

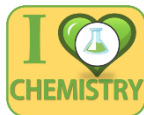
National Academy of Sciences
of Ukraine
V.I. Vernadsky Institute of
General and Inorganic
Chemistry
Council of Young Scientists of
IGIC NASU



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

Conference of Young Scientists IGIC-2021
V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine
(Kyiv, November 24-25, 2021)
Abstract Book

Конференція молодих вчених ІЗНХ - 2021
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України
(Київ, 24-25 листопада 2021 року)
Збірник тез доповідей



Київ 2021

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



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

Conference of Young Scientists IGIC-2021
V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine
(Kyiv, November 24-25, 2021)
Abstract Book

Конференція молодих вчених ІЗНХ - 2021
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України
(Київ, 24-25 листопада 2021 року)
Збірник тез доповідей



Київ 2021

УДК 544+546

<https://doi.org/10.33609/j.ucj.2021.11.1-98>

Конференція молодих вчених ІЗНХ -2021 (24-25 листопада 2021 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2021. – 96 с.

Scientific Conference of Young Scientists IGIC - 2021 (November 24-25, 2021): Book of Abstracts. – Kyiv, 2021. – 96 p.

Конференция молодых ученых ИОНХ – 2021 (24-25 ноября 2021 г.): сборник тезисов докладов. – Киев, 2021. – 96 с.

Збірник містить тези доповідей, які було представлено на конференції молодих вчених ІЗНХ -2021, що відбулась 24-25 листопада 2021 року. в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. Тези відображають результати досліджень молодих дослідників у галузях неорганічної, фізичної хімії та електрохімії. Текст тез подано в авторській редакції.

Рецензенти: д.х.н., ст.наук.співр. *Орисик С.І.*, к.х.н., ст.наук.співр. *В'юнов О.І.*

Рекомендовано до друку Вченою радою ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (протокол № 9 від 21 жовтня 2021 р.).

Науковий комітет конференції

академік НАНУ д.х.н., проф. *Пехньо В.І.* (голова); академік НАНУ д.х.н., проф. *Білоус А.Г.*; член-кор НАНУ, д.х.н., проф. *Колбасов Г.Я.*; член-кор НАНУ, д.х.н., проф. *Огенко В.М.*; д.х.н., проф. *Кублановський В.С.*; д.х.н., ст.н.с. *Дзязько Ю.С.*; д.х.н., проф. *Мирна Т.А.*; д.х.н., ст.н.с. *Орисик С.І.*; д.х.н., проф. *Панов Є.В.*; д.х.н., *Першина К.Д.*; д.х.н., ст.н.с. *Пірський Ю.К.*; д.х.н., ст.н.с. *Трунова О.К.*; д.х.н., ст.н.с. *Черній В.Я.*

Організаційний комітет конференції

д.х.н. *Солопан С.О.* (голова), член-кор НАНУ, д.х.н., ст.н.с. *Омельчук А.О.*, к.х.н. *Лисюк Л.С.* ст.н.с., к.х.н. *В'юнов О.І.*, к.х.н. *Шлапа Ю.Ю.*, к.х.н. *Погоренко Ю.В.*, к.х.н. *Скриптун І.М.*, *Штоквиш О.О.*



© Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, 2021

© Колектив авторів, 2021

© V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 2021

© Authors Team, 2021

© Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2021

© Коллектив авторов, 2021

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Відкриття конференції

24 листопада 2021 року, 10:00

Вступне слово голови Наукового комітету конференції академіка НАН України
Пехньо В. І.

Секція 1. Неорганічна хімія координаційних сполук та біонеорганічна хімія

24 листопада 2021 року, 10:20

Голова секції – д.х.н. Орисик С.І.

1. **Козачкова О.М., Пехньо В.І.** Особливості координації дифосфонових та амінодифосфонових кислот в комплексах Pd(II).
2. **Бережницька О.С.** Вплив природи замісників на люмінесцентні властивості β -дикетонатних комплексів лантаноїдів
3. **Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І.** Синтез та будова координаційних сполук ряду перехідних металів на основі похідних ацетооцтової кислоти
4. **Горбенко А.Е.** Нові амінокарбоксифосфонові кислоти як перспективні комплексоутворюючі ліганди
5. **Timashkov I., Shlapa Yu, Siposova K., Musatov A., Belous A.** Effect of the method of synthesis of cerium dioxide nanoparticles on their physical-chemical and biological properties
6. **Артамонов М.С.** Біологічно активні різнолігандні комплекси 3-D металів на основі рутину.
7. **Семенів В.С., Бережницька О.С.** Спектрально-люмінесцентні та біологічно активні властивості куркумінатів цинку та срібла
8. **Selin R., Chernii S., Tretyakova I., Chernii V., Mokhir A., Voloshin Y.Z.** New iron (II) clathrochelate complexes with phenanthrene edges

9. **Федосова Н.М., Третьякова І.М., Старухін А.С., Герасимчук Ю.С., Черній В.Я.** Реакційна здатність оксоформ фталоціанінів Zr і Hf
10. **Кора І.Д., Barakov R.Yu., Shcherban N.D.** Preparation of fuel additives via furfural acetalization

Секція 2. Хімія твердого тіла, фізико-неорганічна та нанохімія

24 листопада 2021 року, 14:00

Голова секції - д.х.н. Черній В.Я.

1. **Рождественська Л.М.** Вплив композиційних модифікаторів на розділові властивості полімерних та неорганічних мембран
2. **Kolkovskiy P.I., Rachiy B.I., Kolkovska H.M.** Synthesis, properties, and applications of lanthanum manganite perovskites nanostructures.
3. **Торчинюк П.В., В'юнов О.І., Власюк В.М. Костильов В. П., Білоус А.Г.** Дослідження структурних та електрофізичних властивостей плівок органо-неорганічного перовського $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
4. **Bosacka A., Paientko V.V., Oranska O.I., Kozakievych R.B., Stolyarchuk N.V., Lytvynenko Y., Matkovsky A.K., Gun'ko V.M., Derylo-Marczewska A.** Synthesis, properties and application of kaolin/carbon/silica composites
5. **Дога П.Г., Бабенко А.В., Вольчак Г.В.** Дослідження взаємодії у системі $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3\text{--NaCl--KCl}$ спектроскопічними методами
6. **Куделко К.О., Рождественська Л.М., Огенко В.М.** Дослідження анодованого оксиду алюмінію, синтезованого електрохімічно, з додаванням оксиду графену у щавлевокислий електроліт
7. **Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А.** Квантово-хімічне моделювання хлоридних комплексів іонів купруму у водному середовищі
8. **Діамант В. А.** Синтез та дослідження вуглецевих наноточок із активованого вугілля
9. **Elkady M., Loboda P., Shemet V.** Glass microspheres influencing on carbon fiber/phenolic composites ablative properties for solid rocket motors thermal protection systems

10. **Пантелеймонов Р.А., Огенко В.М.** Взаємозв'язок морфології та структури поверхні графенів синтезованих з середовища рідкого азоту та води

Секція 3. Електрохімія та сучасні енергоекологічні технології

25 листопада 2021 року, 10:00

Голова секції - д.х.н., ст.наук.співр. Пірський Ю.К.

1. **Новоселова І.А.** Сольові розплави як середовище для електрохімічної утилізації вуглекислого газу: переваги та перспективи
2. **Стезерянський Е.А.,** Омельчук А.О. Утворення іонних пар при електрохімічному відновленні тіосульфатних комплексів елементів підгрупи міді.
3. **Лисенко О.В.,** Омельчук А.О., Погоренко Ю.В. Вольтамперометрія фторидпровідних фаз складу $Pb_{1-x}M_xSnF_{4\pm x}$ (M=K, Nd, Ba)
4. **Suslov M.M.,** Potapenko A.V. Layered oxide materials enriched with lithium as electrode materials for new generation lithium-ion batteries
5. **Бондар О.О.,** Кочетова С.А., Берсірова О.Л. Електроосадження покриттів срібло-рентій з боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту
6. **Лісовський І.В.,** Солопан С.О., Хоменко В.Г., Білоус А.Г. Композитний електроліт на основі керамічної матриці $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ та рідкого електроліту для літій-іонних акумуляторів
7. **Босенко О.В.,** Омельчук А.О., Скриптур І. М. Пряме електрохімічне відновлення твердого WO_3 з хлоридного розплаву
8. **Смілик В.О.,** Фоманюк С.С., Русецький І.А., Данилов М.О., Колбасов Г.Я. Фотоелектрохімічні властивості плівок на основі $BiVO_4/WO_3$
9. **Кулешов С.В.** Електровідновлення дивольфрамат- та карбонат- аніонів у хлоридному розплаві
10. **Нагорний А.А.,** Погоренко Ю.В., Омельчук А.О. Вплив природи замісника на іонну провідність складних фторидів складу $Pb_{0,86-x}M_xSn_{1,14}F_{4\pm x}$ (де M = K, Rb, Ba, Nd, Sm)

**Секція 4. Хімія твердого тіла, фізико-неорганічна та нанохімія,
електрохімія та сучасні енергоекологічні технології**

25 листопада 2021 року, 14:00

Голова секції - д.х.н. Першина К.Д.

1. **Yapontseva Yu. S., Kublanovsky V. S.** Electroreduction of cobalt (II) and its alloys from citrate-pyrophosphate complexes.
2. **Мальований С.М.,** Давидов А.М. Інтеркаляція катіонів натрію в катодні матеріали складних оксидів з шаруватою структурою
3. **Фоманюк С.С.,** Смілик В.О., Русецький І.А., Данилов М.О., Колбасов Г.Я. Електрохромні та хеміхромні властивості плівок на основі гідратованих оксидних сполук вольфраму
4. **Кізюн О.В.,** Сачук О.В., Зажигалов В.О., Кузнецова Л.С., Котинська Л.Й., Щербаков С.М., Циба М.М. Вплив альтернативних методів обробки на фотокаталітичні властивості ZnO/TiO₂ системи
5. **Чміленко В.В.,** Дзязько Ю.С., Рождественська Л.М. Полімер-неорганічні мембрани, модифіковані для баромембранного розділення
6. **Островерх А.С.,** Островерх Є.М., Коваленко Л.Л., Самелюк А.В., Бездорожев О.В., Васильєв О.Д., Солонін Ю.М. ZnO в технологіях водневої енергетики
7. **Lozovytska O.I.,** Kurmach M.M., Konysheva K.M., Shvets O.V. Acidity determination of hierarchical zeolites by potentiometric titration method
8. **Бутенко Е.О.,** Ярошук К.П. Методи отримання синтетичних аніонних глин переменно́го складу
9. **Бойчук О.В.** Особливості утворення органо-мінеральних структур на основі модифікованого залізом бентоніту та ферментного препарату редьки чорної
10. **Федіна І.В.,** Коломієць Є.О., Дзязько Ю.С. Полімер-неорганічні іонопровідні іоніти для електродіалізу

Розширені доповіді

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЗАМІСНИКІВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ β -ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ

Бережницька О.С.

