oxides of molybdenum
and tungsten: the influence of external factors

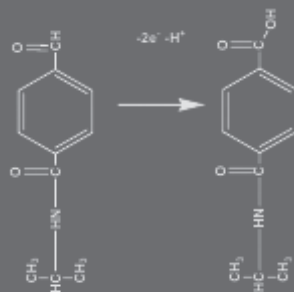
Гусева А. Ф., Трифонова М. В., Пестерева Н. Н.
Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена
и вольфрама: влияние внешних факторов



85

Tkach V. V., de Oliveira S. C., de Oliveira S.K.B.,
Ogani R., Elenich O.V., Yagodynets' P. I.
The mechanism for the electrooxidation of procarbazine
pharmaceutical preparation in alkaline media
and its mathematical description

Ткач В. В., де Оливейра С. С., де Оливейра С. К. Б.,
Ожани Р., Еленич О. В., П. И. Ягодинец
Механизм электрохимического окисления
фармацевтического препарата прокарбазин
в щелочной среде и ее математическое описание



I. E. Animitsa, N. A. Kochetova

Ural Federal University

620002, Ekaterinburg, Mira str., 19

Phone: (343) 261-74-70

E-mail: irina.animitsa@urfu

Crystal structure and imperfection of the perovskite-like proton conductor $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

The crystal structure complex oxide $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ in anhydrous and hydrated forms was studied by the method of neutron diffraction, the preferred localizations of protons were set. The hydration process with temperature variation and the partial pressure of water vapor was studied. It is established that the crystallographic non-equivalence of OH-groups in the structure determines their different thermal stability. The quasi-chemical approach was proposed that describes the formation of proton defects in oxides with structural disordering.

Keywords: neutrogramma; quasichemical approach; high temperature proton conductors (HTPC).

© Animitsa I. E., Kochetova N. A., 2016

Introduction

Proton conductors are widely used as components of electrochemical devices such as gas sensors, electrolysers, fuel cell membranes, etc [1–3]. The class of high temperature proton conductors (HTPC) is presented of complex oxide compounds with perovskite structure ABO_3 or derived from it. In HTPC hydrogen is not part of chemical formula, its appearance in the structure of the complex oxide is provided by the equilibrium with $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -containing atmosphere and is described as the process of dissociative dissolution of water vapor/hydrogen [4]. Since the presence of oxygen vacancies is the main factor responsible for the appearance of proton defects, the value of the proton conductivity is determined by the complex oxide defectiveness.

In complex oxide compounds with the structural typical disorder of the oxygen sublattice, in contrast to phases with impurity disordering, the number of vacancies in the oxygen sublattice may be considerably higher, therefore the high oxygen deficiency is able to provide a significant level of concentration of protons (and therefore, proton conductivity) [5]. Such features allow us to consider these compounds as a distinct class of proton conductors and suggest the need to devise new ways to describe them. At the same time, a combination of properties, such as high concentrations of protons and high reversibility of the processes of hydration, gives ground to consider this class of proton conductors as a promising matrix for proton transport.

In the present work we report a detailed study of the crystal structure of proton conductor $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ and set the preferred places of localization of pro-

tons, and also developed a quasichemical approach to describe the processes of formation of proton defects.

Experimental part

The synthesis of the sample with a nominal composition of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ was conducted by solid-phase synthesis from the pre-dried carbonates and niobium oxide at temperature endurances 800–1000–1200–1300 °C for 24 h with intermediate chafing. The hydrated samples were obtained by slow cooling (1 °C/min) with 1000 °C to 150–200 °C in the humid air ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm). The amount of absorbed water was controlled by the method of thermogravimetry.

The neutron diffraction studies were performed at the nuclear research reactor IVV-2M (Zarechny town, Sverdlovsk region) using diffractometer D-7A with a double monochromator. The first monocrystal is pyrolytic graphite with a reflective plane (002), the second is germanium, the reflection plane is 511. The wavelength of monochromatic neutrons is $\lambda = 1.5255$ Å. Data were obtained at room temperature in the angular range 9–130 °C with a step of 0.05 °C and angular resolution is $\Delta d/d = 0.02$ %. The refinement of crystal structure was carried out using full-profile analysis on Rietveld by using the software package FullProf [6].

Results and discussion

According to the results of local energy-dispersive x-ray microanalysis it is established that the stoichiometry of the synthesized sample was maintained within 1 at. %, there was a slight variation in the values of ratios of Ba:Ca:Nb, the over-

The studies of surface morphology of the samples was performed by scanning electron microscope JEOL JSM-6390LA. For the quantitative determination of the elemental composition of the samples the energy dispersive microanalysis with energy dispersive console JEOL JED 2300 was carried out. The limit of detection at normal energies (5–20 kV) was ~0.5 at. %. The error of concentration measurement is ± 2 %. The management, monitoring and analysis of the received data were carried out using the software package Analysis Station JED series, Version 3.7.

The thermogravimetric studies were carried out in the heating process in the atmosphere of dry Ar in thermoanalyzer TG STA 409 PC (NETZSCH) included with unit quadrupole mass spectrometer QMS 403C Aëlos. The shooting of isothermal dependences of the mass from the partial pressure of water vapor was performed with stepwise change of humidity from $p\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5}$ atm to $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm. Under each value of the activity of water vapor the system was maintained to a state of equilibrium within a few days.

all composition of the sample was characterized by a slight lack of Ca.

The study of the morphology of the powder sample did not reveal the presence of impurity phases, the homogene-

ous distribution of metal components was observed.

The structure of the anhydrous sample $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ was investigated by using neutron diffraction. Fig. 1 shows experimental, calculated and differential profiles of neutronography.

It is established that the crystal structure $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ is described in the structural type of the double perovskite $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_6$, and is characterized by a cubic cell with space group $Fm\bar{3}m$, which corresponds well with x-ray diffraction stud-

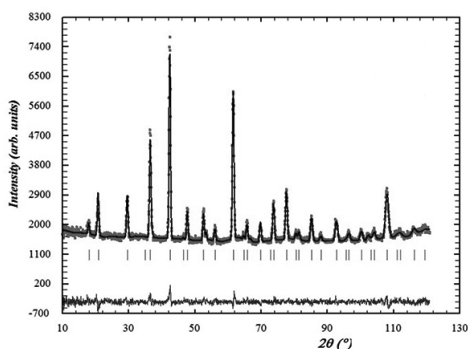


Fig. 1. Neutronogram sample composition $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, shows the experimental (points), calculated (line) and difference (bottom) data and the angular position of the reflexes for cubic phases (strokes)

ies carried out previously [7]. For four formula units $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_6$ the following distribution of hydrogen atoms in the positions is characterized: 8c-crystallographic positions are filled with cations of barium (A-sublattice), the cations B-sublattice (niobium and calcium) occupy two crystallographically nonequivalent positions 4a and 4b, the oxygen takes position 24e. The main results of calculations are presented in table 1. According to the data about the coordinates of the atoms and the unit cell parameters the interatomic distances were calculated (table 2). The structure is built from connected by vertices different octahedra NbO_6 and CaO_6 formed by orderly arranged atoms of niobium and calcium and is oxygen-deficient, which is confirmed by the partial filling of oxygen positions. The location of oxygen vacancies is statistical, as the predominant places of their localization have not been identified.

The next step was the study of the structure of the sample $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ in hydrated form. The degree of hydration was established according to data of thermogravimetry, the overall composition is corresponded to the formula $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$.

Table 1

The coordinates and isotropic thermal parameters (B) atoms of the anhydrous sample $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$						
atom	position	The coordinates of the atoms			coefficient of filling	$B \times 100, \text{Å}^2$
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
Nb	4a	0	0	0	1.00	0.5(1)
Ca	4b	0	0	0.5	0.935(2)	1.76(4)
Ba	8c	0.25	0.25	0.25	1.00	1.59(9)
O	24e	0.2347(5)	0	0	0.917(5)	2.54(8)
$R_{wp} = 5.14\%$		$R_p = 6.06\%$		$\chi^2 = 1.36$	$R(F^2) = 3.37$	

Characteristics of atoms:

Space group $Fm\bar{3}m$, cubic symmetry, $Z=4$

The unit cell parameters: $a = b = c = 8.4428(3) \text{ Å}$; $a = b = c = 90^\circ$; $V = 601.80(3) \text{ Å}^3$; X-ray density 5.47 g/cm^3

Table 2
Interatomic distances (Å) in the coordination polyhedra in the anhydrous sample

Interatomic distances	Ba ₄ Ca ₂ Nb ₂ O ₁₁		
	BaO ₁₂	CaO ₆	NbO ₆
M-O	2.987	2.222	1.999
O-O		3.142	2.827

Based on the data of neutron diffraction it was found that when hydrated niobate of barium-calcium the cell symmetry is reduced to monoclinic and can be described in the space group $P2_1/n$. Neutronogram is presented in Fig. 2.

As a result of absorption of water is the filling of oxygen vacancies by oxygen atoms from the water molecules, respectively, the total content of oxygen in hydrated sample increases, as evidenced by the corresponding fill coefficients. Thus there is a distortion of the octahedra and the position of the oxygen atoms become non-equivalent. The data for the atomic coordinates and interatomic distances are in tables 3, 4. As

can be seen, the distance from the atom of niobium up to four equatorial oxygen atoms is equal to 2.013 Å and 2.115 Å, and to the axial atoms is 2.066 Å. In Ca-octahedron these distances are slightly larger, respectively, to the equatorial oxygen atoms is 2.226 Å and 2.125 Å, and to the axial atoms is 2.254 Å.

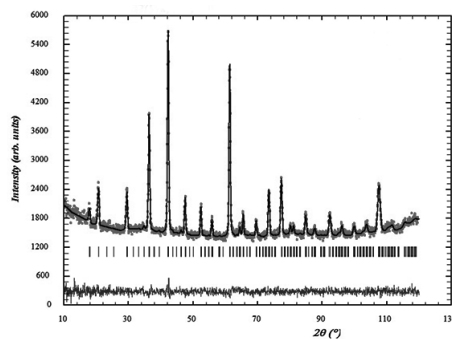


Fig. 2. Neutronogram of sample Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁·0.96H₂O shows the experimental (points), calculated (line) and difference (bottom) data and the angular position of the reflexes for monoclinic phase (strokes)

The coordinates and isotropic thermal parameters (B) atoms in Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁·0.96H₂O according to data of neutron

Atom	Position	The coordinates of the atom			Filling (abs.ed)	B×100, Å ²
		x	y	z		
Ba	4e	-0.01312	-0.00354	0.7422	4.00	1.893(2)
Nb	2d	0.50000	0.00000	0.00000	2.00	0.889(1)
Ca	2c	0.50000	0.00000	0.50000	1.815(7)	0.989(4)
O1	4e	0.24055	0.26523	0.49187	4.000(0)	2.705(3)
O2	4e	0.24067	-0.24146	0.49764	4.000(0)	3.069(8)
O3	4e	-0.02101	0.47958	0.73512	3.616(0)	1.13(11)
H1	4e	0.10214	0.47503	0.63517	0.764	1.13(11)
H2	4e	0.27941	0.15590	0.20102	0.366	1.13(11)
H3	4e	0.07867	0.19818	0.09212	0.727	1.13(11)

$R_{wp}=3.16\%$; $R_p=4.80\%$; $R_f=5.39\%$; $\chi^2=1.36$

Characteristics of atoms:

Space group $P2_1/n$, monoclinic symmetry

The unit cell parameters: $a = 5.9864(3)$ Å; $a = g = 90^\circ$; $b = 5.9964(0)$ Å; $b = 89.838(15)^\circ$; $c = 8.4958(2)$ Å; $V = 304.97(3)$ Å³; X-ray density of 5.42 g/cm³

The position of the protons is described by three possible positions H1, H2, H3. Most of the protons (H1 and H2) is localized on axial oxygen atoms O3, forming OH-groups in which the distances oxygen-hydrogen are as follows: 1.125 Å, 1.219 Å (Fig. 3). The H3 protons are localized at the equatorial oxygen atoms, shifting slightly above and below the equatorial plane and forming OH⁻-groups with a sufficiently large connection lengths of 1.37 Å (bond O2-H3). The positions of the H2 have a small filling, the main part of protons is distributed on the positions H1 and H3, which have approximately the same population (table 4).

Table 4

Interatomic distance (Å) in the structure $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$			
polyhedron	M-O1	M-O2	M-O3
CaO_6	2.226 (×2)	2.124 (×2)	2.254 (×2)
NbO_6	2.012(×2)	2.115(×2)	2.006 (×2)
BaO_{12}	3.068	2.941	3.098
	3.109	3.164	2.899
	2.885	2.861	2.798
	2.945	3.032	3.203
d O-H			
O3-H1	1.125		
O3-H2	1.219		
O2-H3	1.371		

Based on the data for fill factors, it can be concluded that there is a good correlation with the results of energy dispersive x-ray microanalysis on quantitative composition phase. The general formula can be written as $\text{H}_{1.86}\text{Ba}_4\text{Ca}_{1.82}\text{Nb}_2\text{O}_4\text{O}_4^{3.62}$ or by highlighting hydroxo group $\text{Ba}_4\text{Ca}_{1.82}(\text{OH})_{1.86}\text{Nb}_2\text{O}_{7.14}$.

The hydration processes were studied by the method of thermogravimetry under the variations of temperature and

partial pressure of water vapor in the gas phase pH_2O (Fig. 4, 5).

On TG curves (Fig. 4) there has been a dramatic change in mass of the sample at a temperature of 400–450 °C, which

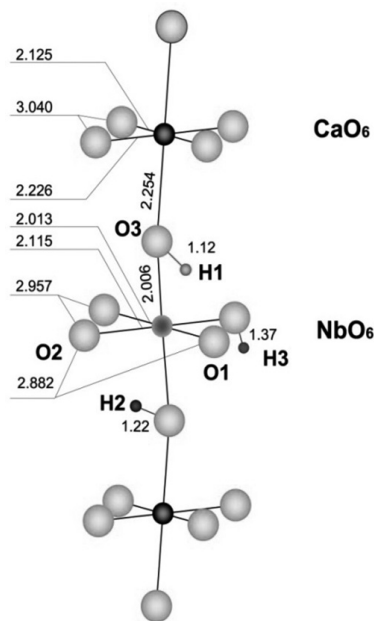


Fig. 3. The fragment structure of the sample $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$; shows the main interatomic distances (Å) in the NbO_6 octahedra and CaO_6 and the positions of the protons H1, H2, H3

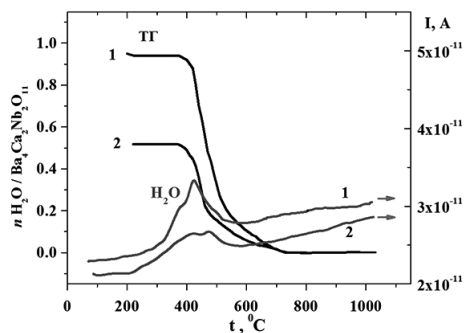


Fig. 4. TG curves and mass spectrum (ion current) water allocations in (1) $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ and (2) $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$ (partial hydration)

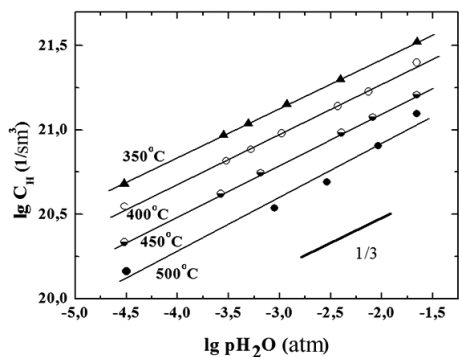


Fig. 5. The dependence of the concentration of proton defects in the structure $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from partial pressure of water vapor

removed the main amount of water (0.65 mole), next there were more monotonous change in mass of up to 700 °C.

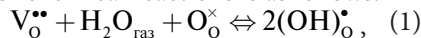
The mass spectrum characterizing the allocation of water, for extremely hydrated composition $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ is presented by a peak in the temperature range 250–550 °C, its complex type indicates the superposition of several signals and reflects the presence of three overlapping effects. The mass spectrum of the allocation of water of partially hydrated sample $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ shows the redistribution of the peak intensities, primarily a decrease in intensity of low temperature peak of the allocation of water.

The crystallographic non-equivalence of the OH⁻-groups is manifested in their different thermal stability. The isolated OH⁻-groups, that are remotod from the adjacent oxygen atoms at distances comparable to the size of the octahedron, are the most thermally resistant, and this fact reflects the greatest strength of bond O–H.

The dependences of the concentration of protons from the partial pressure of water vapor $\lg C_{\text{H}} = f(\lg p_{\text{H}_2\text{O}})$ is presented in

Fig. 5. As you can see, in the area of investigated temperatures range 300–500 °C and $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$ atm there is an increase in the concentration of protons with increasing $p_{\text{H}_2\text{O}}$, the dependences in a logarithmic scale are characterized by a linear function with a slope of 1/3.

To describe the process of dissociative dissolution of water vapour in a matrix of complex oxide we used the quasichemical approach, which allows to demonstrate the dependence of the concentration of proton defects from atmospheric humidity. The quasichemical description of the process of water absorption is sufficient detailed described for perovskite-like phases, in which oxygen vacancies are set acceptor doping. In these views, the formation of proton defects is considered as the appearance of the proton localized on oxygen, so it is represented as a particle OH^+ , which occupies the anionic site $(\text{OH})_{\text{O}}^+$. The corresponding equation of quasi-chemical reactions is as follows:

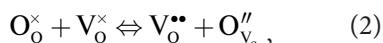


where $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – the oxygen vacancy, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – the oxygen atom in the regular position, $(\text{OH})_{\text{O}}^+$ – hydroxyl group in the oxygen sublattice with an effective positive charge.

Accordingly, the concentration of proton defects in the structure of the oxide increases with increasing partial pressure of water vapor as $[\text{OH}_{\text{O}}^+] \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ ($T = \text{const}$), where $[\text{OH}_{\text{O}}^+]$ is the concentration of the defect. Usually the experimentally observed functional dependence $\lg C_{\text{H}} = f(\lg p_{\text{H}_2\text{O}})$ (C_{H} – volume concentration of proton defects) for acceptare doped perovskites $\text{ABO}_{3-\delta}$ is characterized by the slope $d \lg C_{\text{H}} / d \lg p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1/2$ [8].

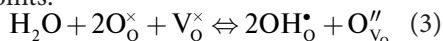
For phases with the structural disordering of the oxygen vacancies should be considered as *neutral* defects (vacant

oxygen positions), therefore the water implementation process should be described otherwise. However, the emergence of neutral defects in quasi-chemical reactions creates uncertainty, since the concentration of this neutral defect cannot be made in the condition of electroneutrality (CEN), and therefore it is impossible to establish its functional relationship with the concentrations of other defects. To avoid this situation it is usually proposed to take into account the equilibrium of the type:



where the formation of doubly ionized oxygen vacancies $V_o^{\bullet\bullet}$ occurs as a result of the migration of lattice oxygen on the place of structural vacancy, while the oxygen atom becomes formally effective negative charge corresponding to the charge of an atom in interstitial positions O_{V_o}'' [9]. Thus, the implementation process of the water is reduced to the equation (1).

The experimental results obtained in the present work on studying of dependency $\lg C_H = f(\lg p_{H_2O})$ for Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ with structural disordering showed that a previously proposed model cannot describe the observed dependence with a slope of 1/3. Therefore, the following cases of dissociative dissolution of water in the matrix of the complex oxide with the structural disordering of the oxygen sublattice are considered below. If we consider the process of introducing water with the participation of oxygen vacancies as a neutral defect, it can be assumed that oxygen from water molecules is embedded in the place of structural vacancy, and the protons are placed at regular oxygen points:



The condition of electroneutrality (CEN) can be written as: $2[O_{V_o}''] = [OH_o^\bullet]$. The electronic defects are excluded from the CEN, because it determines the conditions for dominance of atomic disordering. In addition, there is an additional relationship between the concentrations of neutral defects and oxygen vacancies. If we assume that initially, in the complex oxide the volumetric concentration of oxygen vacancies is characterized by some constant value, then the introduction of water it decreases as: $A - [O_{V_o}''] = [V_o^\times]$.

The equilibrium constant of reaction (3) can be written as follows:

$$K = \frac{[OH_o^\bullet]^2 \cdot [O_{V_o}'']}{p_{H_2O} \cdot [V_o^\times]} = \frac{[OH_o^\bullet]^2 \cdot [O_{V_o}'']}{p_{H_2O} \cdot (A - [O_{V_o}''])} \quad (4)$$

For analysis of the dependence of concentration of defects at a variation p_{H_2O} ($T = \text{const}$) we consider the conditions of approximation, corresponding to the three possible cases.

1) The low p_{H_2O}

$$[V_o^\times] \approx A; \gg [O_{V_o}''], [OH_o^\bullet]$$

2) The middle p_{H_2O}

$$2 [O_{V_o}''] = [OH_o^\bullet] \gg [V_o^\times]$$

Since $[O_{V_o}''] < A$, then the concentration of defects will be:

$$[O_{V_o}''] < A, = (2AK)^{1/3} \cdot (p_{H_2O})^{1/3}$$

$$[OH_o^\bullet] = (AK/4)^{1/3} \cdot (p_{H_2O})^{1/3}$$

$$[V_o^\times] = A - (AK/4)^{1/3} \cdot (p_{H_2O})^{1/3}$$

That is, the concentration of dominant defects will be proportional $p_{H_2O}^{1/3}$.

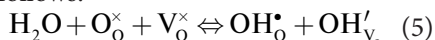
3) The high p_{H_2O}

In the case of complete filling of oxygen vacancies as a result of the implementation of the water we have: $2 [O_{V_o}''] = [OH_o^\bullet] = 2A, \gg [V_o^\times]$. That is, the concentration of dominant defects do not depend on p_{H_2O}

Fig. 6a presents the dependence of concentration of defects from p_{H_2O} in logarithmic coordinates.

Thus, it can be expected that at low temperatures the concentration of proton defects will increase with increasing p_{H_2O} and in logarithmic coordinates it will have a slope of 1/3. In experiments on study of conductivity as a function p_{H_2O} , additionally taking that the mobility of the protons is much higher than the mobility of oxygen vacancies, in the simplest case, we should also expect the increase in the total conductivity as a function $p_{H_2O}^{1/3}$.

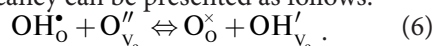
The presented calculations for structural models of the oxygen vacancies show a contrast to the case of the introduction of water in complex oxides with impurity disordering. It should say that the equation (3) describing the penetration of water into structurally disordered complex oxides is not only. The appearance of oxygen on the place of structural vacancy as the defect with a negative charge O''_{V_o} creates conditions the preferential localization of the proton on the oxygen. Therefore, in the framework of the quasichemical formalism, this process can be written as follows:



As can be seen, the formation of two types of proton defects with different charges takes place: localization of the proton on the oxygen, standing in a regu-

lar position, leads to the appearance of the defect OH^{\bullet}_O , and on the oxygen coming from water molecules leads to the appearance $OH^I_{V_o}$. The seeming contradiction related to the appearance of proton defects of opposite sign occurs because in the quasichemical description the defect is attributed to an effective charge which is determined as a differential value relative to the charge of the corresponding structural element in an ideal lattice, which is taken for zero. This writing means that the position of the protons is energetically different.

The possibility of reaction of proton exchange between lattice oxygen ions and oxygen ions, which has taken structural vacancy can be presented as follows:



We write equilibrium constants for reactions (5) and (6):

$$K = \frac{[OH^{\bullet}_O] \cdot [OH^I_{V_o}]}{p_{H_2O} \cdot [V^{\times}_O]} = \frac{[OH^{\bullet}_O]^2 \cdot [O''_{V_o}]}{p_{H_2O} \cdot (A - [O''_{V_o}])} \quad (7)$$

The condition of electroneutrality can be written as: $2[O''_{V_o}] + [OH^I_{V_o}] = [OH^{\bullet}_O]$. An additional relationship between the concentrations of defects and structural oxygen vacancies can be represented as: $[V^{\times}_O] = A - ([O''_{V_o}] + 1/2[OH^I_{V_o}])$.

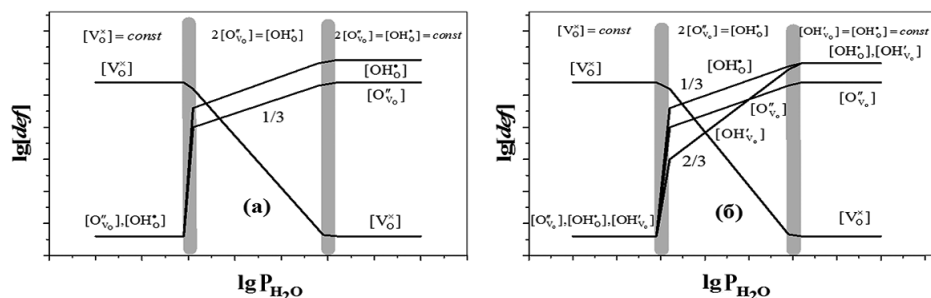


Fig. 6. The dependence of defects concentration from p_{H_2O} (double logarithmic coordinates) for models of defect formation in equations (3) and (5)

The conditions of approximation will be represented by three possible cases ($p\text{H}_2\text{O} = \text{var}$, $T = \text{const}$).

1) **The low** $p\text{H}_2\text{O}$

$$[\text{V}_\text{O}^\times] \approx A \gg [\text{O}''_\text{V}_\text{O}], [\text{OH}^\bullet_\text{O}], [\text{OH}'_\text{V}_\text{O}].$$

2) **The middle** $p\text{H}_2\text{O}$

$$2 [\text{O}''_\text{V}_\text{O}] = [\text{OH}^\bullet_\text{O}] \gg [\text{OH}'_\text{V}_\text{O}]$$

$$[\text{OH}^\bullet_\text{O}] \sim (p\text{H}_2\text{O})^{1/3}$$

$$[\text{O}''_\text{V}_\text{O}] \sim (p\text{H}_2\text{O})^{1/3}$$

$$[\text{OH}'_\text{V}_\text{O}] \sim (p\text{H}_2\text{O})^{2/3}.$$

3) **The high** $p\text{H}_2\text{O}$. In the case of complete filling of oxygen vacancies as a result of introduction of water we have: $[\text{OH}'_\text{V}_\text{O}] = [\text{OH}^\bullet_\text{O}] \approx 2A$. That is, the concentration of dominant defects does not depend on $p\text{H}_2\text{O}$. The concentration $[\text{V}_\text{O}^\times]$ is low, a $[\text{O}''_\text{V}_\text{O}] \approx A$. Fig. 6b shows the calculated dependences in logarithmic coordinates.

Comparing the diagrams, it is seen that in general both approaches give a similar situation: the bulk of experimental data of the dependence of the concentration of proton defects from $p\text{H}_2\text{O}$ in loga-

rithmic coordinate will be described by a slope of 1/3 with a gradual withdrawal to the plateau at high partial pressures of water vapor.

Thus, the differences in the quasi-chemical approaches of the description of oxygen vacancies formally define the different functional dependence of the concentration of resulting proton defects from $p\text{H}_2\text{O}$. In the case of doubly ionized oxygen vacancies $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, when the process of interaction with water is reduced to a quasi-chemical equation (1), the concentration of proton defects in the structure of the oxide increases with increasing water vapor activity under the law $[\text{OH}^\bullet_\text{O}] \propto p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$. For phases with neutral defects, the concentration of protons is proportional to $p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$.

The authors thank k-phm.n. Voronin, Vladimir Ivanovich (IPM UB RAS) for helping in data processing for structural analysis.

1. Norby T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications. *J. of Chem. Eng. of Japan*. 2007;40:1166-1171.
2. Reijers R., Haije W. *Literature review on high temperature proton conducting materials*. Energy research Centre of the Netherlands. 2008. ECN-E-08-091.
3. Phair J. W., Badwal S. P. S. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*. 2006;12:103-115.
4. Kreuer K. D. Proton-conducting oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003;33:333-359.
5. Animitsa I. *Perovskites: Structure, Properties and Uses*. Ed. Maxim Borowski, Nova Science Publishers. Inc. New York, 2010, pp. 501-524.
6. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction, (IUCr). Newsletter*. 2001;26:12-19.
7. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Proton and Oxygen-ion conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. *Solid State Ionics*. 2003;162-163:63-71.
8. Pal'gyev S. F. High-temperature proton solid electrolytes. Ekaterinburg, UB RAS, 1998. 82 p.
9. Smyth D. M. Defects and order in perovskite-related oxides. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1985;5:329-357.

И. Е. Анимица, Н. А. Кочетова

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

тел.: (343) 261-74-70

E-mail: irina.animitsa@urfu.ru

Кристаллическая структура и дефектность перовскитоподобного протонного проводника $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

Методом нейтронографии изучена кристаллическая структура сложного оксида $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ в безводной и гидратированной формах, установлены предпочтительные места локализации протонов. Изучен процесс гидратации при варьировании температуры и парциального давления паров воды. Установлено, что кристаллографическая неэквивалентность OH-групп в структуре обуславливает их различную термическую устойчивость. Предложен квазихимический подход, описывающий образование протонных дефектов в оксидах со структурным разупорядочением.

Ключевые слова: нейтронограмма; квазихимический подход; высокотемпературные протонные проводники (ВТПП).

© Анимица И. Е., Кочетова Н. А., 2016

Введение

Протонные проводники находят широкое применение в качестве компонентов электрохимических устройств, таких как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов и др. [1–3]. Класс высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) представлен сложнооксидными соединениями со структурой перовскита ABO_3 или производной от нее. В ВТПП водород не является составной частью химической формулы, его появление в структуре сложного оксида обеспечивается равновесием с H_2O/H_2 -содержащей атмосферой и описывается как процесс диссоциативного растворения паров воды/

водорода [4]. Поскольку наличие вакансий кислорода является основным фактором, ответственным за появление протонных дефектов, то величина протонной проводимости определяется дефектностью сложного оксида.

В сложнооксидных соединениях со структурной разупорядоченностью кислородной подрешетки, в отличие от фаз с примесным разупорядочением, число вакансий в кислородной подрешетке может быть существенно выше, поэтому высокий кислородный дефицит способен обеспечить значимый уровень концентрации протонов (и, соответственно, протонной проводимости) [5]. Именно такие особен-

ности позволяют рассматривать эти соединения как отдельный класс протонных проводников и предполагают необходимость разработки новых способов их описания. В то же время сочетание таких свойств, как высокие концентрации протонов и высокая обратимость процессов гидратации, дает основание рассматривать этот класс протонных проводников как

перспективные матрицы для протонного транспорта.

В настоящей работе проведено детальное исследование кристаллической структуры протонного проводника $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и установлены предпочтительные места локализации протонов, а также разработан квази-химический подход описания процессов образования протонных дефектов.

Экспериментальная часть

Синтез образца номинального состава $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ проводился методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных карбонатов и оксида ниобия при температурных выдержках 800–1000–1200–1300 °C по 24 ч. с промежуточными перетираниями. Гидратированные образцы были получены медленным охлаждением (1 °C/мин) с 1000 °C до 150–200 °C в атмосфере влажного воздуха ($p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии.

Нейтроннографические исследования проводили на исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М (г. Заречный Свердловской обл.) при использовании дифрактометра Д-7А с двойным монохроматором. Первый монокристалл – пиролитический графит с отражающей плоскостью (002), второй – германий, плоскость отражения (511). Длина волны монохроматических нейтронов $\lambda = 1,5255$ Å. Данные были получены при комнатной температуре в угловом интервале 9–130 °C с шагом 0,05 °C и угловым разрешением $\Delta d/d = 0,02$ %. Уточнение кристаллической структуры проводилось методом полнопрофильного анализа по Рит-

вельду с использованием программного пакета FullProf [6].

Исследования морфологии поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA. Для количественного определения элементного состава образцов был проведен энергодисперсионный микроанализ с помощью энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) составил ~0,5 ат.%, ошибка измерения концентрации ± 2 %. Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7.

Термогравиметрические исследования проводились в процессе нагрева в атмосфере сухого Ar на термоанализаторе TG STA 409 PC (Netzsch) в комплекте с блоком квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëlos. Съемку изотермических зависимостей массы от парциального давления паров воды осуществляли при стадийной смене влажности от $p_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм до $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм. При каждом значении активности паров воды система выдерживалась до состояния равновесия в течение нескольких суток.

Результаты и обсуждение

По результатам локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа установлено, что стехиометрия синтезированного образца сохранялась в пределах 1 ат. %, наблюдался незначительный разброс в значениях соотношений Ba:Ca:Nb, общий состав образца характеризовался незначительным недостатком Ca. Исследование морфологии порошкового образца не выявило наличия примесных фаз, наблюдалось гомогенное распределение металлических компонентов.

Структура безводного образца $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ была исследована методом нейтронной дифракции. На рис. 1 представлены экспериментальный, рассчитанный и разностный профили нейтронограммы.

Установлено, что кристаллическая структура $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ описывается в структурном типе двойного перовскита $A_2(BB')O_6$ и характеризуется кубической ячейкой с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, что хорошо соотносится с рентгенографическими исследованиями, проведенными ранее [7]. Для четырех формульных единиц $A_2(BB')O_6$

характерно следующее распределение атомов по позициям: 8с-кристаллографические позиции заполняются катионами бария (А-подрешетка), катионы В-подрешетки (ниобий и кальций) заселяют две кристаллографически неэквивалентные позиции – 4а и 4b, кислород занимает позиции 24е. Основные результаты расчетов представлены в табл. 1. По данным о координатах атомов и параметрах элементарной ячейки были рассчитаны межатомные расстояния (табл. 2). Структура построена из

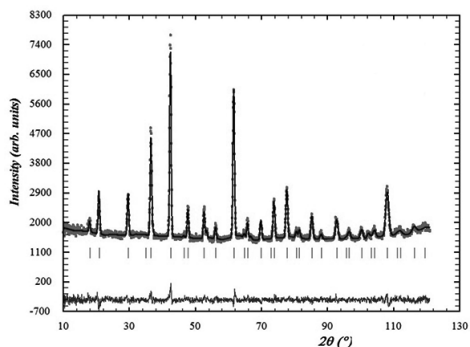


Рис. 1. Нейтронограмма образца состава $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, показаны экспериментальные (точки), рассчитанные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов для кубической фазы (штрихи)

Таблица 1

Координаты и изотропные тепловые параметры (В) атомов безводного образца $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

Атом	Позиция	Координаты атомов			Коэффициент заполнения	$B \times 100, \text{Å}^2$
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
Nb	4a	0	0	0	1,00	0,5(1)
Ca	4b	0	0	0,5	0,935(2)	1,76(4)
Ba	8c	0,25	0,25	0,25	1,00	1,59(9)
O	24e	0,2347(5)	0	0	0,917(5)	2,54(8)
$R_{wp} = 5,14\%$		$R_p = 6,06\%$		$\chi^2 = 1,36$	$R(F^2) = 3,37$	

Характеристики атомов:

Пространственная группа $Fm\bar{3}m$, кубическая симметрия, $Z = 4$.

Параметры элементарной ячейки: $a = b = c = 8,4428(3) \text{Å}$; $a = b = c = 90^\circ$; $V = 601,80(3) \text{Å}^3$.

Рентгеновская плотность – $5,47 \text{ г/см}^3$.

связанных вершинами разноразмерных октаэдров NbO_6 и CaO_6 , образованных упорядоченно расположенными атомами ниобия и кальция, и является кислород-дефицитной, что подтверждается частичным заполнением позиций кислорода. Расположение вакансий кислорода является статистическим, так как преимущественных мест их локализации не выявлено.

На основе данных нейтронной дифракции было установлено, что при гидратации ниобата бария-кальция симметрия ячейки понижается до моноклинной и может быть описана в пространственной группе $\text{P}2_1/n$. Нейтронограмма представлена на рис. 2.

Следующим этапом работы было исследование структуры образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в гидратированной форме. Степень гидратации была установлена по данным термогравиметрии, общий состав соответствовал формуле $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$.

