

УДК 546.87:546.881

Д. С. Харитонов, Н. Е. Акулич, Е. В. Крышилович,
О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА

Ключевые слова: пигмент, ортованадат висмута, физико-химические свойства, цветовые характеристики, поляризационная кривая.

Изучен механизм структурообразования ортованадата висмута в процессе сольвотермического синтеза в отсутствие и при наложении ультразвукового поля. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, потенциостатическими методами. Показано, что образцы, синтезированные с использованием УЗ по своим размерно-морфологическим и колористическим характеристикам, а также ингибирующим и физико-химическим свойствам не уступают пигментам, синтезированным в стационарных условиях.

Keywords: pigment, bismuth orthovanadate, physical-chemical properties, color properties, polarization curve.

The mechanism of bismuth vanadate structure formation during solvothermal synthesis without and in ultrasonic field has been studied. Obtained samples are studied by XRD and EDX, SEM, FTIR and polarization techniques. It has been shown, that samples, synthesized with the usage of ultrasonic field on their size-morphological and color characteristics as well as inhibition and physic-chemical properties do not inferior to pigments, synthesized in stationary conditions.

Введение

Благодаря разнообразию оптических, магнитных, люминесцентных, фотокаталитических, сегнето-электрических и других физических свойств ванадаты широко используются в электрокатализе, электронике и медицине, при изготовлении литий-ионных батарей, лазеров [1–5]. В последние годы растворимые ванадаты, а также химические конверсионные покрытия на их основе находят все большее применение как экологически безопасная замена соединений хрома (+6) для защиты от коррозии стали, цинка, сплавов алюминия и магния [6–10]. Перспективным также является использование малорастворимых ванадатов, прежде всего, ортованадата висмута BiVO_4 , в составах лакокрасочных материалов в качестве альтернативы высокотоксичным желтым пигментам на основе соединений свинца, хрома и кадмия [11–14].

В настоящее время наиболее распространенным способом получения ванадатов является высокотемпературное спекание их оксидов или солей [13, 15–17], что требует продолжительного (до 12–30 часов) выдерживания реакционной смеси при температурах 500–1300 °С, и, как следствие, делает такой способ получения экономически невыгодным, а также затрудняет точный контроль параметров в ходе синтеза.

Применение для синтеза ортованадатов сольвотермического способа [1, 12, 14], который проводят при температурах до 200 °С [14, 18–20], позволяет существенно снизить энергозатраты, а также открывает широкие возможности получения дисперсных фаз с заданными размерными, структурными и морфологическими характеристиками, управлять которыми можно как за счет выбора прекурсоров, использования комплексообразователей [18–20], так и варьируя условия синтеза [15]. Изменение в ходе синтеза таких параметров, как температура и pH реакционной смеси, позволяет сократить общее время проведения процесса в 2–3 раза [14].

Для интенсификации процесса получения BiVO_4 также возможно использование ультразвуковой (УЗ) обработки реакционных смесей, что приводит к быстрому разрушению частиц исходных соединений, освобождению их поверхности от адсорбционных и сольватных оболочек и образованию конечного продукта с заданными свойствами [21–22].

Целью данного исследования было изучение влияния параметров сольвотермического синтеза ортованадата висмута на его структуру и физико-химические свойства, а также возможности применения синтезированного BiVO_4 в качестве антикоррозионного пигмента для лакокрасочных материалов.

Методика эксперимента

Синтез ортованадата висмута. Образцы ортованадата висмута синтезировали сольвотермическим методом, описанным в предыдущих работах [23, 24], из водных растворов прекурсоров метаванадата натрия (pH \approx 13) и нитрата висмута (pH \approx 0) марок «х. ч.». Корректировку значений pH начальных растворов осуществляли 30%-ми растворами NaOH и HNO_3 . Синтез ортованадата висмута включал следующие стадии:

1) смешивание щелочного раствора метаванадата натрия с кислым раствором соли висмута в мольном соотношении $n(\text{Bi}) : n(\text{V}) = 1 : 1$;

2) корректировку величины pH полученной смеси до 3,5 30%-м раствором гидроксида натрия;

3) перемешивание в течение 1 часа при комнатной температуре;

4) постепенное введение 1 н. раствора гидроксида натрия и установление в течение часа величины pH смеси 6;

5) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения в течение трех часов;

6) охлаждение смеси до комнатной температуры, фильтрование, промывку осадка дистиллированной водой и его сушку при 90 °С.