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

Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів

olekberez@gmail.com

Незгасаючий інтерес до координаційних сполук лантаноїдів має як фундаментальний так і прикладний аспект. Встановлення кореляції між складом, будовою і властивостями комплексів та подальшим їх застосуванням як прекурсорів люмінесцентних матеріалів є цілісним науково-практичним дослідженням. Такі матеріали застосовують як: прекурсори органічних світлодіодів, люмінесцентні мітки в біології та аналітичній хімії, контрастні речовини, світлові панелі низького енергоспоживання та високої квантової ефективності. Чи не найважливішим завданням дослідників є підбір лігандних систем, оскільки лише при правильному підборі ліганду можна отримати матеріали з високими емісійними характеристиками. Незважаючи на широкий спектр координаційних сполук лантаноїдів, лише незначна кількість задовольняє поставленим вимогам, зокрема: хімічна та термічна стійкість, здатність утворювати тонкі однорідні плівки, технологічність процесу. З цією метою комплекси металів інтеркалюють в полімерні матриці чи закріплюють на поверхні високодисперсних носіїв. Такий спосіб не дозволяє контролювати рівномірність розподілу випромінюючих центрів в системі. Тому викликає інтерес синтез металополімерів лантаноїдів, що дозволить отримувати однорідні за хімічним складом матеріали. Заміна молекул води в найближчому координаційному оточенні іона лантаноїду сприяє зростанню ефективності емісії, а введенням другого металу шляхом отримання гетерометалічних комплексів можна ціленаправлено керувати цими процесами. Варіювання замісників в β -дикетонатному фрагменті дозволяє встановити взаємозв'язок склад $\rightarrow$ будова $\rightarrow$ властивості.

Тому, метою даної роботи є синтез нових β -дикетонів, що містять ненасичені замісники, моно-, гетеро- та змішанолігандних металокомплексів на їх основі та дослідження процесів гомо- та кополімеризації синтезованих сполук. Наявність ненасиченого замісника в α -положенні лігандів робить їх активними мономерами в реакціях полімеризації. Лігандні системи, які використовували в роботі наведено на рис. 1.

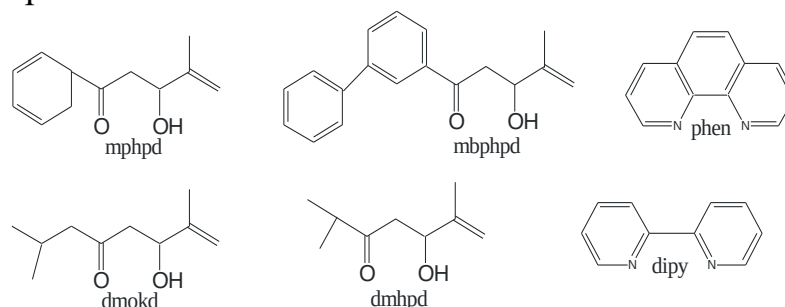


Рисунок 1. Структурні формули лігандних систем.

На основі всіх синтезованих лігандів було отримано комплекси складу $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln(III)} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$). Досліджено процеси гомополімеризації і кополімеризації комплексів зі стирилом, метилметакрилатом та вінілкарбазолом, отримано металополімерні матеріали на їх основі.

Всі синтезовані мономерні та металополімери досліджено методами ІЧ-спектроскопії, ЕСП та СДВ, хімічним та термічним аналізом, методом динамічного розсіювання світла, електронною мікроскопією та спектрально-люмінесцентною спектроскопією. Показано, що β -дикетонатні ліганди координовані до ц.і. лантанної бідентатно-хелатно з утворенням трис-комплексів, а координаційна сфера Ln(III) , залежно від електронної будови іона комплексоутворювача, доповнюється 1-3 молекулами води. В електронних спектрах комплексів лантанної спостерігається набір смуг, які відповідають f-f переходам. Незначне зміщення максимумів смуг поглинання та розщеплення спектральних ліній в ЕСП та СДВ свідчить про деформацію координаційних поліедрів β -дикетонатних комплексів порівняно з відповідними аквакомплексами. Симетрія утворених комплексів залежить, як від електронної будови f-металу, так і від природи замісників в хелатному фрагменті. Досліджено кінетику радикальної полімеризації металокомплексів. Показано, що реакційна здатність металокомплексів на основі mphpd в реакціях полімеризації зменшується в ряду $\text{Nd} > \text{Eu} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Er}$, що обумовлено стійкістю комплексів.

Встановлено, що при полімеризації координаційне оточення іона лантанної не змінюється. Розраховані значення (за даними ЕСП) нефелоксетичного параметру та параметру ковалентності свідчать про значний вклад ковалентної складової в зв'язок метал-кисень. Доведено, що в ряду аквакомплекс < металокомплекс < металополімер зростає ковалентність зв'язку. Ослаблення зв'язку лантанної з лігандом порівняно з акваіоном, та полімерного комплексу у порівнянні з мономерним дає можливість припустити, що у синтезованих комплексах та металополімерах ефективність люмінесценції буде вищою.

Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості всіх синтезованих сполук. Для комплексів Eu(III) , Sm(III) , Tb(III) практично з усіма досліджуваними лігандами інтенсивність емісії була високою, але для ароматичних замісників мало місце уширення ліній. Для інших іонів лантанної введення об'ємних ароматичних та довгих аліфатичних замісників сприяло зменшенню емісії, що обумовлено екрануванням останніми випромінюючих центрів Ln(III) . Так, у випадку координаційних сполук Dy(III) для лігандів mphpd , mbphpd , які містять фенільний (mphpd) та біфенільний (mbphpd) замісник, емісія або дуже слабка, або відсутня зовсім. У випадку аліфатичних замісників (dmokd , dmhpd) емісійні характеристики досить високі. Загалом, аналізуючи проведені дослідження, можна стверджувати, що найкращі емісійні властивості демонструють комплекси та металополімери на основі mphpd та dmhpd . Вища термічна та хімічна стійкість полімерних систем робить їх перспективними прекурсорами нових люмінесцентних матеріалів.

ОСОБЛИВОСТІ КООРДИНАЦІЇ ДИФОСФОНОВИХ ТА АМІНОДИФОСФОНОВИХ КИСЛОТ В КОМПЛЕКСАХ Pd(II)

Козачкова О.М., Пехньо В.І.

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

Відділ комплексних сполук

akozachkova62@gmail.com

Хімія координаційних сполук металів платинової групи з біологічно активними лігандами актуальна з точки зору розвитку знань про будову комплексів з полідентатними лігандами та можливістю створенням на їх основі нових ефективних протипухлинних препаратів.

В контексті фундаментальних досліджень розглянуто основні закономірності комплексоутворення K_2PdCl_4 , $Pd(NH_3)_2Cl_2$ та $Pd(en)Cl_2$ з рядом дифосфонових та амінодифосфонових кислот, будову синтезованих в кристалічному стані сполук та виявлено залежність складу комплексів від вихідної сполуки паладію(II) та наявності і відповідного місця розташування аміногрупи в складі лігандів.

За даними рН-метрії, електронної та ЯМР (^{31}P) спектроскопії встановлено, що при взаємодії K_2PdCl_4 з дифосфоновими кислотами, які не містять в своєму складі атому нітрогену, метилен- (MDP) та гідроксиетиліден- (HEDP) дифосфоновими кислотами, або містять віддалену від гемінального вузла аміногрупу 3-аміно-1-гідроксипропіліден- (ANPrDP) та 4-аміно-1-гідроксибутиліден- (ANBDP) дифосфоновими кислотами, утворюються комплекси еквімолярного складу $[PdHLC_2]^{3-}$ та $[PdLC_2]^{4-}$, в яких ліганди координовані до Pd(II) двома атомами кисню фосфонових груп із замиканням шестичленного $[-Pd-O-P-C-P-O-]$ циклу. Аналогічний бідентатний спосіб координації цих кислот визначено і в комплексах, які утворюються при взаємодії з цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ та $Pd(en)Cl_2$ при співвідношенні метал:ліганд=1:1.

З метою порівняння способу координації лігандів в розчинах і в кристалічному стані проведено синтез та рентгеноструктурний аналіз подвійної солі $K_2[Ni(H_2O)_6]_2[Pd_3(MDP)_3] \cdot 6H_2O$ та гетерометалічних комплексів Pd(II)/Ca(II), Pd(II)/Sr(II) та Pd(II)/Ba(II) з HEDP. В усіх синтезованих сполуках паладій при координації дифосфонових кислот формує трьохядерний каркас, в якому кожна з трьох молекул ліганду є чотирьохкоординованою та зв'язує два атоми Pd.

За даними РСА біядерних комплексів, синтезованих при двократному надлишку цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ або $Pd(en)Cl_2$ до MDP або HEDP, молекула ліганду також є чотирьохкоординованою та зв'язує другий атом Pd двома атомами кисню фосфонових груп, які не брали участі у координації в комплексах еквімолярного складу. Крім того, координаційний поліедр кожного з двох атомів Pd містить ще дві молекули аміаку або дві аміногрупи етилендіаміну.

При взаємодії K_2PdCl_4 з 1-аміноетиліден- (AEDP) та 1-амінопропіліден- (ANPrDP) дифосфоновими кислотами, які містять аміногрупу, зв'язану безпосередньо з атомом вуглецю дифосфонатного вузла в α -положенні, при

співвідношенні $M:L=1:1$ та $1:2$ в розчинах утворюються комплекси еквімолярного $[Pd(H_2L)Cl_2]^{2-}$ та біслігандного складу $[Pd(H_2L)_2]^{2-}$, $[Pd(H_2L)(HL)]^{3-}$, в яких ліганди координовані до $Pd(II)$ бідентатно атомами нітрогену аміногрупи та кисню фосфонової групи із замиканням п'ятичленних $[-Pd-N-C-P-O-]$ циклів. За даними РСА кристалів біслігандних комплексів атом Pd має аналогічне координаційне оточення.

При взаємодії $cis-Pd(NH_3)_2Cl_2$ з α -амінодифосфоновими кислотами у співвідношенні метал-ліганд=1:1 утворюються комплекси еквімолярного складу $[PdHL(NH_3)Cl]^{2-}$, $[PdHL(NH_3)_2]^{-}$, $[PdL(NH_3)_2]^{2-}$, координаційна сфера яких, окрім атомів нітрогену аміногрупи, кисню фосфонової групи ліганду та хлорид-іону, містить молекули аміаку.