В результате поглощения воды происходит заполнение кислородных вакансий атомами кислорода от молекул воды, соответственно, общее содержание кислорода в гидратированном образце увеличивается, что подтверждается соответствующими коэффициентами заполнения. При этом происходит искажение октаэдров, и позиции атомов кислорода становятся неэквивалентными. Данные по координатам атомов и межатомным расстояниям – в табл. 3, 4. Как видно, расстояния от атома ниобия до четырех экваториальных атомов кислорода равно $2,013 \text{ \AA}$ и $2,115 \text{ \AA}$, а до аксиальных – $2,066 \text{ \AA}$. В Ca-октаэдре эти расстояния немного больше, соответственно, до экваториальных

атомов кислорода – $2,226 \text{ \AA}$ и $2,125 \text{ \AA}$, и до аксиальных – $2,254 \text{ \AA}$.

Положение протонов описывается тремя возможными позициями Н1, Н2, Н3. Большая часть протонов (Н1 и Н2) локализуется на аксиальных атомах кислорода O_3 , образуя OH^- -группы, в которых расстояния кислород-водород распределяются следующим образом: $1,125 \text{ \AA}$, $1,219 \text{ \AA}$ (рис. 3). Протоны Н3 локализируются на экваториальных атомах кислорода, смещаясь немного выше и ниже экваториальной плоскости и образуя OH^- -группы с достаточно большими длинами связи $1,37 \text{ \AA}$ (связь O_2-H_3). Позиции Н2 имеют небольшое заполнение, основная часть протонов распределяется по позициям Н1 и Н3,

Таблица 2
Межатомные расстояния (Å)
в координационных полиэдрах
в безводном образце $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Межатомные расстояния	BaO_{12}	CaO_6	NbO_6
M–O	2,987	2,222	1,999
O–O		3,142	2,827

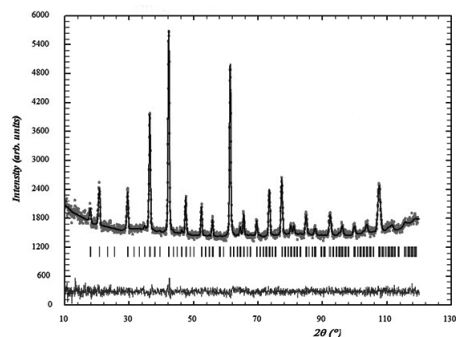


Рис. 2. Нейтронограмма образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$; показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов для моноклинной фазы (штрихи)

Таблица 3

Координаты и изотропные тепловые параметры (В) атомов в $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$ по данным нейтронной дифракции

Атом	Позиция	Координаты атома			Заполнение (абс. ед.)	$B \times 100, \text{Å}^2$
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
Ba	4e	-0,01312	-0,00354	0,7422	4,00	1,893(2)
Nb	2d	0,50000	0,00000	0,00000	2,00	0,889(1)
Ca	2c	0,50000	0,00000	0,50000	1,815(7)	0,989(4)
O1	4e	0,24055	0,26523	0,49187	4,000(0)	2,705(3)
O2	4e	0,24067	-0,24146	0,49764	4,000(0)	3,069(8)
O3	4e	-0,02101	0,47958	0,73512	3,616(0)	1,13(11)
H1	4e	0,10214	0,47503	0,63517	0,764	1,13(11)
H2	4e	0,27941	0,15590	0,20102	0,366	1,13(11)
H3	4e	0,07867	0,19818	0,09212	0,727	1,13(11)

$R_{wp}=3,16\%$ $R_p=4,80\%$ $R_f=5,39\%$ $\chi^2=1,36$

Характеристики атомов:

Пространственная группа $P2_1/n$, моноклинная симметрия.

Параметры элементарной ячейки: $a = 5,9864(3) \text{Å}$; $a = g = 90$; $b = 5,9964(0) \text{Å}$;

$b = 89,838(15)^\circ$; $c = 8,4958(2) \text{Å}$; $V = 304,97(3) \text{Å}^3$.

Рентгеновская плотность – $5,42 \text{ г/см}^3$.

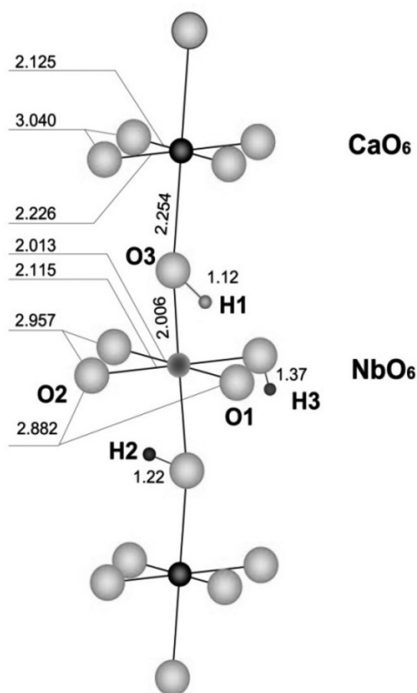


Рис. 3. Фрагмент структуры образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$; показаны основные межатомные расстояния (Å) в октаэдрах NbO_6 и CaO_6 и позиции протонов H1, H2, H3

которые имеют примерно одинаковое заполнение (табл. 4).

Исходя из данных по коэффициентам заполнения, можно заключить, что наблюдается хорошая корреляция с результатами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа по количественному составу фазы. Общая формула может быть записана как $\text{H}_{1,86}\text{Ba}_4\text{Ca}_{1,82}\text{Nb}_2\text{O}_4\text{O}_{4,3,62}$ или, выделяя гидроксогруппу, $\text{Ba}_4\text{Ca}_{1,82}(\text{OH})_{1,86}\text{Nb}_2\text{O}_{7,14}$.

Таблица 4

Межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$

полиэдр	M–O1	M–O2	M–O3
CaO_6	2,226 (×2)	2,124 (×2)	2,254 (×2)
NbO_6	2,012(×2)	2,115(×2)	2,006 (×2)
BaO_{12}	3,068	2,941	3,098
	3,109	3,164	2,899
	2,885	2,861	2,798
	2,945	3,032	3,203
d O–H			
O3–H1		1,125	
O3–H2		1,219	
O2–H3		1,371	

Процессы гидратации изучались методом термогравиметрии при варьировании температуры и парциального давления паров воды в газовой фазе pH_2O (рис. 4, 5).

На ТГ-кривых (рис. 4) наблюдается резкое изменение массы образца при температуре 400–450 °С, в результате которого удалялось основное количество воды (0,65 моль), далее происходило монотонное изменение массы до 700 °С.

Масс-спектр, характеризующий выделение воды, для предельно гидратированного состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \times 0,96\text{H}_2\text{O}$, представлен пиком в области температур 250–550 °С, его сложный вид свидетельствует о наложении нескольких сигналов, причем хорошо прослеживается наличие трех перекрывающихся эффектов. Масс-спектр выделения воды частично гидратированного образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует перераспределение интенсивности пиков, в первую очередь наблюдается уменьшение интенсивности низкотемпературного пика выделения воды.

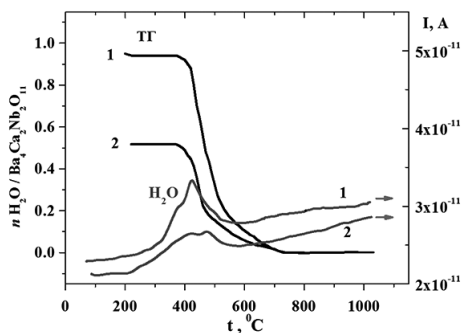


Рис. 4. ТГ-кривые и масс-спектр (ионный ток) выделения воды в (1) $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \times 0,95\text{H}_2\text{O}$ и (2) $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (частичная гидратация)

То есть кристаллографическая неэквивалентность OH^- -групп проявляется в их различной термической стойкости. Изолированные OH^- -группы, то есть удаленные от соседних атомов кислорода на расстояния, сопоставимые с размерами октаэдра, являются наиболее термически стойкими, и это обстоятельство отражает наибольшую прочность связи $\text{O}-\text{H}$.

Зависимости концентрации протонов от парциального давления паров воды представлены на рис. 5. Как можно видеть, в области исследованных температур 300–500 °С и $\text{pH}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$ атм наблюдается увеличение концентрации протонов с увеличением pH_2O , зависимости в логарифмических координатах характеризуются линейной функцией с наклоном 1/3.

Для описания процесса диссоциативного растворения паров воды в матрице сложного оксида нами использован квазихимический подход, который позволяет наглядно продемонстрировать зависимость концентрации протонных дефектов от влажности атмосферы. Квазихимическое

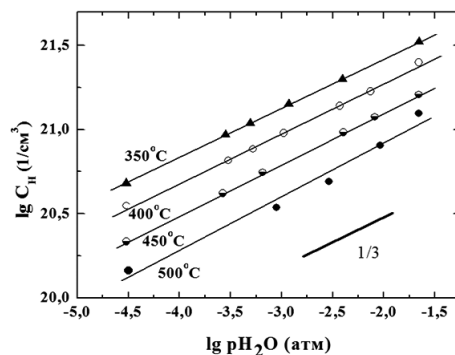
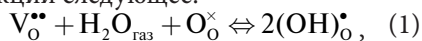


Рис. 5. Зависимость концентрации протонных дефектов в структуре $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \times n\text{H}_2\text{O}$ от парциального давления паров воды

описание процессов поглощения воды достаточно подробно описано для перовскитоподобных фаз, в которых вакансии кислорода задаются акцепторным допированием. В рамках этих представлений, образование протонных дефектов рассматривается как появление протона, локализованного на ионе кислорода, поэтому его представляют как частицу OH^- , занимающую анионный узел – $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$. Соответствующее уравнение квазихимической реакции следующее:

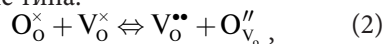


где $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом.

Соответственно, концентрация протонных дефектов в структуре оксида возрастает с увеличением парциального давления паров воды как $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] \propto p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ ($T = \text{const}$), где $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$ – концентрация дефекта. Обычно экспериментально наблюдаемая функциональная зависимость $\lg C_{\text{H}} = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$ (C_{H} – объемная концентрация протонных дефектов) для акцепторно допированных перовскитов $\text{ABO}_{3-\delta}$ характеризуется наклоном $d\lg C_{\text{H}}/d\lg p\text{H}_2\text{O} \approx 1/2$ [8].

Для фаз со структурным разупорядочением вакансии кислорода следует рассматривать как нейтральные дефекты (незанятые кислородные позиции), поэтому процесс внедрения воды следует описывать иначе. Однако появление нейтральных дефектов в квазихимических реакциях создает неопределенность, поскольку концентрация такого нейтрального дефекта не может быть внесена в условие элек-

тронейтральности (УЭН), и поэтому нельзя установить ее функциональную связь с концентрациями других дефектов. Чтобы избежать такой ситуации обычно предлагается учитывать равновесие типа:



где образование двукратно ионизированной вакансии кислорода происходит в результате миграции решеточного кислорода на место структурной вакансии, при этом атом кислорода формально приобретает эффективный отрицательный заряд, соответствующий заряду атома в межузельной позиции [9]. Таким образом, процесс внедрения воды сводится к уравнению (1).

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе по изучению зависимостей для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ со структурным разупорядочением, показали, что предложенная ранее модель не может описать наблюдаемую зависимость с наклоном 1/3. Поэтому ниже рассмотрены случаи диссоциативного растворения воды в матрице сложного оксида со структурным разупорядочением подрешетки кислорода.

Если рассматривать процесс внедрения воды с участием вакансии кислорода как нейтрального дефекта, то можно предположить, что кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода:



Условие электронейтральности (УЭН) можно записать как: $2[\text{O}_{\text{V}_0}^{\prime\prime}] = [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$. Электронные дефекты исключены из УЭН, так как рассматриваются условия доминиро-

вания атомного разупорядочения. Кроме того, существует дополнительная связь между концентрациями дефектов и нейтральными вакансиями кислорода. Если предположить, что изначально в сложном оксиде объемная концентрация вакансий кислорода характеризовалась некоторой постоянной величиной A , то при внедрении воды она уменьшается как $A - [O''_{V_o}] = [V^{\times}_o]$.

Константа равновесия реакции (3) запишется следующим образом:

$$K = \frac{[OH^{\bullet}_o]^2 \cdot [O''_{V_o}]}{pH_2O \cdot [V^{\times}_o]} = \frac{[OH^{\bullet}_o]^2 \cdot [O''_{V_o}]}{pH_2O \cdot (A - [O''_{V_o}])} \quad (4)$$

Для анализа зависимости концентрации дефектов при вариации pH_2O ($T = \text{const}$) рассмотрим условия аппроксимации, соответствующие трем возможным случаям.

1) Низкие pH_2O
 $[V^{\times}_o] \approx A; \gg [O''_{V_o}], [OH^{\bullet}_o]$.

2) Средние pH_2O
 $2 [O''_{V_o}] = [OH^{\bullet}_o] \gg [V^{\times}_o]$.

Так как $< A$, то концентрации дефектов

$$[O''_{V_o}] < A, = (2AK)^{1/3} \cdot (pH_2O)^{1/3}$$

$$[OH^{\bullet}_o] = (AK/4)^{1/3} \cdot (pH_2O)^{1/3}$$

$$[V^{\times}_o] = A - (AK/4)^{1/3} \cdot (pH_2O)^{1/3}$$

То есть концентрации доминирующих дефектов будут пропорциональные $pH_2O^{1/3}$.

3) Высокие pH_2O .

В случае полного заполнения вакансий кислорода в результате внедрения воды имеем: $2 [O''_{V_o}] = [OH^{\bullet}_o] = 2A, \gg [V^{\times}_o]$. То есть концентрации доминирующих дефектов не зависят от pH_2O .

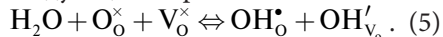
На рис. 6, а представлены зависимости концентрации дефектов от pH_2O в логарифмических координатах.

Таким образом, можно ожидать, что в невысоких температурах кон-

центрация протонных дефектов будет возрастать с увеличением pH_2O и в логарифмических координатах иметь наклон 1/3. В экспериментах по изучению проводимости как функции pH_2O , дополнительно учитывая, что подвижность протонов значительно превышает подвижность вакансий кислорода, в простейшем случае также следует ожидать увеличение общей проводимости как функции $pH_2O^{1/3}$.

Представленные расчеты для модели структурных вакансий кислорода демонстрируют отличие от случая внедрения воды в сложные оксиды с простым разупорядочением.

Следует сказать, что уравнение (3), описывающее процесс внедрения воды в структурно-разупорядоченные сложные оксиды, не единственное. Появление кислорода на месте структурной вакансии, как дефекта с отрицательным зарядом O''_{V_o} , создает предпосылки преимущественной локализации протона на этом кислороде. Поэтому в рамках квазихимического формализма данный процесс запишется следующим образом:



Как видно, происходит образование двух типов протонных дефектов с разными зарядами: локализация протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции, приводит к появлению дефекта, а на кислороде, пришедшем от молекулы воды, – к появлению. Кажущееся противоречие, связанное с появлением протонных дефектов противоположного знака, возникает потому, что в квазихимическом описании дефекту приписывается эффективный заряд, определяющийся как разностное значение по отношению

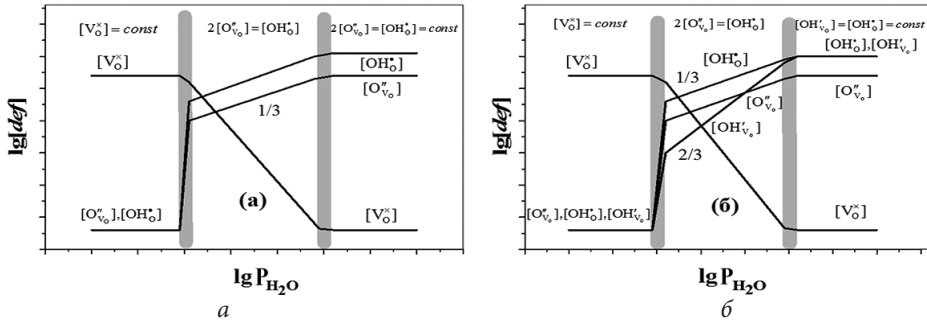
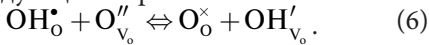


Рис. 6. Зависимости концентрации дефектов от p_{H_2O} (двойные логарифмические координаты) для моделей дефектообразования по уравнениям (3) и (5)

к заряду соответствующего структурного элемента в идеальной решетке, которое принимают за нуль. Данная запись означает, что положение протонов энергетически различно.

Возможность протекания реакции протонного обмена между решеточными ионами кислорода и ионами кислорода, занявшими структурные вакансии, может быть представлена следующим образом:



Запишем константы равновесия для реакций (5) и (6):

$$K = \frac{[OH'_O] \cdot [OH'_V]}{p_{H_2O} \cdot [V^*_O]} = \frac{[OH'_O]^2 \cdot [O''_{V_O}]}{p_{H_2O} \cdot (A - [O''_{V_O}])}. \quad (7)$$

Условие электронейтральности запишется как: $2[O''_{V_O}] + [OH'_V] = [OH'_O]$.

Дополнительная связь между концентрациями дефектов и структурными вакансиями кислорода может быть представлена в виде: $[V^*_O] = A - ([O''_{V_O}] + 1/2[OH'_V])$.

Условия аппроксимации будут представлены тремя возможными случаями ($p_{H_2O} = \text{var}, T = \text{const}$).

- 1) Низкие p_{H_2O}
 $[V^*_O] \approx A \gg [O''_{V_O}], [OH'_O], [OH'_V]$.
- 2) Средние p_{H_2O}
 $2[O''_{V_O}] = [OH'_O] \gg [OH'_V]$

$$[OH'_O] \sim (p_{H_2O})^{1/3}$$

$$[O''_{V_O}] \sim (p_{H_2O})^{1/3}$$

$$[OH'_V] \sim (p_{H_2O})^{2/3}.$$

3) Высокие p_{H_2O} . В случае полного заполнения вакансий кислорода в результате внедрения воды имеем, $[OH'_V] = [OH'_O] \approx 2A$. То есть концентрация доминирующих дефектов не зависит от p_{H_2O} . Концентрация $[V^*_O]$ мала, а $[O''_{V_O}] \approx A$. На рис. 6, б представлены расчетные зависимости в логарифмических координатах.

Сравнивая представленные диаграммы, видно, что в общем случае оба подхода дают схожую ситуацию: основной массив экспериментальных данных зависимости концентрации протонных дефектов от p_{H_2O} в логарифмических координатах будет описываться наклоном 1/3 с постепенным выходом на плато в области высоких парциальных давлений паров воды.

Таким образом, различия в квази-химических подходах описания кислородных вакансий определяет формально различную функциональную зависимость концентрации образующихся протонных дефектов от p_{H_2O} . В случае двукратно ионизированных вакансий кислорода $V^{\bullet\bullet}_O$, когда про-

цесс взаимодействия с водой сводится к квазихимическому уравнению (1), концентрация протонных дефектов в структуре оксида возрастает с увеличением активности паров воды по закону $[OH_O^\bullet] \propto pH_2O^{1/2}$. Для фаз с ней-

тральными дефектами концентрация протонов пропорциональна $pH_2O^{1/3}$.

Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н. Владимиру Ивановичу Воронину (ИФМ УрО РАН) за помощь при обработке данных по структурному анализу.

1. Norby T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications. *J. of Chem. Eng. of Japan*. 2007;40:1166–1171.
2. Reijers R., Haije W. *Literature review on high temperature proton conducting materials*. Energy research Centre of the Netherlands. 2008. ECN-E-08-091.
3. Phair J. W., S. Badwal P. S. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*. 2006;12:103-115.
4. Kreuer K. D. Proton-conducting oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003;33:333–359.
5. Animitsa I. in *Perovskites: Structure, Properties and Uses*. Ed. Maxim Borowski, Nova Science Publishers. Inc. New York, 2010. P. 501–524.
6. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction, (IUCr). Newsletter*. 2001;26:12–19.
7. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Proton and Oxygen-ion conductivity of $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$. *Solid State Ionics*. 2003;162-163:63–71.
8. Пальгуев С. Ф. *Высокотемпературные протонные твердые электролиты*. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 82 с.
9. Smyth D. M. Defects and order in perovskite-related oxides. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1985;5:329–357.

M. G. Ivanov, A. V. Nechaev,
V. S. Mokrushin, O. I. Ostroukhova

*Institute of fundamental education,
Institute of chemical technology, Mira 28,
620002, Ekaterinburg.
Phone: (343) 375-45-68.
E-mail: a.v.nechaev@urfu.ru*

The effect of fluorine-containing inhibitors of corrosion of copper in atmospheric conditions

The effect of fluorine-containing inhibitors of corrosion of copper in atmospheric conditions was studied by method of removing anodic polarization curves and corrosion of full-scale tests. The introduction of the inhibiting compositions as corrosion inhibitor of copper polyfluorinated amines leads to a decrease of the peak current of active dissolution of copper, which increases the corrosion resistance of copper wire rod during transportation in various climate conditions.

Key words: polarization curves, polyfluorinated amines, copper wire rods, corrosion inhibitor.

© Ivanov M. G., Nechaev A. V., Mokrushin V. S., Ostroukhova O. I., 2016

Introduction

The various amines are the effective corrosion inhibitors of copper in aggressive media. The inhibitory effect of some derivatives of triazole is caused by their adsorption and formation of the in-

soluble complex of copper on the copper surface [1, 2]. Therefore, the use of amines in the composition of the inhibiting composition can provide the protection from corrosion of copper rod for transportation.

Experimental part

The paper studies the anodic behavior of copper deposited on its surface preservative coating the inhibitory composition, containing polyfluorinated amine – amine polyferrocenylsilane: $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, which was synthesized at the Department of technology of organic synthesis, Chemical technology Institute, Urals Federal University.

For accelerated evaluation of the protective action of inhibiting compositions and optimization of the composition of the preservative coating was used the method of removing anodic polarization curves. The polarization curves were recorded on a potentiostat-galvanostat IPC-PRO in potentiometric mode at a linear scan rate of potential of 2 mV/s in a three-electrode glass cell with sepa-

rated anode and cathode spaces in 0.5 M NaCl solution at 25 °C. The silver chloride electrode was served as the reference electrode in a saturated solution of potassium chloride. The potentials were calculated on present n.v.sh. The platinum sheet was served as the auxiliary electrode.

As object of study was used copper brand M00k (99.99 % pure) for the manufacture of copper wire rod. To remove the polarization curves were used cylindrical rods of copper by diameter 8 mm with a

Results and discussion

The studies have shown that in the absence of inhibiting on the metal surface films anodic polarization curve for copper has the form characteristic of soluble active metal, followed by passivation. When potentials are of about 0.18-0.19 changing to the passive state starts in copper electrode starts.

The polarization curves for copper, pre-treated in solutions of isopropanol with different content of polyfluorinated amine (PFA) are presented in the below figure.

As can be seen from Fig. when applied to a metal surface of the copper protective film from solutions containing the PFA, there was a significant decrease of peak current of active dissolution of copper on the polarization curve, indicating a slowing of the rate of anodic dissolution of copper and the inhibition of anodic reaction. From these data it follows that the magnitude of the limiting current of anodic dissolution of copper depends on the concentration of the PFA. The maximum anodic current density observed on polarization curves decreases with increasing concentrations of PFA and reaches a minimum value of 3.32 % solution of inhibit-

total working area of 4 cm². The field corrosion tests were conducted on samples of copper rod of length 150 mm and diameter 8 mm in the salt spray chamber Ascott 120 Plus.

The protective constitutions of inhibiting compositions were applied on a degreased with acetone, the working surface of the copper electrodes by dipping them in the solutions of inhibiting compositions for 15 seconds.

ing compositions on the basis of the PFA, which may indicate the increased corrosion resistance of copper is inhibited.

However, only the character of the polarization curves does not allow us to judge the influence of inhibitor on the corrosion resistance of copper in atmospheric conditions. So in addition to the electrochemical measurements were conducted in situ corrosion testing of samples of copper wire rod in the salt spray chamber Ascott 120 Plus.

The results of electrochemical measurements are consistent with the data

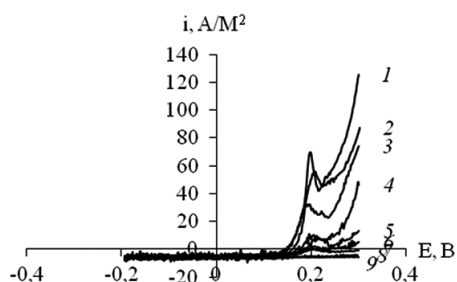


Fig. The polarization curves for copper, inhibiting composition treated with different concentration of PFA in isopropanol, 0.5 M sodium chloride solution: 1 – pure copper; 2 – 0% the PFA; 3 – 0,25 % PFA; 4 – 0,5% and the PFA; 5 – 0,75 % PFA; 6 – 1 % PFA; 7 – 1,25% of the PFA; 8 – 1,66 % PFA; 9 – 3,32 % PFA

of corrosion tests. The corrosion tests showed that pockets of corrosion on the copper samples without inhibiting compositions and treated with clean isopropanol appear already in the first days of exposure of samples in the chamber. At the same time on the samples treated in an anhydrous solution of inhibiting compositions on the basis of the PFA, corrosion lesions appear in 2-4 days depending on the concentration of the PFA. Of in-

vestigated compounds inhibiting compositions the best results (up to 4 days) were achieved for 3,32 % solution of inhibiting compositions on the basis of the PFA.

Thus, when used in inhibiting compositions as corrosion inhibitor of copper polyfluorinated amines can increase the corrosion resistance of copper wire rod during transportation in extreme conditions.

1. Tsygankova L. E., Rumiantsev A. F. The effect of oil coating and anionic composition of electrolyte on the corrosion inhibition of copper by benzotriazole in acidic media *Corrosion: materials, protection*. 2006;12:31–36.
2. Kuznetsov Y. I., Agafonkin M. O., Shikhaliev H. S., Andreeva N. P., Potapov A. Y. Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solutions *Corrosion: materials, protection*. 2014;7:33–39.

М. Г. Иванов, А. В. Нечаев,
В. С. Мокрушин, О. И. Остроухова

Институт фундаментального образования,
Химико-технологический институт,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28
Тел.: (343) 375-45-68
E-mail: a.v.nechaev@urfu.ru

Влияние фторсодержащих ингибиторов на коррозию меди в атмосферных условиях

Методом снятия анодных поляризационных кривых и натуральных коррозионных испытаний изучено влияние фторсодержащих ингибиторов на коррозию меди в атмосферных условиях. Введение в состав ингибирующей композиции в качестве замедлителя коррозии меди полифторированных аминов приводит к снижению максимума тока активного растворения меди, что повышает коррозионную стойкость медной катанки при ее транспортировке в различных климатических условиях.

Ключевые слова: поляризационные кривые, полифторированные амины, медная катанка, замедлитель коррозии.

© Иванов М. Г., Нечаев А. В., Мокрушин В. С., Остроухова О. И., 2016

Введение

Различные амины являются эффективными ингибиторами коррозии меди в агрессивных средах. Тормозящее действие производных ряда триазола обуславливается их адсорбцией и образованием на поверхности

меди нерастворимого комплекса меди [1, 2]. Поэтому использование аминов в составе ингибирующей композиции может обеспечить защиту от коррозии медной катанки при ее транспортировке.

Экспериментальная часть

В работе изучено анодное поведение меди с нанесенным на ее поверхность консервационным покрытием ингибирующей композицией, содержащей в своем составе полифторированный амин – полифторалкилметиленоксиэтилен амина: $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, который

был синтезирован на кафедре технологии органического синтеза Химико-технологического института Уральского федерального университета.

Для ускоренной оценки защитного действия ингибирующих композиций и оптимизации состава консервационного покрытия использовался ме-

тод снятия анодных поляризационных кривых. Поляризационные кривые снимались на потенциостате-гальваностате IPC-PRO в потенциодинамическом режиме при линейной развертке потенциала 2 мВ/с в трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенным анодным и катодным пространствами в 0,5 М растворе NaCl при температуре 25 °С. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш. Вспомогательным электродом служила листовая платина.

В качестве объектов исследования использовалась медь марки М00к

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что в отсутствие на поверхности металла ингибирующих пленок анодная поляризационная кривая для меди имеет вид, характерный для активно растворяющегося металла с последующей пассивацией. При потенциалах около

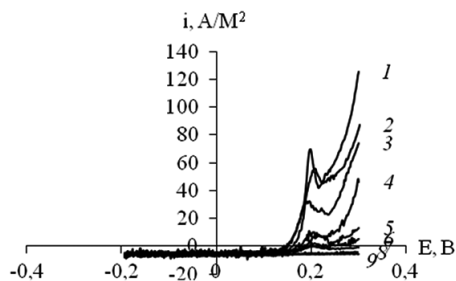


Рис. Поляризационные кривые для меди, обработанной ингибирующей композицией с различной концентрацией ПФА в изопропанол, в 0,5 М растворе хлорида натрия: 1 – чистая медь; 2 – 0 % ПФА; 3 – 0,25 % ПФА; 4 – 0,5 % ПФА; 5 – 0,75 % ПФА; 6 – 1 % ПФА; 7 – 1,25 % ПФА; 8 – 1,66 % ПФА; 9 – 3,32 % ПФА

(99,99 % чистоты), идущая на изготовление медной катанки. Для снятия поляризационных кривых использовались цилиндрические стержни из медной катанки диаметром 8 мм с суммарной рабочей площадью 4 см². Натурные коррозионные испытания проводились на образцах из медной катанки длиной 150 мм и диаметром 8 мм в камере солевого тумана Ascott 120 Plus.

Защитные составы ингибирующих композиций наносились на обезжиренную ацетоном рабочую поверхность медных электродов путем окунания их в растворы ингибирующих композиций в течение 15 с.

0,18–0,19 В медный электрод начинает переходить в пассивное состояние.

Поляризационные кривые для меди, предварительно обработанной в растворах изопропанола с различным содержанием полифторированного амина (ПФА), представлены на рисунке.

Как видно на рисунке, при нанесении на металлическую поверхность меди защитной пленки из растворов, содержащих ПФА, наблюдается значительное снижение максимума тока активного растворения меди на поляризационной кривой, что свидетельствует о замедлении скорости анодного растворения меди и торможении анодной реакции. Из приведенных данных следует, что величина предельного тока анодного растворения меди зависит от концентрации ПФА. Причем максимум анодной плотности тока, наблюдаемый на поляризационных кривых, уменьшается с повышением

концентрации ПФА и достигает минимального значения для 3,32 % раствора ингибирующей композиции на основе ПФА, что может свидетельствовать о повышении коррозионной стойкости ингибированной меди.

Однако только характер поляризационных кривых не позволяет однозначно судить о влиянии ингибитора на коррозионную стойкость меди в атмосферных условиях. Поэтому в дополнение к электрохимическим измерениям были проведены и натурные коррозионные испытания образцов медной катанки в камере солевого тумана Ascott 120 Plus.

Результаты электрохимических измерений согласуются с данными коррозионных испытаний. Коррозионные испытания показали, что очаги коррозии на медных образцах без ингибиру-

ющей композиции, обработанных чистым изопропанолом, появлялись уже в первые же сутки выдержки образцов в камере. В то же время на образцах, обработанных в безводном растворе ингибирующей композиции на основе ПФА, коррозионные поражения появляются на 2–4 сутки в зависимости от концентрации ПФА. Из исследованных составов ингибирующих композиций лучшие результаты (до 4 суток) были достигнуты для 3,32 % раствора ингибирующей композиции на основе ПФА.

Таким образом, при использовании в ингибирующих композициях в качестве замедлителя коррозии меди полифторированных аминов можно повысить коррозионную стойкость медной катанки при ее транспортировке в экстремальных условиях.

1. Цыганкова Л. Е., Румянцев Ф. А. Влияние масляного покрытия и анионного состава электролита на ингибирование коррозии меди бензотриазолом в кислых средах // *Коррозия: материалы, защита*. 2006;12:31–36.
2. Кузнецов Ю. И., Агафонкина М. О., Шихалиев Х. С., Андреева Н. П., Потопов А. Ю. Адсорбция и пассивация меди триазолами в нейтральных водных растворах // *Коррозия: материалы, защита*. 2014;7:33–39.

V. Tkach^{1,2}, C. S. de Oliveira², J. Maia²,
Soares B. Gunter³, R. Ojani⁴, P. I. Yagodinez¹

¹ Chernovitsky national University,
Ukraine

² Federal University of state of Mato Grosso do Sul,
Brazil

³ Federalny the state University of Rio de Janeiro,
Brazil

⁴ University of Mazandaran,
Islamic Republic of Iran

E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

The mathematical description of the electrosynthesis of composites of oxy-hydroxycompounds cobalt with polypyrrole overoxidized

The electrosynthesis of the composite with of the overoxidized polypyrrole with cobalt oxy-hydroxide in strongly acidic media has been described mathematically, using linear stability theory and bifurcation analysis. The steady-states stability conditions and oscillatory and monotonic instability requirements have been described too. The system's behavior was compared with behavior of other systems with overoxidation, electropolymerization of heterocyclic compounds and electrosynthesis of the cobalt oxy-hydroxides.

Keywords: cobalt, polypyrrole, overoxidation, oscillations, stable steady-state.

© Tkach V., de Oliveira C. S., Maia J., Gunter Soares B., Ojani R., Yagodinez P. I., 2016

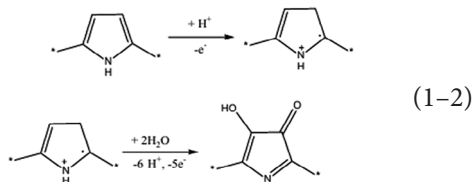
Introduction

Electrically conducting or conducting polymers (CP) occupy their place among the most studied materials during the last 50 years [1–4], due to their ability to combine the properties of plastics (flexibility and corrosion resistance) with metallic conductivity, so they are called synthetic metals. Another advantage that they possess is the ease of modification, giving them a wide and rich range of applications, from anticorrosive coatings to sensors and biosensors [5–12].

On the other hand cobalt is one of the most commonly used metals [13–14]. Its oxy-hydroxycompounds, in the form of films, can be used as anticorrosion coatings, as well as the surfaces for photoelectrocatalysis, due to their intensively black color [15–16], therefore, their composites with conducting polymers should also exhibit interesting properties.

However, the oxidation of compounds of bivalent cobalt to trivalent occurs at relatively high potentials (from +1.6 V),

in which some conducting polymers, such as polypyrrole [17–18], undergo a process



of so-called “overoxidation”, known as re-configuration of the conjugated system in the polymer according to the following mechanism.

Thus overoxidative polypyrrole conducts electricity worse than neutral. Another problem may be caused by electrochemical oscillatory and monotonic instabilities, capable to accompany the processes of electrochemical oxidation of small organic molecules (including elec-

tropolymerization [19–28]), and conducting polymers [29–32]. The oscillations also accompany the process of CoO(OH) formation [15–16]. The study of their causes is one of the key stages to determine the most probable mechanism of this process.

So far, such phenomena has gained only phenomenological interpretation, which, though it may proceed from a logical conviction, has no solid theoretical justification, that can be given only by analyzing mathematical models, can adequately describe the process, which will be done in this work.

This analysis can explain the behavior of such systems and (as a consequence of the theorem of Kirpichev and Guchman) compare them with other similar systems are described, for example in [33–49].

System and model

For the mathematical description of potentiostatic electrosynthesis of the composite of the overoxidized polypyrrole with CoO(OH), from neutral polypyrrole in strongly acidic media without fluorine ions, we introduce three variables: c – concentration of ions of bivalent cobalt in the surface layer; θ – degree of surface filling overoxidized polypyrrole; h is the concentration of protons in the surface layer.

To simplify the model, we suppose that the reactor is intensively stirring, and the supporting electrolyte is in excess, allowing neglect the influence of convective and migration flows. The thickness of the surface layer, the concentration profile of cobalt salts and protons, assumed to be linear, is constant and equal to δ .

The protons diffuse in surface layer by their diffusion and are formed as a result of the process of overoxidation, their concentration in the surface layer decreases

due to proton attack of overoxidative polypyrrole. Thus, considering the first law and Fick coefficient modeling related to electric double layer (EDL), the balance equation of the concentration of protons will look like:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_0 - h) + r_o - r_a \right), \quad (1)$$

where h_0 is the concentration of protons in the bulk solution, r_o is the speed of the process of overoxidation, r_a is the rate of proton attack of overoxidative polymer.