Общая продолжительность синтеза без учета времени сушки составляла около 6 ч.

С целью интенсификации процесса синтеза, после сливания водных растворов прекурсоров (стадия 1) проводили корректировку величины pH смеси до 6 (стадия 4), а затем сонохимическую обработку на ультразвуковой установке ИЛ 100–6/1, производства фирмы «ИНЛАБ» при мощности ультразвукового поля, равной 630 Вт, рабочей частоте – $22 \pm 10\%$ кГц, амплитуде колебаний – не менее 40 мкм. Время УЗ обработки составляло 1; 3; 5 и 7 минут. Продолжительность сонохимического синтеза без учета времени сушки составляла около 2 ч.

Изучение физико-химических свойств полученных образцов ванадата висмута. Элементный состав и морфологию синтезированных образцов изучали методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микроанализа EDX JED-2201. Усредненный элементный состав полученных образцов определяли по результатам EDX-анализа в трех точках, распределенных по всей исследуемой поверхности.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Снятие ИК-Фурье спектров проводили на ИК-Фурье микроскопе-спектроскопе Nicolet iN 10 в спектральном диапазоне $4000\text{--}300\text{ см}^{-1}$, количество повторений на точку – 256.

Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора составляет 0,1–602,5 мкм.

Истинную плотность устанавливали пикнометрическим методом по методике ГОСТ 21119.5. Маслоспособность и pH 10%-ной водной суспензии синтезированных ванадатов определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3 соответственно).

Колористические характеристики полученных образцов определяли с помощью спектрофотометра ColorDialog II в отраженном свете в системе цветовых координат Lab (CIELAB). Методика измерения включала: 1) перетираание пигмента в агатовой ступке до получения однородной смеси с минимально возможным размером зерна исследуемого порошка; 2) прессование порошка пигмента с формированием таблетки диаметром 25 мм и толщиной не менее 5 мм с ровной гладкой поверхностью; 3) определение цветовых характеристик пигмента в трех точках.

Электрохимические исследования. Снятие катодных и анодных потенциостатических поляризационных кривых проводили с использованием потенциостата марки ПИ–50–1 и программатора ПР–8 в стандартной трехэлектродной ячейке с рабочим электродом из стали марки 08кп с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

Исследования проводили при постоянном перемешивании в 0,05 М растворе NaCl и в суспензиях,

полученных добавлением в раствор хлорида натрия синтезированных порошков ортованадата висмута в количестве 1; 2; 3 и 5 г/дм³. Площадь рабочего электрода во всех исследованиях составляла 1 см², число параллельных опытов – не менее трех. Все потенциалы, представленные в работе, переведены в шкалу стандартного водородного электрода.

Токи коррозии для системы сталь 08кп–суспензия ортованадата висмута определяли графически экстраполяцией прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, построенных в тафельских координатах.

Результаты и их обсуждение

Механизм образования ортованадата висмута.

С использованием программного обеспечения «Medusa» [25] построена равновесная диаграмма для соединений V(V) в водных растворах как функция от концентрации V(V) и pH раствора (рис. 1). Согласно диаграмме в растворах с pH 13 преимущественными формами существования ванадия (V) являются тетраэдрически координированные моно- и диванадат-ионы, которые при постепенном снижении pH полимеризуются до три- и тетраванадатов, а затем – до гидратированных в различной степени октаэдрически координированных декаванадатов [7, 25]. При значениях pH менее 4 возможно образование катионных форм VO_2^+ , а также малорастворимого оксида V_2O_5 .