При двократному надлишку ліганду утворюються біслігандні комплекси $[PdH_4L_2]^{2-}$, $[PdH_3L_2]^{3-}$, $[PdH_2L_2]^{4-}$, $[PdHL_2]^{5-}$ $[PdL_2]^{6-}$, в яких дві молекули $APrDP$ координовані бідентатно аналогічним способом. При $pH > 6$ в розчині утворюються комплекси $[PdHL_2(NH_3)Cl]^{5-}$ та $[PdL_2(NH_3)_2]^{6-}$, в яких молекули α -амінодифосфонових кислот монодентатно координовані до $Pd(II)$ атомом нітрогену аміногрупи. Такий монодентатний спосіб координації стає можливим при послідовному заміщенні координованих фосфонових груп лігандів молекулами аміаку.

В розчинах систем $Pd(en)Cl_2:APrDP=1:1$ та $1:2$ утворюються комплекси тільки еквімолярного складу $[Pd(en)(H_2L)]$, $[Pd(en)(HL)]^{-}$ та $[Pd(en)L]^{2-}$, в яких до координаційної сфери $Pd(II)$ входять атоми нітрогену аміногрупи та кисню фосфонової групи бідентатно координованої $APrDP$ та два атоми нітрогену аміногруп молекули етилендіаміну. При співвідношенні $cis-Pd(NH_3)_2Cl_2$ або $Pd(en)Cl_2:APrDP=2:1$ в розчині утворюються біядерні комплекси $\{[Pd(NH_3)_2]_2L\}$ та $\{[Pd(en)]_2L\}$, в яких два атоми Pd мають різне координаційне оточення. До складу плоско-квадратної координаційної сфери одного з атомів Pd входять атом нітрогену аміногрупи та кисню фосфонової групи $APrDP$ та дві молекули аміаку або дві аміногрупи координованої молекули етилендіаміну. Другий атом $Pd(II)$ координує два атоми кисню двох фосфонових груп $APrDP$ та дві молекули аміаку або дві аміногрупи молекули етилендіаміну.

2-пірролідиніл-1-гідроксиметилendifосфорова кислота ($PyrHMDP$), яка містить атом нітрогену в складі пірролідинового кільця, в комплексах еквімолярного складу $[PdHLC_2]^{3-}$ та $[PdLC_2]^{4-}$, що утворюються в розчинах, є бідентатнокоординованою до центрального іону металу атомами нітрогену аміногрупи та кисню фосфонової групи. За даними РСА синтезованого в кристалічному вигляді комплексу $[Pd_5(HL)_4][Sr(H_2O)_8]$, кожна з чотирьох молекул дифосфорової кислоти є п'ятикоординованою та в різний спосіб зв'язує три атоми Pd . До координаційної сфери чотирьох з п'яти атомів Pd входять атоми нітрогену аміногрупи та кисню фосфонової групи однієї молекули ліганду та два атоми кисню фосфонових груп іншої молекули ліганду. Ще один атом Pd знаходиться в оточенні чотирьох атомів кисню чотирьох молекул ліганду.

СОЛЬОВІ РОЗПЛАВИ ЯК СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ: ПЕРЕВАГИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Новоселова І.А.

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

За останнє століття антропогенна діяльність призвела до значного зростання концентрації вуглекислого газу в атмосфері Землі. Сьогодні щорічний приріст CO_2 становить 3200 – 3600 млн т. Двооксид карбону разом з іншими парниковими газами (водяна пара H_2O , метан CH_4 , закис азоту N_2O , гексафторид сірки SF_6 та ін.) спричиняє глобальне потепління планети, що призводить до серйозного погіршення її екологічного стану – збільшення кислотності морської води, танення льодовиків, посилення кругообігу води, що в одних регіонах призводить до інтенсивних опадів та повеней, а в інших – до екстремальних посух. Тому ефективна утилізація вуглекислого газу стає актуальним науковим та екологічним завданням світової наукової спільноти.

Одним із численних способів утилізації вуглекислого газу є електрохімічний метод. Він полягає в електровідновленні CO_2 на катоді. Залежно від умов електролізу (складу електролітичної ванни, температури, густини струму, матеріалів електродів) кардинально змінюється хімічний склад катодних продуктів.

Особливістю відновлення CO_2 , розчиненого в розплавлених солях, на відміну від водних, органічних, твердих електролітів та іонних рідин є можливість формування на катоді твердої вуглецевої фази. Знання закономірностей електродних процесів за участю CO_2 необхідне для створення наукової бази та керування процесами електрохімічного синтезу нанорозмірних вуглецевмісних неорганічних сполук – нанотрубок, нановолокон, графену, аморфного вуглецю, карбідів тугоплавких металів та численних композитів на їх основі.

Мета даної роботи – вивчення прямого електрохімічного розряду (катодного та анодного) діоксиду карбону, розчиненого під надлишковим тиском, а також карбонату літію в різних газових середовищах у галогенідних розплавах в інтервалі температур 500 – 800 °С для з'ясування механізму електродних реакцій та характеристика одержаних продуктів.

Термодинамічний аналіз можливих шляхів електровідновлення CO_2 та карбонатів лужних та лужноземельних металів у інтервалі температур 700 – 1000 К показав, що катодним продуктом може бути: (1) – тверда вуглецева фаза; (2) – монооксид карбону; (3) – карбідна фаза. За температури нижче 1000 К термодинамічно вигідним буде перший шлях.

Електрохімічна поведінка вуглекислоти в розплавлених сольових сумішах NaCl-KCl (0,5: 0,5 мол.%); NaCl-KCl-CsCl (0,3: 0,245: 0,455 мол.%); NaCl-KCl-NaF (0,423:0,423:0,154 мол.%) під надлишковим тиском (1 – 17 атм.) вивчалася методом циклічної вольтамперометрії при різних швидкостях сканування

потенціалу ($0,02 - 10 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) та потенціалах повернення на платиновому, золотому та скловуглецевому електродах. Встановлено, що при швидкості поляризації $< 0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ електровідновлення протікає у дві стадії, електродний процес контролюється швидкістю перенесення заряду та швидкістю дифузії CO_2 у розплавах. Було визначено розчинність CO_2 у розплавах Na,K|Cl та Na,K|Cl,F і показано виконання закону Генрі в досліджуваному інтервалі тисків. Для катодного розряду CO_2 запропоновано ECE (electrochemical–chemical–electrochemical) механізм катодної реакції. На аноді відбувається окиснення оксид- (O^{2-}) та карбонат- (CO_3^{2-}) аніонів, з виділенням кисню.

Електрохімічне відновлення Li_2CO_3 в розплавленій еквімолярній суміші Na,K|Cl в різних газових середовищах (повітря, аргон, діоксид вуглецю) вивчалось методом циклічної вольтамперометрії. Відновлення Li_2CO_3 до вуглецю на повітрі відбувається через стадію попередньої хімічної реакції кислотного-основного типу з утворенням двох електрохімічно активних частинок CO_2 і $\{\text{Li}_x\text{CO}_3\}^{2-x}$ за потенціалів $-0,8$ та $-1,7 \text{ В}$ відповідно, відносно Pb|PbCl_2 електрода порівняння. Обидва процеси незворотні, причому лімітуючою стадією відновлення $\{\text{Li}_x\text{CO}_3\}^{2-x}$ є дифузія деполаризатора до поверхні електрода. В атмосфері аргону та CO_2 у процесі електровідновлення бере участь лише $\{\text{Li}_x\text{CO}_3\}^{2-x}$.

Методами РФА, СЕМ, КР- та ЕПР-спектроскопії встановлено, що катодний продукт, синтезований у вивчених розплавлених солях за різних умов електролізу – нанорозмірний твердофазний вуглець різної структури та морфології (аморфний вуглець, багатостінні вуглецеві нанотрубки, нановолокна, оксид графену). Встановлено кореляцію між утвореною на катоді структурою твердої фази карбону та умовами електролізу (складом електролітичної ванни, матеріалом катода, густиною струму та температурою).

Показано успішні приклади застосування електролітичного вуглецю в різних галузях сучасних технологій.

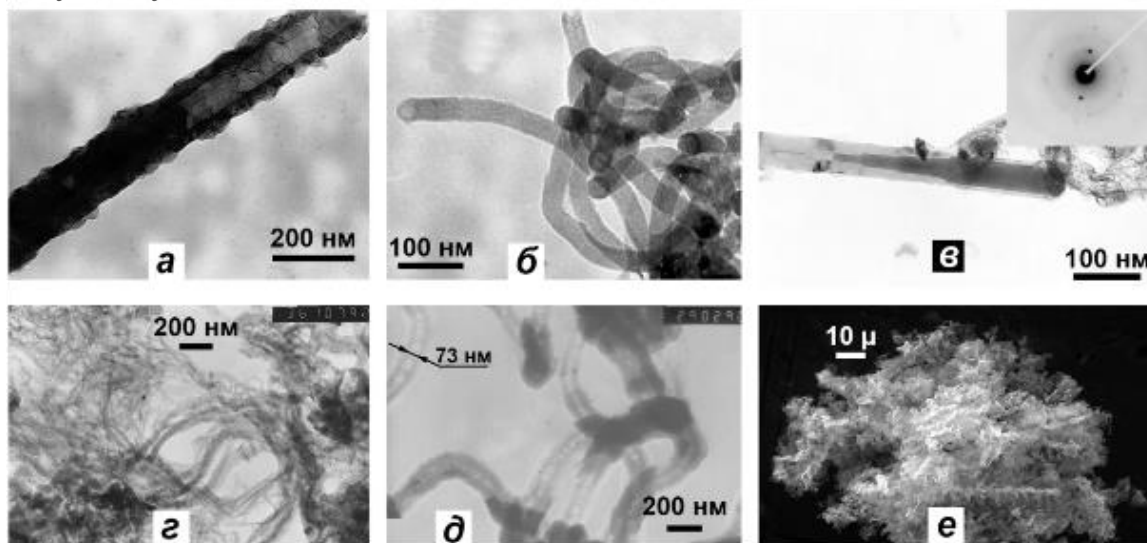


Рисунок. ТЕМ зображення вуглецевих нанорозмірних фаз, які одержані електролізом сольових розплавів Na,K|Cl-CO_2 (а–д); СЕМ-зображення катодного порошку у системі $\text{Na,K|Cl-Li}_2\text{CO}_3$ (е).

Ключові слова: Діоксид карбону, сольові розплави, електрохімічна утилізація, механізм електровідновлення, характеристика катодного продукту;

ShortAbstract/Короткий Реферат/Краткий Реферат

The paper presents the results of the voltammetric study of carbon electrowinning mechanism from carbon dioxide under excessive pressure and lithium carbonate in different gas media (air, argon, carbon dioxide) dissolved in chloride melts at temperatures of 550–800 °C. The characterization of the chemical and phase compositions, morphological and structural features of nanosized carbon phases obtained by electrolysis in the studied melts has been carried out; a correlation between the structure of the products and the synthesis conditions is established.