The conventional conductive polymer, occupying in the beginning of the reaction the entire electrode, overoxidizes. Thus, overoxidated polymer interacts with the cobalt salt, forming a composite with the product of its oxidation, and is attacked by protons. Thus, the balance equation for the concentration of the overoxidative polymer can be written as

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} (r_o - r_a - r_c). \quad (2)$$

In which r_c is the reaction rate of the composite formation, and Γ is the polymer maximum surface concentration.

The cobalt salt diffuses to the anode, and then oxidized in the overoxidative polypyrrole with the formation of the composite and the overoxidation product. Thus, the balance equation of its concentration in the subsurface layer can be written as:

$$\frac{dc}{dc} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_o - c) - r_c \right), \quad (3)$$

being C_o is the concentration of the cobalt salt in the solution bulk. The rate of the correspondent reactions can be expressed as:

$$\begin{aligned} r_o &= k_o(1-\theta)h \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right) & r_a &= k_a \theta_h. \\ r_c &= k_c \theta_c \exp\left(\frac{n_2 F \phi_0}{RT}\right), \end{aligned} \quad (4-6)$$

Results and discussion

In order to research the behavior of the system with potentiostatic electrosynthesis of composite of CoO(OH) – the overoxidative polypyrrole in strongly acidic media, it is necessary to investigate the system of differential equations (1-3), taking in account the algebraic relations (4-6), using linear stability theory. Functional Jacobi matrix, the elements of which are computed for a stationary state is represented in the form:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

where:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} + k_o(1-\theta) \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right) - k_a \theta \right).$$

where the k parameters represent rate constants of respective reactions, parameters n is the number of electrons transferred in electrochemical processes, ϕ_0 is the potential drop of the EDL, in comparison with the potential of zero charge $F = N_A \cdot e$ is the number of Faraday.

Differential equations (1-3) resemble the systems of equations, described for the case of polypyrrole overoxidation in a strongly acidic media [33], and for the case of the electrosynthesis of oxyhydroxycompounds of cobalt [34], so it is possible to confirm the third theorem of similarity. However, in order to prove the behavior of such systems, it is necessary to compare the investigation of the mentioned systems with the system of equations (1-3), as will be illustrated below.

$$\begin{aligned} a_{12} &= \frac{2}{\delta} \left(k_o h \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right) + k_o h \theta \alpha \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right) - k_a h \right). \\ a_{13} &= 0. \end{aligned}$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma} \left(k_o(1-\theta) \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right) - k_a \theta \right).$$

$$\begin{aligned} a_{22} &= \frac{1}{\Gamma} \left(k_o h \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right) + \right. \\ &+ k_o h \theta \alpha \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right) - k_a h - \\ &\left. - k_c c \exp\left(\frac{n_2 F \phi_0}{RT}\right) - k_c \alpha \theta c \exp\left(\frac{n_2 F \phi_0}{RT}\right) \right). \end{aligned}$$

$$a_{23} = \frac{1}{\Gamma} \left(-k_c \theta \exp\left(\frac{n_2 F \phi_0}{RT}\right) \right)$$

$$a_{31} = 0.$$

$$a_{3_2} = \frac{2}{\delta} \left(-k_c c \exp\left(\frac{n_2 F \varphi_0}{RT}\right) - k_c \alpha \theta c \exp\left(\frac{n_2 F \varphi_0}{RT}\right) \right)$$

$$a_{3_3} = \frac{2}{\delta} \left(-k_c \theta \exp\left(\frac{n_2 F \varphi_0}{RT}\right) - \frac{\Delta}{\delta} \right). \quad (8-15)$$

The Oscillatory instability in this system is possible, because the necessary conditions of Hopf bifurcation may be satisfied. They are performed in the case of the main diagonal of the Jacobian positive elements: In this system there are three positive elements:

$$k_o(1 - \theta) \exp\left(\frac{n_1 F \varphi_0}{RT}\right) > 0,$$

in case of strong effects of the process of overoxidation on DEL, leading to the autocatalytic filling of the electrode surface with the overoxidized polypyrrole. This can happen if the polypyrrole derivative is a strong reducing agent and thus can form fluctuations

$$k_o h \exp\left(\frac{n_1 F \varphi_0}{RT}\right) > 0,$$

because of the possibility of autocatalytic formation of protons in the process of overoxidation of polypyrrole. This factor was considered as a factor self-oscillating behavior of the overoxidative polypyrrole in [33, 35–36], and this system it also presents.

$$-k_c \alpha \theta c \exp\left(\frac{n_2 F \varphi_0}{RT}\right) > 0,$$

n the case of strong influences on the DEC process of oxidation of cobalt salts to hydroxy-hydroxycobalamine, which, incidentally, has already been described in [15, 16, 34].

In this case because of the greater possibility of positive feedback, the probability of self-oscillations in this system will be higher than in case of simple potenti-

static overoxidation of polypyrrole or the anodic oxidation of cobalt salts.

The stability of the stationary state we analyzed according to the criterion of Routh-Hurwitz. To avoid cumbersome expressions, we introduce new parameters so as the determinant of the Jacobian matrix can be written as:

$$\frac{4}{\delta^2 \Gamma} \begin{vmatrix} -\kappa_1 + X & \Sigma & 0 \\ X & \Sigma - \Sigma_3 & -\Lambda \\ 0 & -\Sigma_3 & -\Lambda - \kappa_2 \end{vmatrix}. \quad (17)$$

Using the condition $\text{Det } J < 0$, which can be derived from the criterion of Routh-Hurwitz, we obtain the condition of stability of stationary state in the form of inequalities that can be resolved relative to the diffusion coefficient of cobalt salt κ_2 :

$$-\kappa_2 < \frac{\Lambda \Sigma_3 (\kappa_1 - X)}{\Sigma_3 \kappa_1 - \Sigma \kappa_1 - X \Sigma_3}. \quad (18)$$

Or:

$$\kappa_2 > \frac{\Lambda \Sigma_3 (X - \kappa_1)}{\Sigma_3 \kappa_1 - \Sigma \kappa_1 - X \Sigma_3} - \Lambda. \quad (18)$$

Thus, the stability of the stationary state, in this case, is supported by the more rapid diffusion of cobalt salts than protons and by high oxidation rate, which shifts the right part of inequality towards more negative values (in this case, the left part of the inequality is positive). So, at high concentrations of cobalt salts, the pH-dependence of stability of the stationary state decreases drastically. Thus, for an optimal synthesis of the composite, it is necessary to use a concentration of cobalt salts with a small margin relative to the concentration of pyrrole and pH, but the composite will contain a quite significant proportion of the oxy-hydroxy cobalt compound.

The pH-decreasing leads to an increase in the value of the fraction in the right part of the inequality and, at relatively low concentrations of cobalt salts, also reduces the stabilization trend of a stationary state, even including the system leave from the stationary state, which is displayed at the point of a *monotonic instability*, occurring in the condition of:

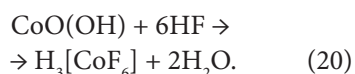
$$\kappa_2 > \frac{\Lambda \Sigma_3 (X - \kappa_1)}{\Sigma_3 \kappa_1 - \Sigma \kappa_1 - X \Sigma_3} - \Lambda, \quad (19)$$

represented by a N-shaped part of the voltamperogram. In a common system with potentiostatic overoxidation of polypyrrole, contrarily to this system, it is impossible.

DEL factors also strongly affect the stability of the stationary state in this system. For example, in case of strong effects

of electrochemical oxidation of cobalt salts on the structure of the DEC, the parameter Λ will have negative values which will lead to the exit of the stationary state of the field of stability. This factor is also present in other similar systems.

The presence of fluoride ions. As known, oxy-hydroxycompound of cobalt is unstable in the presence of fluoride ions, and dissolves with the formation of the complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$, according to the total equation:



In this case, the model isn't capable to describe the behavior of the composite yet. The stability of the composite in the presence of fluoride ions will be analyzed in one of our next works.

Conclusions

1. The steady-state stability for this system is maintained by relatively high pH and a high concentration of cobalt ions in the surface layer and common to all such systems the absence of strong effects of electrochemical processes on DEL.

2. The oscillatory behavior of this system is possible, being caused not only by the autocatalytic protons' formation, as

for the general case of overoxidation of the conducting polymers, but the influence on the electrochemical reactions of DEC – overoxidation and oxidation of cobalt salts.

A monotonic instability for this system is realized at relatively low pH and the strong effects of electrochemical reactions on the DEC.

1. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N., Saboraud G. The mechanisms of pyrrole electropolymerizaion. *Chem. Soc. Rev.* 2000;29(5):283–289.
2. J. Roncali. Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization and applications. *Chem. Rev.* 1992;92(4):711–738.
3. Bodnaryuk-Lupshak N., Aksimentyeva O. I. *Vopr. Khim. Khim. Techn.* 1998; 50:1.
4. Yamamoto T. Molecular assembly and properties of polythiophenes. *NPG Asia Materials.* 2010;2(2):54–60. doi: 10.1038/asiamat.2010.37.
5. Ojani R., Raouf J. B., Ahmady A., Hosseini S. R. *Casp. J. Chem.* 2013;2:45.
6. de Andrade V. M. Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol. Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006.
7. Tosar Rovira J. P. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos

- modificados de oro:polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias. Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.
- Ramanavicius A., Ramanaviciene A., Malinauskas A. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochim. Acta.* 2006;51(27):6025–6037. doi: 10.1016/j.electacta. 2005.11.052.
 - Singh R. P. Prospects of Organic Conducting Polymer Modified Electrodes: Enzymosensors. *Int. J. Electrochem.* 2012;502707. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/502707>.
 - Zane D., Appetecchi G. B., Bianchini C., Passerini S., Curulli A. An impedimetric glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole thin film. *Electroanalitica.* 2011;23(50):1134–1141. doi: 10.1002/elen.201000576.
 - McQuade T., Pullen A., Swager T. M. Conjugated polymer based chemical sensors. *Chem. Rev.* 2000;100(7):2537–2574. doi: 10.1021/cr9801014.
 - Ojani R., Raoof J. B., Rahemi V. A simple and efficient electrochemical sensor for electrocatalytic reduction of nitrite based on poly(9-aminooacetanilide) film using carbon paste electrode. *J. Chin. Chem. Soc.* 2011;58(2):247–254.
 - Sargentelli V., Ferreira A. P. Magnetic nanoparticles: The cobalt. *Eclética Química.* 2010;35(4):153–163. doi: 10.1590/S0100-46702010000400020.
 - Jamison T. F., Shambayati S., Crowe W. E., Schreiber S. L. Tandem use of cobalt-mediated reactions to synthesize (+)-epoxydictymene, a diterpene containing a trans-fused 5-5-ring system. *J. Am. Chem. Soc.* 1997;119(19):4353–4363. doi: 10.1021/ja970022u.
 - Stadnik O. Diss. Kand. Chim. N. Kiev, 2011.
 - O. Stadnik et. al. Int. Electrochem. Soc. Meeting. Abstract # 2240. – 2010.
 - Ansari R. Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *E- J. Chem.* 2006;3(4):186–206. LINK: <http://downloads.hindawi.com/journals/chem/2006/860413.pdf>
 - Ba-Shammakh M. S., Rahman S. U., Abul-Hamayel M. A., Kahraman R. Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel. 203rd ECS Meeting, April 27-May 2, 2003, Paris, France. AC1. Organic and Bioorganic Electrochemistry General Session. No. 2468. LINK: <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2468.pdf>
 - Liu A. S., Oliveira M. A. S. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. *J. Braz. Chem.Soc.* 2007;18(1):143–152.
 - Sazou D. The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole on Fe in acetonitrile-water mixtures. *Synthetic Metals.* 2002;130(1):45–54. doi: 10.1016/S0379-6779(02)00110-8.
 - Das I., Goel N., Agrawal N. R., Gupta S. K. Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants. *J. Phys. Chem.-B.* 2010;114(40):12888–12896. doi: 10.1021/jp105183q.
 - Bazzaoui M., Bazzaoui E. A., Martins L., Martins J. I. Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys electrodes in acidic and neutral organic media.

- Synthetic Metals*. 2002;130(1):73–83. doi: 10.1016/S0379-6779(02)00101-7.
23. Das I., Goel N., Gupta S. K., Agrawal N. R. Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants. *J. Electroanal. Chem.* 2012;670(1):1–10. doi: 10.1016/j.jelechem.2012.01.023.
 24. Aoki K., Mukoyama I., Chen J. Competition between polymerization and dissolution of poly(3-methylthiophene) films. *Russ. J. Electrochem.* 2004;40(3):280–285. doi: 10.1023/B:RUEL.0000019665.59805.4c.
 25. Das I., Agrawal N. R., Ansari S. A., Gupta S. K. Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene. *Ind. J. Chem.-A*. 2008;47(12):1798–1803.
 26. Ba-Shammakh M. S. Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection. Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals Dharan, Saudi Arabia, 2002.
 27. Pagitsas M., Dimitra S. The improved Franck-FitzHung model for the electrodisolution of iron in sulphuric acid solutions: linear stability and bifurcation analysis. Derivation of the kinetic equations for the forced franck-FitzHung models. *Electrochimica Acta*. 1991;36(8):1301–1308. doi: 10.1016/0013-4686(91)80009-w.
 28. Pearlstein A. J., Johnson J. A. Global and conditional stability of the steady and periodic solutions of the Franck-FitzHugh model of electrodisolution of Fe in H₂SO₄. *J. Electrochem. Soc.* 1989;136(5):1290–1299.
 29. Ogüz Güler M.et. al. 7th Turkish Nanoscience and Nanotechnology Conference. 2011. P. 24.
 30. Roncali J. Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization and applications. *Chem. Rev.* 1992;92(4):711–738.
 31. Lemos Castagno K. R. Tés. D. Sc. UFRS., Porto Alegre, 2006.
 32. Mostany J., Scharifker B. R. Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidazrd polypyrrole films. *Synthetic Metals*. 1997;87(3):179–185.
 33. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P., Rusnak I. *Orbital. Elec. J. Chem.* 2012;4:136.
 34. Tkach V., Nechyporuk V., Slipenyuk O. *Ecl. Quím.* 2012;37:72.
 35. Ткач В. В., да Роша Ал. М. *Наук. Вісник ЧНУ.* 2013;658:132.
 36. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. Electropolymerization of heterocyclic compounds. Mathematical models. *Ciencia e Tecnjlogia dos Materials*. 2012;24(1–2):54–58.
 37. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P. *Proc. Quím.* 2014;8:49.
 38. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P. Hryhoryak M. *Cien. Techn. Mat.* 2012;24:50.
 39. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P. *Tecn. Met. Mat. Min.* 2013;10:249.
 40. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. Description matematica de la sintesis electroquimica de polimeros conductors en la presencia de surfactants. *Avances en Química*. 2013;8(1):9–15.
 41. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P. *Avan. Quím.* 2013;8:97.

42. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. The mathematical stability investigation in the electrochemical polymerization of heterocyclic compounds in the oxidants' presence. *Afinidad*. 2013;70(561):70–74.
43. Tkach V. V., Nechyporuk V. V., Yagodynets P. I. de Oliveira S. C., de Rocha Al. M. The Mathematical Description for the electropolymerization of electrochemical modified monomers in Galvanostatic Mode. *J. of Sib. Fed. Univ. Chemistry*. 2014;7(3):403. URL: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/13421>.
44. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P. Anais do 10o Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, SP, 27–30 de abril de 2014. 122(1).
45. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets' P. *Med. J. Chem.* 2015;3:1122.
46. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. The mathematical stability study of the work of isomerization sensors, based on conduction polymers. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2014;6(3):273–283.
47. Tkach V., Kumara Swamy B., Ojani R., Blanes M., Yagodynets' P. *Orbital Elec. J. Chem.* 2015;7:1.
48. Tkach V., Ojani R., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm.* 2014;43:35.
49. Tkach V., Ojani R., Nechyporuk V., Yagodynets' P. *Orbital. Elec. J. Chem.* 2014;6:142.

В. Ткач^{1,2}, С. С. де Оливейра², Ж. Майя²,
Б. Гюнтер Соарес³, Р. Ожани⁴, П. И. Ягодинец¹

¹Черновицкий национальный университет,
Украина

²Федеральный университет
штата Мату-Гроссу-ду-Сул,
Бразилия

³Федеральный университет
штата Рио-де-Жанейро,
Бразилия

⁴Университет Мазендерана,
Исламская Республика Иран

E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

Математическое описание электросинтеза композитов окси-гидроксисоединений кобальта с перекисленным полипирролом

Электросинтез композита перекисленного полипиррола с окси-гидроксисоединениями кобальта в сильноокислой среде был описан математически, с использованием линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа. Были описаны условия устойчивости стационарного состояния, а также автоколебательной и монотонной неустойчивости. Поведение системы было сравнено с поведением других систем с перекислением, электрополимеризацией гетероциклических соединений, а также электросинтезом окси-гидроксисоединений кобальта.

Ключевые слова: кобальт, полипиррол, перекисление, автоколебания, устойчивое стационарное состояние.

© Ткач В., де Оливейра С. С., Майя Ж., Гюнтер Соарес Б., Ожани Р., Ягодинец П. И., 2016

Введение

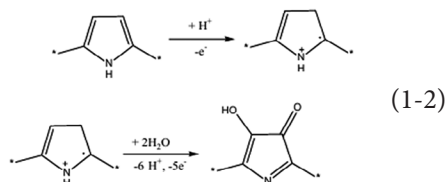
Электропроводящие или проводящие полимеры (ПП) являются одними из наиболее изучаемых материалов на протяжении последних 50 лет [1–4], что связано с их способностью соединять в себе свойства пластмасс (гибкость и противокоррозионную устойчивость) с металлической проводимостью, благодаря чему их на-

зывают синтетическими металлами. Другим их преимуществом является легкость в модификации, благодаря чему у них широкий и богатый спектр применения, начиная от противокоррозионных покрытий и заканчивая сенсорами и биосенсорами [5–12].

С другой стороны, кобальт – один из наиболее часто применяемых ме-

таллов [13–14]. Его окси-гидроксисоединения в форме пленок могут применяться в качестве противокоррозионных покрытий, а также в качестве поверхностей-носителей для фотоэлектрокатализа, благодаря своему интенсивно черному цвету [15–16], поэтому их композиты с проводящими полимерами также должны проявлять интересные свойства.

Однако окисление соединений двухвалентного кобальта до трехвалентного происходит при довольно высоком потенциале (от +1,6 В), при котором некоторые проводящие полимеры, такие как полипиррол [17–18], проходят процесс так называемого «переокисления», то есть смены конфигурации сопряженной системы в полимере согласно следующему механизму:



При этом переокисленный полипиррол проводит ток хуже, чем непереокисленный. Другой проблемой

Система и ее модель

Для математического описания потенциостатического электросинтеза композита переокисленного полипиррола с CoO(OH) из обычного полипиррола в сильноокислой среде без ионов фтора введем три переменные: c – концентрация ионов двухвалентного кобальта в приповерхностном слое; θ – степень заполнения поверхности переокисленным полипирролом; h –

являются электрохимические неустойчивости – автоколебательная и (или) монотонная, которые могут сопровождать процессы электроокисления как малых органических молекул, в том числе электрополимеризацию [19–28], так и проводящих полимеров [29–32]. Автоколебания также сопровождают процесс образования CoO(OH) [15–16]. Изучение их причин является одним из ключевых этапов определения наиболее вероятного механизма данного процесса.

До сих пор такие явления получали исключительно феноменологическую трактовку, которая, хоть и может исходить из логических убеждений, не имеет твердых теоретических обоснований, которые могут быть даны только с помощью анализа математической модели, способной адекватно описать процесс, что и будет показано в данной работе.

Этот анализ может объяснить поведение подобных систем (как следствие из теоремы Кирпичева – Гухмана), а также сравнить их с другими аналогичными системами, описанными, например в [33–49].

концентрация протонов в приповерхностном слое.

С целью упрощения модели мы вводим допущения того, что реактор находится при постоянном перемешивании, а фоновый электролит находится в избытке, что позволяет пренебречь влиянием конвективного и миграционного потока. При этом толщина приповерхностного слоя, концентрационный профиль солей ко-

бальта и протонов в котором по допущению является линейным, постоянна и равна δ .

Протоны попадают в диффузионный приповерхностный слой вследствие диффузии и образуются в результате процесса переоxygenения, их концентрация в приповерхностном слое уменьшается из-за протонной атаки переоxygenенного полипиррола. Таким образом, учитывая первый закон Фика и коэффициент моделирования, относящийся к двойному электрическому слою (ДЭС), уравнение баланса концентрации протонов будет выглядеть как:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_0 - h) + r_o - r_a \right), \quad (1)$$

где h_0 – это концентрация протонов в объеме раствора, r_o – скорость процесса переоxygenения, r_a – скорость протонной атаки переоxygenенного полимера.

Обычный проводящий полимер, который в начале реакции занимает весь электрод, переоxygenяется. При этом переоxygenенный полимер взаимодействует с солью кобальта, образуя композит с продуктом ее окисления, а также атакуется протонами. Таким образом, балансовое уравнение для концентрации переоxygenенного полимера запишется как:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} (r_o - r_a - r_c). \quad (2)$$

где r_c – реакция образования композита, а Γ – максимальная поверхностная концентрация полимера.

Результаты и обсуждение

Чтобы исследовать поведение системы с потенциостатическим элект-

родом, соль кобальта диффундирует к аноду, а потом окисляется на переоxygenенном полипирроле с образованием его композита с продуктом переоxygenения. Таким образом, уравнение баланса ее концентрации в приповерхностном слое запишется как:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_0 - c) - r_c \right), \quad (3)$$

где c_0 – концентрация соли кобальта в объеме раствора.

Скорости соответствующих реакций можно вычислить как:

$$r_o = k_o (1 - \theta) h \exp\left(\frac{n_1 F \phi_0}{RT}\right), \quad r_a = k_a \theta h, \\ r_c = k_c \theta_c \exp\left(\frac{n_2 F \phi_0}{RT}\right), \quad (4-6)$$

где параметры k отображают константы скоростей соответствующих реакций, параметры n – количество электронов, переданных в электрохимических процессах, ϕ_0 – перепад потенциала ДЭС, по сравнению с потенциалом нулевого заряда, $F = N_A \cdot e$ – число Фарадея.

Дифференциальные уравнения (1–3) напоминают по виду уравнения систем, описанных как для случая переоxygenения полипиррола в сильноокислой среде [33], так и для случая электросинтеза окси-гидроксисоединений кобальта [34], что, можно сказать, подтверждает действие третьей теоремы подобия. Однако для того, чтобы доказать подобное поведение систем, нужно сопоставить исследования указанных систем и системы уравнений (1–3), что будет показано ниже.

тросинтезом композита $\text{CoO}(\text{OH})$ – переоxygenенный полипиррол в силь-

нокислой среде, нужно разобрать систему дифференциальных уравнений (1–3) с учетом алгебраических соотношений (4–6) с помощью линейной теории устойчивости. Функциональная матрица Якоби, элементы которой вычислены для стационарного состояния представляется в виде:

$$\begin{pmatrix} a_{1_1} & a_{1_2} & a_{1_3} \\ a_{2_1} & a_{2_2} & a_{2_3} \\ a_{3_1} & a_{3_2} & a_{3_3} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где

$$a_{1_1} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} + k_o(1-\theta) \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) - k_a \theta \right).$$

$$a_{1_2} = \frac{2}{\delta} \left(k_o h \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) + k_o h \theta \alpha \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) - k_a h \right).$$

$$a_{1_3} = 0.$$

$$a_{2_1} = \frac{1}{\Gamma} \left(k_o(1-\theta) \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) - k_a \theta \right).$$

$$a_{2_2} = \frac{1}{\Gamma} \left(k_o h \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) + k_o h \theta \alpha \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) - k_a h - k_c c \exp\left(\frac{n_2 F \Phi_0}{RT}\right) - k_c \alpha \theta c \exp\left(\frac{n_2 F \Phi_0}{RT}\right) \right).$$

$$a_{2_3} = \frac{1}{\Gamma} \left(-k_c \theta \exp\left(\frac{n_2 F \Phi_0}{RT}\right) \right)$$

$$a_{3_1} = 0.$$

$$a_{3_2} = \frac{2}{\delta} \left(-k_c c \exp\left(\frac{n_2 F \Phi_0}{RT}\right) - k_c \alpha \theta c \exp\left(\frac{n_2 F \Phi_0}{RT}\right) \right)$$

$$a_{3_3} = \frac{2}{\delta} \left(-k_c \theta \exp\left(\frac{n_2 F \Phi_0}{RT}\right) - \frac{\Delta}{\delta} \right). \quad (8-15)$$

Автоколебательная неустойчивость в данной системе возможна, так как могут выполняться необходимые

условия бифуркации Хопфа. Они выполняются в случае наличия в главной диагонали якобиана положительных элементов. В данной системе есть три положительных элемента:

$$k_o(1-\theta) \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) > 0,$$

в случае сильных влияний процесса перекисления на ДЭС, приводящих к самоускоренному заполнению поверхности электрода перекисленным полипирролом. Это может произойти, если данное производное полипиррола является сильным восстановителем, и таким образом могут образовываться колебания

$$k_o h \exp\left(\frac{n_1 F \Phi_0}{RT}\right) > 0,$$

ввиду возможности автокаталитического образования протонов в процессе перекисления полипиррола. Этот фактор рассматривался как фактор автоколебательного поведения при перекислении полипиррола в [33, 35–36] и в данной системе он тоже присутствует.

$$-k_c \alpha \theta c \exp\left(\frac{n_2 F \Phi_0}{RT}\right) > 0,$$

в случае сильных влияний на ДЭС процесса окисления соли кобальта до окси-гидроксисоединения, что, кстати, уже было описано и в [15, 16, 34].

При этом ввиду большей возможности положительной обратной связи, вероятность автоколебаний в данной системе будет выше, чем в случае простого потенциостатического перекисления полипиррола или анодного окисления соли кобальта.

Устойчивость стационарного состояния анализируем по критерию Рауса – Гурвица. Для этого, чтобы

избежать появления громоздких выражений, вводим новые параметры таким образом, что определитель матрицы Якоби запишется как:

$$\frac{4}{\delta^2 \Gamma} \begin{vmatrix} -\kappa_1 + X & \Sigma & 0 \\ X & \Sigma - \Sigma_3 & -\Lambda \\ 0 & -\Sigma_3 & -\Lambda - \kappa_2 \end{vmatrix}. \quad (17)$$

Используя условие $\text{Det } J < 0$, которое можно вывести из критерия Рауса – Гурвица, мы получим условие устойчивости стационарного состояния в виде неравенства, которое можно разрешить относительно параметра диффузии соли кобальта κ_2 :

$$-\kappa_2 < \frac{\Lambda \Sigma_3 (\kappa_1 - X)}{\Sigma_3 \kappa_1 - \Sigma \kappa_1 - X \Sigma_3}. \quad (18)$$

или:

$$\kappa_2 > \frac{\Lambda \Sigma_3 (X - \kappa_1)}{\Sigma_3 \kappa_1 - \Sigma \kappa_1 - X \Sigma_3} - \Lambda. \quad (18)$$

Таким образом, устойчивость стационарного состояния поддерживается более быстрой диффузией соли кобальта, чем протонов, а также высокой скоростью ее окисления, которая смещает правую часть неравенства в сторону более отрицательных значений (при этом левая часть неравенства остается положительной). При этом при высокой концентрации соли кобальта рН-зависимость устойчивости стационарного состояния резко убывает. Таким образом, для оптимального синтеза композита нужно использовать концентрацию соли кобальта с небольшим запасом относительно концентрации пиррола и рН, однако в композите будет довольно значительная доля окси-гидроксисоединения кобальта.

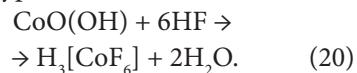
Понижение рН приводит к увеличению значения дроби в правой части неравенства и, при относительно малых концентрациях соли кобальта и уменьшении вероятности стабилизации стационарного состояния, включая даже выход системы из стационарного состояния, который отображается в точке *монотонной неустойчивости*, условие появления которой:

$$\kappa_2 > \frac{\Lambda \Sigma_3 (X - \kappa_1)}{\Sigma_3 \kappa_1 - \Sigma \kappa_1 - X \Sigma_3} - \Lambda. \quad (19)$$

Для обычной системы с потенциостатическим переокислением полипиррола, в отличие от данной системы, она невозможна.

Факторы ДЭС тоже сильно влияют на устойчивость стационарного состояния в данной системе. Например, в случае сильных влияний электроокисления соли кобальта на структуру ДЭС, параметр Λ будет иметь отрицательные значения, которые приведут к выходу стационарного состояния из области устойчивости. Этот фактор присутствует и в других подобных системах.

Присутствие ионов фтора. Как известно, окси-гидроксисоединение кобальта неустойчиво в присутствии ионов фтора, ибо растворяется с образованием комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ по суммарному уравнению:



В таком случае данная модель уже не описывает поведение композита. Устойчивость композита в присутствии ионов фтора будет рассмотрена в одной из наших следующих работ.

Выводы

Устойчивость стационарного состояния для данной системы поддерживается относительно высоким рН и высокой концентрацией ионов кобальта в приповерхностном слое, а также общим для всех подобных систем фактором отсутствия сильных влияний электрохимических процессов на ДЭС.

Автоколебательное поведение для данной системы является возможным,

будучи вызванным не только автокаталитическим образованием протонов, как для общего случая перекисления проводящих полимеров, но и влиянием на ДЭС электрохимических реакций – перекисления и окисления соли кобальта.

Монотонная неустойчивость для данной системы реализуется при относительно низких рН и сильных влияниях электрохимических реакций на ДЭС.

1. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N., Saboraud G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* 2000;29(5):283–289.
2. Roncali J. Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization and applications. *Chem. Rev.* 1992;92(4):711–738.
3. Bodnaryuk-Lupshak N., Aksimientyeva O. I. *Vopr. Khim. Khim. Techn.* 1998;50:1.
4. Yamamoto T. Molecular assembly and properties of polythiophenes. *NPG Asia Materials.* 2010;2(2):54–60. doi: 10.1038/asiamat.2010.37.
5. Ojani R., Raof J. B., Ahmady A., Hosseini S. R. *Casp. J. Chem.* 2013;2:45.
6. de Andrade V. M. Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol. Tesis, Porto Alegre, 2006. Tosar Rovira J. P. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias. Tesis. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.
7. Tosar Rovira J. P. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias. Tesis. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.
8. Ramanavicius A., Ramanaviciene A., Malinauskas A. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochim. Acta.* 2006;51(27):6025–6037. doi: 10.1016/j.electacta. 2005.11.052.
9. Singh R. P. Prospects of Organic Conducting Polymer Modified Electrodes: Enzymosensors. *Int. J. Electrochem.* 2012;502707. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/502707>.
10. Zane D., Appetecchi G. B., Bianchini C., Passerini S., Curulli A. An impedimetric glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole thin film. *Electroanalitica.* 2011;23(5):1134–1141. doi: 10.1002/elen.201000576.
11. McQuade T. , Pullen A., Swager T. M. Conjugated polymer based chemical sensors. *Chem. Rev.* 2000;100(7):2537-2574. doi: 10.1021/cr9801014.
12. Ojani R., Raof J. B., Rahemi V. A simple and efficient electrochemical sensor for electrocatalytic reduction of nitrite based on poly(94-aminoacetanilide) film using carbon paste electrode. *J. Chin. Chem. Soc.* 2011;58(2):247–254.

13. Sargentelli V., Ferreira A. P. Magnetic nanoparticles: The cobalt. *Eclética Química*. 2010;35(4):153–163. doi: 10.1590/S0100-46702010000400020.
14. Jamison T. F., Shambayati S., Crowe W. E., Schreiber S. L. Tandem use of cobalt-mediated reactions to synthesize (+)-epoxydictymene, a diterpene containing a trans-fused 5-5-ring system. *J. Am. Chem. Soc.* 1997;119(19):4353–4363. doi: 10.1021/ja970022u.
15. Stadnik O. Ph.D. Thesis. Kiev. 2011.
16. Stadnik O. et al. *Int. Electrochem. Soc. Meeting*. Abstract # 2240, 2010.
17. Ansari R. Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *E-J. Chem.* 2006;3(4):186–206. LINK: <http://downloads.hindawi.com/journals/chem/2006/860413.pdf>
18. Ba-Shammakh M. S., Rahman S. U., Abul-Hamayel M. A., Kahraman R. Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel. 203rd ECS Meeting, April 27-May 2, 2003, Paris, France. AC1. Organic and Bioorganic Electrochemistry General Session. No. 2468. LINK: <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2468.pdf>
19. Liu A. S., Oliveira M. A. S. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. *J. Braz. Chem. Soc.* 2007;18(1):143–152.
20. Sazou D. The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole on Fe in acetonitrile-water mixtures. *Synthetic Metals*. 2002;130(1):45–54. doi: 10.1016/S0379-6779(02)00110-8.
21. Das I., Goel N., Agrawal N. R., Gupta S. K. Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants. *J. Phys. Chem.-B*. 2010;114(40):12888–12896. doi: 10.1021/jp105183q.
22. Bazzaoui M., Bazzaoui E. A., Martins L., Martins J. I. Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys electrodes in acidic and neutral organic media. *Synthetic Metals*. 2002;130(1):73–83. doi: 10.1016/S0379-6779(02)00101-7.
23. Das I., Goel N., Gupta S. K., Agrawal N. R. Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants. *J. Electroanal. Chem.* 2012;670(1):1–10. doi: 10.1016/j.jelechem.2012.01.023.
24. Aoki K., Mukoyama I., Chen J. Competition between polymerization and dissolution of poly(3-methylthiophene) films. *Russ. J. Electrochem.* 2004;40(3):280–285. doi: 10.1023/B:RUEL.0000019665.59805.4c.
25. Das I., Agrawal N. R., Ansari S. A., Gupta S. K. Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene. *Ind. J. Chem.-A*. 2008;47(12):1798–1803.
26. Ba-Shammakh M. S. Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection. Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals. Dharan, Saudi Arabia, 2002.
27. Pagitsas M., Dimitra S. The improved Franck-FitzHung model for the electrodis-solution of iron in sulphuric acid solutions: linear stability and bifurcation analysis. Derivation of the kinetic equations for the forced franck-FitzHung models. *Electrochimica Acta*. 1991;36(8):1301–1308. doi: 10.1016/0013-4686(91)80009-w.

28. Pearlstein A. J., Johnson J. A. Global and conditional stability of the steady and periodic solutions of the Franck-FitzHugh model of electrodisolution of Fe in H_2SO_4 . *J. Electrochem. Soc.* 1989;136(5):1290–1299.
29. Ogüz Güler M. et al. 7th Turkish Nanoscience and Nanotechnology Conference, 2011, 24.
30. Roncali J. Conjugated poly(thiophenes): Synthesis, functionalization and applications. *Chem. Rev.* 1992;92(4):711–738.
31. Lemos Castagno K. R. Tés. D. Sc. UFRS., Porto Alegre, 2006.
32. Mostany J., Scharifker B. R. Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films. *Synthetic Metals.* 1997;87(3):179–185.
33. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P., Rusnak P. I. *Orbital. Elec. J. Chem.*, 2012;4:136.
34. Tkach V., Nechyporuk V., Slipenyuk O. *Ecl. Quím.* 2012;37:72.
35. Ткач В. В., да Роша Ал. М. Наук. Вісник ЧНУ. 2013;658:132.
36. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. Electropolymerization of heterocyclic compounds. Mathematical models. *Ciencia e Tecnjlogia dos Materials.* 2012;24(1–2):54–58.
37. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Proc. Quím.* 2014;8:49
38. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P., Hryhoryak M. The investigation of electrochemical behavior during the electroreductive synthesis of conductive polymers in presence of metal cations. *Cien. Tecn. Mat.* 2012;24(1-2):50-53.
39. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Tecn. Met. Mat. Min.* 2013;10:249
40. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. Description matematica de la sintesis electroquimica de polimeros conductors en la presencia de surfactants. *Avances en Química.* 2013;8(1):9–15.
41. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Avan. Quím.* 2013;8:97.
42. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. The mathematical stability investigation in the electrochemical polymerization of heterocyclic compounds in the oxidants' presence. *Afinidad.* 2013;70(561):70–74.
43. Ткач В. В., Нечипорук В. В., Ягодинец П. И., де Оливейра С. С., да Роша А. М. Математическое описание электрополимеризации электрохимически модифицированных мономеров в гальваностатистическом режиме. *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2014;7(3):403. URL: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/13421>.
44. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. Anais do 10o Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, SP, 27–30 de abril de 2014. N. 122-1
45. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Med. J. Chem.* 2015;3:1122.
46. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. The mathematical stability study of the work of isomerization sensors, based on conduction polymers. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2014;6(3):273–283.
47. Tkach V., Kumara Swamy B., Ojani R., Blanes M., Yagodynets P. *Orbital Elec. J. Chem.* 2015;7:1.
48. Tkach V., Ojani R., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm.* 2014;43:35.
49. Tkach V., Ojani R., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Orbital. Elec. J. Chem.* 2014;6:142.