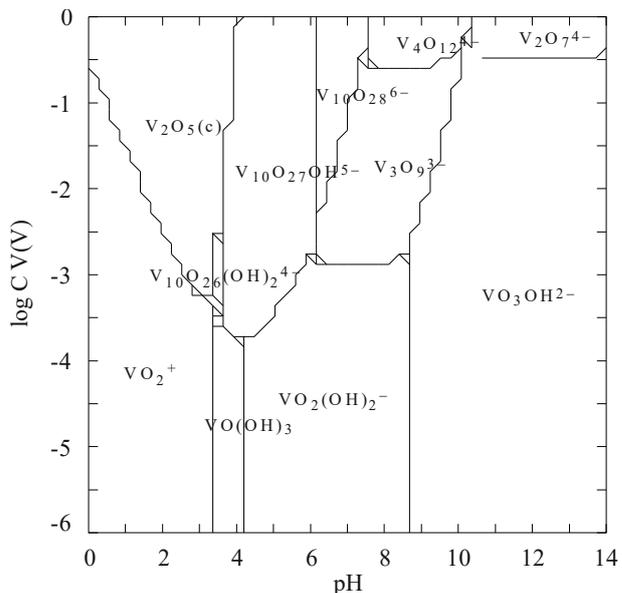
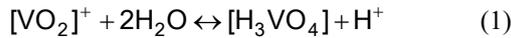


Рис. 1 – Равновесная диаграмма для соединений V(V) в водных растворах как функция от концентрации и pH раствора

На первой стадии синтеза при добавлении раствора ортованадата натрия к кислому раствору соли висмута наблюдается выпадение осадка BiVO_4 , а значение pH реакционной смеси постепенно устанавливается на уровне 0,6. В этих средах образовавшийся ортованадат висмута переходит в более растворимые поливанадаты, о чем свидетельствует уменьшение количества осадка и появление желто-оранжевой окраски раствора.

Преимущественное наличие в реакционной смеси декаванадат-ионов и иона VO_2^+ обуславливает

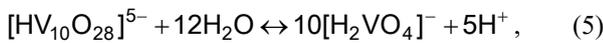
необходимость корректировки pH реакционной смеси на стадиях синтеза 2–4 до более высоких значений, при которых возможно образование ортованадат-иона. На начальной стадии подщелачивание раствора смещает равновесие реакции:



в сторону образования ортованадиевой кислоты за счет связывания иона водорода. При дальнейшем увеличении значения pH раствора с 3,5 до 6,0 ортованадиевая кислота подвергается ступенчатому депротонированию с образованием в растворе ортованадат-ионов по схемам:

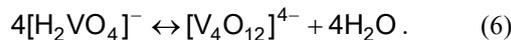


Деполимеризация декаванадат-ионов при увеличении pH раствора протекает по схеме:



Образующийся дигидрованадат-ион H_2VO_4^- подвергается дальнейшему депротонированию в соответствии с реакциями (3) и (4).

При значениях pH 5–9 и концентрациях соединений ванадия (V) более 0,2 моль/дм³ (рис. 1) в растворе также возможна полимеризация иона H_2VO_4^- , что приводит к формированию устойчивых тетраванадат-ионов [26]:



Кипячение в течение 3 часов реакционной смеси на стадии 5 синтеза способствует смещению равновесия реакций (5) и (6) в сторону деполимеризации поливанадат-ионов [26].

В результате синтеза на стадии 6 из реакционной смеси выделяется кристаллический осадок ортованадата висмута.

УЗ обработка суспензии, полученной после сливания растворов прекурсоров и быстрой корректировки величины pH до 6 (стадии синтеза 1 и 4), сопровождающаяся резким повышением температуры, приводит к существенному возрастанию скорости деполимеризации поливанадатов и образования ортованадат-ионов по схемам (1–5), а также к агрегации и быстрой седиментации частиц. Плотный кристаллический осадок ортованадата висмута образуется в течение 30 с после окончания УЗ воздействия.

Физико-химические свойства синтезированных образцов. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов ортованадата висмута представлены на рис. 2.

Установлено, что для образца, полученного без использования УЗ (рис. 2а), дифракционные пики при значениях 2θ , равных 18,95; 28,98; 35,07 и 45,97° соответствуют ортованадату висмута с моноклинной кристаллической структурой Clinobisvanite (JCPDS 01-083-1699) [4, 13, 27–30].

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов показали, что использование УЗ обработки в ходе синтеза приводит к формированию модификации BiVO_4 с тетрагональной кристаллической структурой Dreyerite (JCPDS 00-014-0133) [27, 29].