У роботі представлені результати вольтамперометричного дослідження механізму електровиділення вуглецю з діоксиду вуглецю під надлишковим тиском та карбонату літію в різних газових середовищах (повітря, аргону, вуглекислому газі), розчинених у хлоридних розплавах, за температур 550–800 °C. Проведено характеристику хімічного та фазового складів, морфологічних та структурних особливостей нанорозмірних вуглецевих фаз, отриманих електролізом вивчених розплавів; встановлено кореляцію між структурою продуктів та умовами синтезу.

В работе представлены результаты вольтамперометрического исследования механизма электровыделения углерода из диоксида углерода под избыточным давлением и карбоната лития в разных газовых средах (воздухе, аргоне, углекислом газе), растворенных в хлоридных расплавах, при температурах 550–800 °C. Проведена характеристика химического и фазового составов, морфологических и структурных особенностей наноразмерных углеродных фаз, полученных электролизом изученных расплавов; установлена корреляция между структурой продуктов и условиями синтеза.

ВПЛИВ КОМПОЗИЦІЙНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА РОЗДІЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ МЕМБРАН

Рождественська Л.М.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Неструктурна лабораторія мембранних та сорбційних матеріалів та процесів
ludar777@ukr.net*

Створення мембран з зарядовою селективністю та стійкістю до отруєння є одним з актуальних напрямків розвитку та вдосконалення мембранних методів розділення, що обумовлено наростаючою потребою в цих технологіях для переробки стоків техногенного і біогенного походження, а також вилучення цінних та токсичних компонентів з розчинів [1]. Останні наукові дослідження спрямовані не стільки на синтез нових матеріалів, як на поліпшення властивостей існуючих промислових мембран шляхом їх модифікування [2]. Мета даної роботи - надання полімерним та неорганічним мембранам комплексу необхідних властивостей, шляхом їх модифікування неорганічними композиційними сорбентами, а також встановлення взаємозв'язку між структурою та функціональними властивостями композитних модифікаторів та мембран на мікро- та макрорівнях.

Композиційний модифікатор складається з основного матеріалу (зв'язуючого) та високоселективної складової: окисленого графену (ОГ), оксинітрату вісмуту (ОНВ) або літійових шпінелей). Як зв'язуюче використовували неорганічні іоніти - гідратований оксид цирконію (ГДЦ) або титану (ГДТ). Первісні частинки цих іонітів нанорозмірні і тому можуть бути введені до мезопор мембран. На противагу, первісні часточки високоселективних сорбентів мають великий розмір, тому у самотійному вигляді не можуть забезпечити необхідну розділову здатність мембран. Розроблені 3 напрямки синтезу двохкомпонентних композитів, які можуть бути як самотійними сорбентами так і модифікаторами мембран: формування селективної складової у попередньо сформованій матриці, зшивання однієї складової іншою, а також одночасне формування матриці та селективної складової.

Встановлений вплив вмісту модифікаторів на функціональні властивості композиту. Так, композит ГДЦ-ОГ набуває мультифункціональності: ОГ посилює катіонообмінні властивості ГДЦ, а завдяки гідрофобним ділянкам сорбує органічні сполуки (фенол, лактозу, деякі пестициди). Для двохкомпонентного модифікатору ГДЦ-ОНВ визначений оптимальний склад, за якого забезпечується оптимальне поєднання селективності та значної рухливості сорбованих аніонів, при яких утворюються стійкі гранули. Встановлена кореляція між пористою структурою ГДТ та літійселективною складовою, а також виявлені фактори спрямованого формування механічно міцних гранул композитів з оптимальними характеристиками ємності та швидкості поглинання іонів літію 22% ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) - 40.9% ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$). Селективність сорбції забезпечується за рахунок інтеркаляції літію до шпінелі та утворення

недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. Композит дозволяє сконцентрувати іони літію з морської води більш ніж у 1000 разів.

При формуванні запропонованих композитів всередині мембран слід враховувати, що морфологічні особливості та розмір частинок модифікатора визначаються розміром пор вихідної мембранної матриці, тому можуть бути як у вигляді наночастинок, так і у вигляді агрегатів та агломератів. Визначено, що осадження агрегатів відбувається за дифузійною моделлю, на підставі чого сформульований теоретичний підхід осадження частинок неорганічного модифікатора, розмір яких є співставним з розміром пор матриць різного типу. Отримано рівняння контрольованого формування агрегатів, яке враховує як природу неорганічної складової, так і умови модифікування.

Розроблений підхід використано для модифікування мембран різного типу. Частинки модифікатора визначають розділову здатність композиційних мембран: агрегати наночастинок створюють вторинну пористість, протидіють проникненню органічних забрудників та коіонів всередину обох типів мембран. Модифікатор поліпшує зарядселективні властивості іонообмінних мембран, забезпечує зменшення концентраційної поляризації та збільшення робочого діапазону струму. Апробація мембран у процесі електромембранного знесолення молочної сироватки показало, що наявність модифікатора пришвидшує переніс іонів жорсткості та перебіг електродіалізу. Застосування мембран для знесолення побічного продукту виробництва біодизелю забезпечує більш тривалу безперервність процесу розділення (ступінь знесолення - 90% та вихід за струмом - 95-98%).

Модифікування дозволяє трансформувати мікрофільтраційні мембрани в ультрафільтраційні, про що свідчить значне підвищення ступеню затримки білку-калібрantu масою 69 кДа – 90% (вихідна матриця – 2%). Переваги таких мембран перед ультрафільтраційними – механічна стійкість за рахунок більшої товщини активного шару та стійкість до акумулюванню органічних речовин у порах мембран. Це продовжує процес концентрування, запобігає застосуванню агресивних реагентів для регенерації та збільшує термін служби мембрани.

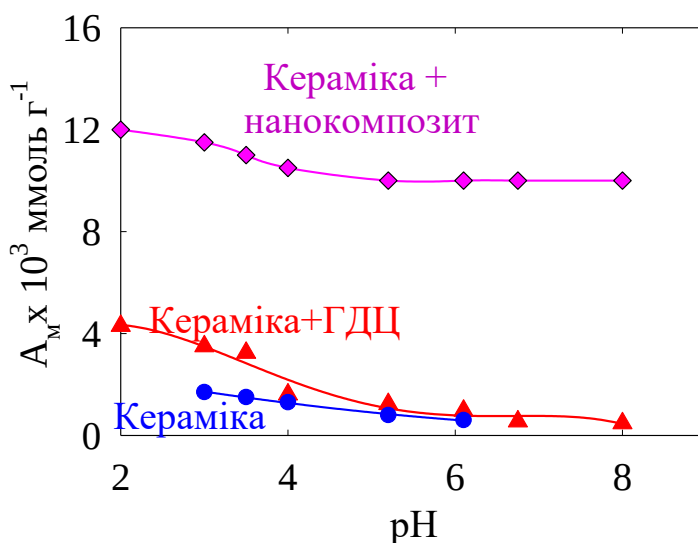


Рисунок. Поглинальна здатність керамічних мембран.

Осадження ГДЦ-ОНВ в порах активного шару керамічної матриці та регулювання її пористої структури на мікрорівні перетворює інертні сепаратори на стійкі аніонообмінні мембрани. Нанокристаліти ОНВ екранують мезопори ГДЦ, композиційний модифікатор збільшує мікропористість мембрани, таким чином мембрани набувають зарядової селективності не залежно від складу розчину (числа переносу більше 0,9).

Це дозволяє проводити знесолення біологічних рідин в умовах позаграничного струму (70 % ступінь вилучення іонів).

Ключові слова: неорганічні композиційні сорбенти, модифікування мембран.

Получены неорганические и органо-неорганические мембраны со специфическими свойствами путем их модифицирования композиционными сорбентами, а также изучена взаимосвязь между структурой и функциональными свойствами модификаторов и мембран.

Composite inorganic and organo-inorganic membranes with specific properties have been created via modification by composite sorbents. Correlation between structure and functional properties of modifiers and membranes is investigated.

Перелік посилань

1. Nunes S.P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., et. al. Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes // J. Membr. Sci. – 2020. - V.598, № 3. - P. 117761.
2. Zahid M, Rashid A, Akram S, et. al. A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment // J. Membr. Sci Technol. – 2018. - V.8, № 1. -P. 179.

ELECTROREDUCTION OF COBALT(II) AND ITS ALLOYS FROM CITRATE-PYROPHOSPHATE COMPLEXES

Yapontseva Yu. S., Kublanovsky V. S.

*Department of Electrochemical Materials Science and Electrocatalysis
kublanovsky@ionc.kiev.ua*

Electrodeposition of high-quality CoMo alloys coatings is an important problem for modern technology and microelectronics, and the study of the electrode processes kinetics makes it possible to determine the optimal compositions of solutions and electrolysis modes. The work investigated the deposition of cobalt from mono- and polyligand electrolytes (Table №1-3), as well as the effect of the ratio of the concentrations of cobalt and molybdenum ions in solution (Table №4-5) on the rate of electrode processes (where Cit - citrate ions, PPi - pyrophosphate ions).

Table. Electrolyte composition for the deposition of cobalt and CoMo alloys

№	Concentration, mol·l ⁻¹						
	CoSO ₄	Na ₂ MoO ₄	Na ₃ Cit	K ₄ PPi	Na ₂ SO ₄		
1	0.1	---	0.2	---	0.3		
2			---	0.2			
3			0.2				
4		0.02					
5		0.1					

To determine the kinetics of the discharge of metals into an alloy, let us consider the individual reduction of cobalt from citrate, pyrophosphate, and polyligand electrolytes.

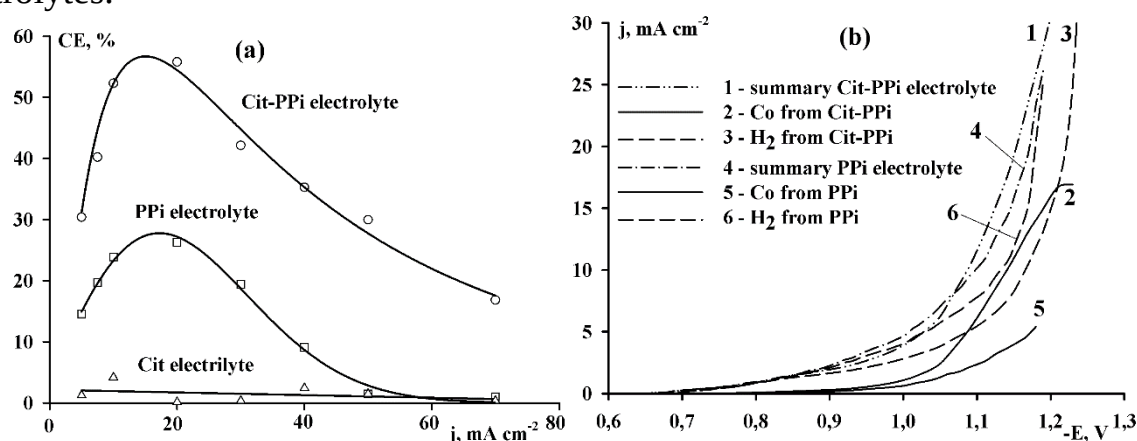


Figure 1. Cobalt current efficiency (a) and voltammetric dependences (b): experimental and partial for parallel processes of cobalt and hydrogen evolution.