I. Zvereva¹, T. Pavlova¹,
V. Pantchuk¹, V. Semenov¹,
Y. Breard², J. Choisnet²

¹ Institute of Chemistry,

St. Petersburg State University,

198904 Petrodvorets, Saint Petersburg, Russia

² Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 CNRS ENSI-

CAEN and Caen University,

6 bd Maréchal Juin 14050 Caen Cedex 4 France

*Corresponding author: Tel.: +7 (904) 330-50-19

E-mail: irina.zvereva@spbu.ru

The solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$ ($x \leq 0.5$): characterization of Fe (III) – Fe (IV) mixed valences**

The results of a magneto chemical and Mössbauer characterization are reported for the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$ ($x \leq 0.5$), the intergrowth of a double perovskite block and one rock-salt layer type. The charge compensation mechanism induced by the introduction of iron atoms in the matrix of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ is sensitive to the conditions of synthesis, namely an oxidation process triggers the formation of mixed Fe(III)–Fe(IV) valences. The crystallographic characterization - variation of the cell parameters and structure calculations – brings evidence for the respective occurrence of mixed valences and oxygen vacancies which form in the middle plane of the double perovskite block. Ferromagnetic exchange interactions which are absent in the Fe(III) containing compositions, appear and progressively strengthen depending on the oxidizing treatment. They are ascribed to the presence of an increasing amount of Fe(IV) species. Remarkably, a mixed valence state of iron forms during annealing in air with an increasing contribution of the Fe(IV) species for the larger iron contents, as deduced from Mössbauer data.

Keywords: layered oxides; solid solutions; iron; mixed valence; magnetic susceptibility; Mössbauer spectrometry.

**The authors (1) are grateful to The Russian Fund of Basic Research for its financial support (Grant 15-03-05981).

© Zvereva I., Pavlova T., Pantchuk V., Semenov V., Breard Y., Choisnet J., 2016

Introduction

Mixed valence states of 3d transition metals such as Ni, Co, Cu and Mn [1–7] can be stabilized in perovskite like oxides when working partial non-isovalent cationic substitutions. The fascinating electrical and magnetic properties of these oxide materials is strongly connected to the existence of these mixed valence states. Of importance to stabilize unusual oxidation degrees of 3d transition metals is the lowering of their site symmetry in the perovskite layers. In this respect the intergrowths of perovskite (P) layers and rocks-salt (RS) layers are favourable to get mixed valence states of the transition metal, whereas in the high symmetry field of the tridimensional perovskite structure such unusual oxidation degrees can disproportionate. In the manganites $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ with the P_2/RS intergrowth of a double perovskite block and one rock-salt layer, the existence of a colossal magnetoresistance (CMR) strongly depends on the mixed valence state of the manganese atoms [5, 6]. As to the oxygen content of these layered perovskite like phases, even if it has no concern to the oxygen stoichiometric $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases which contain Mn (III) and Mn (IV) [8], in most cases the oxygen deficiency properties are involved in the existence of the physical properties, as regularly checked in the cuprates and nickelates [1–4].

In the same way, systematic attention has been focused on the rich electrical and

magnetic properties of perovskite like intergrowth structures of ferrites and their solid solutions [9–14]. As an example the existence of two P_2/RS type iron strontium mixed oxide is reported, namely the Fe(IV) one $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ [12] and the Fe(III) one $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ [9]. Due to this and in the frame of our previous work on P/RS type chromium doped aluminates [15] and P_2/RS chromium doped titanates [16], it was decided to look for compositions where it is possible to create mixed valence Fe(III) and Fe(IV) state of the iron atoms.

In this paper, we report on the partial substitution of iron atoms for titanium atoms in the P_2/RS type strontium titanate $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [17] (Fig. 1) in terms of a structural analysis (XRPD) and a magnetic and Mössbauer characterization of iron low compositions of the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0.5$). The entire solid solution exists but up to now the reported results have a concern with iron richer compositions ($2 \geq x \geq 0.5$) [18, 19]. Even more iron diluted compositions ($x \leq 0.2$) were never considered for crystal chemical and physical studies, as well. Consequently, the main goal of the present work consisted in clearing up the crystal chemical mechanism of charge compensation induced by the introduction of iron atoms in the matrix of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; formation of the Fe (III) and Fe (IV) mixed valences together with the creation of oxygen vacancies.

Experimental

Eight compositions $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) were synthesized from solid state reaction of the mixtures of precursor oxides TiO_2 , Fe_2O_3 and carbonate SrCO_3 (Johnson Matthey, purity ≥ 99.95 %).

According to the ceramics methods, the samples were pelletized and calcined in air at 1200 °C and then at 1350 °C for 40 h each.

The compositions $x \geq 0.2$ were considered for X-ray structural analysis from cell parameters to structure calculations. The diluted compositions $0 < x \leq 0.2$ were retained for the magnetic and the Mössbauer study. In order to receive relevant information regarding the oxygen stoichiometry, different heating conditions were worked for some compositions as-prepared in air:

- an oxidizing treatment: 850 °C for 10 h and 150 bars oxygen pressure ($x = 0.2$ and $x = 0.5$)

- a reducing treatment: a DTA Setaram device used with an hydrogen-argon atmosphere from room temperature up to 850 °C for 8 h. This was applied specifically to the richest iron composition $x = 0.5$. The iron content of the as-prepared samples was determined from atomic emission spectrometry. The maximum

deviation between the theoretical and the experimental value of the iron content of a given sample does not exceed 5 %.

XRPD diffractograms were recorded with a Philips PW3020 diffractometer using the Cu K α radiation in the 2θ angular range 5–110 °, step size 0.04 ° and counting time 12s. Structure calculations were carried out with the FullProf code [20].

The magnetic susceptibility was measured according to the Faraday method in the temperature range 77–400 K. The precision is better than 2 %. Mössbauer spectra were recorded at room temperature by using spectrometer Wissel (^{57}Fe in a rhodium matrix), the isomeric shifts being calculated with respect to α Fe. In order to evaluate the part of paramagnetic species, the intensity of the signals was determined precisely up to the resonance factor.

XRPD results: cell constants and structure calculations

XRPD phase analysis ensured the existence of iron containing mixed oxide isotypic of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Fig. 1) which forms within the whole range of compositions ($0 \leq x \leq 0.5$). When the iron content of the $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ compositions does not exceed the value $x = 0.3$ no extra phase is observed. In the range of compositions $0.3 < x \leq 0.5$ some faint amount of a $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ type phase i.e. a P_3/RS intergrowth phase accompanies the major P_2/RS phase.

The values of the tetragonal unit cell constants - a , c and volume V for $x = 0.2$ air prepared and after oxidation, $x = 0.3$ air prepared and $x = 0.5$ (air prepared, after oxidation and after reduction) are reported in Table 1. The corresponding variation versus x is shown in Fig. 2. In order to better understand the meaning of such a variation in terms of the cru-

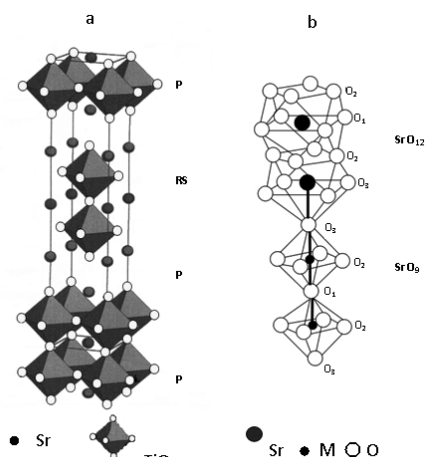


Fig. 1: (a) P_2/RS intergrowth structure of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$: P - perovskite block; RS - rock-salt layer. (b) Connection of octahedra and MO_9 and MO_{12} polyhedra

Table 1

Unit cell parameters (Å) and volume (Å ³) in the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$									
x	0 [15]	0.2 air	0.2 oxid.	0.3 air	0.5 air	0.5 oxid.	0.5 red.	¹ oxid.	¹ red.
a	3.902	3.8988(3)	3.8956(4)	3.8968(2)	3.8941(2)	3.8910(4)	3.8974(4)	3.877	3.898
c	20.371	20.334(4)	20.310(5)	20.323(2)	20.306(1)	20.272(5)	20.305(2)	20.26	20.20
V	310.2	309.1	308.2	308.6	307.9	306.9	308.4	304.5	307.0

¹: calculated values as the average of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (oxid.) [12] and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ (red.) [9].

cial problem of the mixed valences of Fe atoms, it was decided to include the variation which can be modelled in the cases of a Fe (III) and a Fe (IV) solid solution i.e. the lines which connect the oxides $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ – $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ – $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, respectively.

At first it should be stated that the nearly perfectly linear variation of V_{air} the unit cell volume of the as-prepared compositions (Fig. 2a) brings evidence for the existence of a solid solution in the entire range of compositions $0 \leq x \leq 0.5$. Moreover the variation of V strongly depends on the heating conditions: the oxidized compositions – Fe (IV) – exhibit a value of V_{ox} smaller than the reduced one V_{red} – Fe(III) whereas V_{air} takes intermediate values. More precisely, the latter result is the combination of two different trends in the crystal chemical evolution of the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ herein investigated:

- in the oxidized compositions, the substitution of the smaller Fe^{4+} cations ($r_{\text{CNVI}} = 0.585 \text{ \AA}$) [21] for the Ti^{4+} one ($r_{\text{CNVI}} = 0.605 \text{ \AA}$) results in a decrease of V .
- in the reduced compositions, the creation of oxygen vacancies cancels the effect of the substitution of bigger Fe^{3+} cations ($r_{\text{CNVI}} = 0.645 \text{ \AA}$) for the Ti^{4+} one, resulting in an overall decrease of V whose slope is weaker than in the oxidized compositions.

The precise contribution of a (Fig. 2b) and c (Fig. 2c) parameters to the variation of the unit cell volume is rather dif-

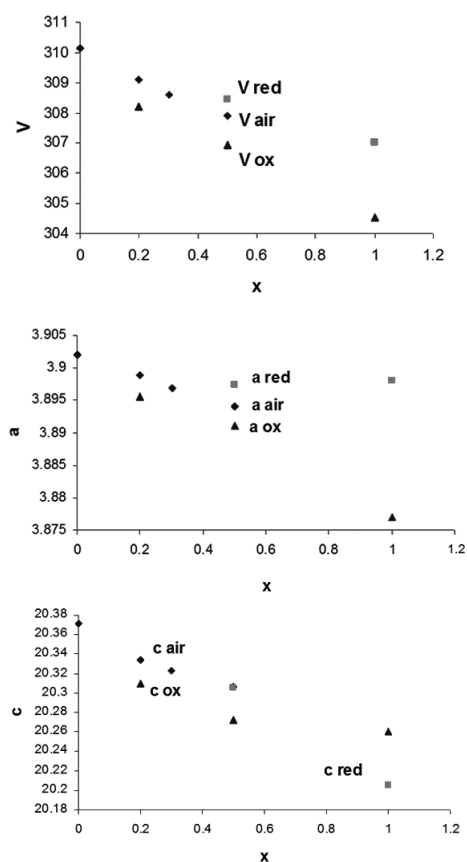


Fig. 2: Variation of the cell volume (Å³) and cell parameters (Å) in the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$

ficult to ensure. At least one can assume the parameter a to be more sensitive to the decrease of size of the cations sitting in the octahedral sites. This result fully agrees with that is reported in the study of the compositions $x \geq 0.5$ i.e. annealing at high oxygen pressure triggers a decrease

of the parameter a [19]. On the contrary, the existence of a large amount of oxygen vacancies induces a pronounced lowering of the value of the parameter c .

As a main result of the observed variation of the unit cell volume, it must be stated that the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ which forms by heating in air contains a mixed valence state of the iron atoms. In order to learn about some modifications which are expected in the P_2/RS intergrowth of the iron containing solid solution, it was decided to carry out a profile analysis of the XRPD diffractograms of the compositions $x \geq 0.2$. For $x = 0.5$ three cases were considered: as-prepared in air, oxidized and reduced samples and for $x = 0.2$ the as-prepared and the oxidized sample. The structure of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [17] was retained: S.G. I4/mmm. Concerning the oxygen non-stoichiometry, XRPD is rather insensitive to a small variation of the oxygen content. Consequently, only in a final step of the calculations of the air prepared compositions, a value of δ the oxygen deficiency arbitrarily fixed to the half of the maximum value corresponding to a full reduction was considered ($\delta = x/4$). The results of the Mössbauer characterization here after reported ensured a value of δ close or

lower than the half of a full reduction. As it was previously performed in the chromium containing solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{7-\delta}$ [16] we did an attempt to find the likely location of the oxygen vacancies in one of the three possible sites, namely the inner apical O_1 , the equatorial O_2 and the outer apical O_3 (Fig. 1b). In this respect, the main results to be received from the structural analysis are as follows:

- the oxygen deficiency of the air prepared and reduced compositions occurs in the inner apical O_1 positions i.e. in the middle plane of the double perovskite block. This meets the different data obtained in the P_2/RS cuprates [22] and the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{7-\delta}$ [16].
- the equatorial $\text{M}-\text{O}_2$ distances (Table 2), within the precision of the calculation procedure are insensitive to the substitution of iron atoms for titanium.
- as regularly observed in the intergrowth structures, there is an apical distortion of the octahedra, as visible from the obtained values of the corresponding inner apical $\text{M}-\text{O}_1$ and outer apical $\text{M}-\text{O}_3$ distances (Table 2). The main data observed in $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ i.e. the coupling of a longer inner $\text{M}-\text{O}_1$ distance with a smaller outer $\text{M}-\text{O}_3$ one is saved for the whole series of compositions.

Table 2

Metal oxygen distances (Å) in the $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_6$ octahedra in the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$							
M-O dist.	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.5$	$x = 0.5$	$x = 0.5$
$\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}$	Air prep.[17]	Oxidized	Air prep.	Air prep.	Oxidized	Air prep.	Red.
$\text{M}-\text{O}_1$ x1	1.995	2.02(1)	2.02(1)	2.00(1)	2.03(1)	2.00(1)	2.02(1)
$\text{M}-\text{O}_2$ x4	1.949	1.95(1)	1.95(1)	1.95(1)	1.95(1)	1.95(1)	1.95(1)
$\text{M}-\text{O}_3$ x1	1.887	1.91(2)	1.92(2)	1.94(2)	1.91(2)	1.91(2)	1.96(2)

Magneto chemical and mossbauer results

The temperature dependence of the molar magnetic susceptibility in four air prepared compositions ($x = 0.02$; 0.08; 0.12; 0.18) of the solid solution

$\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$ is shown in Fig.3. Within the temperature range 77–400 K there is a monotonic decrease of χ versus T and for given temperature the observed value of χ systematically increases when x, the iron content, gets larger. The experimental data of the molar magnetic susceptibility have been used for calculating a paramagnetic value per one mole of iron, by subtracting the diamagnetic contribution of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and iron atoms. The thermal variation of the paramagnetic susceptibility is described by a Curie-Weiss law $\chi = C/(T-\theta)$ over the whole temperature range under consideration. Curie constant C takes a value close to 4 emu.K, where as Weiss temperature θ , slightly increases versus x (Table 3).

Table 3
 Curie constant C and Weiss temperature θ in the air prepared) $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-8}$

x	C, emu.	θ , K
0.02	4.07	-18
0.08	4.00	-1.1
0.12	4.04	2.8
0.18	4.01	7.8

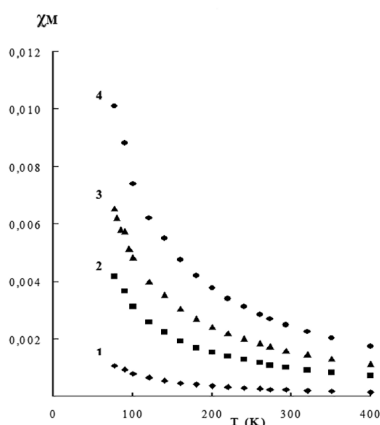


Fig. 3. Temperature dependence of χ_M the molar magnetic susceptibility for the air prepared solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$.
 1. $x = 0.02$; 2. $x = 0.08$; 3. $x = 0.12$; 4. $x = 0.18$

The calculated effective magnetic moment μ_{eff} shows a complex dependence on both temperature and iron content, as visible in Fig. 4 for the air prepared compositions $x = 0.02, 0.08; 0.12; 0.18$. Such behaviour cannot be explained on the basis of one paramagnetic species and consequently, a mixed valence state of the iron cations which are introduced in the diamagnetic matrix of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ is likely to occur in the solid solution. Concerning the magnetic interactions, it can be reasonably assumed that they progressively change from an antiferromagnetic property to a ferromagnetic one, depending on an increasing of iron content.

The concentration dependence of μ_{eff} in the temperature range 298–400 K can be modelled in the following way:

$$\begin{aligned} \mu_{298\text{K}} &= 5,44 + 2,11x \\ \mu_{400\text{K}} &= 5,47 + 1,82x \end{aligned} \quad (1)$$

By extrapolating these equations at zero concentration of iron, the value of the effective magnetic moment $\mu_{x \rightarrow 0}$ of a single iron cation in the solid solution above the room temperature (RT) can be estimated as nearly constant and equal to 5.45 MB.

The theoretical values of μ_{eff} of a single iron cation are 5.92 MB and 4.9 MB, for Fe^{3+} ($s = 5/2$) and Fe^{4+} ($s = 2$), respectively. Clearly, the observed value 5.45 MB gives evidence for the presence of iron cations with a number of unpaired electrons smaller than 5, very likely 4 as in the Fe^{4+} species. If the exchange interactions between the paramagnetic iron species above RT are assumed to be weak enough not to induce a deviation of the effective magnetic moment with respect to the value of μ_{eff} for a single paramagnetic iron

cation, the existence of a Fe(III)-Fe(IV) mixed valence state of the iron atoms in the solid solution is ensured.

The observed effective magnetic moment in the solid solution with a zero concentration of iron can be modelled in terms on the only Fe³⁺ and Fe⁴⁺ cations, according to the following formula:

$$\begin{aligned} \mu_{x \rightarrow 0}^2 &= 0 \mu_{Fe^{3+}}^2 + a_{Fe^{3+}} \mu_{Fe^{4+}}^2 \\ a_{Fe^{3+}} + a_{Fe^{4+}} &= 1 \end{aligned} \quad (2)$$

where μ_i and a_i are the magnetic moment and the concentration of a given iron cation. Introducing into this equation the calculated value of $\mu_{x \rightarrow 0} = 5.45$ MB allows to calculate the concentration of Fe⁴⁺ as equal to 0.48(4). The presence of the two species Fe³⁺ and Fe⁴⁺ in the diluted solid solution looks unambiguous.

Considering the temperature dependence of the effective magnetic moment allows to point to the following statements:

– for the lowest iron concentrations ($x \leq 0.08$) the magnetic properties, up to a large extent, correspond to what is ex-

pected from antiferromagnetic exchange interactions.

– for larger iron concentrations ($x > 0.08$) ferromagnetic exchange interactions take an increasing part depending on an increasing iron concentration (Fig. 4).

The Fe(III) – Fe(IV) mixed valence state of the iron atoms in the solid solution triggers three kinds of magnetic exchange interactions, namely Fe³⁺-O-Fe³⁺, Fe³⁺-O-Fe⁴⁺ et Fe⁴⁺-O-Fe⁴⁺. Exchange interactions between Fe³⁺ cations in the layered perovskite like phases are antiferromagnetic [23, 24]. When atoms with different electronic configuration are concerned, the exchange interactions are always ferromagnetic. As regards the Fe⁴⁺-O-Fe⁴⁺ exchange interactions, they are either antiferromagnetic or ferromagnetic depending on the site symmetry of the iron atoms. In order to learn about the character of the exchange interactions in the Fe⁴⁺-O-Fe⁴⁺ clusters, an analysis of the influence of the experimental heating conditions on the magnetic properties was carried out in the limiting composition $x = 0.5$ of the solid solution. The tempera-

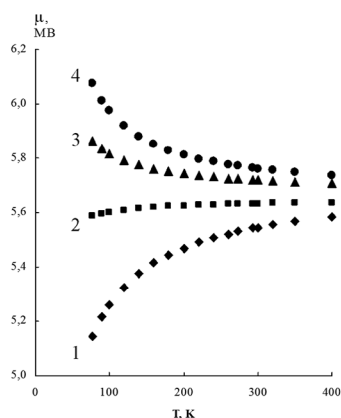


Fig. 4. Variation of the effective magnetic moment versus temperature in the air prepared solid solution $Sr_3Ti_{2-x}Fe_xO_{7-\delta}$.
1. $x = 0.02$; 2. $x = 0.08$; 3. $x = 0.12$; 4. $x = 0.18$

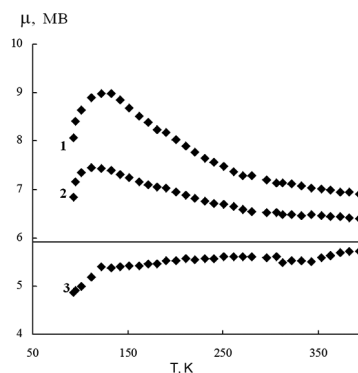


Fig. 5: Variation of the effective magnetic moment versus temperature in the composition $x = 0.5$. 1. oxidizing treatment; 2. air prepared; 3. reducing treatment; --: single Fe³⁺ cation

ture dependence of the effective magnetic moment observed in $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7-6}$ as prepared in air and heated in oxidizing or reducing conditions, is shown in Fig. 5. In the latter case, the sample contains only Fe^{3+} species, as checked by thermal analysis, and the exchange interactions are antiferromagnetic. Above RT (Fig. 6) μ_{eff} in the reduced sample takes a value very similar to that of the Fe^{3+} cation 5.92 MB. In the air prepared sample the value of μ_{eff} is intermediate between the reducing and the oxidizing cases, which result ensures the existence of two different exchange interactions. Finally, in the oxidized sample the Fe^{4+} species are responsible of the strong ferromagnetic character of the exchange interactions, in agreement with the results reported for the ferrate $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ [12].

At this stage, one result remains not immediately understandable in a simple way: the value of μ_{eff} even at temperatures higher than RT (Fig. 5) largely exceeds the value of single Fe^{4+} cations: approximately 7 MB to be compared with 4.9 MB. One must take into account that for such iron concentration in the solid solution (25 %) the tendency of the paramagnetic species to aggregate will be important. It was previously observed and modelled in the P/RS intergrowth structure of the solid solution $\text{YCaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ [25]. Consequently, the actual value of the magnetic moment will be due not only to the single monomeric iron species but it will include the contribution of the various clusters, at least up to tetramers which likely have a concern to the observed magnetic moment.

As deduced from the temperature dependence of the effective magnetic moment, the ferromagnetism of the ex-

change interactions undoubtedly increases versus the increasing amount of iron in the solid solution. More precisely, this data gives evidence for the increasing part of the Fe^{4+} species. In order to receive another evidence for the presence of Fe^{4+} and even more to calculate its concentration, the solid solution was studied by Mössbauer spectrometry. Fig. 6 shows Mössbauer spectra of three compositions

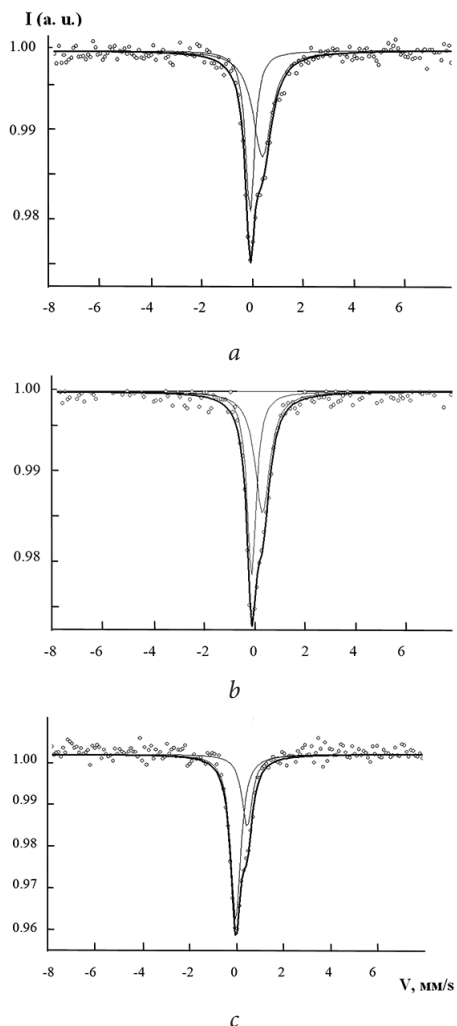


Fig. 6. Mössbauer spectra of air prepared compositions of the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6x}$: a – 0.12; b – 0.16; c – 0.2

$x = 0.12; 0.16; 0.20$ prepared in air. In any case there is the superposition of two signals with very different isomeric shifts $\delta_1 = 0.431$ mm/s and $\delta_2 = -0.08$ mm/s – corresponding to the cations Fe^{3+} and Fe^{4+} , respectively [26–28]. The observed value of the quadrupolar splitting for Fe^{3+} $\Delta E_1 = 0.29$ mm/s - is consistent with a lower site symmetry for Fe^{3+} than for Fe^{4+} $\Delta E_2 = 0.22$ mm/s. On the basis of the Jahn-Teller effect of the $3d^4$ Fe^{4+} cations, a supplementary distortion of the corresponding (Fe^{4+}O_6) octahedra is expected. In fact, the existence of oxygen vacancies in the inner apical positions of the double perovskite block, as ensured from the structure calculations, triggers a lowering of the site symmetry of the Fe^{3+} cations.

For comparison, the solid solution $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ was considered. In such case the fully charge compensated double substitution of the cationic couple x ($\text{La}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$) for x ($\text{Sr}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$) allows to maintain the oxygen stoichiometry i.e. there are no oxygen vacancies. The Mössbauer data observed for the composition $x = 1$ namely $\text{Sr}_{2.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ reveal the existence of one signal with an isomeric shift $\delta = 0.32$ mm/s which corresponds to an iron cation Fe^{3+} in a high symmetry local field. Clearly, this is another proof that the Mössbauer spectrometry ensures the presence of the two species Fe^{3+} and Fe^{4+} in the air prepared solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$.

Conclusion

The solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ with- in its homogeneity range shows a remarkable ability to promote an oxidation of $\text{Fe}(\text{III})$ to $\text{Fe}(\text{IV})$ even annealed in air. The existence of a mixed valence state of the iron atoms with a major contribution of

The analysis of the iron concentration dependence of the intensity of the two Mössbauer signals brings the opportunity to evaluate the respective parts of Fe^{3+} and Fe^{4+} . In Table 4 we report for the three compositions $x = 0.12; 0.16; 0.20$ the estimated values of the Fe^{3+} and Fe^{4+} concentration (%) and the corresponding values of y the (Fe^{4+}) composition and δ the oxygen deficiency.

Table 4
 Fe^{4+} and Fe^{3+} concentration (%), y (Fe^{4+}) composition and estimated value of δ the oxygen deficiency in the solid solution

$\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ (air prepared)				
x	$\text{Fe}^{4+}(\%)$	$\text{Fe}^{3+}(\%)$	y (Fe^{4+})	δ
0.12	41.5	58.5	0.05	0.035
0.16	46.7	53.3	0.07	0.045
0.20	66.5	33.5	0.13	0.035

We receive the confirmation that the amount of Fe^{4+} increases versus x the iron composition i.e. when the iron concentration in the solid solution is large enough - $x \geq 0.16$ - the air prepared samples contain the Fe^{4+} cations as main species. These results are in good agreement with the main information obtained from the magnetic properties. Finally an estimation of δ the oxygen deficiency in the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ allows to ensure the oxygen non-stoichiometry property which is not large enough ($\delta < x/4$) to be determined from XRPD calculations.

the $\text{Fe}(\text{IV})$ species is well established. In this respect, these new data well compare with those previously obtained in the case of chromium atoms in the solid solution $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{7-\delta}$ [16]. In both cases the significant trend to get $\text{Fe}(\text{Cr})(\text{IV})$ species

mainly results from the weak ability of these substituted titanates to tolerate the formation of oxygen vacancies in the middle plane of the double perovskite block. In this way, their crystal chemical properties are closer to that of the mangan-

ites $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [8] than the cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2+\delta}$ [20]. In the latter case, the middle plane of the double perovskite block is fully deprived of oxygen atoms.

1. Nguyen N., Choisnet J., Hervieu M., Raveau B. Oxygen defect K_2NiF_4 -type oxides: The compounds $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x/2+\delta}$. *J. Solid State Chem.* 1981;39:120-127. doi:10.1016/0022-4596(81)90310-8
2. Ando Y., Sera M., Yamagata S., Kondoh S., Onoda M., Sato M. Normal state properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_y$. *J. Solid State Comm.* 1989;70:303-308. doi:10.1016/0038-1098(89)90332-3
3. Kakol Z., Spalek J., Honig J. M. Superconductivity and antiferromagnetism in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. *J. Solid State Chem.* 1989;79:288-292. doi:10.1016/0022-4596(89)90277-6
4. Manthiram A., Tang J. P., Manivannan V. Factors Influencing the Stabilization of Ni⁺ in Perovskite-Related Oxides. *J. Solid State Chem.* 1999;148:499-507. doi:10.1006/jssc.1999.8487
5. Seshadri R., Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., Rao C. N. R. Structure and magnetotransport properties of the layered manganites $\text{Re}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (RE = La, Pr, Nd). *J. Mater. Chem.* 1996;6:1585-1590. doi: 10.1039/JM9960601585
6. Battle P. D., Rosseinsky M. J. Synthesis, structure, and magnetic properties of $n = 2$ Ruddlesden–Popper manganates. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 1999;4: 163-170. doi:10.1016/S1359-0286(99)00012-1
7. Volkova N. E., Kolotygin V. A., Gavrilova L. Ya., Kharton V. V., Cherepanov V. A. Nonstoichiometry, thermal expansion and oxygen permeability of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$. *Solid State Ionics.* 2014;260:15-20. doi:10.1016/j.ssi.2014.03.003
8. Battle P. D., Green M. A., Laskey N. S., Millburn J. E., Murphy L., Rosseinsky M. J., Sullivan S. P., Vente J. F. Layered Ruddlesden–Popper Manganese Oxides: Synthesis and Cation Ordering. *Chem. Mater.* 1997;9:552-559. doi: 10.1021/cm960398r.
9. Dann S. E., Weller M. T., Currie D. B. Structure and oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-y}$, $0 \leq y \leq 1.0$. *J. Solid State Chem.* 1992;97:179-185. doi:10.1016/0022-4596(92)90023-O
10. Lee J. Y., Swinnea J. S., Steinfink H., Reiff W. M. The Crystal Chemistry and Physical Properties of the Triple Layer Perovskite Intergrowths $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ and $\text{LaSr}_3(\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 1993;103:1-15. doi:10.1006/jssc.1993.1072
11. Prado F., Manthiram A. Synthesis, Crystal Chemistry, and Electrical and Magnetic Properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *J. Solid State Chem.* 2001;158:307-314. doi:10.1006/jssc.2001.9111
12. Mori K., Kamiyama T., Kobayashi H., Torii S., Izumi F., Asano H. Crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$. *J. Phys. Chem. Solids.* 1999;60:1443-1446. doi:10.1016/S0022-3697(99)00158-4

13. Ghosh S., Adler P. Competing magnetic interactions and large magnetoresistance effects in a layered iron(IV) oxide: citrate–gel synthesis and properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{\sim 7}$. *Solid State Com.* 2000;116:585–589. doi:10.1016/S0038-1098(00)00400-2
14. Hodges J. P., Short S., Jorgensen J. D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S. M., Kimball C. W. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2, 4, 8$, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties. *J. Solid State Chem.* 2000;151:190–209. doi:10.1006/jssc.1999.8640
15. Zvereva I., Zueva L., Archaimbault F., Crespín M., Choisnet J., Lecompt J. Crystallochemical, magnetic and electrical properties of the K_2NiF_4 type diluted solid solutions $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cr}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_4$ ($y \leq 0.10$): evidence for a partial $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ oxidation. *Materials Chemistry and Physics.* 1997;48:103–110. doi:10.1016/S0254-0584(97)80102-2
16. Zvereva I., German I., Smirnov Yu., Choisnet J. Evidence of Cr^{4+} doping in $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ from structural, optical and magnetic properties. *J. Mat. Sci. Letters* 2001 ;20 :127–130. doi:10.1023/A:1006786119155
17. Ruddlesden S. N., Popper P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure. *Acta Crystallogr.* 1958;11:54–55. doi: 10.1107/S0365110X58000128
18. Adler P. Charge disproportionation in iron(IV) oxides: electronic properties and magnetism in $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-y}$ annealed at high oxygen pressures. *J. Mater. Chem.* 1999;9:471477. doi: 10.1039/A806772D
19. Shilova Y., Patrakeev M., Mitberg E., Leonodov I., Kozhevnikov V., Poepfelmeier K. Order–Disorder Enhanced Oxygen Conductivity and Electron Transport in Ruddlesden–Popper Ferrite-Titanate $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6+\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2002;168:275–283. doi:10.1006/jssc.2002.9722
20. Rodriguez-Carvajal J. L. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B.* 1993;192:55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I
21. Shannon D. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A.* 1976;32:751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551
22. Nguyen N., Er-Rakho L., Michel C., Choisnet J., Raveau B. Intercroissance de feuillets “perovskites lacunaires” et de feuillets type chlorure de sodium: Les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$). *Mat. Res. Bull.* 1980;15:891–897. doi:10.1016/0025-5408(80)90212-3
23. Soubeyroux J., Courbin P., Fournes L., Fruchart D., Le Flem G. La phase SrLaFeO_4 : Structures cristalline et magnétique. *J. Solid State Chem.* 1980;31:313–320. doi:10.1016/0022-4596(80)90093-6
24. Sharma I. B., Singh D., Magotra S. K.. Effect of substitution of magnetic rare earths for La on the structure, electric transport and magnetic properties of $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$. *J. of Alloys and Compounds.* 1998;269:13–16. doi:10.1016/S0925-8388(98)00153-4
25. Archaimbault F., Choisnet J., Zvereva I.. Crystal chemistry and magnetic properties of the K_2NiF_4 type diluted solid solution $\text{YCaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.10$): evidence for Cr^{3+} . *Mat. Chem. Physics.* 1993;34:300–305. doi:10.1016/0254-0584(93)90051-M

26. Kobayashi H., Kira M., Onodera H., Suzuki T., Kanimura T. Electronic state of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-y}$ studied by specific heat and Mössbauer spectroscopy. *Physica B*. 1997;237:105-107. doi:10.1016/S0921-4526(97)00065-3
27. Shilova A., Chislova I., Panchuk V., Semenov V., Zvereva I. Evolution of iron electronic state in the solid solutions $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Fe}_2\text{O}_{7-8}$. *Solid State Phenomena*. 2013;194:116-119. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.194.116
28. Al-Rawas A. D., Widatallah H. M., Al-Harhi S. H., Johnson C., Gismelseed A. M., Elzain M. E., Yousif A. A. The formation and structure of mechano-synthesized nanocrystalline $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.4}$: XRD Rietveld, Mössbauer and XPS analyses. *Mat. Res. Bull.* 2015;65:142-148. doi:10.1016/j.materresbull.2015.01.026

V. V. Panteleeva, A. B. Shein, O. Yu. Kamenshikov

Perm state national research University, Russia,

614990, Perm, Bukireva St., 15

E-mail: vikpant@mail.ru; ashein@psu.ru

The impedance of anodic processes on passive NiSi-electrode in sulfuric fluoride containing electrolyte*

The mechanism and kinetics of anodic oxidation of the Ni-Si electrode in solutions of 0.5 M H_2SO_4 + (0,005 – 0,05)M NaF in the passive state were investigated by methods of polarization and impedance measurements. The impedance spectra are interpreted on the assumption about the formation of the bilayer oxide film on the surface of the silicide nickel, the outer layer which has a porous structure. The growth of the porous layer with the increase of the electrode potential in the investigated solutions is linearly (constant anodizing is 2.2 nm/V). The increase in NaF concentration leads to a decrease in the thickness of the porous layer. The growth of the barrier layer of the oxide film was described in the framework of the model of point defects. The diffusion coefficient of oxygen vacancies inside the barrier layer of the film is $8.5 \cdot 10^{-16}$ cm^2/s and varies weakly with the potential and the content of sodium fluoride in solution. Microscopic and profilometric studies show the development of the surface of the NiSi electrode during anodic etching.