Рентгеновские дифрактограммы образцов ортованадата висмута, полученные с использованием УЗ обработки суспензий в течение: б – 1 мин; в – 3 мин; г – 5 мин; д – 7 мин.

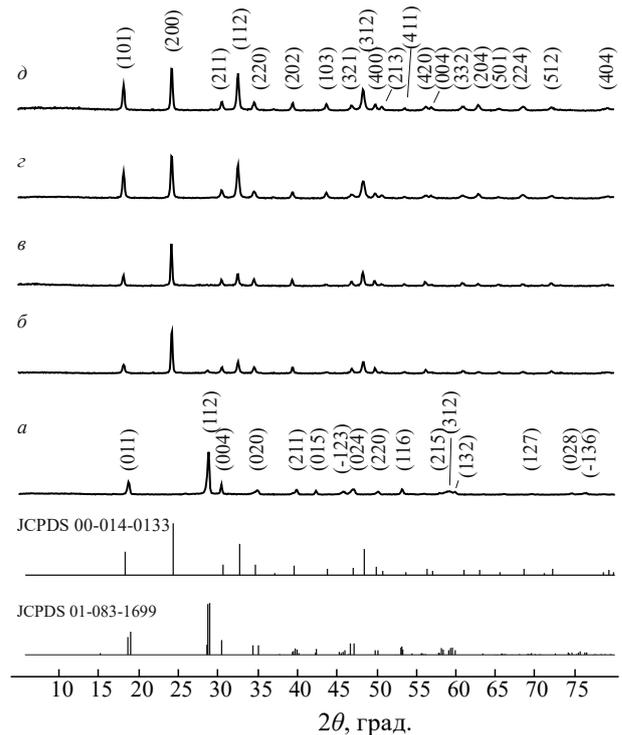


Рис. 2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов ортованадата висмута: а – полученные без использования УЗ; б–д – полученные с использованием УЗ обработки суспензий в течение: б – 1 мин; в – 3 мин; г – 5 мин; д – 7 мин.

Образцы BiVO_4 тетрагональной (JCPDS 00-014-0133) и моноклинной (JCPDS 01-083-1699) модификаций представлены для сравнения

При УЗ воздействии в течение 1 мин формируются образцы ортованадата висмута, состоящие из двух фаз. Основной пик при 2θ 24,38° и дополнительные пики при 2θ 32,70; 34,75; 37,18 и 48,47° характерны для модификации BiVO_4 с тетрагональной кристаллической структурой Dreyerite, а в области 2θ 28,9° наблюдаются незначительные рефлексы примесной фазы с моноклинной кристаллической структурой Clinobisvanite. Сонохимическая обработка в течение 3 мин приводит к исчезновению рефлексов моноклинной фазы BiVO_4 и формированию однофазного ортованадата висмута тетрагональной модификации Dreyerite (рис. 2в). Увеличение времени УЗ обработки до 5 мин приводит к возрастанию интенсивности основных пиков тетрагональной фазы (рис. 2г, д), что свидетельствует о более полном протекании кристаллизационных процессов. Дальнейшее увеличение времени УЗ обработки до 7 мин не приводит к изменению интенсивности основных пиков на рентгенограмме, что позволяет сделать вывод о том, что процессы фазообразования при сонохимическом синтезе протекают в течение первых 5–7 минут. Поэтому в данной работе дальнейшие исследования проводились для образцов ортованадата висмута, полученных при времени УЗ воздействия 7 мин, что обеспечивало полноту осаждения и протекания кристаллизационных процессов.

В тексте работы для образцов ортованадата висмута, полученного без применения УЗ, используется

обозначение «образец 1», с применением УЗ – «образец 2».

Усредненный элементный состав синтезированных образцов, установленный методом EDX, представлен следующим образом, мас. %: V – 17,63; Bi – 61,12; O – 21,25 для образца 1; V – 17,03; Bi – 65,67; O – 17,30 для образца 2. Несмотря на то, что согласно данным РФА образцы ортованадата висмута являются однофазными, по данным EDX молярное соотношение V : Bi в их составе отличается от 1 : 1 и равно 1,18 : 1,0 для образца 1 и 1,06 : 1,0 для образца 2. Данное несоответствие, вероятно, свидетельствует о наличии в синтезированных образцах незначительных количеств рентгеноаморфных примесей мета-, поливанадатов или гидратированного V_2O_5 .