It is known from the literature [1] that the current efficiency of cobalt in citrate electrolyte decreases in the pH. In alkaline solution (pH 9.0) the current efficiency of cobalt does not exceed 3-4% (Fig. 1). A pyrophosphate cobalt electrolyte is also known [2]. Under the conditions of our experiment, the pyrophosphate electrolyte coating

turns out to be cracked, dark, and is deposited with a low current efficiency. The use of a polyligand electrolyte can significantly increase the current efficiency, as well as the quality of the coating, which is uniform and shiny. But in any case, the current efficiency decreases with an increase in the deposition current density, therefore, it is advisable to obtain coatings only in the range of current densities of 10-30 mA·cm⁻².

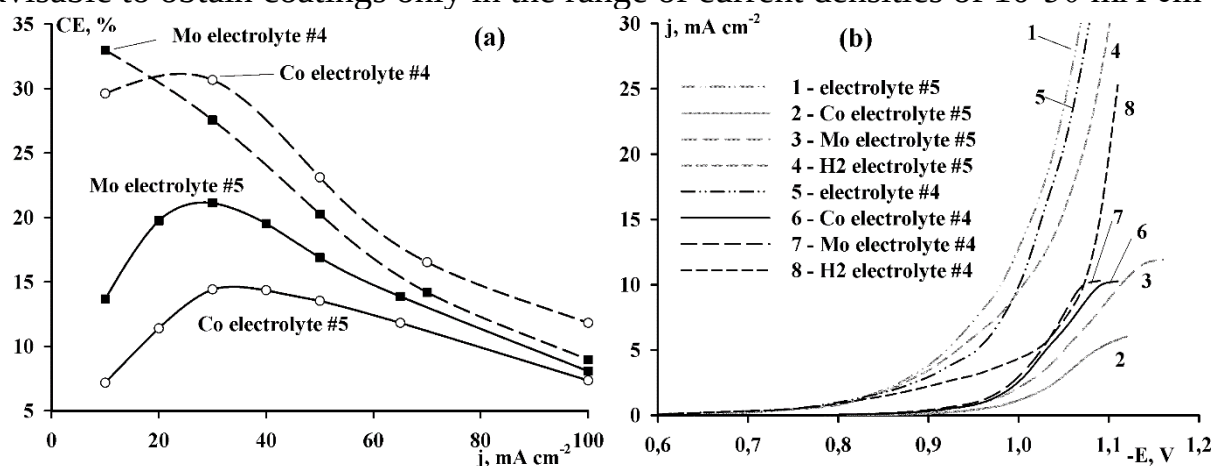


Figure 2. Co and Mo current efficiency (a) and voltammetric dependences (b): experimental and partial for parallel processes of Co, Mo and H₂ evolution.

Fig. 2 shows that with an increase in the concentration of molybdenum in the solution, the value of the current efficiency of cobalt decreases significantly and the overvoltage of the precipitation of both metals into the alloy increases.

Keywords: Cobalt, molybdenum, alloy, electrodeposition.

The paper shows the advantage of using a polyligand citrate-pyrophosphate electrolyte for the electrodeposition of cobalt. It was found that the current efficiency of the components of the CoMo alloy decreases with an increase in the concentration of molybdate ions in the solution.

У роботі показано перевагу застосування полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту для електроосадження кобальту. Знайдено, що вихід за струмом компонентів сплаву CoMo знижується при збільшенні концентрації молибдат-іонів у розчині.

В работе показано преимущество применения полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита для электроосаждения кобальта. Найдено, что выход по току компонентов сплава CoMo снижается при увеличении концентрации молибдат-ионов в растворе.

Referencess

1. Yan Liu, Zhe-jun Li, Yi-cheng Wang, Wei Wang Electrochemical reduction process of Co(II) in citrate solution // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2014. – Vol. 24. – P. 876–883.
2. Krasikov A. V. Krasikov V. L. Effect of the Composition of Pyrophosphate Electrolyte on the Kinetics of Cobalt Electrodeposition // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82. – P. 846–850.

УТВОРЕННЯ ІОННИХ ПАР ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ВІДНОВЛЕННІ ТІОСУЛЬФАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ МІДІ

Стезерянський Е.А., Омельчук А.О.

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

stez@ionc.kiev.ua

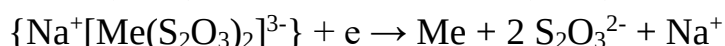
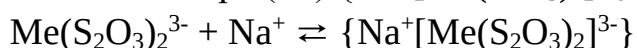
Розчини комплексів металів широко застосовують в промисловості як електроліти в гальванотехніці і хімічних джерелах струму. Вивчення закономірностей переносу електрону при електрохімічному відновленні комплексів є актуальною задачею.

При визначенні складу електрохімічно активної частки, у більшості випадків, увага дослідників зосереджена на змінах у внутрішній сфері комплексів. Вплив катіонного складу електроліту при відновленні аніонних комплексів не розглядається як фактор, що впливає на утворення таких електрохімічно активних часток. Хоча утворення зовнішньосферних асоціатів катіон електроліту – аніонний комплекс у літературі добре відомо.

Метою виконаних досліджень є вивчення катіонного складу електроліту на електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів Cu(I), Ag(I) і Au(I). Ці аніонні тиосульфатні комплекси мають лінійну просторову координацію.

Склад внутрішньої сфери електрохімічно активних комплексів (ЕАК) вивчений у широкому інтервалі співвідношень $M^+ : S_2O_3^{2-}$ при високій концентрації Na^+ (0.5 моль $л^{-1}$). Установлено, що внутрішньою сферою ЕАК є комплекс $[M(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Вплив концентрації катіонів натрію Na^+ на відновлення тиосульфатних комплексів вивчали в розчині із співвідношенням метал – тиосульфат іон 1:25 і змінною концентрацією фонового електроліту $NaClO_4$. Аналіз результатів поляризаційних вимірів показав, що при малих концентраціях Na^+ ($C_{Na^+} < 0.15$ моль $л^{-1}$) процес відновлення ускладнений попередньою хімічною реакцією за участю Na^+ . Порядок електрохімічної реакції по іонах натрію p_{Na} , визначений із залежностей струмів обміну від рівноважної концентрації катіонів Na^+ , близький до 1. При великих концентраціях Na^+ ($C_{Na^+} > 0.25$ моль $л^{-1}$) відновлення відбувається в дифузійному режимі, а $p_{Na} = 0$. Така залежність електрохімічного процесу від концентрації катіонів фонового електроліту обумовлена з утворенням іонної пари. Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів є іонна пара (ІІ) $\{Na^+[Me(S_2O_3)_2]^{3-}\}$.



Приєднання катіонів фонового електроліту до багатозарядного комплексного аніону приводить до утворення ІІ і змінює реакційну здатність часток, що утворюються. Швидкість електрохімічного відновлення тиосульфатних комплексів Cu(I), Ag(I) і Au(I) збільшується з ростом концентрації катіонів Na^+ .

Величини констант стійкості іонної пари $\{Na^+[Me(S_2O_3)_2]^{3-}\}$, визначені різними методами, приведені в таблиці.

Таблиця. Величини констант стійкості ІІІ $\{Na^+[M(S_2O_3)_2]^{3-}\}$

М	Середовище	$\lg \beta_0$	$K, \text{л}^{-1} \text{моль}$	Метод
Cu	Вода	2.12	27.0	Гідродинамічна вольтамперометрія
		-	27.1	УФ-спектроскопія
Ag	Вода	1.96	18.2	Гідродинамічна вольтамперометрія
	Вода - карбамід	-	25.0	
	Вода - ДМФА	-	28.0	
	Вода - ДМФА	-	25.7	ЯМР ^{23}Na
	Вода	2.34	28.4	Потенціометрія з Na-селективним електродом
	Вода - карбамід	2.37	28.9	
	Вода - ДМФА	2.38	29.3	
Au	Вода	1.62	41.4	Гідродинамічна вольтамперометрія
		1.65	45.2	УФ-спектроскопія

Електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів золота (І) має особливості – воно протікає через шар адсорбованих на поверхні золотого електрода сполук сірки. З ростом катодної поляризації відбувається десорбція деяких сполук і звільнення активних центрів на поверхні. На цих центрах відбувається процес відновлення комплексних частинок, який не ускладнений їх проникненням через шар адсорбованих з'єднань.

Результати поляризаційних вимірювань на золотому ОДЕ показали, що перенесенню електрона також передують гомогенна хімічна реакція приєднання катіонів Na^+ і утворення електрохімічно активної частки - ІІІ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$. Гетерогенна електрохімічна реакція протікає за механізмом відновлювальної електрохімічної десорбції і описується кінетичним рівнянням 1 порядку. Десорбція адсорбованих сполук ($S_2O_3^{2-}$ або інших) з активного центру є лімітуючою стадією процесу.

Ключові слова: Тіосульфат, мідь (І), срібло (І), золото (І), іонна пара

The effect of the concentration of Na^+ ions in the background electrolyte on the electrochemical reduction of thiosulfate complexes Cu (I), Ag (I), and Au (I) was studied. It was found that the electrochemically active particle is the outer-sphere associate - ionic pair $\{Na^+[Me(S_2O_3)_2]^{3-}\}$.

Досліджено вплив концентрації іонів Na^+ фонового електроліту на електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів Cu(I), Ag(I) та Au(I). Встановлено, що електрохімічно активною часткою є зовнішньосферний асоціат - іонна пара $\{Na^+[Me(S_2O_3)_2]^{3-}\}$.

Исследовано влияние концентрации ионов Na^+ фонового электролита на электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов Cu(I), Ag(I) и Au(I). Установлено, что электрохимически активной частицей является внешнесферный ассоциат - ионная пара $\{Na^+[Me(S_2O_3)_2]^{3-}\}$.

ІНТЕРКАЛЯЦІЯ КАТІОНІВ НАТРІЮ В КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ З ШАРУВАТОЮ СТРУКТУРОЮ

Мальований С.М., Давидов А.М.

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

Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем

msergii@ukr.net

Планетарні кліматичні зміни змусили людство почати глобальний енергоперехід з викопних видів палива на відновлювані джерела енергії. Такий енергоперехід вимагає різкого нарощування можливостей до резервування енергії. На даний момент кращим вторинним джерелом струму є літій-йонна батарея. Однак стрімке збільшення виробництва Li-йонних акумуляторів, зокрема великих акумуляторів для підтримки роботи електростанцій та транспортних засобів, супроводжується зростанням потреби у літії та росту цін на літій (за останні 4-ри роки ціна подвоїлася) і в меншій мірі на кобальт. Тому актуальним є впровадження інших вторинних джерел струму, зокрема натрієвих [1].