Keywords: the method of impedance measurements; two layer oxid; metal monosilicic.

*The work is executed at financial support of RFBR under research project No. 14-03-31016.

© Panteleeva V. V., Shein A. B., Kamenshikov O. Yu., 2016

Introduction

In the study of anodic processes on the mono-silicides of metals of the iron triads in solution of 0.5 M H_2SO_4 was found that a factor contributing to the high chemical resistance of the passive FeSi, CoSi, and NiSi in sulfuric electrolyte is the surface chemically stable in acidic media film, similar in composition to SiO_2 , for which characteristics such as impedance, electrical resistance, resistivity and uniformity have a maximum

value approximately in the middle of the passivation field [1–4].

However, when the content in the solution of hydrofluoric acid or its salts passivation influence of silicon dioxide is weakened: fluosilicic acid or a soluble ferrosilicates [4–7] are formed in the interaction of SiO_2 with HF or F-ions. The aim of the present study is to examine the concentration effect of sodium fluoride on the kinetics and mechanism of anodic

oxidation of the NiSi electrode in sulfuric acid solution in the passive state.

Experimental technique

The material for investigation was monosilicic nickel, which was obtained by the Czochralski method from a silicon KPZ-1 (99.99 wt. % Si) and electrolytic nickel N-0 (99.99 wt. % Ni). The electrochemical measurements were performed in solutions of 0.5 M H_2SO_4 + (0,005 – 0,05)M NaF at room temperature (~20 – 22 °C) in conditions of natural aeration in the fluoroplastic cell using a potentiostat-galvanostat with built-in frequency analyzer Solartron 1280C (Solartron Analytical).

For the preparation of solutions the deionised water was used (resistivity 18.2 MOhm-cm) and reagents H_2SO_4 of brand “c.p.” and NaF of brand “c.f.a.”. All potentials in this work are presented in comparison to the normal hydrogen electrode. Before measurement the working electrode surface was polished with abrasive papers with consequent reduction of grain size, degreased with etha-

nol, rinsed with working solution. After immersion in the solution the electrode was held at open-circuit potential before the establishment of the stationary value of the potential, then the current-voltage curves and impedance spectra were took. The range of frequency f ($\omega/2\pi$) used in the impedance measurement was from 20 kHz to (0,005 – 0,002) Hz, the amplitude of the AC signal was (10 to 20) mV.

The morphology of the sample surface before and after electrochemical testing was examined using a scanning electron microscope S-3400N (Hitachi). The images were obtained in a high vacuum at an accelerating voltage of 10 kV in the mode scattering of secondary electrons.

The study of micro-roughness of the electrode surface was carried out at the interference microscope - non-contact profilometer “New View 5000” (Zygo).

Results and discussion

The anodic potentiostatic curves of NiSi electrode in solutions of 0.5 M H_2SO_4 + (0 – 0,05)M NaF are shown in Fig.1. In the potential range from 0.40 to 1.70 V, corresponding to the passive state, the polarization curves of NiSi there is a noticeable growth of i with increasing electrode polarization and with increasing the content of sodium fluoride in solution.

In the passive potential state, the impedance hodographs NiSi electrode in the investigated solutions consist of the capacitive semicircle at high frequencies and of the inclined line at low frequencies (Fig. 2).

The equivalent electric circuit describing the presence on the surface of the electrode the double-layer passivating film, consisting of an inner barrier and outer porous layers (Fig. 3) was used for the simulation of impedance spectra of NiSi (Fig. 2). The film growth is associated with the transfer of the defects inside the barrier layer, which through the pores of the outer layer the electrolyte is accessed. At the interface of the barrier layer/electrolyte interface as a result of interaction of the substance of the oxide film with hydrofluoric acid is place of its partial transition to the solution and the

formation of pores. In the circuit in Fig. 3: R_s is resistance of the electrolyte between the spout of the capillary Loggia and the working electrode surface, R_1 is the resistance of the electrolyte in the pores of the outer layer, R_2 is the resistance of charge transfer, Z_d is the Warburg impedance describing the migration of defects within the barrier layer, the elements of constant phase CPE_1 and CPE_2 are modeling the heterogeneous capacity of the outer layer of an oxide film and boundary barrier layer/electrolyte interface, respectively.

The parameter χ^2 for the equivalent circuit in Fig. 3 takes values $(8-20) \cdot 10^{-5}$, which show a good correlation between the model and experimental data.

It follows from calculated by the equivalent circuit data in Fig. 3, while developing the capacity NiSi electrode in all solutions investigated, the thickness of the outer porous layer increases with E, approximately linearly, with the increase of porosity outstripping the growth of the

layer thickness. Under the assumption that the basis of oxide film on the surface of the silicide of nickel in fluoride containing electrolyte is NiO (or hydrated oxide of $Ni(OH)_2$), estimated the thickness d of the porous layer of the oxide film: constant growth ($K = dd/dE$) of the porous layer of the oxide film in the potential range from 0.8 to 1.6V equal to 2.2 nm (the thickness of the porous layer varies from 3.2 to 5.0 nm for solutions with different concentrations of NaF). If we assume that the passive film is a mixed oxide and along with the nickel oxide also contains a certain amount of silicon dioxide, the constant anodizing will be somewhat less. The increasing of the concentration of sodium fluoride leads to a slight reduction in the thickness of the porous layer of the oxide film that, apparently, is connected with the dissolution of the substance of the film in the presence of HF. The thickness of the barrier layer also increases with increasing E. The coefficient of the diffusion of oxygen vacancies D inside barrier layer of the passivating film on

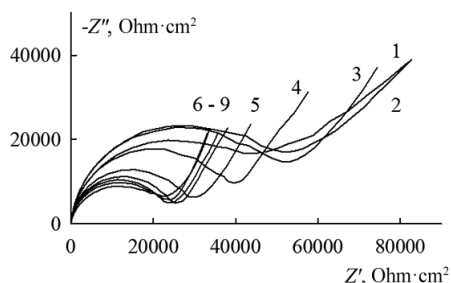


Fig. 1. Anodic potentiostatic curves of NiSi in 0.5 M $H_2SO_4 + NaF$, M: 1 - 0; 2 - 0,005; 3 - 0,01; 4 - 0,02; 5 - 0,05

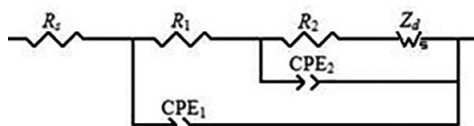


Fig. 3. An equivalent electric circuit for NiSi in 0.5 M $H_2SO_4 + (0,005 - 0,05) M NaF$ in the passive state

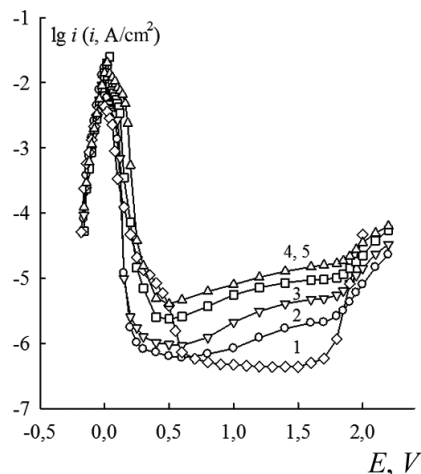


Fig. 2. Impedance spectra NiSi in 0.5 M $H_2SO_4 + 0.02 M NaF$ at E, In: 1 - 0,40; 2 - 0,50; 3 - 0,60; 4 - 0,80; 5 - 1,00; 6 - 1,20; 7 - 1,40; 8 - 1,60; 9 - 1,70

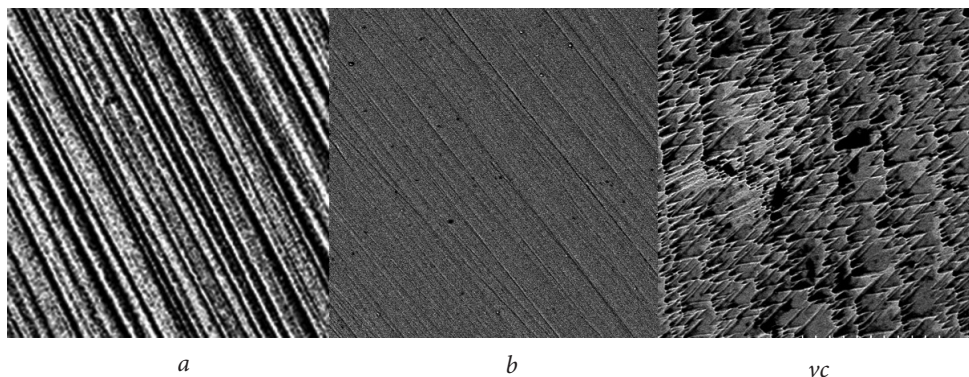


Fig. 4. Photomicrographs of the surface of the NiSi ($\times 700$) before (a) and after anodic etching in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) and $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M NaF}$ (c) at $E = 1.2 \text{ V}$

the NiSi in the solution of $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M NaF}$ at $E = 1.2 \text{ V}$ is $8.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ and varies weakly with increasing electrode polarization and the content of sodium fluoride in solution. A slight increase of the diffusion coefficient (but very weak) when the concentration of sodium fluoride in solution, probably due to the increase of defects in the structure of the barrier layer film formed in the presence of fluoride.

The microscopic examination NiSi before and after electrochemical testing shows that the anodic etching of silicide at E the passive condition in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M NaF}$ leads to a significant development of the electrode surface (Fig. 4 presents the comparison of photographs of the electrode surface before and after anodic etching in bestrides and fluoride containing solutions).

Conclusion

The investigation of the anodic behavior of NiSi electrode in sulfuric electrolyte containing a variable amount of hydrofluoric acid shows that the presence of HF in solution exerts a strong influence on current-voltage and impedance characteristics of the silicide. The latter is evident in the substantial weakening of the passivating action of oxygen-containing compounds of the alloy components and activation NiSi of dissolution.

The development of the surface of the electrode in sulfuric non-fluoride electrolyte may be due to restroom in the potential region of active dissolution and of active-passive transition. The introduction to the solution of sodium fluoride leads to an even more substantial irritation of the electrode surface due to dissolution of the oxides NiO and SiO_2 in the presence of fluoride formed during anodic oxidation of NiSi in the passive state.

The results of measurement of micro-roughness of the surface of the NiSi electrode fully correlate with the microscopic studies.

The values of R_a and rms change as follows: $R_a \text{ (nm)}/\text{rms (nm)} = 25,5/34,3$ (initial sample) : $79,8/119,4$ p (anodic etching in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at $E = 1.2 \text{ V}$) : $957,5/1240,8$ (anodic etching in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M NaF}$ at $E = 1.2 \text{ V}$).

1. Panteleeva V. V., Shein A. B. CoSi impedance of the electrode in sulfuric acid solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012;55(7):35–39.
2. Panteleeva V. V., Shein A. B. The impedance of anodic processes on FeSi electrode in sulfuric acid solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2013;56(10):48–52.
3. Panteleeva V. V., Shein A. B. Growth of anodic oxide films on iron-triad metal monosilicides in sulfuric acid electrolyte. *Russian J. Electrochemistry.* 2014;50(11):1036–1043. doi: 10.1134/s102319351411007X.
4. Shein A. B. Elektrokhemija silicidov i germanidov perehodnih metallov, Perm, Perm. Gos. Univ. 2009:269 pp. (in Russian).
5. Batenkov V. A. Elektrokhemija poluprovodnikov. Barnaul, Alt. Gos. Univ. 2002:162 pp. (in Russian).
6. Panteleeva V. V., Shein A. B. The anodic dissolution of monosilicide iron in sulfuric acid electrolyte containing sodium fluoride. *Vestn. Tamb. Univ. Estestv. Techn. Nauk.* 2013;18(5):2237–2240.
7. Remi G. Kurs neorganicheskoy khimii. Moscow. 1972:824 pp. (in Russian).

В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин, О. Ю. Каменщиков

Пермский государственный национальный
исследовательский университет
Россия, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15
E-mail: vikpant@mail.ru; ashein@psu.ru

Импеданс анодных процессов на пассивном NiSi-электроде в сернокислом фторидсодержащем электролите*

Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы механизм и кинетика анодного окисления NiSi-электрода в растворах $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,005-0,05) \text{ M NaF}$ в области пассивного состояния. Спектры импеданса интерпретированы в предположении о формировании на поверхности силицида никеля двухслойной оксидной пленки, внешний слой которой имеет пористое строение. Рост пористого слоя при повышении потенциала электрода в исследованных растворах осуществляется по линейному закону (константа анодирования составляет $2,2 \text{ nm/V}$). Увеличение концентрации NaF приводит к снижению толщины пористого слоя. Рост барьерного слоя оксидной пленки описан в рамках модели точечных дефектов. Коэффициент диффузии кислородных вакансий внутри барьерного слоя пленки составляет $8,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ и слабо изменяется с потенциалом и содержанием фторида натрия в растворе. Микроскопические и профилометрические исследования свидетельствуют о развитии поверхности NiSi-электрода в ходе анодного травления.

Ключевые слова: метод импедансных измерений; двухслойная оксидная пленка; моносилициды металлов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31016 мол_а.

© Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Каменщиков О. Ю., 2016

Введение

При изучении анодных процессов на моносилицидах металлов триады железа в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ было установлено, что фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление пассивных FeSi, CoSi и NiSi в сернокислом электролите, явля-

ется поверхностная химически стойкая в кислых средах пленка, близкая по составу к SiO_2 , для которой такие характеристики, как импеданс, электрическое сопротивление, удельное сопротивление и однородность имеют

максимальные значения примерно в середине области пассивации [1–4].

Однако при содержании в растворе фтороводородной кислоты или ее солей пассивационное влияние диоксида кремния ослабляется: при взаимодействии SiO_2 с HF или F^- -ионами образуются кремнефтористоводородная

кислота или растворимые фторосиликаты [4–7].

Целью настоящего исследования является изучение концентрационного влияния фторида натрия на кинетику и механизм анодного окисления NiSi-электрода в растворе серной кислоты в области пассивного состояния.

Методика эксперимента

Материалом для исследования служил моносилцид никеля, который был получен методом Чохральского из кремния КПЗ-1 (99,99 мас. % Si) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас. % Ni).

Электрохимические измерения проводили в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0,005–0,05) М NaF при комнатной температуре (~20–22 °С) в условиях естественной аэрации во фторопластовой ячейке с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С (Solartron Analytical). Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление 18,2М Ом · см) и реактивы H_2SO_4 марки «х.ч.» и NaF марки «ч.д.а.». Все потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера

зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали вольтамперные кривые и спектры импеданса. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f ($\omega/2\pi$) – от 20 кГц до (0,005–0,002) Гц – амплитуда переменного сигнала (10–20) мВ.

Морфологию поверхности образца до и после электрохимических испытаний исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi). Изображения были получены в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме рассеяния вторичных электронов.

Исследование микрошероховатости поверхности электрода осуществляли на интерференционном микроскопе – бесконтактном профилометре New View-5000 (Zygo).

Результаты и их обсуждение

Анодные потенциостатические кривые NiSi-электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0–0,05) М NaF приведены на рис. 1. При потенциалах от 0,40 до 1,70 В, соответствующих области

пассивного состояния, на поляризационных кривых NiSi наблюдается заметный рост i с увеличением поляризации электрода и с повышением содержания фторида натрия в растворе.

В области потенциалов пассивного состояния годографы импеданса NiSi-электрода в исследованных растворах состоят из полуокружности емкостного типа при высоких частотах и наклонной прямой при низких частотах (рис. 2).

Для моделирования спектров импеданса NiSi (рис. 2) использована эквивалентная электрическая схема, описывающая присутствие на поверхности электрода двухслойной пассивирующей пленки, состоящей из внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев (рис. 3). Рост пленки сопряжен с переносом дефектов внутри барьерного слоя, к которому через поры внешнего слоя осуществляется доступ электролита. На границе раздела барьерный слой/электролит в результате взаимодействия вещества оксидной пленки с фтороводородной кислотой происходит его частичный переход в раствор и формирование пор. В схеме на рис. 3: R_s – сопротивление электролита между носиком капилля-

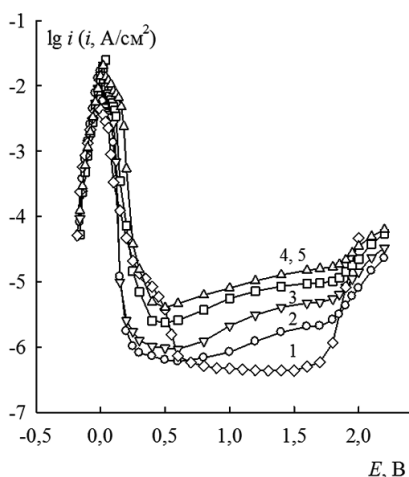


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + NaF, М: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,05

ра Луггина и рабочей поверхностью электрода; R_1 – сопротивление электролита в порах внешнего слоя; R_2 – сопротивление переноса заряда; Z_d – импеданс Варбурга, описывающий перенос дефектов внутри барьерного слоя, элементы постоянной фазы CPE_1 и CPE_2 моделируют емкость неоднородного внешнего слоя оксидной пленки и границы раздела барьерный слой/электролит, соответственно.

Параметр χ^2 для эквивалентной схемы на рис. 3 принимает значения $(8-20) \cdot 10^{-5}$, что говорит о хорошей корреляции между моделью и экспериментальными данными.

Из рассчитанных по эквивалентной схеме на рис. 3 данных следует, что при повышении потенциала NiSi-электрода во всех исследованных растворах толщина внешнего пористого слоя увеличивается с E примерно по линейному закону, при этом рост пористости

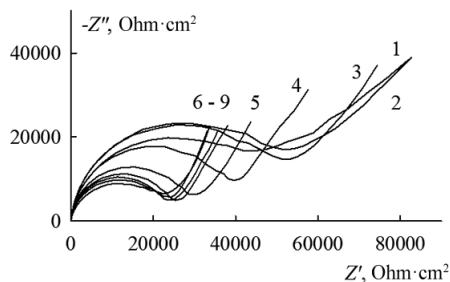


Рис. 2. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при E , В: 1 – 0,40; 2 – 0,50; 3 – 0,60; 4 – 0,80; 5 – 1,00; 6 – 1,20; 7 – 1,40; 8 – 1,60; 9 – 1,70

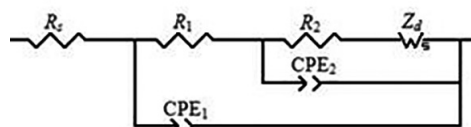


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + (0,005–0,05) М NaF в области пассивного состояния

опережает рост толщины слоя. В предположении, что основу оксидной пленки на поверхности силицида никеля во фторидсодержащем электролите составляет NiO (или гидратированный оксид Ni(OH)₂), оценена толщина d пористого слоя оксидной пленки: постоянная роста ($K = dd/dE$) пористого слоя оксидной пленки в интервале потенциалов от 0,8 до 1,6 В равна 2,2 нм/В (толщина пористого слоя при этом изменяется от 3,2 до 5,0 нм для растворов с разным содержанием NaF). Если допустить, что пассивная пленка представляет смешанный оксид и наряду с оксидом никеля также содержит некоторое количество диоксида кремния, то константа анодирования окажется несколько меньше. Повышение концентрации фторида натрия приводит к небольшому снижению толщины пористого слоя оксидной пленки, что, по-видимому, связано с растворением вещества пленки в присутствии HF. Толщина барьерного слоя также повышается с ростом E . Коэффициент диффузии кислородных вакансий D внутри барьерного слоя пассивирующей пленки на NiSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ +

+ 0,02М NaF при $E = 1,2$ В составляет $8,5 \cdot 10^{-16}$ см²/с и слабо изменяется с ростом поляризации электрода и содержанием фторида натрия в растворе. Небольшое увеличение коэффициента диффузии (однако весьма слабое) при повышении концентрации фторида натрия в растворе, вероятно, связано с ростом дефектности структуры барьерного слоя пленки, образуемой в присутствии фторида.

Микроскопическое исследование NiSi до и после электрохимических испытаний показывает, что анодное травление силицида при E области пассивного состояния в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05М NaF приводит к значительному развитию электродной поверхности (на рис. 4 для сравнения представлены фотографии поверхности электрода до и после анодного травления в бесфторидном и фторидсодержащем растворах).

Развитие поверхности электрода в сернокислом бесфторидном электролите может быть обусловлено растрывом при потенциалах области активного растворения и активно-пассивного перехода. Введение в раствор фторида

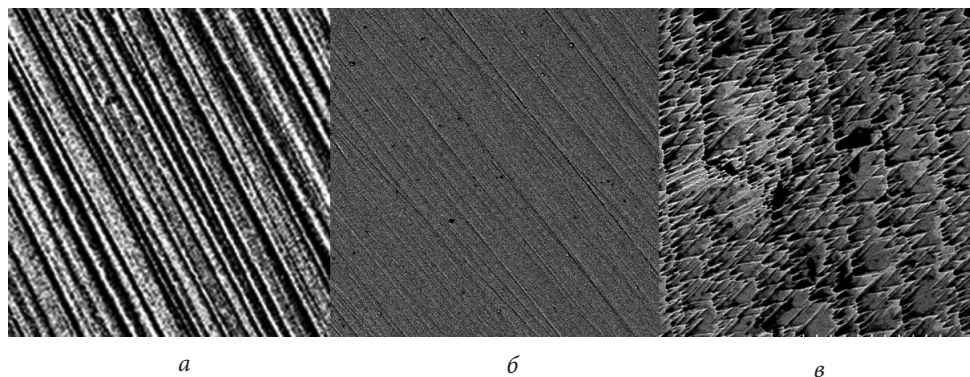


Рис. 4. Микрофотографии поверхности NiSi ($\times 700$) до (а) и после анодного травления в 0,5 М H₂SO₄ (б) и 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF (в) при $E = 1,2$ В

натрия приводит к еще более существенному растравливанию электродной поверхности, что обусловлено растворением в присутствии фторида образующихся при анодном окислении NiSi в области пассивного состояния оксидов NiO и SiO₂.

Результаты измерения параметров микрошероховатости поверхности

NiSi-электрода полностью коррелируют с данными микроскопических исследований. Значения R_a и rms изменяются следующим образом: R_a (нм)/rms (нм) = = 25,5/34,3 (исходный образец): 79,8/119,4 (анодное травление в 0,5 М H₂SO₄ при E = 1,2В) : 957,5/1240,8 (анодное травление в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 1,2 В).

Заключение

Исследование анодного поведения NiSi-электрода в сернокислом электролите, содержащем переменное количество фтороводородной кислоты, показывает, что присутствие HF в растворе оказывает достаточно сильное влияние на вольтамперные и импеданс-

ные характеристики силицида. Последнее проявляется в существенном ослаблении пассивирующего действия кислородсодержащих соединений компонентов сплава и активации растворения NiSi.

1. Panteleeva V. V., Shein A. B. Impedance of CoSi-electrode in sulphuric acid solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012;55(7):35–40.
2. Panteleeva V. V., Shein A. B. Impedance of anodic processes on FeSi-electrode in sulphuric acid solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2013;56(10):48–53.
3. Panteleeva V. V., Shein A. B. Growth of anodic oxide films on iron-triad metal monosilicides in sulfuric acid electrolyte. *Russian J. Electrochemistry.* 2014;50(11):1036–1043. DOI: 10.1134/s102319351411007X. 1.
4. Shein A. B. *Elektrokhimija silicidov i germanidov perehodnih metallov.* Perm: Perm. Gos. Univ., 2009. 269 pp. (in Russian).
5. Batenkov V. A. *Elektrokhimija poluprovodnikov.* Barnaul: Alt. Gos. Univ., 2002. 162 pp. (in Russian).
6. Panteleeva V. V., Shein A. B. Anodic dissolution of iron silicide in sulfuric acid solution, containing sodium fluoride. *Vestn. Tamb. Univ. Estestv. Techn. Nauk.* 2013;18(5):2237–2240.
7. Remi G. *Kurs neorganicheskoy khimii.* Moscow, 1972. 824 pp. (in Russian).

A. F. Guseva, M. V. Trifonova, N. N. Pestereva

^a Ural Federal University,

620000, Ekaterinburg, Mira 19,

Phone: +79126373816

E-mail: anna.guseva@urfu.ru

Surface reactions with participation of oxides of molybdenum and tungsten: the influence of external factors

This work is a continuation of the article "Surface reactions with participation of oxides of molybdenum and tungsten", published in the previous issue of the journal. The influence of the electric field and the pressure of oxygen in the gas phase on the rate of surface reactions for the synthesis of molybdates of manganese and copper were investigated. It's found that for the synthesis reaction of molybdate of copper the nature of the dependency of the rate of synthesis and rate of surface reactions from the external parameters are the same, indicating the crucial contribution of surface diffusion to the reactive mass transfer. For the synthesis reaction of molybdate of manganese the dependences of the rate of synthesis and of rate of surface reactions by external parameters differ, indicating that for this reaction, surface diffusion isn't the main mechanism of mass transfer.

Keywords: mass transfer; reaction surface diffusion; surface reactions; molybdates; tungstates.

© Guseva A. F., Trifonova M. V., Pestereva N. N., 2016

Introduction

In a number of experiments to study solid state reaction of synthesis of molybdates and tungstates it was observed that the reaction product is not only in the place of the direct contact of the briquettes of reagents (diffusant and substrate), but also outside it, on the free surface of the substrate briquette, fig. 1.

This phenomenon, as well as the results of experiments on the effect of substrate porosity on the rate of solid state reactions [1] prompted us to conduct a special study of the surface reaction diffu-

sion (SRD), the results of which we published earlier in [2–4]. The reaction diffu-

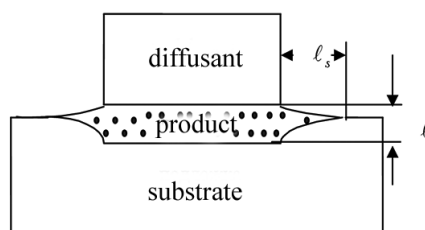


Fig. 1. The disposition layout of the briquettes of the starting materials and the layer of product

sion in the synthesis of molybdates and tungstates, as with many other complex oxides, includes bulk, grain boundary and surface mass transfer.

To explore the features of the mechanism of surface mass transfer and to assess its contribution to the reaction stream has

The experimental part

We used CuO, MoO₃, Mn₂O₃, (qualifying “h.p.”). The samples for investigation were prepared in the form of briquettes by pressing and subsequent sintering. Sintering conditions of the samples are given in table 1.

Table 1.

Sintering conditions of the samples.

Compound	Temperature of sintering, °C	Time of sintering, hour
Mn ₂ O ₃	900	24
CuO	950	18
MoO ₃	600	3

When studying of SRD in the electric field the bars of the substrate with a height of 3–5 mm and tablets of diffusant with a diameter of 15 mm and a thickness of 1.5–2.0 mm were used. Surface of the reagents was carefully polished before experiments to remove surface contamination. The reaction couple, which is of constant thickness, with platinum electrodes were placed in a corundum cell, which, in turn, was placed in the furnace preheated to the required temperature, then a constant voltage from the power source is supplied into the system. The control for the development process was performed by the measurement of the length of the surface layer ℓ_s and the thickness of the layer of product ℓ in the place of contact of the briquettes. The layout of the briquettes of the starting materials and of the layer of

product in the study of SRD in an electric field are presented in fig. 2.

been tasked to studying of the influence of external factors on the rate of surface reaction, characterized by the length of the surface layer ℓ_s , and on reaction rate in general, characterized by the thickness of layer of product in the place of contact of the briquettes reagents ℓ .

product in the study of SRD in an electric field are presented in fig. 2.

The diffusion anneals under reduced oxygen pressure were performed in the interval of $P_{O_2} = 1 \div 10^{-5}$ atm. The oxygen pressure in the system was setting by the electrochemical oxygen pump from stabilized Zirconia (ZrO₂ + 10 mol % Y₂O₃) and was controlling using an oxygen sensor made of the same material.

X-ray analysis of the reaction product was carried out on diffractometer DRF-2.0 by radiation Co_{K α} . The survey was conducted at a speed of 2.0 °/min in the range of angles 2 θ from 5 to 35 °.

Microscopic analysis of the surface and of chips of the briquettes after annealing was performed using microscope MBS-9

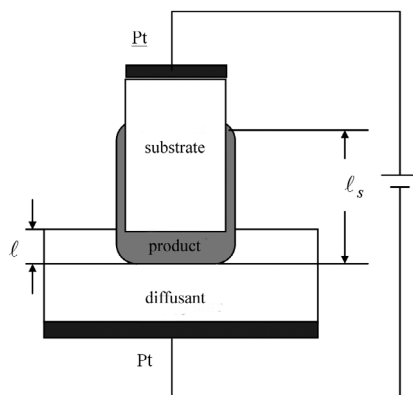


Fig. 2. The layout of the briquettes of the starting materials and of the layer of product in the study of SRD in an electric field ($U = \text{const}$).

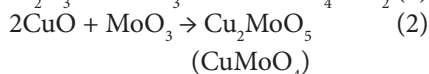
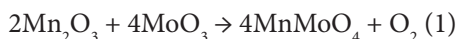
with magnification in 16 to 56 times and optical microscope POLAM-112 in transmitted light at magnification of 300–420 times.

The measurement of the mass of briquettes before and after diffusion annealings was carried out on an analytical balance Sartorius – BL60S with an accuracy of 0.0001 g

Results and discussion

The influence of an electric field.

The influence of the electric fields at SRD (ℓ_s) and the rate of solid-phase reactions in general (ℓ) for two systems CuO-MoO₃ и Mn₂O₃-MoO₃, in which the reactions occur:



In brackets there is the minor product of the reaction.

The experiment was conducted at a temperature of 600 °C with potentiostatic conditions; the voltage on the reaction cell was varied from –400 to +400 V when the thickness of the assembly of briquettes was 5 mm.

For the positive direction of passing of the electric current it's adopted such direction when the briquette of MoO₃ is positively polarized, and the substrate ((CuO, Mn₂O₃) is negative: (–) substrate|MoO₃ (+), $U > 0$. The dependence of characteristics of the process velocity from the voltage is presented in fig. 3–4.

For the system CuO-MoO₃ was found that electric field significantly influences the rate of surface reaction and the overall rate of synthesis. The length of the surface layer depending on the voltage level and direction of transmission of the electric

The effective density of samples was determined by the volume and mass of samples and hydrostatic weighing. Its value ranged from 60 to 85 %. The morphology of the substrate and product, as well as their elemental composition was investigated using the electron microscope JSM-3 with a microanalyzer at magnification of 300 - 3000 times.

current varies from 90 to 1300 μm, and the thickness of the layer in the place of contact varies from 10 to 130 μm (fig. 3). Thus, the influence of an electric field in the range of values of $U = -400...+400$ allows to change the value of 14 times and to change the value of 13 times. This shows that the intensity of influence of the electric field on the rate of surface reaction and reaction rate in general is about the same.

As can be seen from fig. 3, the nature of the effect of electric field on the rate of surface reaction and speed of interaction in the place of contact is similar. This indicates a similar mechanism of the SRD and interaction at the site of contact of the briquettes of the reagents. In place of

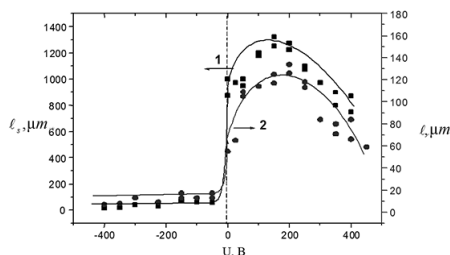


Fig. 3. The dependence of the length of the surface layer (1) and the thickness of the layer (2) in the place of contact of the briquettes reagents from the voltage on the cell of the CuO-MoO₃, $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{ hours}$

the contact the mass transfer is carried out both by surface and by grain boundary and bulk diffusion. The same nature of the impact of electric field on the SRD and on the speed of interaction at the site of contact, it seems, may be an indication that surface diffusion is the main mode of mass transfer in this system.

The complex non-monotonic character of the dependences can be explained within the framework of the hypothesis about electroosmotic entrainment of MoO_3 by counterions of the double electric layer arising at the interfaces, along which there is a transfer diffusant. The essence of this hypothesis is described in detail in [1–2, 5].

For the system $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ the strong effect of electric field on the rate of surface reaction (ℓ_s) and reaction in general (ℓ) is also found, fig.4.

The length of the surface layer depending on the voltage level and direction of transmission of the electric current ranges from 1200 to 2000 μm , and the thickness of the layer in the place of contact ranges from 3 to 24 μm

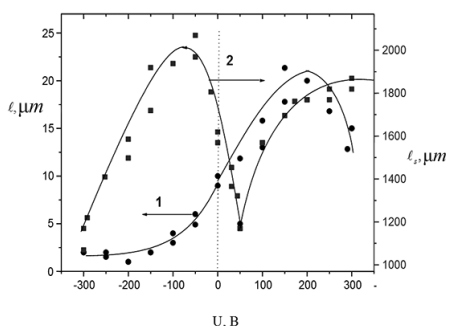


Fig. 4. The dependence of the thickness of the layer at the site of contact of briquettes of the reagents (1) and the length of the surface layer(2) of the voltage on the cell $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ hours

Thus, the influence of the electric field in the range of values of $U = -300 \dots +300$ V allows to change ℓ_s 1.7 times, and ℓ allows to change 8 times. This shows that the intensity of the influence of the electric field on the rate of surface reaction is much less than the rate of reaction in general.

The shape of curves $\ell_s, \ell = f(U)$ is also very different (fig. 4). In the field of values of voltage $-80 \dots +50$ V the nature of the influence of the electric field ℓ on and ℓ_s is opposite: an increase in the voltage increases the layer thickness at the site of contact of the reagents and decrease of the length of the surface layer. This shows the difference of the mechanism of mass transfer at the surface and at the site of contact. Apparently, in this system, the surface diffusion isn't the main transport stream, which presumably can be grain-boundary diffusion.

Influence of oxygen activity in the gas phase on the rate of surface reactions.

The layout of the briquettes of the reagents and reaction product in studies of the reaction diffusion at the different pressures of oxygen is presented in fig. 5.

In these series of experiments there was radial (two-dimensional) distribution of diffusant on the substrate surface.

To discuss the results of experimental values ℓ and ℓ_s the rate constants of

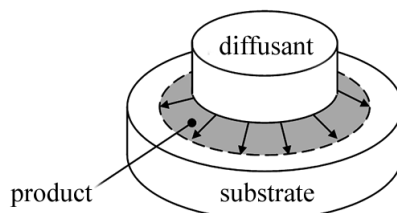


Fig. 5. The layout of the briquettes of the reagents and reaction product

the interaction at the site of contact of the briquettes of reagents (K) were calculated by the equation $K = \ell^2/\tau$ and the rate constant of surface reaction (K_s) were calculated according to the equation $K = xl^3 + yl^2 + zl^3/\tau$. This type of constant K_s is due to fact that for radial diffusion the growth of the surface layer is described the third-order polynomial as shown in our article published in the previous issue of the magazine:

$$xl_s + yl_s^2 + zl_s^3 = \Delta G\tau \quad (3)$$

The dependences of the rate constants from p_{O_2} in logarithmic coordinates are presented on fig. 6.