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) сформированные частицы образца 1, имеют форму, близкую к цилиндрической, а частицы образца 2 имеют сферическую форму.

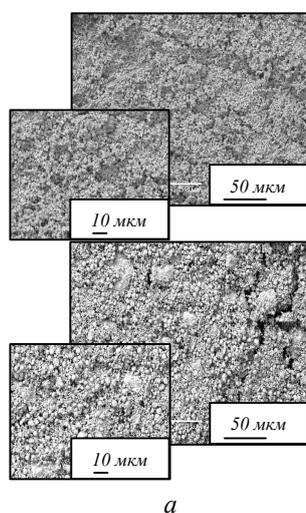


Рис. 3 – Электронно-микроскопическое изображение образцов ортованадата висмута: а – полученные без использования УЗ; б – полученные с использованием УЗ обработки суспензий

Результаты ИК-спектроскопии синтезированных образцов $BiVO_4$ представлены на рис. 4.

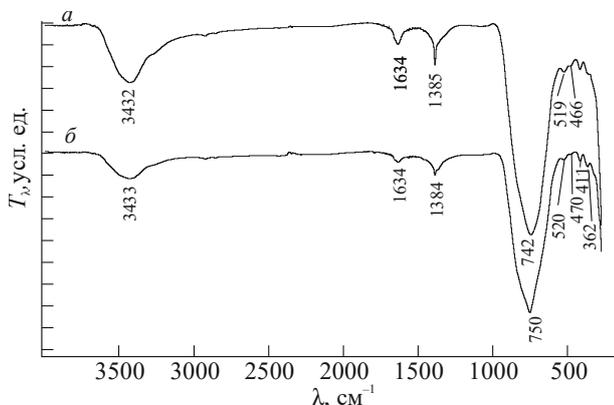


Рис. 4 – ИК-спектры полученных образцов ортованадата висмута: а – полученные без использования УЗ; б – полученные с использованием УЗ обработки суспензий

Согласно данным [31, 32] для ортованадатов характерно наличие нескольких значительных полос

поглощения группы V–O в области 920–750 cm^{-1} , а полоса поглощения в области 736–775 cm^{-1} соответствует антисимметричным валентным колебаниям группы V–O–V. На ИК-спектре образца 1 (рис. 4) присутствует полоса поглощения в области 742 cm^{-1} , для образца 2 эта полоса имеет большую интенсивность и сдвигается в область 750 cm^{-1} . Полосы поглощения в области 522–409 cm^{-1} на спектрах для образцов 1 и 2 характерны для $\nu_4 VO_4^{3-}$ валентных колебаний, а в области 363 cm^{-1} на спектре для образца 2 – для $\nu_2 VO_4^{3-}$ валентных колебаний [13, 32]. Присутствующие на полученных ИК-спектрах полосы поглощения в области 3428 и 1637 cm^{-1} характерны для адсорбированных молекул воды [13].

Исследование дисперсности полученных пигментов показало, что для образца 1, размер частиц изменяется в диапазоне от 0,1 до 10 мкм. Преобладающей фракцией являются частицы размером от 0,1 до 0,2 и 2–4 мкм. Для образца 2 степень полидисперсности несколько выше, а преобладающей фракцией являются частицы размером от 0,1 до 0,2 и от 25 до 35 мкм. Как правило, использование в лакокрасочной промышленности пигментов с такими малыми размерами частиц и низкой степенью полидисперсности позволяет существенно улучшить показатели готовой продукции.

Истинная плотность синтезированных образцов, установленная пикнометрическим методом, составляет 7,2–7,5 и 6,0–6,2 $г/см^3$ для образцов 1 и 2 соответственно.

Измерение координат цвета полученных образцов показало (табл. 1), что образец 1 по своим колористическим характеристикам близок к образцу сравнения. При использовании УЗ обработки цвет полученного $BiVO_4$ изменялся в сторону коричневых оттенков, а также наблюдалось снижение значения координаты L, определяющей яркость цвета.