В даній роботі досліджували катодні матеріали для натрій-йонних джерел струму. За основу взято оксидні матеріали шаруватої будови на основі NaCrO_2 ОЗ-фаза. Хроміт натрію перспективний в якості катодного матеріалу через доступність сировини, термічну стабільність, відмінний розрядний профіль та високу стабільність при циклюванні. Суттєвим недоліком є недостатньо висока ємність матеріалу, по причині низької структурної стабільності при глибокій деінтеркаляції $>0,5$ Na на формулу. Механізм структурних змін при глибокій деінтеркаляції NaCrO_2 полягає у реакції диспропорціонування при взаємодії трьох Cr^{4+} та міграцію утвореного Cr^{6+} у підрешітку натрію, згідно схеми [2]:

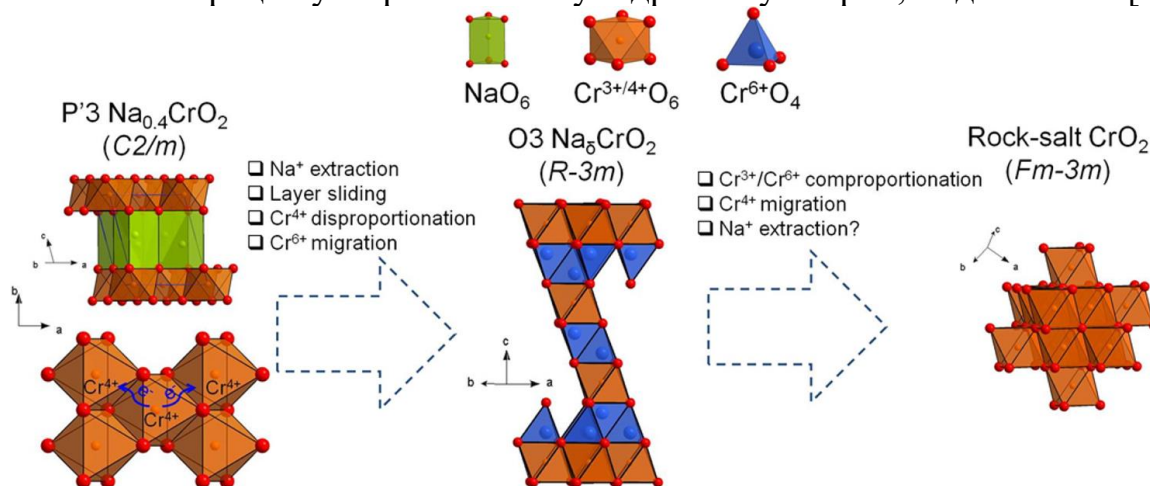


Рис.1. Схема структурного переходу шаруватої Р'3-фази $\text{Na}_{0,4}\text{CrO}_2$ у кубічну CrO_2 .

Для стабілізації ОЗ-фази NaCrO_2 шляхом утруднення реакції диспропорціонування між 3-ма Cr^{4+} нами проведено часткове ізо-валентне заміщення катіонів хрому катіонами V^{3+} , Fe^{3+} чи Mo^{3+} . Отримані $\text{NaCr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$

мають структуру ОЗ-фази та електрохімічно активні в інтервалі потенціалів 1,5-3,65V відносно металу Na.

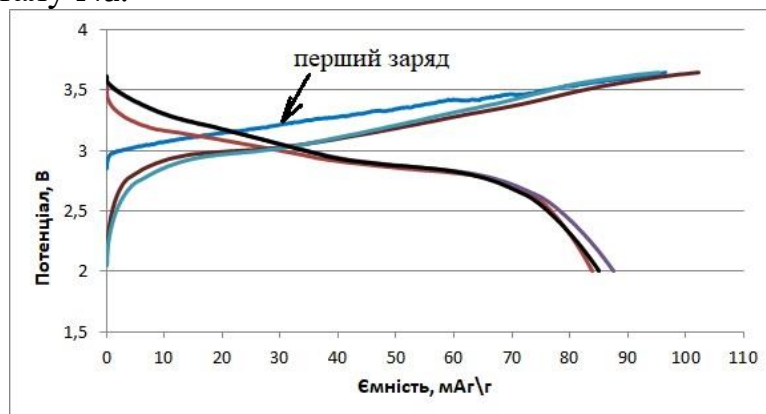


Рис.2. Криві гальваностатичного заряду та розряду NaCrO_2 .

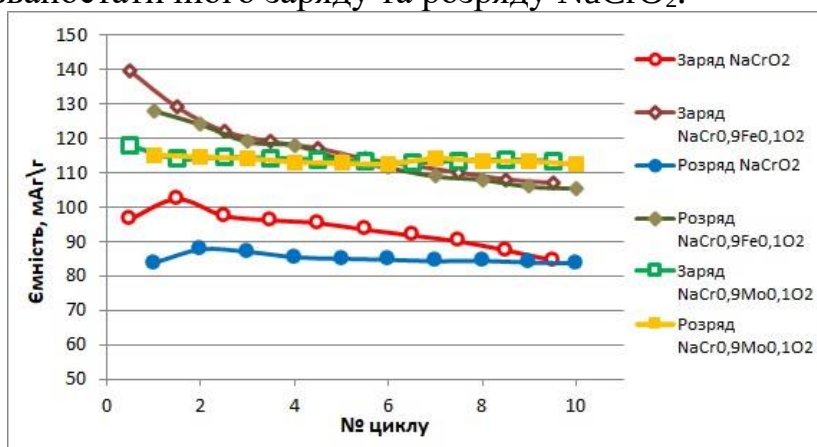


Рис.3. Зміна ємності від циклу для NaCrO_2 та матеріалів стабілізованих Fe та Mo.

Ізо-валентне заміщення в підрешітці хрому призводить до стабілізації структури та збільшення електрохімічної ємності катодного матеріалу.

Ключові слова: натрій-йонна батарея, хроміт натрію, катодний матеріал.

Отримано катодні матеріали натрієвих джерел струму шляхом ізо-валентного заміщення в підрешітці хрому хроміту натрію. Електрохімічне тестування матеріалів показало покращені характеристики: вищу ємність та стабільність циклювання.

Cathode materials for sodium ion power source have been obtained by mean of iso-structural substitution in chromium sub-lattice of sodium chromite. Electrochemical tests of the materials demonstrated enhanced performance: higher capacity and cycle stability.

Перелік посилань

1. Мальований С.М.. Катодні матеріали для натрій-йонних вторинних джерел струму зі структурами, похідними від структури кам'яної солі // Укр.хім.журн – 2019. – №9. – С. 44-57
2. Bo S., Li X., Toumar A.J., Ceder G. Layered-to-Rock-Salt Transformation in Desodiated Na_xCrO_2 (x 0,4) // Chem. Mater. – 2016. – Vol. 28. –P. 1419.

SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS OF LANTHANUM MANGANITE PEROVSKITES NANOSTRUCTURES

Kolkovskiy P.I., Rachiy B.I., Kolkovska H.M.

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko St., 76018
Ivano-Frankivsk, Ukraine*

E-mail: Pavlokolkovskyy@gmail.com

Hybrid electrochemical capacitors (HEC) are perspective direction of electrochemical energy sources development due to the high of specific power and energy. The carbon is the material for a polarized electrode. However, for an unpolarized electrode are researched the oxides, hydroxides, and sulfides of transition metals [1]. Much attention is paid to materials manganites with a perovskite structure such as non-stoichiometric $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ which is characterized by environmental and economic affordability and fairly high electrochemical performance. The unique structure of perovskite materials allows improving the capacity of the material due to the vacancies in the cationic and anionic sublattices [1].

Strontium (Sr) incorporated LaMnO_3 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) nanoparticles have been synthesized via sole-gel method [2]. Obtained precursor was treated in the range of temperatures of 300–800 °C. Crystallochemical properties of obtained material were studied by XRD method; corresponding XRD patterns are shown in Fig. 1. As it can be observed in Fig. 1, the crystal structure of the material is formed after autocombustion 300 °C. It is determined that the level of crystallinity of synthesized material naturally increases with growth of their heating temperature. Crystalline sizes of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (d_{XRD}) with the crystalline structure were estimated by parameters of pattern peaks. Crystalline sizes of obtained materials at 800 °C d_{XRD} are 20–30 nm.

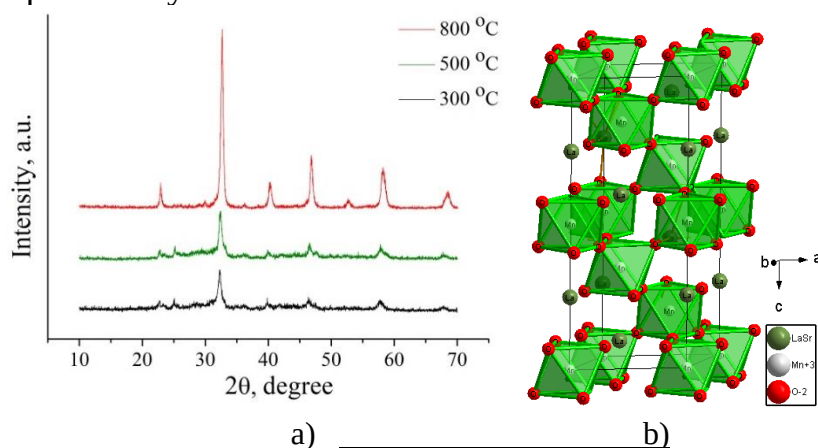


Fig. 1. XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ after heat treatment for 3 h at different temperatures: 300 °C; 500 °C; 800 °C and model of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ crystal structure (view along the B axis) (b).

Figure 1b shows a model of the crystal structure of synthesized $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (view along the b axis), from which it can be seen that the Mn cation is in the octahedral environment of O^{2-} anions. According to the simulation data, it was established that the formed Mn – O bonds in the equatorial plane and axial vertices have a length of about 1.944 Å, and the length of the O – O bonds for axial vertices is about 2.7492 Å. La, Sr ions are placed between the equally oriented octahedron. The coordination polyhedron

has the shape of a cuboctahedron. The lattice structure of the synthesized material is the R-3C (167) trigonal phase $a = 5.5023 \text{ \AA}$, $c = 13.3486$, $c/a = 2.4260$ and the volume is $V = 349.99 \text{ \AA}^3$.

The electrochemical characteristics of the synthesized $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ material 800°C were research using cyclic voltammetry in the potential range from -0.23 to 0.65 V with respect to the Ag / AgCl reference electrode in the range of scan rates from 1 to 30 mV/s.