For the system Mn_2O_3 - MoO_3 values of $d \lg K_s / d \lg P_{O_2}$ and $d \lg K / d \lg P_{O_2}$ are respectively $-1/6$ and $-1/4$, and for the system CuO - MoO_3 are respectively $-1/8$ and $-1/9$

Thus, for both systems, the decrease of the oxygen pressure increases the speed of interaction, both on the surface and at the site of contact.

As was proved earlier in [1-2], the main mechanisms of mass transfer during the synthesis of molybdates are the surface and grain-boundary diffusion.

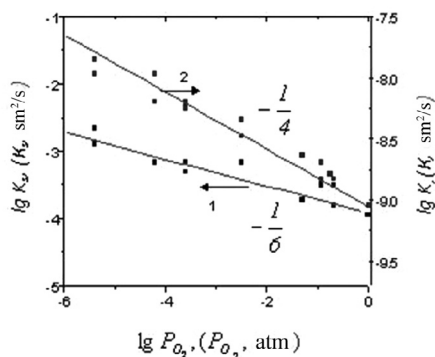


Fig. 6. The dependence of the constants K_s and K from the pressure of the oxygen in the gas phase in the system Mn_2O_3 - MoO_3 ($t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ hours)

The speed of these reactions is proportional to the concentration of extended defects and, apparently, little depends on the concentration of point defects. About the veracity of this claim the following fact is evidenced. The diffusion coefficient of molybdenum in monocrystal $PbMoO_4$, determined by the method of radioactive indicators, increases with growth p_{O_2} : $D_{Mo} = K \cdot P_{O_2}^{+1/7}$ [6], which indicates the growth of point defects in molybdenum sublattice with growth p_{O_2} . At the same time, the reaction rate of the formation of $PbMoO_4$ decreases with increasing p_{O_2} [6].

The chemical nature and mechanism of formation of extended defects in complex oxides are poorly understood to date. Therefore, the quantitative interpretation of the dependence of the rate of surface reactions and reactions at the site of contact of the synthesis of molybdates is not possible to the present moment.

On a qualitative level the increase in the rate of surface interaction with decreasing p_{O_2} can be explained as follows. According to [7], in the lattice of complex oxides $MeMoO_4$, especially at the interfaces the defects of the type $O_{MoO_4}^x$ capable

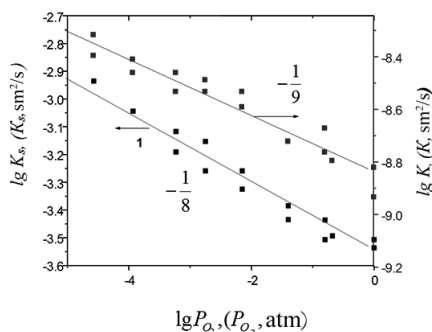
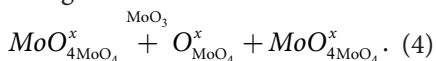


Fig. 7. The dependence of the constants K_s and K from the pressure of the oxygen in the gas phase in the system CuO - MoO_3 ($t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ hours)

of migration of the component Mo in the following manner can contain:

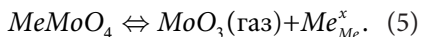


The mobile form is triangular pyramid (MoO_3) which has properties that potentially facilitate the migration of Mo:

first, can rotate around the Mo-peaks due to the oxygen exchange with the vacant position,

secondly, a pyramidal center MoO_3 with a tricoordinated atom Mo can in principle change its shape by passing Mo through the center of the base of the pyramid, fig. 8 [7].

It is logical to assume that with increasing defect the concentration of the type $O_{MoO_4}^x$ will increase the rate of mass transfer of molybdenum oxide through the layer of reaction product and, consequently, the rate of reaction. Defects $O_{MoO_4}^x$ may form at the exit of MoO_3 from the crystal lattice $MeMoO_4$ into the gas phase on the reaction:



In order to evaluate the effect of reducing the partial pressure of oxygen at equilibrium (5) the following experiment was carried out. The pre-weighed briquettes of molybdenum oxide were annealed in an oxygen 10^{-5} atm) at \times atmosphere ($p_{O_2} = 1$ atm) and in the helium atmosphere ($p_{O_2} = 3 \times 10^{-5}$ atm) and at the temperature of 600

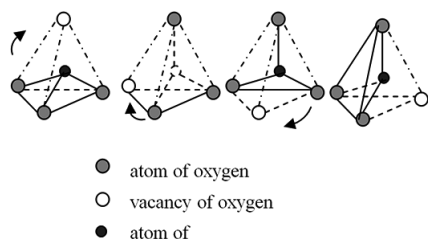


Fig. 8. The inversion center of MoO_3 [7]

°C during 15 hours and the change in mass after annealing was determined. Since the briquettes have different weight and volume, the change in mass was resulted in the area of the entire surface of the briquettes. The results of the experiment are shown in table 2.

Table 2

The mass decrease of the MoO_3 briquettes, annealed in an atmosphere of oxygen and helium, $t = 600$ °C, $\tau = 15$ hours.

p_{O_2} , atm	1 (oxygen)	$3 \cdot 10^{-5}$ (helium)
$\frac{\Delta m}{S} \cdot 100$ %, g/sm ³	0,24%	0,39%

The results in table show that the mass decrease of the briquettes in an atmosphere of helium at about 1.6 times more than in the atmosphere of oxygen. Likely the increase of the volatility of molybdenum oxide at low oxygen pressure shifts the equilibrium (5) in the direction of the products, i.e. increasing the concentration of defects $O_{MoO_4}^x$. This, in turn, leads to an increase in the rate of mass transfer of molybdenum oxide through the layer of reaction product and to increase the of the reaction rate, as observed experimentally.

Assessing the results of impact pressure of oxygen in the gas phase on the reaction rate in the investigated systems, we also note that the proximity coefficients $d \lg K_s / d \lg P_{O_2}$ and $d \lg K / d \lg P_{O_2}$ for the system of $CuO-MoO_3$ may be an indication that surface diffusion is the main mode of mass transfer in this system.

The difference of these coefficients for the system $Mn_2O_3-MoO_3$, likely is due to the fact that surface diffusion is the main transport stream in the synthesis of $Mn-MoO_4$. These findings are in good agree-

ment with the conclusion made by us above, according to the data of the effects of electric fields on the reaction rate.

Study of the morphology of the substrate and reaction product by electron microscopy.

The morphology of the substrate and the reaction product was examined by electron microscopy to determine possible differences for the studied systems.

System CuO-MoO₃

Under the interaction of CuO and MoO₃ the formation of two individual chemical compounds CuMoO₄ and Cu₂MoO₅ may occur. The main product of the interaction is Cu₂MoO₅ and only after prolonged annealing (more than 30 hours) at the site of contact of the briquettes by means of XPA recorded trace amounts of the second phase - CuMoO₄ were recorded. Studies by electron microscopy gave the following information.

The grains of CuO substrate have the form of irregular polygons; the size 5.5–13 μm, fig. 9.

Conclusions

In terms of the results of this work we can draw the following conclusions:

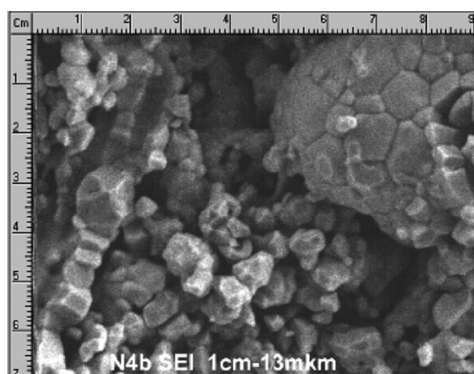


Fig. 9. The SEM image of the CuO substrate

The grains of reaction product Cu₂MoO₅ have an elongated shape, their size varies from 2 to 5 microns in width and from 8 to 20 μm in length, fig. 10.

Thus, in this system the grains of the product and substrate are quite similar in size but differ shape.

System Mn₂O₃-MoO₃

The grains of the substrate Mn₂O₃ have a rounded shape, their average size is of 2.5 μm, fig. 11.

The grains of reaction product Mn-MoO₄ also have a rounded shape, but their average size (10 μm) was approximately 4 times larger than the grain size of the substrate, fig. 12.

Thus, the fundamental differences in the morphology of the grains of the product and the substrate (the form of grains, the ratio of the grain size of the substrate/product) are revealed for the two studied systems. This fact indirectly indicates differences in the mechanism of the reaction diffusion in the investigated systems.

1. It is established that the nature of the impact of electric field on the rate of surface interactions and reaction speed in general is the same for the synthesis

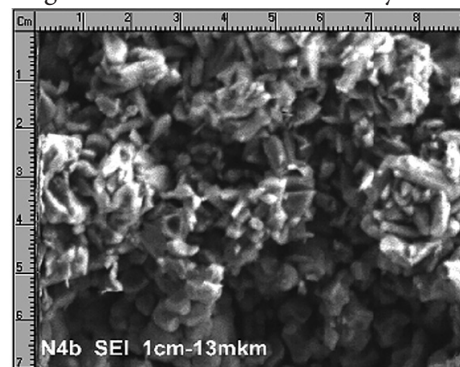


Fig. 10. SEM image of product Cu₂MoO₅

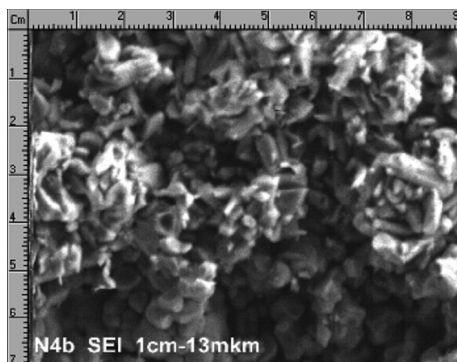


Fig. 11. SEM image of substrate Mn_2O_3

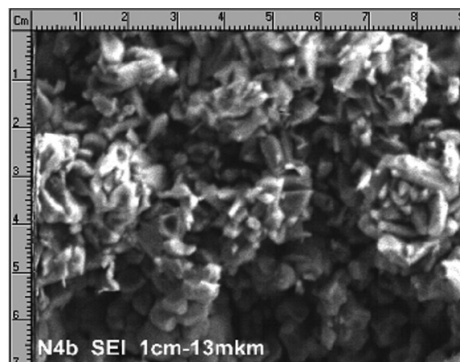


Fig. 12. SEM image of product $MnMoO_4$

of copper molybdate and is varied for the synthesis of manganese molybdate.

2. It is established that decreasing of oxygen pressure leads to increased speed of interaction both on the surface and in the region of contact of the reagents for the systems CuO/MoO_3 and Mn_2O_3/MoO_3 , which may be associated with an increase in the concentration of defects of type $O_{MoO_4}^x$ under decreasing of oxygen pressure. The intensity of the impact on the speed of surface interactions and reaction speed in general is close for the syn-

thesis of copper molybdate and differs for the synthesis of manganese molybdate.

3. By electron microscopy the morphology of the substrates and reaction product in the systems CuO/MoO_3 and Mn_2O_3/MoO_3 was researched. The differences in the form of grains, and the ratio of the grain sizes of the product/substrate in the investigated systems were determined.

4. The educated guess was made about that the main traffic stream in the synthesis of copper molybdate is surface diffusion, in contrast to the synthesis of manganese molybdate.

1. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva. New Data on Mechanism of Mass Transfer in Solid-State Reactions I. Reactions in an Electric Field. *Kinetics and Catalysis*. 1994;35(II):188-194.
2. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva. New Data on the Mechanism of Mass Transfer in Solid-Phase Reactions: II. Chemical and Electrochemical Surface Phenomena. *Kinetics and Catalysis*. 1999;40(I):38-49.
3. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva, M. V. Trifonova Surface Reaction in the course of molybdates and tungstates formation. *Solid State Ionics*. 2001;141-142:321-329.
4. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva, M. V. Trifonova, I. V. Sukhankina. Reactive Surface Diffusion during Synthesis of Molybdates and Tungstates: The Role of Phase Constitution of Product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50:319-324.
5. A. Ya. Neiman, A. F. Guseva. Electrochemical approach to solid state reactions and interphase phenomena. *Russian J. of Electrochemistry*. 1993;29(11):1388-1395.
6. A. Ya. Neiman, L. M. Fedorova, A. A. Afanasyev. Point defect interaction in $PbMoO_4$. *Inorganic Materials*. 1986;22(5):811-815
7. A. Ya. Neiman. Cooperative transport in oxides: Diffusion and migration processes involving Mo (VI), W (VI), V (V) and Nb (V). *Solid State Ionics*. 1996;83:263-273.

А. Ф. Гусева, М. В. Трифонова,
Н. Н. Пестерева

Уральский федеральный университет,
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел.: +7 (912) 637-38-16,
E-mail: anna.guseva@urfu.ru

Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама: влияние внешних факторов

Данная работа является продолжением статьи «Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама», опубликованной в предыдущем номере журнала. Исследовано влияние электрического поля и давления кислорода в газовой фазе на скорость поверхностных реакций синтеза молибдатов марганца и меди. Установлено, что для реакции синтеза молибдата меди характер зависимостей скорости синтеза и скорости поверхностной реакции от внешних параметров одинаков, что свидетельствует об определяющем вкладе поверхностной диффузии в реакционный массоперенос. Для реакции синтеза молибдата марганца зависимости скорости синтеза и скорости поверхностной реакции от внешних параметров отличаются, что свидетельствует о том, что для этой реакции поверхностная диффузия не является основным механизмом массопереноса.

Ключевые слова: массоперенос; поверхностная реакционная диффузия; поверхностные реакции; молибдаты; вольфраматы.

© Гусева А. Ф., Трифонова М. В., Пестерева Н. Н., 2016

Введение

В ряде экспериментов по изучению твердофазных реакций синтеза молибдатов и вольфраматов было замечено, что продукт реакции располагается не только в месте непосредственного контакта брикетов реагентов (диффузанта и подложки), но и вне его, на свободной поверхности брикета подложки, рис. 1.

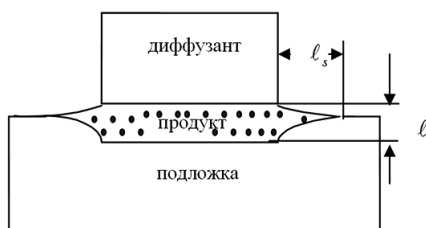


Рис. 1. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта

Это явление, а также результаты экспериментов по влиянию пористости подложки на скорость твердофазных реакций [1] побудили нас провести специальное исследование поверхностной реакционной диффузии (ПРД), основные результаты которого опубликованы нами ранее в [2–4]. Реакционная диффузия при синтезе молибдатов и вольфрамов, как и многих других сложных оксидов, включает объемный, зернограничный и поверхностный массоперенос.

Экспериментальная часть

В работе использовались CuO, MoO₃, Mn₂O₃ (квалификации «ос.ч.»). Образцы для исследования готовили в виде брикетов прессованием и последующим спеканием. Условия спекания образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия спекания образцов

Вещество	Температура отжига, °С	Время отжига, час
Mn ₂ O ₃	900	24
CuO	950	18
MoO ₃	600	3

При изучении ПРД в электрическом поле использовали бруски подложки высотой 3–5 мм и таблетки диффузанта диаметром 15 мм и толщиной 1,5–2,0 мм. Поверхность реагентов тщательно шлифовали перед опытом для удаления загрязнения поверхности. Реакционную пару, имеющую постоянную толщину, вместе с платиновыми электродами помещали в алундовую ячейку, которую, в свою очередь, помещали в печь, заранее разогретую до необходимой температуры, после этого на систему подавалось постоянное напряжение от источника

С целью исследовать особенности механизма поверхностного массопереноса и оценить его вклад в реакционный поток была поставлена задача изучить влияние внешних факторов на скорость поверхностной реакции, характеризующейся длиной поверхностного слоя ℓ_s , и на скорость реакции в целом, характеризующейся толщиной слоя продукта в месте контакта брикетов реагентов ℓ .

Контроль за развитием процесса осуществляли измерением длины поверхностного слоя и толщины слоя ℓ_s продукта ℓ в месте контакта брикетов. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта при изучении ПРД в электрическом поле представлена на рис. 2.

Диффузионные отжиги при пониженном давлении кислорода проводили в интервале $P_{O_2} = 1 \div 10^{-5}$ атм. Давление кислорода в системе задава-

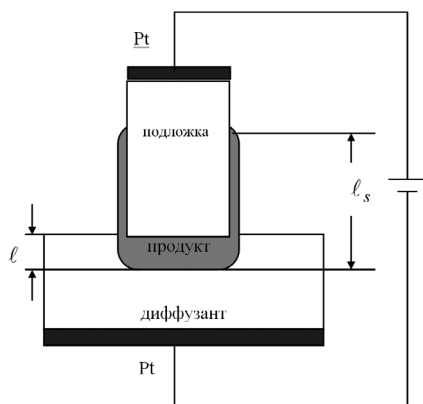


Рис. 2. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта при изучении ПРД в электрическом поле ($U = \text{const}$)

ли электрохимическим кислородным насосом из стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2 + 10 \text{ мол. \% } Y_2O_3$); контролировали при помощи кислородного датчика, изготовленного из того же материала.

Рентгенофазовый анализ продукта реакции выполняли на дифрактометре ДРФ-2.0 в $Co_{K\alpha}$ излучении. Съемку проводили со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ в интервале углов 2θ от 5 до 35° .

Микроскопический анализ поверхности и сколов брикетов после отжига проводили с помощью микроскопа МБС-9 при увеличении в 16–56 раз и оптического микроско-

па ПОЛАМ С-112 в проходящем свете при увеличении в 300–420 раз.

Измерение массы брикеты до и после диффузионных отжигов проводили на аналитических весах Sartorius – VL60S с точностью 0,0001 г.

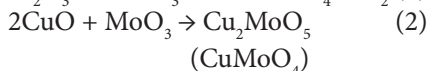
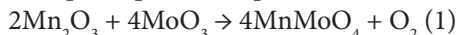
Эффективную плотность образцов определяли по объему и массе образцов, а также методом гидростатического взвешивания. Ее величина варьировалась от 60 до 85 %.

Морфологию подложки и продукта, а также их элементный состав исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-3 с микроанализатором при увеличении 300–3000 раз.

Результаты и обсуждение

Воздействие электрического поля.

Исследовано влияние электрического поля на ПРД (ℓ_s) и скорость твердофазной реакции в целом (ℓ) для двух систем: $CuO-MoO_3$ и $Mn_2O_3-MoO_3$, в которых протекают реакции:



В скобках указан неосновной продукт реакции.

Эксперимент проводили при температуре $600^\circ C$ в потенциостатических условиях; напряжение на реакционной ячейке варьировали от -400 до $+400$ В при толщине сборки брикетов 5 мм.

За положительное направление пропускания электрического тока приняли такое, когда брикет MoO_3 положительно поляризован, а подложка (CuO , Mn_2O_3) – отрицательно: (–) подложка| MoO_3 (+), $U > 0$

Зависимости характеристик скорости процесса от напряжения представлены на рис. 3–4.

Для системы $CuO-MoO_3$ было обнаружено, что электрическое поле весьма существенно влияет на скорость поверхностной реакции и суммарную скорость синтеза. Длина поверхностного слоя в зависимости от величины напряжения и направления пропускания электрического тока варьируется от 90 до 1300 мкм, а толщина слоя в месте контакта от 10 до 130 мкм (рис. 3) Таким образом, воздействие электрического поля в диапазоне значений $U = -400 \dots +400$ В позволяет изменить значение ℓ_s в 14 раз, а ℓ – в 13 раз. Это показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции и скорость реакции в целом примерно одинакова.

Как видно на рис. 3, характер воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции и скорость взаимодействия в месте контакта аналогичен. Это свидетельствует о сходном механизме ПРД

и взаимодействия в месте контакта брикетов реагентов. В месте контакта массоперенос осуществляется как за счет поверхностной, так и за счет зернограничной и объемной диффузии. Одинаковый характер воздействия электрического поля на ПРД и на скорость взаимодействия в месте контакта, по-видимому, может быть свидетельством того, что поверхностная диффузия является основным способом массопереноса в данной системе.

Сложный немонотонный характер зависимостей $\ell_s, \ell = f(U)$ можно объяснить в рамках гипотезы об электроосмотическом увлечении MoO_3 противоионами двойного электрического слоя, возникающего на межфазных границах, вдоль которых происходит перенос диффузанта. Суть этой гипотезы подробно изложена в работах [1–2, 5].

Для системы $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ также обнаружено сильное влияние электрического поля на скорость поверхностной реакции (ℓ_s) и реакции в целом (ℓ), рис. 4.

Длина поверхностного слоя в зависимости от величины напряжения и направления пропускания электри-

ческого тока варьируется от 1200 до 2000 мкм, а толщина слоя в месте контакта от 3 до 24 мкм

Таким образом, воздействие электрического поля в диапазоне значений $U = -300 \dots +300\text{В}$ позволяет изменить ℓ_s в 1,7 раз, а ℓ – в 8 раз. Это показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции значительно меньше, чем на скорость реакции в целом.

Вид $\ell_s, \ell = f(U)$ кривых также весьма различен (рис. 4). В области значений напряжения $-80 \dots +50\text{В}$ характер воздействия электрического поля на ℓ и ℓ_s противоположен: с увеличением напряжения происходит увеличение толщины слоя в месте контакта реагентов и уменьшение длины поверхностного слоя. Это свидетельствует о различии механизма массопереноса на поверхности и в месте контакта. По-видимому, в данной системе поверхностная диффузия не является основным транспортным потоком, которым, предположительно может быть зернограничная диффузия.

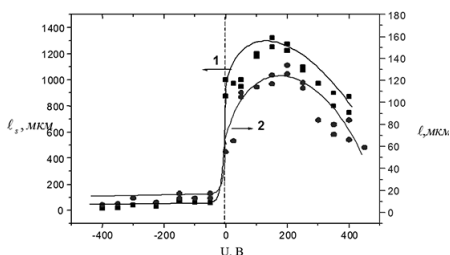


Рис. 3. Зависимость (1) длины поверхностного слоя и (2) толщины слоя в месте контакта брикетов реагентов от напряжения на ячейке CuO-MoO_3 , $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ час.

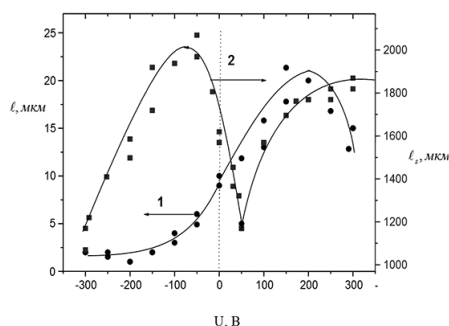


Рис. 4. Зависимость (1) толщины слоя в месте контакта брикетов реагентов и (2) длины поверхностного слоя от напряжения на ячейке $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч

Влияние активности кислорода в газовой фазе на скорость поверхностных реакций.

Схема расположения брикетов реагентов и продукта реакции при исследованиях реакционной диффузии при различных давлениях кислорода представлена на рис. 5.

В данной серии экспериментов происходило радиальное (двумерное) распространение диффузанта по поверхности подложки.

Для обсуждения результатов из экспериментальных значений l и l_s были рассчитаны константы скорости взаимодействия в месте контакта брикетов реагентов (K) по уравнению и константы скорости по-

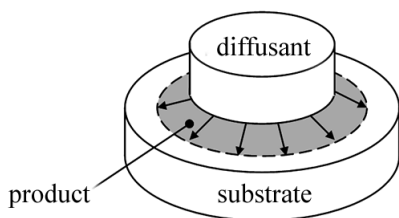


Рис. 5. Схема расположения брикетов реагентов и продукта

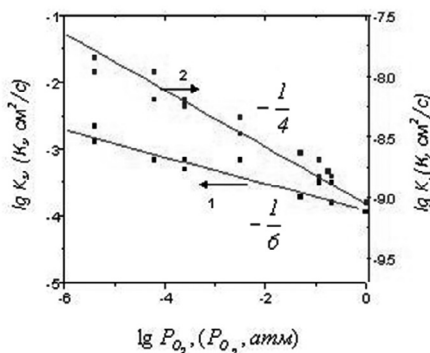


Рис. 6. Зависимость констант K_s и K от давления кислорода в газовой фазе в системе Mn_2O_3 - MoO_3 ($t = 600$ °С, $\tau = 3$ ч)

верхностной реакции (K_s) по уравнению $K = x\ell^3 + y\ell^2 + z\ell^3/\tau$. Такой вид константы K_s обусловлен тем, что при радиальной диффузии рост поверхностного слоя описывается, как было показано в нашей статье, опубликованной в предыдущем номере журнала, полиномом третьей степени:

$$x\ell_s + y\ell_s^2 + z\ell_s^3 = \Delta G\tau. \quad (3)$$

Зависимости констант скорости от p_{O_2} в логарифмических координатах представлены на рис. 6.

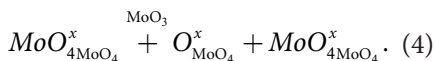
Для системы Mn_2O_3 - MoO_3 значения $d\lg K_s/d\lg P_{O_2}$ и $d\lg K/d\lg P_{O_2}$ соответственно составляют $-1/6$ и $-1/4$, а для системы CuO - MoO_3 $-1/8$ и $-1/9$, соответственно.

Таким образом, для обеих систем понижение давления кислорода приводит к увеличению скорости взаимодействия как на поверхности, так и в месте контакта.

Как было убедительно доказано ранее в работах [1–2], основными механизмами массопереноса при синтезе молибдатов являются поверхностная и зернограничная диффузия. Скорость этих реакций пропорциональна концентрации протяженных дефектов и, по-видимому, мало зависит от концентрации точечных дефектов. О справедливости этого утверждения свидетельствует следующий факт. Коэффициент диффузии молибдена в монокристалле $PbMoO_4$, определенный методом радиоактивных индикаторов, увеличивается с ростом p_{O_2} : $D_{Mo} = K \cdot P_{O_2}^{+1/7}$ [6], что свидетельствует о росте точечных дефектов в молибденовой подрешетке с ростом p_{O_2} . В то же время, скорость реакции образования $PbMoO_4$ уменьшается с увеличением p_{O_2} [6].

Химическая природа и механизм образования протяженных дефектов в сложных оксидах к настоящему моменту мало изучены. Поэтому количественная интерпретация зависимости скорости поверхностных реакций и реакций в месте контакта синтеза молибдатов к настоящему моменту не представляется возможной.

На качественном уровне увеличение скорости поверхностного взаимодействия с уменьшением p_{O_2} можно объяснить следующим образом. Согласно [7], в решетке сложных оксидов $MeMoO_4$, особенно на межфазных границах, могут содержаться дефекты типа $O_{MoO_4}^x$, способные обеспечить миграцию компонента Mo по следующей схеме:



Подвижная форма – трехгранная пирамида (MoO_3) – обладает свойствами, потенциально облегчающими миграцию Mo:

- во-первых, может вращаться вокруг Mo – вершины за счет обмена кислорода с вакантной позиции;
- во-вторых, пирамидальный центр MoO_3 с трехкоординированным атомом

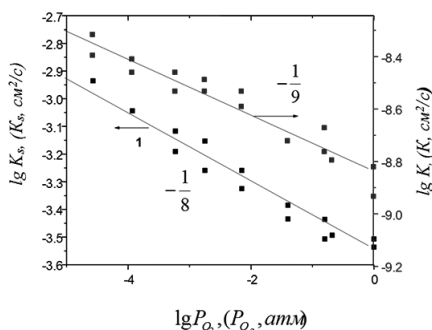
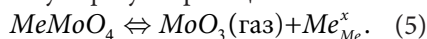


Рис. 7. Зависимость констант K_s и K от давления кислорода в газовой фазе в системе $CuO-MoO_3$ ($t = 600$ °C, $\tau = 3$ ч)

Mo принципиально может менять свою форму путем прохождения Mo через центр основания пирамиды, рис. 8 [7].

Логично предположить, что с ростом концентрации дефектов типа $O_{MoO_4}^x$ возрастет скорость массопереноса оксида молибдена через слой продукта реакции и, следовательно, скорость реакции. Дефекты $O_{MoO_4}^x$ могут образоваться при выходе MoO_3 из кристаллической решетки $MeMoO_4$ в газовую фазу по реакции:



Для того чтобы оценить, как влияет уменьшение парциального давления кислорода на равновесие (5), был проведен следующий эксперимент. Предварительно взвешенные брикеты оксида молибдена отожгли в атмосфере кислорода ($p_{O_2} = 1$ атм) и в атмосфере гелия ($p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) при температуре 600 °C и времени 15 час и определили изменение их массы после отжига. Так как брикеты имели разную массу и объем, то изменение массы привели к площади всей поверхности брикетов. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что убыль массы брикетов в атмосфере гелия примерно в 1,6 раз больше, чем в атмосфере кислорода. Вероятно, увеличение летучести оксида молибдена при понижении

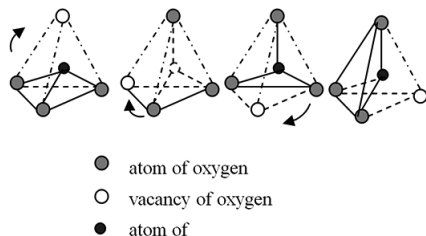


Рис. 8. Инверсия центра MoO_3 [7]

давления кислорода смещает равновесие (5) в сторону продуктов, т. е. увеличивается концентрация дефектов $O_{MoO_4}^x$. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости массопереноса оксида молибдена через слой продукта реакции и к увеличению скорости реакции, что и наблюдали экспериментально.

Таблица 2

Убыль массы брикетов MoO_3 , отожженных в атмосфере кислорода и гелия, $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 15\text{ ч}$.

P_{O_2} , атм	1 (кислород)	$3 \cdot 10^{-5}$ (гелий)
$\frac{\Delta m}{S} \cdot 100\%$, г/см ³	0,24 %	0,39 %

Оценивая результаты воздействия давления кислорода в газовой фазе на скорость реакций в исследованных системах, отметим также, что близость коэффициентов $dlgK_s/dlgP_{O_2}$ и $dlgK/dlgP_{O_2}$ для системы CuO-MoO₃ может быть свидетельством того, что поверхностная диффузия является основным способом массопереноса в данной системе.

Различие этих же коэффициентов для системы Mn₂O₃-MoO₃, веро-

ятно, связано с тем, что поверхностная диффузия не является основным транспортным потоком при синтезе MnMoO₄. Эти выводы хорошо согласуются с заключением, сделанным нами выше по данным воздействия электрического поля на скорость реакции.

Исследование морфологии подложки и продукта реакции методом электронной микроскопии

Морфология подложки и продукта реакции была исследована методом электронной микроскопии с целью выяснения возможных отличий для исследованных систем.

Система CuO-MoO₃

При взаимодействии CuO и MoO₃ возможно образование двух индивидуальных химических соединений CuMoO₄ и Cu₂MoO₅. Основным продуктом взаимодействия является Cu₂MoO₅, и лишь при длительных отжигах (более 30 ч) в месте контакта брикетов методом РФА зафиксированы следовые количества второй фазы – CuMoO₄. Исследования методом электронной микроскопии дали следующую информацию.

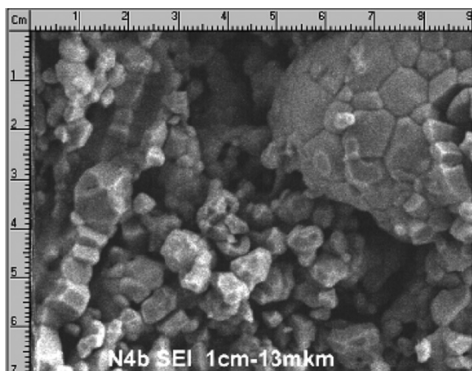


Рис. 9. РЭМ-изображение подложки CuO

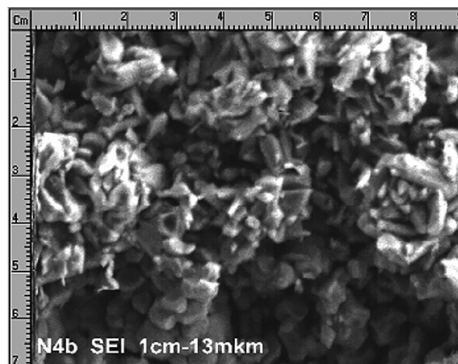


Рис. 10. РЭМ-изображение продукта Cu₂MoO₅

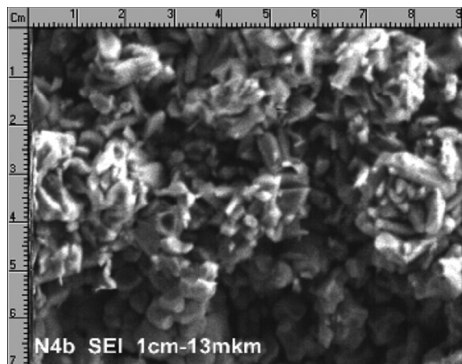


Рис. 11. РЭМ-изображение подложки Mn_2O_3

Зерна подложки CuO имеют форму неправильных многогранников; размер 5,5–13 мкм, рис. 9.

Зерна продукта реакции Cu_2MoO_5 имеют вытянутую форму, размер их варьируется от 2 до 5 мкм в ширину и от 8 до 20 мкм в длину, рис. 10.

Таким образом, в данной системе зерна продукта и подложки довольно близки по размерам, но отличаются формой.

Система Mn_2O_3 - MoO_3

Зерна подложки Mn_2O_3 имеют округлую форму, их средний размер 2,5 мкм, рис. 11.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что характер воздействия электрического поля на скорость поверхностного взаимодействия и скорость реакции в целом одинаков для синтеза молибдата меди и различен для синтеза молибдата марганца.

2. Установлено, что понижение давления кислорода приводит к росту скорости взаимодействия как на поверхности, так и в месте контакта реагентов для систем CuO/MoO_3

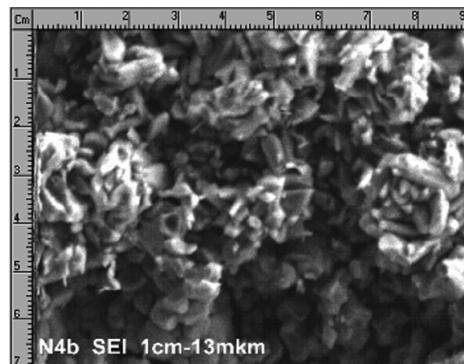


Рис. 12. РЭМ-изображение продукта $MnMoO_4$.

Зерна продукта реакции $MnMoO_4$ также имеют округлую форму, но средний размер их (10 мкм) приблизительно в 4 раза больше, чем размер зерен подложки, рис. 12.

Таким образом, для двух исследованных систем выявлены коренные отличия в морфологии зерен продукта и подложки (форма зерен, соотношение размеров зерен подложка/продукт). Этот факт также косвенно свидетельствует о различии механизма реакционной диффузии в исследованных системах.

и Mn_2O_3/MoO_3 , что может быть связано с ростом концентрации дефектов типа $O_{MoO_4}^x$ с уменьшением давления кислорода. Интенсивность воздействия p_{O_2} на скорость поверхностного взаимодействия и скорость реакции в целом близка для синтеза молибдата меди и различается для синтеза молибдата марганца.

3. Методом электронной микроскопии исследована морфология подложки и продукта реакции в системах CuO/MoO_3 и Mn_2O_3/MoO_3 . Установле-

ны различия в форме зерен, а также соотношении размеров зерен продукт/подложка в исследованных системах.

4. Сделано обоснованное предположение, что основным транспор-

тным потоком при синтезе молибдата меди является поверхностная диффузия, в отличие от синтеза молибдата марганца.