Таблица 1 – Колористические характеристики полученных образцов ортованадата висмута

Образец	№ измерения	Координаты цвета		
		L	a	b
$BiVO_4$ (х. ч., образец сравнения)	1	62,87	23,79	71,20
	2			
	3			
1	1	73,58	20,86	77,39
	2			
	3			
2	1	36,24	18,05	31,59
	2			
	3			

Значения маслосемкости I рода и II рода для образца 1 составляют 30 и 56 г, а для образца 2 – 18 и 35 г на 100 г пигмента соответственно.

Для водных суспензий полученных образцов pH \approx 6, что обеспечивает коррозионную устойчивость металлической подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Электрохимические исследования. Катодные и анодные потенциостатические кривые стали 08кп в

суспензии ортованадата висмута в 3 %-ном растворе NaCl при перемешивании представлены на рис. 5.

В 3 %-ном растворе NaCl стационарный электродный потенциал стали 08кп составляет $-0,31$ В, а плотность тока коррозии $2,51$ мА/см^2 (рис. 5). В суспензиях ортованадата висмута для образцов 1 и 2 наблюдается сдвиг стационарного потенциала в область положительных значений на 0,10 и 0,05 В соответственно, а также незначительное смещение анодных и катодных ветвей поляризационных кривых в область меньших токов. Увеличение содержания ортованадата висмута в суспензии не приводит к существенному изменению значений стационарного потенциала, но при этом наблюдается тенденция к снижению плотности тока коррозии углеродистой стали. Так, при увеличении содержания BiVO_4 в суспензии с 1 до 5 г/дм^3 плотности токов коррозии уменьшаются с 2,5 до $0,8$ мА/см^2 для образца 1и с 1,9 до $0,6$ мА/см^2 для образца 2. При содержании BiVO_4 в суспензии 5 г/дм^3 плотности токов коррозии углеродистой стали уменьшаются на 68–75% по сравнению с фоновым электролитом.

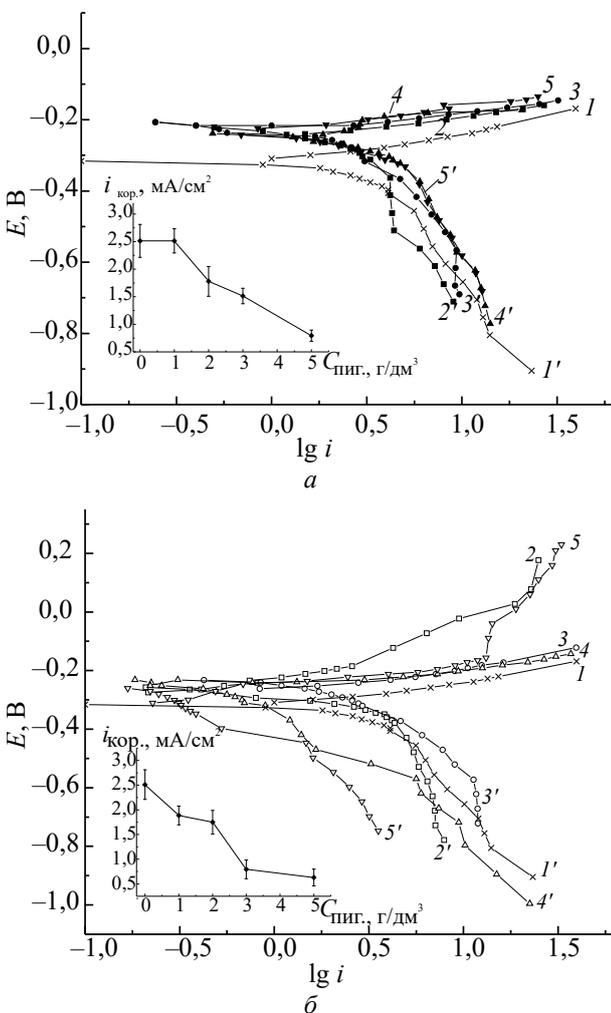


Рис. 5 – Анодные (1–5) и катодные (1'–5') поляризационные кривые стали 08кп в 3% растворе NaCl, содержащем BiVO_4 : а – полученный без УЗ; б – полученный с применением УЗ обработки. Концентрация BiVO_4 , г/дм^3 : 1, 1' – 0; 2, 2' – 1; 3, 3' – 2; 4, 4' – 3; 5, 5' – 5. На вставках – Зависимости плотности тока коррозии стали 08кп от концентрации BiVO_4