The CVA curves for the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /electrolyte system at different scan rates are shown in Figure 2.a. CVA curves are asymmetric with the available redox peaks near 0.55 V and 0.35 V on the anode and cathode branches respectively, which shift with increasing scan rate toward lower potentials.

The peaks corresponds to the oxidation of Mn^{2+} to Mn^{3+} due to the intercalation of oxygen ions in an oxygen vacancy [3].

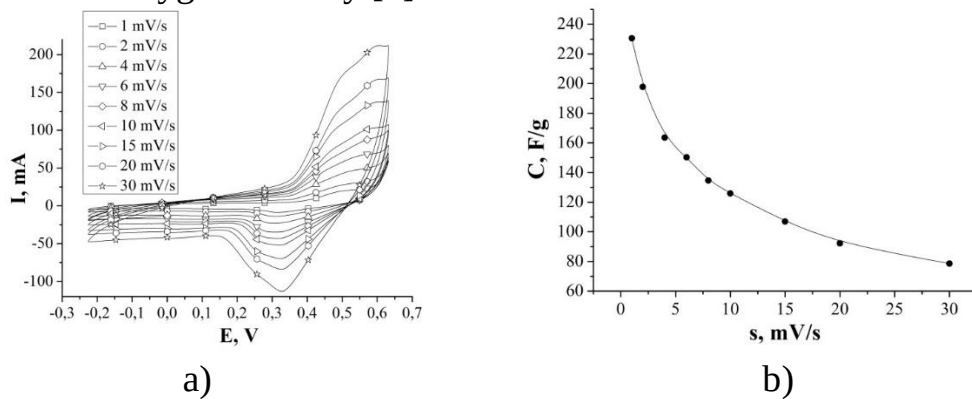


Fig. 2. CVA curves of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ after heat treatment for 3 h at 800 °C and the dependence of the specific capacity on the scan rate (b).

The scan rate significantly affects the value of the specific capacitance of the electrodes. The dependence of the specific capacity of the obtained material $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ on the scan rate is shown in Fig. 2.b. The maximum value of the specific capacity of the system $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / electrolyte is 230 F/g at a scan rate of 1 mV/s. Consequently, in materials Strontium (Sr) incorporated LaMnO_3 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) with a perovskite structure, the accumulation and storage of charge occurs due to the diffusion of anions. The mechanism of anion diffusion and redox reactions for $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ in the charge/discharge process can be represented by the equations of reactions.

1. Roy, A., Cancino-Gordillo, F. E., Saha, S., Pal, U., & Das, S. Performance of asymmetric supercapacitor fabricated with perovskite-type Sr^{2+} -incorporated LaMnO_3 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) nanostructures in neutral 1M Na_2SO_4 aqueous electrolyte. International Journal of Energy Research. 2021.
2. Shlapa, Y., Solopan, S., & Belous, A. Nanoparticles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.25$) manganite: Features of synthesis and crystallochemical properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 510, 166902. 2020.
3. Ostafiychuk, B. K., Kolkovska, H. M., Yaremiy, I. P., Rachiy, B. I., Kolkovskyi, P. I., Ivanichok, N. Y., & Yaremiy, S. I. Synthesis and electrochemical properties of LaMnO_3 orthosized nanomaterial for supercapacitor applications. Physics and Chemistry of Solid State, 21(2), 219-226. 2020.

ЕЛЕКТРОХРОМНІ ТА ХЕМІХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНИХ ОКСИДНИХ СПОЛУК ВОЛЬФРАМУ

Фоманюк С.С., Смілик В.О., Русецький І.А., Данилов М.О., Колбасов Г.Я.

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

Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем

foma7@ukr.net

Синтез гідратованих оксидних матеріалів на основі триоксиду вольфраму важливе завдання, що сприяє збільшенню швидкодії електрохромних та хеміхромних процесів, внаслідок збільшення міжшарової відстані до 5.36 Å в $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і 6.96 Å в $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ порівняно з 3.75 Å для WO_3 [1]. Таким чином метою роботи було отримання гідратованих плівок $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та дослідження процесів амбіполярної дифузії протонів та електронів.

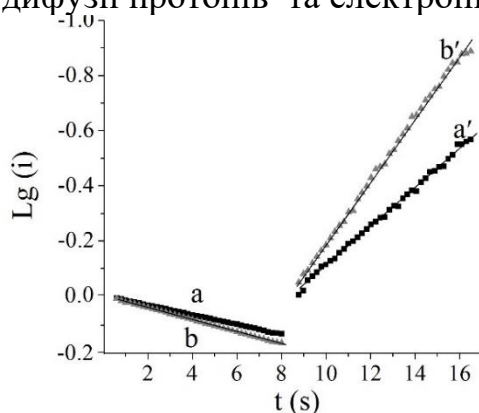


Рисунок. 1 Прямолінійна ділянка логарифму струму від часу для 8 секунд процесу забарвлення-знебарвлення плівок (a) - (a') гідратованого WO_3 з моноклінною структурою (b) - (b') гідратованого WO_3 з аморфною структурою при потенціалах -0,5 та +0,5 В відн. х.с.е.

Для формування WO_3 на підкладці SnO_2 нами було застосовано методи електрохімічного осадження в перекисно-кислом розчині вольфрамату натрію струмом 1 mA/cm^2 та хімічного отримання WO_3 в результаті окиснення Cu_2O в тому ж електроліті. В результаті були отримані плівки аморфної та моноклінної структур WO_3 . Дослідження процесів дифузії протонів при накладенні анодного та катодного потенціалів рисунок 1 показало, що в аморфних гідратованих плівок D_{eff} $3,3 - 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ а в плівок моноклінної гідратованої структури WO_3 $3,4 - 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Відповідно було встановлено, що не тільки гідратованість але й аморфність структури сприяє підвищенню швидкості інтеркаляції протонів в плівки WO_3 .

Перелік посилань

1. Wang Z., Gong W., Wang X. Et al. Remarkable Near-Infrared Electrochromism in Tungsten Oxide Driven by Interlayer Water-Induced Battery-to-Pseudocapacitor Transition // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – Vol.12. – P. 33917.

Секція 1.
Неорганічна хімія координаційних
сполук та біонеорганічна хімія

НОВІ АМІНОКАРБОКСИФОСФОНОВІ КИСЛОТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ЛІГАНДИ

Горбенко А.Е.

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

gorbenkoarthur@gmail.com

Координаційні сполуки лантанідів з органічними лігандами, такими як комплекси, які проявляють люмінесценцію в ІЧ-області (Nd, Pr, Er, Yb) або видимій області (Eu, Sm, Tb), можуть бути використані як прекурсори для люмінесцентної діагностики, флуоресцентного імуноаналізу та освітлення, створення підсилювачей в лазерних системах, медичній діагностиці, оскільки вони мають високу термостабільність, монохромність випромінювання і досить високу квантову ефективність.

Безпосереднє фотозбудження іонів лантанідів малоефективне через їх слабку здатність поглинати світло завдяки власним переходам всередині 4f-оболонки. Цю проблему можна вирішити за допомогою передачі енергії збудження на іони лантанідів з органічних молекул (так званих «фотоантен»). Зважаючи на значну кількість успішних досліджень комплексів лантанідів з амінополікарбоксилатами, слід відмітити, що перспективними, але майже не вивченими в цьому напрямку, є координаційні сполуки Ln(III) із гетерозаміщеними структурними аналогами амінокислот – амінокарбоксифосфоновими комплексами (АКФК), які містять біля донорного атома азоту два різні типи кислотних залишків – карбоксильну і фосфонову групи, які істотно відрізняються основністю, зарядом, стереохімією і розміром, що дозволяє отримувати великий набір металокомплексів у розчинах та полімерні структури незвичайної будови у твердому стані. Наявність у складі амінокарбоксифосфонатів РО-функціональної групи, що має вищу, ніж карбоксильна, спорідненість до іонів лантанідів, дозволяють отримувати міцні макромолекулярні сполуки, в яких аніони АКФК служать містками між атомами металу. Крім того, фосфорова група відіграє роль додаткової «антени», здатної транспортувати енергію світла у збудження електронів f-підрівня центрального атома.

Оскільки на сьогоднішній день ациклічні аліфатичні АКФК є більш дослідженими, цікавим було синтезувати амінокарбоксифосфонові кислоти, які будуть мати у своїй структурі аліфатичні та ароматичні кільця та дослідити, як будуть змінюватися їх фізико-хімічні та спектрально-люмінесцентні властивості порівняно з ациклічними аналогами.

Тож було синтезовано нові амінокарбоксифосфонові кислоти, а саме: 6-фосфопіридин-2-карбонова кислота, 6-фосфопіперидин-2-карбонова кислота, 5-фосфопролін (рис.1).

Традиційним підходом у синтезі фосфонатів є реакція Арбузова та реакція Кабачника-Філдса. У випадку ароматичних фосфонових кислот більш зручним та універсальним є метод крос-сполучення Хірао, який полягає у взаємодії арил-

галогеніду з диалкілфосфітами з подальшим гідролізом отриманого арилфосфонату.

Однак, у випадку синтезу 6-фосфонопіридин-2-карбонової кислоти за допомогою крос-сполучення Хірао, вихід цільової сполуки був дуже низьким – близько 2%. Тому було обрано інший підхід – взаємодія метилового естеру 6-бромопіридин-2-карбонової кислоти з хлородиалкілфосфітом в присутності н-бутиллітію з подальшим кислотним гідролізом отриманого інтермедіату. Для отримання 6-фосфонопіридин-2-карбонової кислоти було проведено каталітичне гідрування (50 атм H_2) отриманої раніше 6-фосфонопіридин-2-карбонової кислоти.

Для синтезу 5-фосфонопроліну вихідною речовиною був метиловий естер оксипроліну. Перш за все потрібно було захистити NH-групу бензилоксикарбонільною групою (Cbz) перед проведенням наступних реакцій. Далі було проведено селективне відновлення кетогрупи за допомогою триетилборогідриду літію з подальшим отриманням метилового естеру метоксипроліну у присутності каталітичної кількості тозилсульфо кислоти в метанолі. Надалі отриманий інтермедіат вступає у реакцію Арбузова з утворенням відповідного фосфонату. Подальше зняття захисної групи на гідроліз естерних груп дозволяє отримати 5-фосфонопролін.

Синтезовані нові АКФК були ідентифіковані методом ЯМР-спектроскопії (1H , ^{31}P), який підтвердив структуру отриманих лігандів.