1. Neiman A. Ya., Guseva A. F. New Data on Mechanism of Mass Transfer in Solid-State Reactions I. Reactions in an Electric Field. *Kinetics and Catalysis*. 1994;35(II):188–194.
2. Neiman A. Ya., Guseva A. F. New Data on the Mechanism of Mass Transfer in Solid-Phase Reactions: II. Chemical and Electrochemical Surface Phenomena. *Kinetics and Catalysis*. 1999;40(I):38–49.
3. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V. Surface Reaction in the course of molybdates and tungstates formation. *Solid State Ionics*. 2001;141–142:321–329.
4. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V., Sukhankina I. V. Reactive Surface Diffusion during Synthesis of Molybdates and Tungstates: The Role of Phase Constitution of Product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50:319–324.
5. Neiman A. Ya., Guseva A. F. Electrochemical approach to solid state reactions and interphase phenomena. *Russian J. of Electrochemistry*. 1993;29(11):1388–1395.
6. Neiman A. Ya., Fedorova L. M., Afanasyev A. A. Point defect interaction in PbMoO_4 . *Inorgan. Materials*. 1986;22(5):811–815
7. Neiman A. Ya. Cooperative transport in oxides: Diffusion and migration processes involving Mo (VI), W (VI), V (V) and Nb (V). *Solid State Ionics*. 1996;83:263–273.

Vladimir V. Tkach^{1,2}, Silvio C. de Oliveira²,
Severino K.B. de Oliveira³, Reza Ojani⁴,
O.V. Elenich¹, P. I. Yagodynets¹

¹Chernivtsi National University,
Ukraine

²Federal University of Mato Grosso do Sul,
Brazil

³Federal Agricultural University of Pernambuco,
Brazil

⁴Mazandaran University,
Islamic Republic of Iran

E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

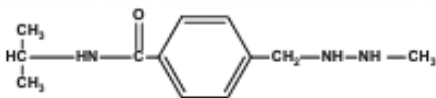
The mechanism for the electrooxidation of procarbazine pharmaceutical preparation in alkaline media and its mathematical description

The mechanism for the electrooxidation of procarbazine in alkaline media has been proposed. The process is realized completely on the electrode surface and is adsorption-controlled. The oscillatory behavior in this case is more probable, than for neutral media and may be caused by influences of electrochemical oxidation and salt dissolution from the electrode surface.

© Tkach V. V., de Oliveira S. C., de Oliveira S.K.B., Ojani R., Elenich O.V., Yagodynets P. I., 2016

Introduction

Procarbazine, i.e. N-isopropyl- α -(2-methylhydrazino)-p-toluamide is one of the drugs commonly used in chemotherapy at different types of cancer [1–2].



The exact mechanism of action of the pharmaceutical preparation is still not determined. However, it is already known that its interaction with various substances (such as enzymes or compounds of transition metals) in the human organism leads to the formation of toxins (aldehydes, hydrazine and metal complexes) [3]. There-

fore, search of sensitive, precision and expeditious method for determining the concentration of the compound is a really actual task [4].

On the other hand, the use of electrochemical methods of analysis is one of reliable modern approaches to pharmaceutical (and not only) analytics since it has advantages over spectral and chromatographic methods such as sensitivity, accuracy, easy interpretation of the analytical signal and speed of analysis [5–10]. However in some cases there occur problems of high anode voltage, the lack of data on the most likely mechanism for the electrooxidation of preparation and

electrochemical instabilities characteristic of the electrooxidation of small organic molecules (including electropolymerization of heterocyclic compounds) and hydrogen [11–16].

In the case of procarbazine the main problem is the small amount of data on the electrooxidation of said compound [4, 17] and a lack of theoretical works on the subject. In [4] an attempt to determine based on a purely experimental data the mechanism of the electrooxidation of the preparation under neutral conditions has been made. However the study was hindered by the lack of a solid theoretical foundation which is provided only as

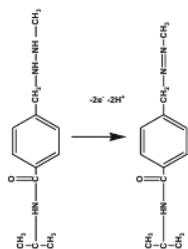
a result of construction and analysis of mathematical model that can adequately describe this process.

The aim of this work is the mechanistic study of the procarbazine electrooxidation in alkaline medium. Achievement of this aim is based on achieving the following specific objectives: the construction of a mathematical model, the analysis of the mathematical model, the study of steady state stability conditions and electrochemical instabilities (self-oscillatory or monotonic) and the comparison of the behavior of the system with the behavior of ones similar to it [18–21].

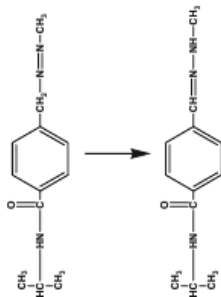
System and its model

According to [4] the procarbazine electrooxidation consists in four steps:

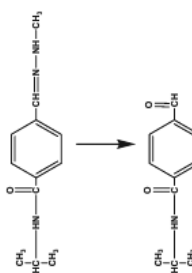
1. Oxidation of procarbazine to an azo derivative:



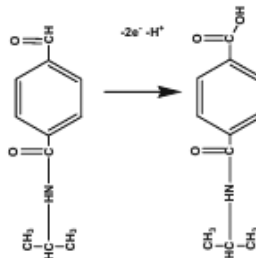
2. Isomerization of the azo derivative in a Schiff base:



3. Hydrolysis of the Schiff base to form an aldehyde:



4. Electrooxidation of the aldehyde to form terephthalic acid N-isopropyl monoamide (in alkaline media a salt is formed):



Since the electrochemical reactions occur with elimination of proton in alkaline medium, they must occur faster than in neutral medium.

The process takes place entirely at the anode surface and it can be shown that the behavior of the system in this case is described by the following system of equations:

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = \frac{1}{G}(r_1 - r_2) \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \frac{1}{H}(r_2 - r_3) \\ \frac{d\theta_3}{dt} = \frac{1}{J}(r_3 - r_4) \end{cases} \quad (1)$$

wherein parameters θ being the anode filling degree with the azo compound, the Schiff base and the aldehyde, G, H and J being their maximum surface concentrations and parameters r being velocities of corresponding reactions can be calculated according to the following equations:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \\ r_2 &= k_2\theta_1 \\ r_3 &= k_3\theta_2 \\ r_4 &= k_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3) \end{aligned} \quad (2-5)$$

Results and discussion

In order to investigate the behavior of the system with the procarbazine electrooxidation in alkaline medium, the system of differential equations (1) taking into account algebraic relations (2-5) using a linear stability theory has been analyzed. The functional Jacobi matrix, whose elements are calculated for steady state, is written as follows:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \quad (6)$$

wherein:

$$g_{11} = \frac{1}{G} \left(-k_1 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) + jk_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) - k_2 \right)$$

$$g_{12} = \frac{1}{G} \left(-k_1 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) + lk_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \right)$$

$$g_{13} = \frac{1}{G} \left(-k_1 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) + mk_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \right)$$

$$g_{21} = \frac{1}{H}(k_2) \quad g_{22} = \frac{1}{H}(-k_2) \quad g_{23} = 0$$

$$g_{31} = \frac{1}{J} \left(-jk_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (7-15)$$

$$g_{32} = \frac{1}{J} \left(k_3 - lk_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \right)$$

$$g_{33} = \frac{1}{J} \left(-k_4 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_2) - mk_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3) + ak_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3) \right)$$

Self-oscillating instability of the system is possible since necessary conditions of Hopf bifurcation can be fulfilled in fact in the main diagonal of Jacobian there are positive elements responsible for the

positive feedback. In addition to element $ak_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3)$ responsible for self-oscillations when attracting the adsorbed molecules of a salt during its passing into a solution, members

$lk_1(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3) \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right)$ and $-mk_4\theta_2 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3)$ describing self-oscillations caused by influence of electrochemical processes on the structure of the electrical double layer (EDL) may also have positive values. These factors are the cause of the self-oscillatory behavior for other similar systems [19–21], but it should be noted that if for alkaline medium both factors are possible then for neutral medium, in which the salt formation and passing of the acid anion in the solution does not virtually take place, only the latter factor is the cause of the self-oscillatory behavior.

Steady state stability study on the basis of the Routh-Hurwitz criterion shows that said reaction is controlled by a procarbazine adsorption factor as well as the state of the EDL during the reaction. If in order to avoid cumbersome mathematical expressions to enter new variables so that the determinant of the Jacobian matrix is written as follows:

Conclusion

In alkaline medium the procarbazine electrooxidation to some extent is faster than in neutral medium but appearance of self-oscillations in it is more likely due to the presence of a salt formation factor and

then at the opening parenthesis the condition $\text{Det } J < 0$ will be written as follows:

$$\frac{1}{GHJ} \begin{vmatrix} -\kappa_1 - k_2 & -\Pi & -\Phi \\ k_2 & -k_3 & 0 \\ -K & k_3 - \theta & -P \end{vmatrix} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & -\Phi(k_2k_3 - k_2\theta - Kk_3) - \\ & -P(\kappa_1k_3 + k_2k_3 + \Pi k_2) < 0 \end{aligned} \quad (17)$$

This inequality is guaranteed to be satisfied if parameters Φ , κ , Π , θ and K describing the influence of electrochemical reactions on the EDL as well as the interaction of adsorbed molecules in salt formation and passing to the solution are positive that is achieved by the absence or weakness of influences of electrochemical reactions on the structure of the EDL and by the repulsive interaction of adsorbed molecules. In this case the left-hand side of the inequality reaches more negative values. Since chemical and electrochemical reactions described above are faster than the procarbazine adsorption onto the anode surface the process is controlled by the procarbazine adsorption

In case of equality of the influence of destabilizing and stabilizing factors on the stability of the steady state then *monotonic instability* appears which is presented as N-shaped segment in a voltammogram. The condition of its appearance is described as follows:

$$\begin{aligned} & -\Phi(k_2k_3 - k_2\theta - Kk_3) - \\ & -P(\kappa_1k_3 + k_2k_3 + \Pi k_2) = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

dissolution of the salt of terephthalic acid N-isopropyl monoamide. The reaction itself is controlled by the procarbazine adsorption and the state of the EDL.

- Shiba D. A., Weinkam R. J. The in vivo cytotoxic activity of procarbazine and procarbazine metabolites against L1210 ascites leukemia cells in CDF1 mice and the effects of pretreatment with procarbazine, phenobarbital, diphenylhydantoin, and methylprednisolone upon in vivo procarbazine activity. *Cancer Chemoter. Pharmacol.* 1983;11(2):124-129. DOI: 10.1007/BF00254261.
- Aronson J. K. *Meyler's Side Effects of Drugs in Cancer and Immunology*. Elsevier, 2010
- Oliveira S. C. B., Mendes C. H. S., Filho F. F. S., Queiroz N. L., Nascimento J. A. M., Nascimento V. B. Electrochemical oxidation mechanism of procarbazine at glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2015;746(1):51-56. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.02.033.
- Mahanthasha K. R., Swamy B. E. K., Pai K.V. Poly (alizarin) modified glassy carbon electrode for the electrochemical investigation of Omeprazole: A voltammetric study. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2014;6(2):234-244.
- Ojani R., Raoof J., Ahmady A., Hosseini S. R. *Casp. J. Chem.* 2013;2:45.
- Raoof J., Ojani R., Hosseini S. R. An electrochemical investigation of methanol oxidation on nickel hydroxide nanoparticles. *South Afr. J. Chem.* 2013;66:47-53.
- Ojani R., Raoof J. B., Zavvaramahalleh S. R. H. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly (1,5-diaminonaphthalene) film. *Electrochimica Acta.* 2008;53(5):2402-2407. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.004.
- Shu H. Applications of poly(3-hexylthiophene) thin film as a hydrazine-sensitive chemoresistor. M. Sc. Thesis. Alburn. Alabama, 2006
- Tosar J. P. Rovira. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias. Tes. Lic. Bioquím. Universidad de la República. Montevideo, 2008.
- Pagitsas M., Sazou D. The improved Franck-FitzHugh model for the electrodisolution of iron in sulphuric acid solutions: linear stability and bifurcation analysis. Derivation of the kinetic equations for the forced Franck-FitzHugh model. *Electrochimica Acta.* 1991;36(8):1301-1308. DOI: 10.1016/0013-4686(91)80009-W.
- A. J. Pearlstein, J. A. Johnson. *J. Electrochem. Soc.* 1991;136:1290.
- Das I., Agrawal N. R., Ansari S. A., Gupta S. K. Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene. *Ind. J. Chem.* 2008;47(12):1798-1803.
- Rahman S. U., Ba-Shammakh M. S. Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel. *Synth. Met.* 2004;140(2-3):207-223. DOI: 10.1016/S0379-6779(03)00369-2.
- Liu A. S., Oliveira M. A. S. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. *J. Braz. Chem Soc.* 2007;18(1):143-152.
- Sazou D. The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole on Fe in acetonitrile-water mixtures. *Synth. Met.* 2002;130(1):45-54. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00110-8.
- McCue J. P., Kennedy J. H. Oxidation of procarbazine in the presence of Ti(IV). *Bioinorg. Chem.* 1977;7(1):5-21. DOI: 10.1016/S0006-3061(00)80125-8.
- Tkach V., Kumara Swamy B., Ojani R. et. al. *Orbital Elec. J. Chem.* 2015;7:1.
- Tkach V., Ojani R., Nechyporuk V., Yagodynets' P. *Rev. Fac. Ing. UCV.* 2015;30:65.
- Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Med. J. Chem.* 2015;3:1122.
- Tkach V. V., Nechyporuk V. V., Yagodynets' P. I., Kushnir V. M. *Afnidad.* 2015;72:218.

В. В. Ткач^{1,2}, Силвио С. де Оливейра²,
Северино К. Б. де Оливейра³, Реза Ожани⁴,
О. В. Еленич¹, П. И. Ягодинец¹

¹Черновицкий национальный университет,
Украина

²Федеральный университет
штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

³Федеральный сельскохозяйственный университет
штата Пернамбуку, Бразилия

⁴Университет Мазендерана,
Исламская Республика Иран

E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

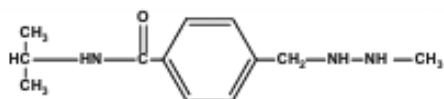
Механизм электрохимического окисления фармацевтического препарата прокарбазин в щелочной среде и ее математическое описание

Был предложен механизм электроокисления прокарбазина в щелочной среде. Процесс реализуется полностью на поверхности электрода и является адсорбционно-контролируемым. Осцилляторное поведение в этом случае более предпочтительно, чем в нейтральной среде и может быть вызвано влияниями электрохимического окисления и растворением соли на поверхности электрода.

© Ткач В. В., де Оливейра С. С., де Оливейра С. К. Б., Ожани Р., Еленич О. В., П. И. Ягодинец, 2016

Введение

Прокарбазин, то есть N-изопропил-α-(2-метилгидразино)-п-толуамид, – одно из часто используемых лекарственных средств в химиотерапии при различных видах рака [1–2].



Точный механизм фармацевтического действия препарата все еще не

определен. Однако уже известно, что его взаимодействие с различными веществами (например, ферментами или соединениями переходных металлов) в организме человека приводит к образованию токсинов (альдегидов, гидразина и металлических комплексов) [3]. Поэтому поиск чувствительного, точного и быстрого метода определения концентрации этого соединения действительно актуальная задача [4].

С другой стороны, использование электрохимических методов анализа – один из надежных современных подходов к фармацевтической (и не только) аналитике, ибо имеет преимущества перед спектральными и хроматографическими методами – чувствительность, точность, легкая интерпретация аналитического сигнала и скорость анализа [5–10]. Однако в некоторых случаях появляются проблемы высокого анодного перенапряжения, отсутствия данных о наиболее вероятном механизме электроокисления препарата, а также электрохимических неустойчивостей, характерных для электроокисления малых органических молекул (включая электрополимеризацию гетероциклических соединений) и водорода [11–16].

В случае прокарбазина основной проблемой является небольшое количество данных об электроокислении данного соединения [4, 17] и отсут-

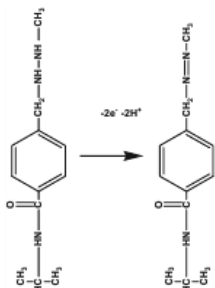
ствии теоретических работ по теме. Была совершена попытка установить на основе чисто экспериментальных данных механизм электроокисления препарата в нейтральной среде [4]. Однако исследованию мешало отсутствие твердого теоретического фундамента, который дается только вследствие построения и анализа математической модели, способной адекватно описать данный процесс.

Целью данной работы является механистическое исследование электроокисления прокарбазина в щелочной среде. Достижение этой цели зиждется на достижении следующих специфических целей: построение математической модели, анализа математической модели, исследования условий устойчивости стационарного состояния и электрохимических неустойчивостей (автоколебательной, или монотонной), сравнения поведения данной системы с поведением ей подобных [18–21].

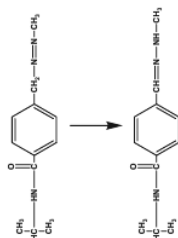
Система и ее модель

Согласно [4], электроокисление прокарбазина состоит из четырех этапов:

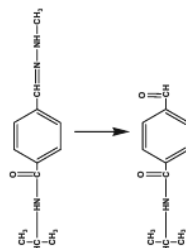
1. Окисление прокарбазина до азопроизводного:



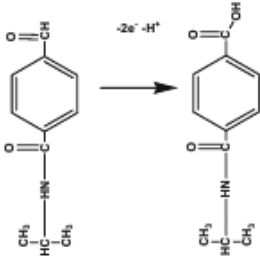
2. Изомеризация азосоединения в основание Шиффа (гидразон):



3. Гидролиз основания Шиффа с образованием альдегида:



4. Электроокисление альдегида с образованием N-изопропилмоноамида терефталевой кислоты (в щелочной среде образуется соль):



Так как электрохимические реакции происходят с отщеплением протона, в щелочной среде они должны протекать быстрее, чем в нейтральной.

Процесс полностью происходит на поверхности анода и можно показать, что поведение системы в данном случае описывается системой следующих уравнений:

Результаты и обсуждения

Для того чтобы исследовать поведение системы с электроокислением прокарбазина в щелочной среде, анализируем систему дифференциальных уравнений (1), с учетом алгебраических отношений (2) – (5) с помощью линейной теории устойчивости. Функциональная матрица Якоби, элементы которой вычислены для стационарного состояния, записывается как:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \quad (6)$$

где

$$g_{11} = \frac{1}{G} \left(-k_1 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) + jk_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) - k_2 \right)$$

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = \frac{1}{G}(r_1 - r_2) \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \frac{1}{H}(r_2 - r_3) \\ \frac{d\theta_3}{dt} = \frac{1}{J}(r_3 - r_4) \end{cases} \quad (1)$$

где параметры θ – степени заполнения поверхности анода диазосоединением, основанием Шиффа и альдегидом, G , H и J – их максимальные поверхностные концентрации, а параметры r – скорости соответствующих реакций, которые могут быть вычислены согласно следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \\ r_2 &= k_2\theta_1 \\ r_3 &= k_3\theta_2 \\ r_4 &= k_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3) \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$\begin{aligned} g_{12} &= \frac{1}{G} \left(-k_1 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) + jk_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \right) \\ g_{13} &= \frac{1}{G} \left(-k_1 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) + mk_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \right) \\ g_{21} &= \frac{1}{H}(k_2) \quad g_{22} = \frac{1}{H}(-k_2) \quad g_{23} = 0 \\ g_{31} &= \frac{1}{J} \left(-jk_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \right) \end{aligned} \quad (7-15)$$

$$g_{32} = \frac{1}{J} \left(k_3 - lk_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\varphi_0}{RT}\right) \right)$$

$$g_{33} = \frac{1}{J} \left(-k_4 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_2) - mk_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3) + ak_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3) \right)$$

Автоколебательная неустойчивость для данной системы возможна, поскольку могут выполняться необходимые условия бифуркации Хопфа – ведь в главной диагонали якобиана имеются положительные элементы, ответственные за положительную обратную связь. Помимо ответственного элемента, за автоколебания при притяжении адсорбированных молекул соли при переходе ее в раствор $ak_4\theta_3 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3)$ положительные значения также могут иметь члены $lk_1(1-\theta_1-\theta_2-\theta_3) \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right)$ и $-mk_4\theta_2 \exp\left(\frac{2F\phi_0}{RT}\right) \exp(-a\theta_3)$, описывающие автоколебания, причиной которых являются влияния электрохимических процессов на структуру двойного электрического слоя (ДЭС). Эти факторы являются причиной автоколебательного поведения для других подобных систем [19–21], однако стоит заметить, что если для щелочной среды возможны оба фактора; для нейтральной, в которой солеобразования и перехода аниона кислоты в раствор практически не происходит, причиной автоколебательного поведения служит лишь последний фактор.

Исследование устойчивости стационарного состояния по критерию Рауса – Гурвица показывает, что данная

реакция контролируется фактором адсорбции прокарбазина, а также состоянием ДЭС во время реакции. Если ввести, с целью избежать громоздких математических выражений, новые переменные таким образом, что определитель матрицы Якоби запишется как:

$$\frac{1}{GHJ} \begin{vmatrix} -\kappa_1 - k_2 & -\Pi & -\Phi \\ k_2 & -k_3 & 0 \\ -K & k_3 - \theta & -P \end{vmatrix} \quad (16)$$

то при открытии скобок условие $\text{Det } J < 0$ запишется как:

$$-\Phi(k_2k_3 - k_2\theta - Kk_3) - P(\kappa_1k_3 + k_2k_3 + \Pi k_2) < 0 \quad (17)$$

Это неравенство гарантированно удовлетворяется, если параметры Φ , κ , Π , θ и K описывающие влияние электрохимических реакций на ДЭС, а также взаимодействие адсорбированных молекул при солеобразовании и переходе в раствор, имеют положительные значения, что достигается отсутствием или слабостью влияний электрохимических реакций на структуру ДЭС, а также отталкивающим взаимодействием адсорбированных молекул. В таком случае выражение в левой части неравенства достигает более отрицательных значений. Поскольку химические и электрохимические реакции, описанные выше, быстрее адсорбции прокарбазина на поверхность анода, то процесс будет контролироваться адсорбцией прокарбазина.

В случае равенства влияния дестабилизирующих и стабилизирующих факторов на устойчивость стационарного состояния появляется монотонная неустойчивость, которая проявляется N-образным отрезком на

вольтамперограмме. Условие ее появления описывается как:

$$\begin{aligned} & -\Phi(k_2k_3 - k_2\theta - Kk_3) - \\ & -P(k_1k_3 + k_2k_3 + \Pi k_2) = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Выводы

В щелочной среде электроокисление прокарбазина проходит в некоторой мере быстрее, чем в нейтральной, однако в ней более вероятно появление автоколебаний, ввиду присутствия

фактора солеобразования и растворения соли N-изопропилмоноамида терефталевой кислоты. Сама реакция при этом контролируется адсорбцией прокарбазина и состоянием ДЭС.

1. Newton H. B. Handbook of Brain Tumor Chemoterapy. Elsevier, 2006.
2. Shiba D. A., Weinkam R. J. The in vivo cytotoxic activity of procarbazine and procarbazine metabolites against L1210 ascites leukemia cells in CDF1 mice and the effects of pretreatment with procarbazine, phenobarbital, diphenylhydantoin, and methylprednisolone upon in vivo procarbazine activity. Cancer Chemoter. Pharmacol. 1983;11(2):124-129. DOI: 10.1007/BF00254261.
3. Aronson J. K. Meyler's Side Effects of Drugs in Cancer and Immunology. Elsevier, 2010.
4. Oliveira S. C. B., Mendes C. H. S., Filho F. F. S., Queiroz N. L., Nascimento J. A. M., Nascimento V. B. Electrochemical oxidation mechanism of procarbazine at glassy carbon electrode. J. Electroanal. Chem. 2015;746(1):51-56. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.02.033.
5. Mahanthesha K. R., Swamy B. E. K., Pai K.V. Poly (alizarin) modified glassy carbon electrode for the electrochemical investigation of Omeprazole: A voltammetric study. Anal. Bioanal. Electrochem. 2014;6(2):234-244.
6. Ojani R., Raouf J., Ahmady A., Hosseini S. R. Casp. J. Chem. 2013;2:45.
7. Raouf J., Ojani R. Hosseini S. R. An electrochemical investigation of methanol oxidation on nickel hydroxide nanoparticles. South Afr. J. Chem. 2013;66:47-53.
8. Ojani R., Raouf J., Zavvaramahalleh S. R. H. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly (1,5-diaminonaphthalene) film. Electrochimica Acta. 2008;53(5):2402-2407. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.004.
9. Shu H. Applications of poly(3-hexylthiophene) thin film as a hydrazine-sensitive chemoresistor. M. Sc. Thesis, Alburn, Alabama, 2006.
10. Tosar Rovira J. P. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias. Tes. Lic. Bioquím. Universidad de la República. Montevideo, 2008.
11. Pagitsas M., Sazou D. The improved Franck-FitzHugh model for the electrodisolution of iron in sulphuric acid solutions: linear stability and bifurcation analysis. Derivation of the kinetic equations for the forced Franck-FitzHugh model. Electrochimica Acta. 1991;36(8):1301-1308. DOI: 10.1016/0013-4686(91)80009-W.

12. Pearlstein A. J., Johnson J. A. J. *Electrochem. Soc.* 1991;136:1290.
13. Das I., Agrawal N. R., Ansari S. A., Gupta S. K. Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene. *Ind. J. Chem.* 2008;47(12):1798-1803.
14. Rahman S. U., Ba-Shammakh M. S. Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel. *Synth. Met.* 2004;140(2-3):207-223. DOI: 10.1016/S0379-6779(03)00369-2.
15. Liu A. S., Oliveira M. A. S. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. *J. Braz. Chem Soc.* 2007;18(1):143-152.
16. Sazou D. The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole on Fe in acetonitrile-water mixtures. *Synth. Met.* 2002;130(1):45-54. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00110-8.
17. McCue J. P., Kennedy J. H. Oxidation of procarbazine in the presence of Ti(IV). *Bioinorg. Chem.* 1977;7(1):5-21. DOI: 10.1016/S0006-3061(00)80125-8.
18. Tkach V., Kumara Swamy B., Ojani R. et al. *Orbital Elec. J. Chem.* 2015;7:1.
19. Tkach V., Ojani R., Nechyporuk V., Yagodynets' P. *Rev. Fac. Ing. UCV.* 2015;30:65.
20. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. *Med. J. Chem.* 2015;3:1122.
21. Tkach V. V., Nechyporuk V. V., Yagodynets' P. I., Kushnir V. M. *Afinidad.* 2015;72:218.

1. СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

Темплат статьи можно найти по ссылке: <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/guidelines/AuthorGuidelines/AuthoringTools/Templates/index.asp>

1.1. Полные статьи

Публикация должна быть написана сжато, тщательно отредактирована авторами, должна включать все необходимые части, а также быть легко воспринимаемой, а результаты исследований – ясно понимаемыми и воспроизводимыми.

Журнал является двуязычным (русским и английским). Авторы могут присылать статью только на одном языке, кроме некоторых пунктов, указанных ниже. Редакция берет на себя обязательство перевести вашу статью на другой язык. Оплата за публикацию статьи не берется. Все статьи публикуются бесплатно, после научного рецензирования.

1.1.1. Заглавие статьи

Текст рукописи начинается с заглавия статьи, которое должно максимально привлекать внимание читателя, полно и точно описывая содержание статьи, но в то же время быть коротким и ясным. Длительные систематические названия и сложные, многочисленные химические формулы следует избегать, где это возможно. Следует также избегать сокращений. Если публикация является серийным сообщением, ее заглавие дополняется сноской (к порядковому номеру сообщения), дающим ссылку на предыдущую работу, например: «Сообщение 8 см. 1». Серийные сообщения нумеруются арабскими цифрами.

1.1.2. Имена и фамилии авторов

Должны быть представлены полные имена всех авторов статьи (в русской и английской транскрипции). Уделять должное внимание, чтобы все сотрудники, участвующие в работе, те, кто внесли значительный вклад в исследование, были указаны в качестве соавторов. По представлению рукописи автор, ответственный за переписку, подтверждает тот факт, что его соавторы согласились на ее публикацию, и принимает на себя ответственность за то, чтобы были правильно включены все (и только) авторы. Автор, ответственный за переписку, подписывает лицензию на авторские права от имени всех авторов.

1.1.3. Графический абстракт статьи

Графический реферат (абстракт) может включать цветной рисунок (изображение, график) (не больше 8 см шириной и 4 см высотой) и 20–30 слов текста, которые отражают основные аспекты вашей работы. Графики должны быть ясными, по возможности простые схематические диаграммы и схемы реакций предпочтительны для изображения кристаллических структур и сложных графиков. Все подписи на рисунке должны быть выполнены на английском языке.

1.1.4. Аннотация

Каждая статья должна сопровождаться аннотацией (120–250 слов), кратко и ясно описывающей основные объекты и результаты работы, должна дать

читателю ясное понимание того, что достигнуто в этой работе. Аннотация должна быть независимой от основного текста, однако имена, названия и формулы соединений могут сопровождаться номерами, на которые имеются ссылки в основном тексте статьи. Пожалуйста, имейте в виду, что читатели все больше и больше используют поисковые слова (ключевые слова) для нахождения литературы, опознаваемые, способствующие поиску термины и ключевые слова (представлены на русском и английском языках) должны быть включены в аннотацию, чтобы максимально облегчить читателю поиск вашей статьи. Аннотация не должна содержать экспериментальные данные, сокращения и ссылки на литературу.

1.1.5. Введение

В первых абзацах основного текста кратко обсуждается известная литературная информация по исследуемому вопросу, обращается внимание на важность обсуждаемой области знания в контексте интересов читателей журнала. Далее определяются недостатки известных методов, которые важно устранить, и обрисовывается перспектива, открывающаяся в случае успешного решения проблем. Введение должно ясно и четко с соответствующими ссылками обозначить проблему, цель, актуальность исследования и пути его решения.

1.1.6. Результаты и обсуждение

Затем следует обсудить и объяснить полученные в работе результаты, проанализировать особенности синтеза, продемонстрировать и обсудить возможные ограничения. В тексте обобщаются и разъясняются только те спектральные данные, которые используются для подтверждения структуры полученных соединений. Перечисление одних и тех же данных в тексте, таблицах и на рисунках не допускается. Для новых методов синтеза желательно обсудить механизм реакции. Основной текст статьи завершается краткими выводами, которые не должны повторять аннотацию.

1.1.7. Экспериментальная часть

В начале экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых зарегистрированы физико-химические характеристики веществ, указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например, «коммерческие препараты, название фирмы»), либо даются ссылки на методики их получения. Каждый параграф экспериментальной части, описывающий получение конкретного соединения, должен содержать его полное наименование по номенклатуре УРАС и его порядковый номер. Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, должна быть приведена ссылка на литературные данные. Если, по мнению

рецензента или редактора, новые соединения не были удовлетворительно охарактеризованы, статья не будет принята к печати. Редактор может принять статью, не содержащую данные всех требуемых физико-химических параметров новых соединений, если он считает, что приведенные данные достаточны для доказательства обсуждаемых данных.

1.1.8. Заключение

Нужно для интерпретации и отражения новизны и значимости работы. Заключение не должно суммировать информацию уже присутствующую в тексте или аннотации.

1.1.9. Благодарности

Сотрудников, имеющих отношение к данной работе, но не авторов, можно поблагодарить в отдельном параграфе в конце статьи. Благодарности должны быть краткими по возможности. Все источники финансирования должны быть отмечены.

1.1.10. Посвящения

Персональные посвящения подходящего вида могут быть включены как сноски в названии статьи. Посвящения юбилеям (от 60 и выше) и в связи с кончиной будут рассматриваться соответственно. Другие формы посвящений должны быть одобрены главным редактором журнала.

1.1.11. Библиографические ссылки и сноски.

Они должны быть написаны в конце статьи и пронумерованы.

1.2. Краткие сообщения (письма в редакцию)

2. СТИЛЬ И ПРЕЗЕНТАЦИЯ

2.1. Краткость

Статьи должны быть написаны кратко и лаконично. Повторение и украшательство лишними (не необходимыми) словами и фразами не допустимо. Чрезмерное использование диаграмм и дублирование данных в тексте, таблицах и рисунках не одобряется.

2.2. Язык

Журнал является двуязычным (русский и английский язык). Авторы могут присылать статью только на одном языке, кроме некоторых пунктов, указанных ниже. Редакция берет на себя обязательство перевести вашу статью на другой язык. Оплата за публикацию статьи не берется. Все статьи публикуются бесплатно после научного рецензирования.

2.3. Сокращения

Следует использовать стандартные сокращения. При первом использовании нестандартного сокращения, должно быть представлено его полное определение.

3. РИСУНКИ И ГРАФИКИ

3.1. Подготовка рисунков

Рисунки должны быть представлены в окончательном размере так, чтобы не требовалось их редактирование. Автор отвечает за внешний вид рисунков.

- Рисунки должны быть в пределах одной колонки (8,3 см) или двойной колонки (17,1 см), но не выше 23,3 см.

Сообщения должны содержать изложение существенно новых результатов, методов применения, представляющих общий интерес, или целенаправленных исследований, требующих закрепления приоритета.

1.2.1. Текст

В письмах в редакцию не используются заголовки частей. Дозволяются краткие детали экспериментов, но не включаются длинные многословные введения и обсуждения, избыточные экспериментальные детали, догадки и предположения. Необходимо экспериментальное доказательство, снабженное ссылками, чтобы оценить работу и для дальнейшей ее публикации в отдельном сопроводительном файле.

1.2.2. Графики и таблицы

Графиков и таблиц не должно быть много, только те, которые важны для понимания смысла информации.

1.3. Обзоры

Авторы, желающие опубликовать обзорную или мини-обзорную статью, должны предварительно согласовать с редакцией ее тематику, представив развернутую (1–2 страницы) аннотацию, содержащую сведения об основных разделах обзора, временном периоде охвата литературы и предыдущих обзорах по данной теме.

Обзор должен быть всеобъемлющим, критическим и описывать новейшие исследования.

2.4. Использование курсивов

Иностранные слова и фразы, латинские аббревиатуры даются курсивом, например, *in toto*, *in vivo*, *ca.*, *cf.*, *i.e.* В названиях химических соединений или радикалов курсивы используют для приставок (отличающихся от номеров или символов) когда они определяют положения названных заместителей или когда они определяют стереоизомеры: другие приставки печатаются на латинице. (Заметим: начальные заглавные буквы не используются с курсивными приставками или приставками с одной буквой: пунктуация не связана с буквенными приставками.) Например, *o*-, *m*- и *p*-нитротолуол, но *ortho*-, *meta*- и *para*- соединения (*o*-, *m*- и *p*- используются только для специальных названий; *ortho*-, *meta*- и *para*- используются для класса соединений), *N,N*-диметиланилин, *trans*- и *cis*-bis(глицината)платинум(II), *gem*- и *vic*-диолы, бензил *anti*-оксим.

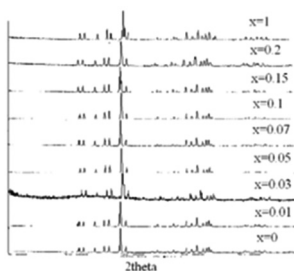
Названия журналов и их сокращения даются курсивом.

- Графические рисунки не должны быть более чем 8×4 см.

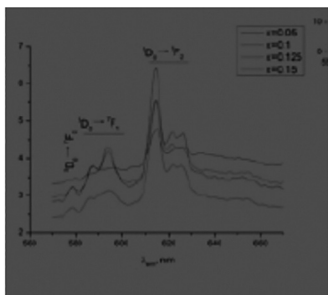
- Схемы и структуры должны быть нарисованы так, чтобы можно было использовать одинарную и двойную ширину колонки.

3.1.1. Графики

i) плохие примеры



Пример А



Пример В

Оба примера выше (А и В) нельзя хорошо воспроизвести из-за следующих проблем:

- Пример А не обеспечивает хорошего разрешения и размера, потому что является неясным и расплывчатым в печатном варианте статьи.

- Пример В:

- желтые линии не воспроизводятся четкими;

- красные и зеленые – это плохой выбор, с низкой видимостью, для людей, плохо различающих цвета;

- в графиках лучше использовать прерывистые, пунктирные и точечные линии, чем выделение цветом;

- надо избегать бледных, перекрывающих линий и необычных шрифтов.