При одинаковом содержании пигмента в суспензии для образца 2 токи коррозии меньше, чем для образца 1. Более выраженные ингибирующие свойства ортованадата висмута, синтезированного с использованием УЗ обработки, по-видимому, можно объяснить его большей адсорбционной способностью к стальному электроду, что, соответственно, способствует экранированию поверхности электрода в большей степени.

Выводы

1. В процессе сольвотермического синтеза ортованадата висмута при постепенном увеличении pH смеси от 0,6 до 6,0 происходит деполимеризация декаванадат- и тетраванадат-ионов, а также ступенчатое депротонирование образующейся ортованадиевой кислоты, что приводит к выделению кристаллического ортованадата висмута. Ультразвуковая обработка суспензии способствует существенному увеличению скорости этих процессов, а также агрегации и седиментации частиц, что позволяет в 3 раза интенсифицировать процесс синтеза BiVO_4 .

2. Синтезированные без применения УЗ образцы представляют собой ортованадат висмута модификации Clinobisvanite. Применение УЗ обработки приводит к образованию ортованадата висмута модификации Dreyerite и формированию более крупных частиц правильной сферической формы.

3. Использование УЗ обработки в процессе синтеза позволяет на 40–55% снизить маслоемкость полученных образцов, увеличить их антикоррозионные свойства по отношению к углеродистой стали, не влияя на значения истинной плотности (6,0–7,5 г/см^3), pH водной вытяжки (≈ 6), однако приводит к ухудшению их колористических характеристик.

4. Полученные образцы ортованадата висмута по своим размерно-морфологическим и колористическим характеристикам, а также ингибирующим и физико-химическим свойствам не уступают применяемым в настоящее время пигментам на основе соединений свинца и хрома и могут использоваться в рецептурах лакокрасочных материалов.

Литература

1. S. Wanting, X. Mingzheng, J. Liqiang, L. Yunbo, F. Honggang, J. Solid State Chem., **184**, 3050–3054 (2011).
2. Н.Ф. Беляева, В.К. Городецкий, А.И. Точилкин, Голубев М.А., Н.В. Семенова, И.Р. Ковельман, Вопросы медицинской химии. **4**, 344–360 (2000).
3. S. Zhang, W. Guo, M. Yang, Y. Tang, N. Wang, R. Huang, M. Cui, Z. He, J. Solid State Chem, **225**, 78–82 (2015).
4. G.P. Nagabhushana, A.H. Tavakoli, A. Navrotsky, J. Solid State Chem, **225**, 187–192 (2015).
5. Г. Ю. Орлова, В. И. Власов, Ю. Д. Заварцев, А. И. Загуменный, И. И. Калашникова, С. А. Кутовой, В. С. Наумов, А. А. Сироткин, Квант. Электрон., **42**, 3, 208–210 (2012).
6. B.L. Hurley, K.D. Ralston, R.G. Buchheit, J. Electrochem. Soc., **161**, 10, 471–475 (2014).
7. K.D. Ralston, S. Chrisanti, T.L. Young, R.G. Buchheit, J. Electrochem. Soc., **155**, 7, 350–359 (2008).
8. V.G. Sribharathy, S. Rajendran, J. Electrochem. Sci. Eng., **2**, 121–131 (2012).