Кроме того, графики должны быть получены с использованием соответствующих графических компьютерных программ.

ii) хороший пример

Пример С

Пример С будет воспроизводиться хорошо:

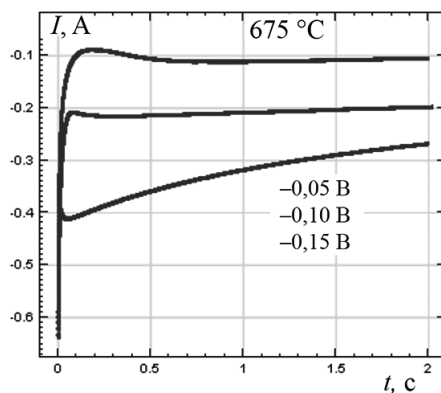
- изображение является четким и ясным для читателя и обеспечивает правильный размер (одиночная колонка (8,3 см) или двойная колонка (17,1 см) шириной);

- линии должны быть черными, адекватными, достаточной толщины и кривые плавными;

- пунктирные, прерывистые и точечные линии и простые геометрические символы использовать лучше, чем цветные;

- написание букв в графиках должно быть четким, достаточного размера (например, шрифт Arial, размер 10 или Helvetica, если Arial невозможен);

- формат единиц измерения на графиках должен соответствовать условным обозначениям УРАС и используемым в статье.



Пример С

3.2. Фотографии

- Фотографии должны быть хорошего разрешения (минимум 300 dpi) разумного размера (не таким, как фото А). Личные фотографии должны быть 4 × 5 см. Все другие фотографии должны соответствовать размеру рисунков (см. раздел 3.1).

- Представление черно-белых фотографий желательнее, чем цветных.

Цветные фотографии будут представлены только в электронном варианте статьи.

3.3. Химические структуры

Структурная формула должна быть идеально нарисована с использованием химических компьютерных программ (например, ChemDraw, ChemWindows, ISIS/Draw), аналогичные как для журналов Royal Society Chemistry (Apply Document Setting по умолчанию RSC).

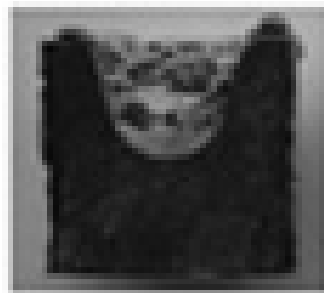


Фото А

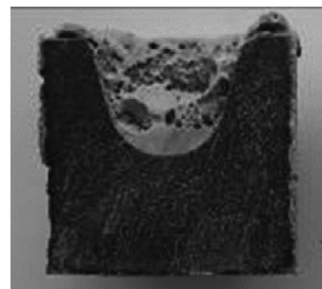


Фото В

3.4. Представление рентгеноструктурного анализа

Данные рентгеноструктурного исследования следует представлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин

4. ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Основное руководство

Ответственность авторов обеспечить наиболее полно доказательство индивидуальности и идентификации всех соединений, которые они заявляют как новые или известные соединения, но полученные новым методом. Доказательство чистоты и индивидуальности необходимы, чтобы установить, что описанные свойства и константы именно те, что у нового соединения с заявленной структурой. Соединения рассматриваются как новое (а), если оно не было получено ранее, (б) если оно было получено ранее, но плохо очищено, (с) если оно было очищено, но не адекватно охарактеризовано, (д) если ранее ему была приписана ошибочная структура или (е) если это природный продукт, выделенный или охарактеризованный в первый раз.

Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения и спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, должна быть приведена ссылка на литературные данные. Для известных веществ, полученных новыми или модифицированными методами, должны быть представлены их физические и спектральные характеристики, использованные для подтверждения идентичности структуры, метод синтеза и ссылка на литературные данные.

4.2. Характеристика в рамках химической биологии

Когда соединения синтезируются для испытания в биологических системах, должно быть обеспечено достаточное доказательство чистоты и идентичности, такое, чтобы результаты эксперимента были правдивы.

Авторы должны дать строгое доказательство чистоты и идентификации описанных биомолекул. Методы, применяемые для идентификации: масс-спектрометрия, LC-MS, данные последовательности (для белков и олигонуклеотидов), высокого разрешения ^1H или ^{13}C ЯМР, X-ray кристаллография. Чистота должна быть установлена одним или более методами: HPLC, гель электрофорезом, капиллярным электрофорезом, высокого разрешения ^1H или ^{13}C ЯМР. Контроль последовательности также необходим в случае нуклеиновых кислот, включая молекулярную биологию.

связей и валентных углов, температурные факторы в журнале не публикуются, а депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента) или приводятся в файле сопроводительной информации.

3.5. Цветные рисунки

Цветные рисунки будут представлены только в электронном варианте статьи.

4.3. Изложение экспериментальных данных

Данные для индивидуальных соединений должны быть после его названия, следуя за описанием его получения. *Вот порядок, в котором должны быть приведены наиболее общие данные для нового соединения:* выход, температура плавления, оптическое вращение, показатель преломления, элементный анализ, УФ, ИК, ЯМР спектр, масс-спектр. Соответствующие образцы для цитирования каждого следующие.

4.3.1. Выход

В круглых скобках после названия соединения (или его эквивалента). Вес и процент разделяются запятой, например the lactone (7.1 г, 56 %).10

4.3.2. Температура плавления

В виде mp 75°C (из EtOH), например растворитель для кристаллизации в круглых скобках.

4.3.3. Оптическое вращение

Единицы измерения должны быть указаны в начале экспериментальной части, например $[\alpha]_D$ значения даны в 10^{-1} град. $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$. Показаны в виде $[\alpha]_D^{22} -22.5$ (с 0.95 в EtOH), например, концентрация и растворитель в круглых скобках.

4.3.4. Показатель преломления

Дан в виде $n_D^{22} 1.653$.

4.3.5. Элементный анализ

Для описания элементного анализа подходят обе формы (Найдено: C, 63.1; H, 5.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ необходимо C, 63.2; H, 5.3 %) и (Найдено: C, 62.95; H, 5.4. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$: C, 63.2; H, 5.3 %). Для идентификации новых соединений точность анализа в пределах $\pm 0.3\%$, и в особых случаях, в пределах $\pm 0.5\%$, если включен молекулярный вес, то соответствующая форма такая: [Найдено: C, 63.1; H, 5.4 %; M (масс-спектр), 352 (или просто M^+ , 352). $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ необходимо C, 63.2; H, 5.3 %; M, 352].

4.3.6. УФ-спектр

Даны в виде λ_{max} (EtOH)/nm 228 ($\epsilon/\text{мл моль}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 40 900), 262 (19 200) и 302 (11 500). Перегибы и плечи обозначаются как 228infl or 262sh. Альтернативно может быть использована и следующая форма: λ_{max} (EtOH)/nm 228, 262 и 302 ($\epsilon/\text{мл моль}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 40 900, 19 200 и 11 500). $\log \epsilon$ может быть вместо ϵ .

4.3.7. ИК-спектр

Как следующее: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3460 и 3330 (NH), 2200 (conj. CN), 1650 (CO) and 1620 (CN). Вид сигнала (s, w, vs, br) может быть показан добавляемыми буквами (например, 1760vs).

4.3.8. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C ПМР

Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Если для

спектров ЯМР в качестве стандарта используется не ТМС, следует указать химический сдвиг стандарта в шкале δ .

Для всех спектров должны быть использованы значения δ , с указанием подстроично ядер, если необходимо (например, δ_H , δ_C). Обозначения констант связывания должны быть даны в начале экспериментальной части, например, J значения даны в Hz. Например: $\delta_H(100 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3; \text{Me}_4\text{Si})$ 2.3 (3 H, s, Me), 2.5 (3 H, s, COMe), 3.16 (3 H, s, NMe) и 7.3–7.6 (5 H, m, Ph). Широкий сигнал может быть записан как br, например 2.43 (1 H, br s, NH). Для обозначения положения атомов водорода следует использовать обозначения типа H-3, H-2,6 (для ароматических протонов) или 3-CH, 4,5-CH₂ (для алифатических протонов). Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, m, N(CH₂CH₂)₂); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH₃; для обозначения положения атомов – C-3, N-4 и т. д. Если какой-либо сигнал в спектре описывается как дублет, триплет, дублет дублетов и т. п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР ¹³C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основании двумерных экспериментов.

5. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ, ЗАМЕЧАНИЯ И СНОСКИ

Список использованной литературы нумеруется в порядке упоминания в тексте и печатается с указанием инициалов и фамилий всех авторов, недопустима фраза et al. Все ссылки даются в оригинальной транскрипции.

Пожалуйста, используйте *Vancouver reference style* для ссылок.

5.1. Журналы

Стиль аббревиатур журнала, используемых в публикациях, определен в Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). See <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>.

Если вы не можете определить авторскую аббревиатуру для журнала или не очевидно, какой должна быть аббревиатура названия, пожалуйста, цитируйте полное название.

Библиографические данные цитируются по порядку: год, том, страница. Обязательно приводится номер DOI (Digital Object Identifier) (при наличии), например:

1. Moczko J., Pukanszky B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties (Review). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2008;14(5):535–563. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.06.011.

Примеры записи

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 (3H, t, $J = 7.0$, CH₃); 3.91 (2H, k, $J = 7.0$, COOCH₂); 4.46 (2H, d, $J = 6.1$, NCH₂); 7.10–7.55 (9H, m, H-6,7,8, NHCH₂C₆H₅); 7.80 (1H, c, H Ar); 7.97 (1H, c, H-5'); 8.13 (1H, d, $J = 8.2$, $J = 2.3$, H-5); 11.13 (1H, c, NH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 36.3 (CH₂CH₃); 48.5 (C-5); 62.3 (CH₂CH₂); 123.0 (C Ar); 125.8 (д, 2/JCF = 26.1, C-3',5' Ar); 128.9 (C Ph); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=MO).

4.3.9. Данные масс-спектрометрии

Даются в виде: m/z 183 (M⁺, 41%), 168 (38), 154 (9), 138 (31) и т. д. Молекулярный ион может быть определен как показано. Сравнительные интенсивности в круглых скобках (% только один раз включено). Другие группы могут быть включены в виде m/z 152 (33, M – CH₃CONH₂). Метастабильные пики могут быть написаны так: M⁺ 160 (189→174), 147 (176→161) и т. д. Должен быть указан тип спектра (field desorption, electron impact, и т. д.). Точные массы, необходимые для целей идентификации, должны быть в пределах 5 ppm (EI и CI) или 10 ppm (FAB или LSIMS).

4.3.10. Литературные ссылки

Должно быть сравнение с литературными значениями в круглых скобках, например mp 157 °C (из хлороформа) (лит.,¹⁹ 156 °C), или ν_{max} /cm⁻¹ 2020 и 1592 (лит.,²⁴ 2015 и 1600).

4.3.11. Эксперименты, включающие микроорганизмы

Для работ, включающих микроорганизмы, достаточно детально нужно идентифицировать используемые виды.

5.2. Книги

J. Barker, in *Catalyst Deactivation*, ed. B. Delmon and C. Froment, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn., 1987, vol. 1, ch. 4, pp. 253–255.

5.3. Патенты

Br. Pat., 357 450, 1986. US Pat., 1 171 230, 1990.

5.4. Сообщения, бюллетени и т. д.

R. A. Allen, D. B. Smith and J. E. Hiscott, *Radioisotope Data*, UKAEA Research Group Report AERE-R 2938, H.M.S.O., London, 1961.

5.5. Материалы, представленные на конференциях

H. C. Freeman, *Proceedings of the 21st International Conference on Coordination Chemistry*, Toulouse, 1980.

5.6. Диссертация

A. D. Mount, Ph.D. Thesis, University of London, 1977.

5.7. Ссылки на неопубликованный материал

Для материалов, представленных на конференциях, конгрессах и т. д., но не опубликованных, используется следующая форма.

A. R. Jones. Presented in part at the 28th Congress of the International Union of Pure and Applied Chemistry, Vancouver, August, 1981.

Для материалов, одобренных для публикации, но еще неопубликованных, используется следующая форма:

A. R. Jones. *Dalton Trans.*, 2003. DOI: 10.1039/manuscript number.

Если DOI известны, они должны быть приведены.

Для материалов, представленных на рассмотрение, но пока не принятых, используется следующая форма:

A. R. Jones, *Angew. Chem.*, submitted.

Для персональных сообщений:

G. V. Ball, personal communication.

Если материал должен быть опубликован и уже рассмотрен, следующая форма используется:

G. V. Ball, unpublished work.

Ссылка на неопубликованную работу не должна быть без разрешения тех, кто выполнял данную работу.

5.8. Программное обеспечение

F. James, AIM2000, version 1.0, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany, 2000.

T. Bellander, M. Lewne and B. Brunekreef, GAUSSIAN 3 (Revision B.05), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

5.9. Online-источник (включая базы данных)

Пожалуйста, отмечайте наиболее важную информацию, включающую ГКД и базы данных.

1. The Merck Index Online, <http://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/mono1500000841>, (accessed October 2013).

2. ChemSpider, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1906.html>, (accessed June 2011).

Preparing your article for submission

1. ORGANISATION OF MATERIAL

Presented instructions for authors are similar to ones for RSC journals.

Article templates can be found at: <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/guidelines/AuthorGuidelines/AuthoringTools/Templates/index.asp>

1.1. Full papers

Publication should be written briefly, carefully edited by the authors, it should include all the necessary parts, and be easily comprehensible, and study results should be clearly intelligible and reproducible.

The journal is bilingual (English and Russian). Authors can submit a paper in one language only, except for certain items listed below. Editorial board takes the responsibility for translating your article into another language. Payment for the publication of a paper is not taken. All papers are published at no charge to the authors after scientific review.

1.1.1. Title

The text of the manuscript begins with the title of the paper, which should attract the maximum reader's attention, fully and accurately describe the content of the article, but at the same time be short and clear. Lengthy systematic names and complicated and numerous chemical formulae should therefore be avoided where possible. The use of abbreviations in a title should be avoided as well. If the publication is a serial communication, its title is complemented by a footnote (to the serial number of the communication), giving reference to the preceding work, for example "Communication 8 see 1". Serial communications are numbered in Arabic numerals.

1.1.2. Author names

Full names for all the authors of an article (in Russian and English transcription) should be given. To give due acknowledgement to all workers contributing to the work, those who have contributed significantly to the research should be listed as co-authors. On submission of the manuscript, the corresponding author attests to the fact that those named as co-authors have agreed to its submission for publication and accepts the responsibility for having properly included all (and only) co-authors. The corresponding author signs a copyright licence on behalf of all the authors.

1.1.3. Table of contents entry

This entry may include a colour image (figure, graphic) (no larger than 8 cm wide and 4 cm high), and 20–30 words of text that highlight the main aspects of your work.

Graphics should be as clear as possible, simple schematic diagrams or reaction schemes are preferred to ORTEP-style crystal structure depictions and complicated graphs. All lettering on the image should be written in English.

1.1.4. Abstract

Every paper must be accompanied by a summary (120–250 words) setting out briefly and clearly the main

objects and results of the work; it should give the reader a clear idea of what has been achieved. The summary should be essentially independent of the main text; however, names, partial names or formulae of compounds may be accompanied by the numbers referring to the corresponding displayed formulae in the body of the text. Please bear in mind that readers increasingly use search engines (keywords) to find literature; recognisable, searchable terms and keywords (presented in Russian and English) should be included in the abstract to enable readers to more effectively find your paper. The abstract should not include any experimental data, abbreviations and references to literature.

1.1.5. Introduction

In first paragraphs of the main text known literary information on the research question is briefly discussed, attention to the importance of this field of knowledge in the context of reader's interests is drawn. Further disadvantages of the known methods, which are important for eliminating, are defined, and the prospects offered in the case of successful problem solving are outlined. The introduction should clearly and briefly, with relevant references identify the goal, the relevance of research, the problem and ways to resolve it.

1.1.6. Results and discussion

Then it is necessary to discuss and explain the results obtained in the research, to analyze the synthesis features, demonstrate and discuss possible limitations. The text summarizes and explains only those spectral data which are used to confirm the structure of the compounds obtained. Recitation of the same data in the text, tables and figures is not allowed. For new methods of synthesis, it is desirable to discuss the reaction mechanism. The main text of the paper concludes with brief conclusions that should not repeat the abstract.

1.1.7. Experimental

Instruments used for obtaining physicochemical characteristics of the substances should be provided at the beginning of the experimental section, sources of the nontrivial reagents used should be specified (e.g., "commercial preparations, name of the company") or references for their synthesis should be given. Each paragraph of the experimental section describing the preparation of the particular compound should contain its full name according to IUPAC rules and its serial number. Adequate evidence of the structure attributed to newly synthesized compounds and data confirming the identity and degree of purity of these compounds should be presented. For known substances synthesized by previously published method a link to the published data should be provided. If, in the opinion of the reviewer or editor, the new compounds have not been adequately characterized, the article will not be accepted for publication. The editor can take an article that does not contain all the required

physicochemical parameters of the new compounds, if he believes that the given data are sufficient.

1.1.8. Conclusion

This is necessary for interpretation and to highlight the novelty and significance of the work. The conclusion should *not* summarise information already present in the text or abstract.

1.1.9. Acknowledgements

Contributors other than co-authors may be acknowledged in a separate paragraph at the end of the paper; acknowledgements should be as brief as possible. All sources of funding should be declared.

1.1.10. Dedications

Personal dedications of an appropriate nature may be included as a footnote to the title of the paper. Dedications for significant birthdays (from 60 years onwards) and *in memoriam* dedications would be considered appropriate. Other forms of dedication should be approved by the chief editor.

1.1.11. Bibliographic references and notes

These should be listed at the end of the manuscript in numerical order.

1.2. Communications

Communications should contain a summary of substantially new results, application methods, of common

interest or task-oriented research that require establishing priority.

1.2.1. Text

No section headings are used in Communications. Brief details of key experiments are permitted but lengthy introductions and discussion, extensive data, and excessive experimental details and conjecture should not be included. The experimental evidence supplied by references is necessary for the assessment of the work and for eventual publication in a separate supplementary file.

1.2.2. Figures and tables

Figures and tables should be kept to a minimum and only those which are essential to understanding the Communication.

1.3. Reviews

Authors wishing to publish a review or a mini-review paper, should prior approve its topic with the editorial board of, presenting a detailed (1–2 pages) annotation containing information on the main sections of the review, a time period coverage of literature and previous reviews on the topic.

The review should be comprehensive, critical and describe the latest research.

2. STYLE AND PRESENTATION

2.1. Brevity

Papers should be written clearly and concisely. Repetition or embellishment with unnecessary words or phrases is not allowed. Excessive use of diagrams and duplication of data in text, tables and figures is discouraged.

2.2. Language

The journal is bilingual (English and Russian). Authors can submit a paper in one language only, except for certain items listed below. Editorial board takes the responsibility for translating your article into another language. Payment for the publication of a paper is not taken. All papers are published at no charge to the authors after scientific review.

2.3. Abbreviations

The use of common or standard abbreviations is encouraged. If non-standard abbreviations must be used these should be defined at the first use.

3. FIGURES AND GRAPHICS

3.1. Preparation of figures and graphics

Artwork should be submitted at its final size so that reduction is not required. The appearance of graphics is the responsibility of the author.

- Figures and graphics should fit within either single column (8.3 cm) or double column (17.1 cm) width, and must be no longer than 23.3 cm.
- Graphical abstracts should be no larger than 8 × 4 cm.
- Schemes and structures should be drawn to make best use of single and double column widths.

3.1.1. Graphs

i) bad examples

2.4. Use of italics

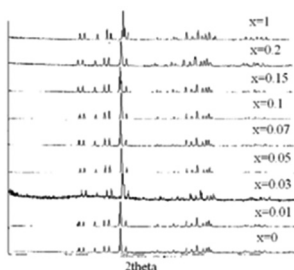
Foreign words and phrases and Latin abbreviations are given in italics: *e.g., in toto, in vivo, ca., cf., i.e.*

In the names of chemical compounds or radicals italics are used for prefixes (other than numerals or symbols) when they define the positions of named substituents, or when they define stereoisomers: other prefixes are printed in roman. (*Note:* Initial capital letters are not to be used with italic prefixes or single-letter prefixes: full stops are not to be associated with letter prefixes.) For example, *o*-, *m*- and *p*-nitrotoluenes, but *ortho*-, *meta*- and *para*- compounds (*o*-, *m*- and *p*- are used only with specific names; *ortho*-, *meta*- and *para*- are used with classes), *N,N*-dimethylaniline, *trans*- and *cis*-bis(glycinato)platinum(II), *gem*- and *vic*-diols, benzil *anti*-oxime.

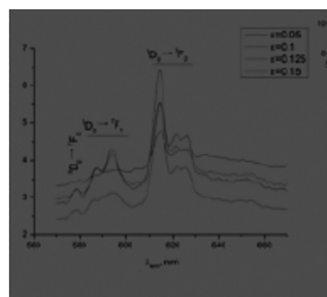
The names of journals or their abbreviations are set in italics.

Both examples above (A and B) will not reproduce well due to the following problems:

- Example A has not been provided at the required resolution and size so it will appear unclear and blurry in the final paper.
- Example B:
 - yellow lines will not appear faint
 - red and green are bad choices, with low visibility, particularly to colour-blind people
 - in graphs, broken, dashed and dotted lines should be used rather than colour
 - faint writing, overlapping writing and unusual fonts should be avoided
- ii) good example



Example A



Example B

Example C will reproduce well:

- Image is legible and clear to the reader as it has been provided at the correct size [single column (8.3 cm) or double column (17.1 cm) width].

- Lines should be black, of an adequate and even thickness (e.g. 1 pt) and curves should be smooth.

- Broken, dashed, dotted lines and simple geometric symbols: such as should be used rather than colour.

- Lettering used in graphics should be legible at the required size (e.g. 7 point Arial font or Helvetica if Arial is unavailable).

- The format of units in graphics should conform to IUPAC convention and be consistent with those used in the paper.

3.2. Photographs

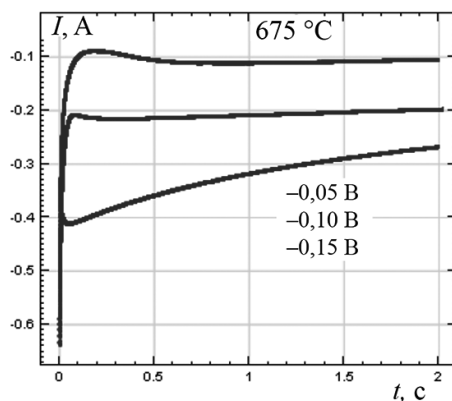
- Photographs should be provided at the best resolution available (minimum 300 dpi) at a reasonable size (unlike Photo A). Biography photographs should be 40 mm × 50 mm. All other photographs should conform to the regular figure sizes (see section 3.1).

- Reproduction of black and white photos is far superior to that of colour photos.

Colour photos reproduction will be provided only online.

3.3. Chemical Structures

Structural formulae should ideally be prepared with chemistry drawing software (e.g. ChemDraw, ChemWindows, ISIS/Draw), similar to Royal Society Chemistry journals (Apply as Document Setting default RSC).



Example C

3.4. Crystal structure images

The data of X-ray analysis should be presented as a picture of the molecule with numbered atoms, for example C(1), N(3) (to present atoms as ellipsoids of the thermal vibrations if possible). Complete crystallographic data, tables of atomic coordinates, bond lengths and valent angles, temperature factors will not be published in the journal, and are deposited in the Cambridge structural data bank (the registration number of deposited structure should be indicated in the paper) or are presented in the supplementary file.



Photo A

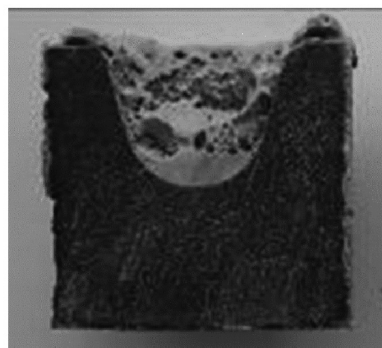


Photo B

3.5. Colour figures

Colour figure reproduction will be provided only online.

4. CHARACTERISATION OF NEW COMPOUNDS

4.1. General guidance

It is the responsibility of authors to provide fully convincing evidence for the homogeneity and identity of all compounds they claim as new, or known compounds made by a new method. Evidence of both purity and identity is required to establish that the properties and constants reported are those of the compound with the new structure claimed.

A compound is considered as new (a) if it has not been prepared before, (b) if it has been prepared before but not adequately purified, (c) if it has been purified but not adequately characterized, (d) if, earlier, it has been assigned an erroneous constitution, or (e) if it is a natural product isolated or synthesized for the first time.

For all newly synthesized compounds it is necessary to provide evidence of the structure attributed to and data confirming the identity and degree of purity of these compounds. In particular, the elemental analytical data or high-resolution mass spectra as well as ^1H or ^{13}C NMR spectra should be presented. For known substances synthesized using previously published methods a link to the published data should be given. For known substances obtained by new or modified methods their physical and spectral characteristics used to confirm the identity of the structure, method of synthesis and the reference to the literature data should be presented.

4.2. Characterisation within chemical biology

Where compounds are synthesised for testing in biological systems, sufficient evidence for purity and identity must be provided such that the results of the experiment may be trusted.

Authors should provide rigorous evidence for the identity and purity of the biomolecules described. The techniques that may be employed to substantiate identity include mass spectrometry, LC-MS, sequencing data (for proteins and oligonucleotides), high field ^1H or ^{13}C NMR, X-ray crystallography. Purity must be established by one or more of the following: HPLC, gel electrophoresis, capillary electrophoresis, high field ^1H or ^{13}C NMR. Sequence verification also needs to be carried out for nucleic acid cases involving molecular biology.

4.3. Presentation of experimental data

Data associated with particular compounds should be listed after the name of the compound concerned, following the description of its preparation. *The following is suggested as the order in which the most commonly encountered data for a new compound should be cited:* yield, melting point, optical rotation, refractive index, elemental analysis, UV absorptions, IR absorptions, NMR spectrum, mass spectrum. Appropriate formats for the citation of each are as follows.

4.3.1. Yield

In parentheses after the compound name (or its equivalent). Weight and percentage are separated by a comma, e.g. the lactone (7.1 g, 56 %).

4.3.2. Melting point

In the form mp 75 °C (from EtOH), i.e. the crystallization solvent in parentheses. If an identical mixed melting point is to be recorded, the form mp and mixed mp 75 °C is appropriate.

4.3.3. Optical rotation

The *units* should be stated in the preamble to the Experimental section, e.g. $[\alpha]_{\text{D}}$ values are given in 10^{-1} deg $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$. Shown in the form $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -22.5$ (c 0.95 in EtOH), i.e. concentration and solvent in parentheses.

4.3.4. Refractive index

Given in the form $n_{\text{D}}^{22} 1.653$.

4.3.5. Elemental analysis

In the presentation of elemental analyses, both forms (Found: C, 63.1; H, 5.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ requires C, 63.2; H, 5.3 %) and (Found: C, 62.95; H, 5.4. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$: C, 63.2; H, 5.3%) are acceptable. For identification purposes for new compounds, an accuracy to within $\pm 0.3\%$ is expected, and in exceptional cases, to within $\pm 0.5\%$ is required. If a molecular weight is to be included, the appropriate form is: [Found: C, 63.1; H, 5.4%; M (mass spectrum), 352 (or simply M+, 352). $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ requires C, 63.2; H, 5.3%; M, 352].

4.3.6. UV absorptions

These are given in the form $\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH})/\text{nm}$ 228 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 40 900), 262 (19 200) and 302 (11 500). Inflections and shoulders are specified as 228inlf or 262sh. Alternatively the following form may be used: $\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH})/\text{nm}$ 228, 262 and 302 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 40 900, 19 200 and 11 500). $\log \epsilon$ may be quoted instead of ϵ .

4.3.7 IR absorptions

As follows: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3460 and 3330 (NH), 2200 (conj. CN), 1650 (CO) and 1620 (CN). The type of signal (s, w, vs, br) can be indicated by appended letters (e.g. 1760vs).

4.3.8 NMR data

Instrument frequency, solvent, and standard should be specified. If the used standard for NMR spectra is not TMS, the chemical shift of such standard should be indicated.

For all spectra δ values should be used, with the nucleus indicated by subscript if necessary (e.g. δ_{H} , δ_{C}). A statement specifying the units of the coupling constants should be given in the preamble to the Experimental section, e.g. J values are given in Hz. For example: δ_{H} (100 MHz; CDCl_3 ; Me,Si) 2.3 (3 H, s, Me), 2.5 (3 H, s, COMe), 3.16 (3 H, s, NMe) and 7.3–7.6 (5 H, m, Ph). A broad signal may be denoted by br, e.g. 2.43 (1 H, br s, NH). To indicate the position of the hydrogen atoms notations as H-3, H-2,6 (for aromatic protons) or 3-CH, 4,5-CH₂ (for aliphatic protons) should be used. Protons in complex groups to which a signal can be assigned should be underlined as 3.17–3.55 (4H, m, N(CH₂CH₂)₂); for the indication of substituents position notations as 3-CH₃ should be used; to specify the position of atoms

indications as C-3, N-4 should be used, and so on. If any signal in a spectrum is described as a doublet, a triplet, a doublet of doublets and so on (rather than a singlet or multiplet) it is necessary to provide corresponding spin-spin coupling constant (SSCC). If additional research to determine the structure or spatial interactions of atoms were conducted two-dimensional methods used should be specified. In the ^{13}C NMR spectra assignment of particular signal to a specific carbon atom is provided only when the determination was carried out on the basis of two-dimensional experiments.

Examples of record:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): 0.97 (3H, t, $J = 7.0$, CH_3); 3.91 (2H, q, $J = 7.0$, COOCH_2); 4.46 (2H, d, $J = 6.1$, NCH₂); 7.10–7.55 (9H, m, H-6,7,8, NHCH₂C₆H₅); 7.80 (1H, s, H Ar); 7.97 (1H, c, H-5'); 8.13 (1H, d, $J = 8.2$, $J = 2.3$, H-5); 11.13 (1H, s, NH).

NMR ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6), δ , ppm (J , Hz): 36.3 (CH_2CH_3); 48.5 (C-5); 62.3 (CH_2CH_3); 123.0 (C Ar);

125.8 (d, $2J_{\text{CF}} = 26.1$, C-3', 5' Ar); 128.9 (C Ph); 134.4 (C-5a); 168.3 (C = MO).

4.3.9. Mass spectrometry data

Given in the form: m/z 183 (M+, 41%), 168 (38), 154 (9), 138 (31) etc. The molecular ion may be specified as shown. Relative intensities in parentheses (% only included once). Other assignments may be included in the form m/z 152 (33, M – CH_3CONH_2). Metastable peaks may be listed as: M* 160 (189→174), 147 (176→161), etc. The type of spectrum (field desorption, electron impact, etc.) should be indicated. Exact masses quoted for identification purposes should be accurate to within 5 ppm (EI and CI) or 10 ppm (FAB or LSIMS).

4.3.10. Literature citations

Comparison with literature values should be quoted in parentheses, e.g. mp 157 °C (from chloroform) (lit.,¹⁹ 156 °C), or ν_{max} /cm⁻¹ 2020 and 1592 (lit.,²⁴ 2015 and 1600).

4.3.11. Experiments involving microorganisms

For work involving microorganisms, sufficient detail should be provided to identify the species being used.

5. BIBLIOGRAPHIC REFERENCES, NOTES AND FOOTNOTES

The references numbered in order of appearance in the text and are printed with the names and initials of all authors, the phrase et al. is unacceptable. All references are given in the original transcription.

Please use *Vancouver reference style* for references.

5.1. Journals

The style of journal abbreviations to be used in publications is that defined in Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). See <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>.

If you cannot locate an authoritative abbreviation for a journal, and if it is not obvious how the title should be abbreviated, please cite the full title.

Bibliographic details should be cited in the order: year, volume, page.

DOI (Digital Object Identifier) (if available) should be provided, e.g.

1. Moczo J., Pukanszky B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties (Review). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2008;14(5):535-563. doi: 10.1016/j.jiec.2008.06.011.

5.2 Books

J. Barker, in *Catalyst Deactivation*, ed. B. Delmon and C. Froment, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn., 1987, vol. 1, ch. 4, pp. 253–255.

5.3. Patents

Br. Pat., 357 450, 1986. US Pat., 1 171 230, 1990.

5.4. Reports and bulletins, etc.

R. A. Allen, D. B. Smith and J. E. Hiscott, *Radioisotope Data*, UKAEA Research Group Report AERE-R 2938, H.M.S.O., London, 1961.

5.5. Material presented at meetings

H. C. Freeman, Proceedings of the 21st International Conference on Coordination Chemistry, Toulouse, 1980.

5.6. Theses

A. D. Mount, Ph.D. Thesis, University of London, 1977.

5.7. Reference to unpublished material

For material presented at a meetings, congresses, etc., but not published, the following form is used:

A. R. Jones, presented in part at the 28th Congress of the International Union of Pure and Applied Chemistry, Vancouver, August, 1981.

For material accepted for publication, but not yet published, the following form is used:

A. R. Jones, *Dalton Trans.*, 2003, DOI: 10.1039/manuscript number

If DOI numbers are known these should be cited.

For material submitted for publication but not yet accepted the following form is used:

A. R. Jones, *Angew. Chem.*, submitted.

For personal communications the following is used:

G. B. Ball, personal communication.

If material is to be published but has yet to be submitted the following form is used:

G. B. Ball, unpublished work.

Reference to unpublished work should not be made without the permission of those by whom the work was performed.

5.8. Software

F. James, AIM2000, version 1.0, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany, 2000.

T. Bellander, M. Lewne and B. Brunekreef, GAUSS-IAN 3 (Revision B.05), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

5.9. Online resources (including databases)

Please note the most important information to include is the URL and the data accessed.

1. The Merck Index Online, <http://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/mono1500000841>, (accessed October 2013).

2. ChemSpider, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1906.html>, (accessed June 2011).

International journal
Chimica Techno Acta
(Process in chemistry and
chemical technology)
issued in Russia

© Ural Federal University,
2016

Editor-in-Chief

Yu. Yu. Morzherin (Russia)

Advisory Board

I. S. Antipin (Russia)

Zh.-J. Fan (China)

A. Ivanov (Russia)

V. Ostrovskii (Russia)

J. Subbotina (Canada)

A. Zaitsev (UK)

M. Zinigrad (Israel)

Production Editor

A. Yu. Platonova

Managing Editor

T. A. Pospelova

Founded by Ural Federal University
named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
19, Mira Str., 620002, Ekaterinburg, Russia

Journal Registration Certificate
PI № FS 77-56172 as of 15.11.2013

Address of Journal
Office X-268, Mira Str.,
620000, Ekaterinburg, Russia
E-mail: yu.yu.morzherin@urfu.ru

Format 70×100/16.
Circulation 100 cop.

Publisher – Ural Federal University
Publishing Centre
4, Turgenev St., 620000 Ekaterinburg, Russia
Phone: +7 343 350 56 64, +7 343 350 90 13
Fax: +7 343 358 93 06
E-mail: press-urfu@mail.ru

Главный редактор

Ю. Ю. Моржерин (Россия)

Редакционный совет

И. С. Антипин (Россия)

А. В. Зайцев (Великобритания)

М. И. Зиниград (Израиль)

А. В. Иванов (Россия)

В. А. Островский (Россия)

Ю. О. Субботина (Канада)

Ж.-Дж. Фан (Китай)

Научный редактор номера

А. Ю. Платонова

Зав. редакцией

Т. А. Поспелова

Учредитель – Уральский федеральный
университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина

620002, Россия, Екатеринбург,

ул. Мира, 19

Редактор *Крамаревская Е. Е.*

Художник-оформитель *Даурова Е. Р.*

Верстальщик *Матвеев В. К.*

Свидетельство о регистрации

ПИ № ФС77-56172 от 15.11.2013

Адрес журнала:

Россия, 620000,

Екатеринбург, ул. Мира, 28, оф. X-268

E-mail: yu.yu.morzerin@urfu.ru

Формат 70×100/16. Заказ № 409.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии

Издательско-полиграфического центра УрФУ

620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Тел.: +7 (343) 350-56-64, 350-90-13

Факс: +7 (343) 358-93-06

E-mail: press-urfu@mail.ru

Международный журнал
Chimica Techno Acta
(«Процессы в химии
и химической технологии»)
издается в России

© Уральский федеральный
университет, 2016