9. L. Niu, S. Chang, X. Tong, G. Li, Z. Shi, J. Alloys and Comp., **617**, 214–218 (2014).
10. H. Guan, R.G. Buchheit, Corrosion, **60**, 3, 284–296 (2004).
11. А. Дикерхофф, Лакокрасочные материалы и их применение, **7**, 16–17 (2009).
12. P. Wood, F.P. Glasser, Ceramics International, **3**, 875–882 (2004).
13. M. Gotic, S. Music, M. Ivanda, M. Soufek, S. Popovic, J. Molecular Structure, **744–747**, 535–540 (2005).
14. J. B. Liu, H. Wang, S. Wang, H. Yan, Mat. Sci. Eng., **B104**, 36–39 (2004).
15. J.S.O. Evans, J. Huang, A.W. Sleight, J. Solid State Chem., **157**, 255–260 (2001).
16. A. Watanabe, J. Solid State Chem, **161**, 410–415 (2001).
17. Т.В. Свиридова, А.А. Антонова, А.И. Кокорин, Д.И. Свиридов, Свиридовские чтения, **9**, 169–176 (2013).
18. X. Gao, Z. Wang, F. Fu, W. Li, Mat. Sci. in Semiconductor Processing, **35**, 197–206 (2015).
19. Neves M.C., Trindade T. // Thin Solid Films. 2002. V. 406. P. 93–97.
20. M.C. Neves, M. Lehocky, R. Soares, L. Lapcik, T. Trindade, Dyes and Pigments, **59**, 181–184 (2003).
21. M. Li, L. Guo, Int. J. Hydrogen Eng, **35**, 7127–7133 (2010).
22. M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin, J. Hazard. Mat., **172**, 338–344 (2009).
23. O.V. Opimakh, I.I. Kurilo, I.M. Zharsky, Inorg. Mat., **50**, 4, 415–418 (2014).
24. Д.С. Харитонов, Е.В. Крышилович, И.И. Курило, Перспективные полимерные материалы и технологии. КНУТ, Киев, 2015, С. 441–446.
25. I. Puigdomenech Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. www.kemi.kth.se/medusa/. KTH Royal Institute of Technology. 2004.
26. E. Heath, O.W. Howarth, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1105–1110 (1985).
27. R. Rang, J.G. McEvoy, Z. Zhang, Int. J. Photoenergy, **2015**, 1–13 (2015).
28. R. Venkatesan, S. Velumani, A. Kassiba, Mater. Chem. Phys., **135**, 842–848 (2012).
29. P. Pookmanee, P. Longchin, W. Kangwansupamonkon, R. Puntharod, S. Phanichphant, Ferroelectrics, **455:1**, 35–42 (2013).
30. S.S. Fathimah, P.P. Rao, J. Vincetha, A.K.V. Raj, G.R. Chitradevi, L. Sandhyakumari, Dalton Trans., **43**, 15851–15860 (2014).
31. M. Aureliano, R.C. Gândara, J. Inorg. Biochem, **99**, 5, 979–985 (2005).
32. L.D. Frederickson, D.M. Hausen, Anal. Chem., **35**, 7, 818–827 (1963).
33. R.L. Frost, K.L. Erickson, M.L. Weier, O. Carmody, Spectrochimica Acta. Part A, **61**, 829–834 (2005).

© Д. С. Харитонов – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета, kharitonov@belstu.by; Н. Е. Акулич – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета, zhpkn@yandex.by; Е. В. Крышилович – канд. хим. наук, ассистент кафедры общей и неорганической химии Белорусского государственного технологического университета, kryshilovich@belstu.by; О. В. Опимах – аспирант кафедры общей и неорганической химии Белорусского государственного технологического университета, opimakhov@belstu.by; И. И. Курило – канд. хим. наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии Белорусского государственного технологического университета, kurilo@belstu.by; И. М. Жарский – канд. хим. наук, профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета, root@belstu.by.

© D. S. Kharitonov – PhD Student, Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment of Belarusian State Technological University, kharitonov@belstu.by; N. E. Akulich – PhD Student, Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment of Belarusian State Technological University, zhpkn@yandex.by; E. V. Kryshilovich – PhD (chemistry), assistant of Department of General & Inorganic Chemistry of Belarusian State Technological University kryshilovich@belstu.by; O. V. Opimakh – PhD Student, Department of General & Inorganic Chemistry of Belarusian State Technological University, opimakhov@belstu.by; I. I. Kurilo – PhD (chemistry), Head of Department of General & Inorganic Chemistry of Belarusian State Technological University, kurilo@belstu.by; I. M. Zharsky – PhD (chemistry), Professor of Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment of Belarusian State Technological University, root@belstu.by.