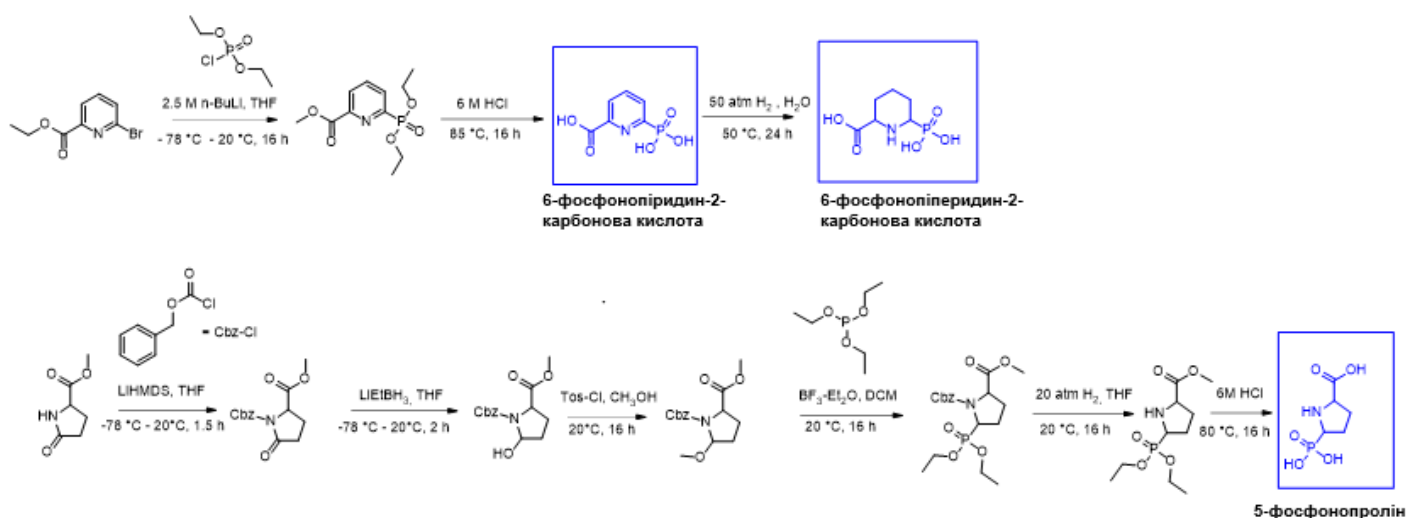


Рис.1 Схеми синтезу нових амінокарбоксифосфонових кислот

БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ 3-D МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ РУТИНУ.

Артамонов М.С.

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

Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів

geckon.mail@gmail.com

В останні десятиліття велика увага приділяється вивченню нових біологічно активних сполук рослинного походження, що обумовлені в першу чергу малою токсичністю рослинних препаратів і більш широким спектром їх дії для лікування і профілактики багатьох хвороб (інфекційних захворювань, онкології, гепатиту тощо). Серед біологічно активних сполук рослинного походження особливе місце займають флавоноїди. Інтерес до цих сполук постійно зростає, оскільки флавоноїди проявляють такі цінні властивості як протизапальна, антиканцерогенна, противірусна, антипаразитарна та бактерицидна активність. Завдяки наявності в своєму складі карбонільних і гідроксильних груп флавоноїди можуть координувати іони металів з утворенням хелатів. В більшості випадків металокомплекси флавоноїдів проявляють вищу біологічну активність, ніж вільні ліганди [1,2].

Рутин (3,3',4',5,7-пентагідроксіфлавоон-3-рамноглюкозид, Rut), є одним із найбільш поширених біоантиоксидантів ряду флавоноїдів. Комплекси 3-d металів ($\text{Fe}^{\text{II,III}}$, Cu^{II} , Co^{II} , Zn) на його основі показали себе як сполуки з більш високою антирадикальною активністю, ніж вільні ліганди. Але рутин та його комплекси внаслідок поганої розчинності у воді і біологічних рідинах мають досить низьку біодоступність в організмі, що обмежує використання їх корисних фармакологічних властивостей. Введення в монокомплекс другого біологічно активного ліганду дозволить збільшити розчинність комплексів та за рахунок синергічного ефекту збільшити його біологічну активність. Тому метою даної роботи було синтез та дослідження в розчині та твердому стані різнолігандних комплексів (РЛК) $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ з рутином та гліцином (Gly)/янтарною кислотою (Suc).

Методом ЕСП вивчено процеси комплексоутворення в потрійних системах $\text{Cu}(\text{Co})\text{-Rut-L}^{\text{II}}$ при еквімолярному співвідношенні компонентів та концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ М. Визначено, що оптимальне рН для утворення РЛК становить $\text{pH} \approx 7,3$. В порівнянні з системами $\text{M}(\text{II})\text{-рутин}$, у різнолігандних системах спостерігається батохромний зсув максимумів поглинання, що свідчить про утворення РЛК (рис.1).

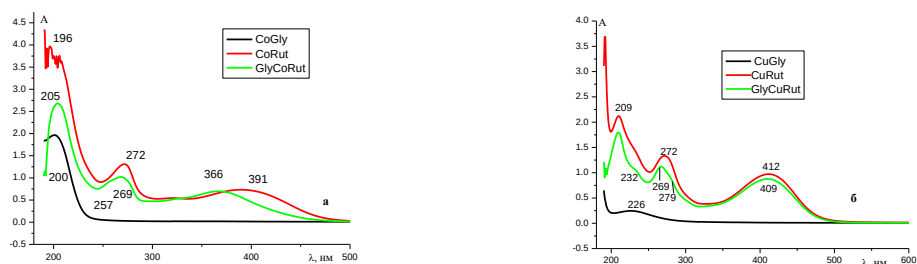


Рисунок 1. Порівняння ЕСП розчинів Co:Gly:Rut (а); Cu:Gly:Rut (б).

З метою отримання відомостей про кількісний склад лігандів, що входять у внутрішню координаційну сферу РЛ комплексів, досліджувалась залежність оптичної густини від концентрації Gly при постійних концентраціях Rut, M^{II} і pH (~ 7.3). Значення A відносно концентрацій гліцину для обох систем змінюється однотипно (рис.2,а): зі збільшенням концентрації ліганду від $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ М відбувається підвищення значень оптичної густини і спостерігається добре виражений перегин, який відповідає співвідношенню M^{II} : Gly:Rut = 1:2:1. За даними ЕСП та ІЧ-спектрів встановлено координацію функціональних груп лігандів та запропоновано будову РЛК (рис.2, б)

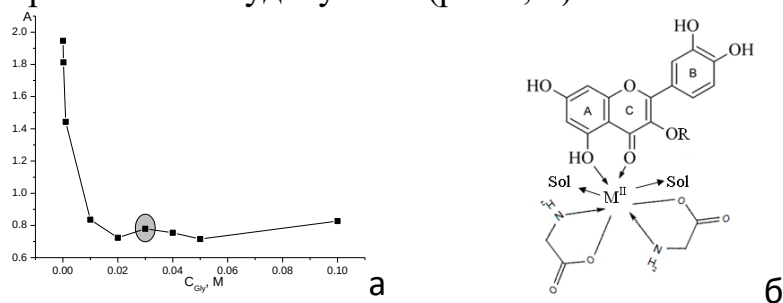


Рисунок 2. – Залежність A від концентрації Gly (а) та будова РЛК (б).

Дослідження комплексів рутину з іонами Cu(II) та Co(II) на біологічну активність показало, що як монолігандні, так і різнолігандні сполуки виявляють високу антибактеріальну активність відносно патологічних бактерій *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *P. Aeruginosa* порівнянню з дією пеніциліну.

Ключові слова: різнолігандні комплекси, мідь, кобальт, рутин

Синтезовано та досліджено у розчині та твердому стані різнолігандні комплекси Cu(II) і Co(II) з рутином та гліцином/янтарною кислотою загального складу $M^{II}RutL^{II}$. Запропоновано будову комплексів. Виявлена їх антибактеріальна активність відносно патологічних бактерій

Mixed-ligand complexes of Cu (II) and Co (II) with rutin and glycine / succinic acid of general composition $M^{II}RutL^{II}$ have been synthesized and investigated in solution and solid state. The construction of the complexes is proposed. Revealed their antibacterial activity against pathological bacteria.

Синтезированы и исследованы в растворе и твердом состоянии разнолигандные комплексы Cu(II) и Co(II) с рутином и глициним/янтарной кислотой общего состава $M^{II}RutL^{II}$. Предложено их строение. Выявлена их антибактериальная активность по отношению к патологическим бактериям.

Перелік посилань

1. Kasprzak M.M., Erxleben A., Ochocki J. Properties and applications of flavonoid metal Complexes // RSC Adv. – 2015.- Vol. 5. – P. 45853-45877.
2. Samsonowicz M., Regulska E. Spectroscopic study of molecular structure, antioxidant activity and biological effects of metal hydroxyflavonol complexes // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2017.- Vol. 173. – P. 757-771.

СИНТЕЗ ТА БУДОВА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК РЯДУ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ АЦЕТООЦТОВОЇ КИСЛОТИ

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

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

Відділ хімії комплексних сполук

o.o.shtokvish@gmail.com

β-Дикарбонільні комплекси металів викликають постійний інтерес науковців як в теоретичному, так і практичному аспекті, проте більшість досліджень стосуються саме β-дикетонатів металів, даних про комплекси з β-кетоестерами значно менше. При цьому, β-кетоестери, зокрема похідні ацетооцтової кислоти, як проліганди мають певні переваги порівняно з β-дикетонами: є зручними у синтетичному плані (можуть бути модифіковані без зміни хелатуючого центру, шляхом переестерифікації в одну стадію) та екологічно прийнятними. Вони можуть бути синтезовані зі сполук природного походження і у порівнянні з ацетилацетоном, є менш токсичними, а сама ацетооцтова кислота метаболізується мікроорганізмами.

У Кембриджській базі структурних даних, описано близько 1300 ацетилацетонатів металів, в структурі яких два ліганди хелатують один центральний атом. Натомість комплексів з естерами ацетооцтової кислоти наведено, лише, 64 (9 з них депоновано авторами). Нами вперше описано структури комплексів з 1-адамантил-, циклогексил- та *трет*-амілацетоацетатом, і лише, синтезовані нами сполуки, є біядерними.

Було розроблено метод синтезу комплексів Co, Ni та Zn на основі естерів ацетооцтової кислоти у компактному стані (у вигляді монокристалів придатних для РСА, або полікристалів). Отримано 33 нових комплекси, які охарактеризовано методами ІЧ- та електронної спектроскопії, 20 з них досліджено рентгеноструктурно (рисунок).

Одержані комплекси, проявляють властивості окисно-відновних каталізаторів, зокрема, комплекс кобальту з *n*-гексилацетоацетатом має виражену здатність до автокаталітичного окиснення. Для комплексу кобальту з циклогексилацетоацетатом та піридином зафіксовано незворотню зміну кристалічної структури при нагріванні до кімнатної температури. Внаслідок леткості координованих молекул спирту, комплекси схильні до гідролізу та вивітрювання, найменш стійкими виявилися металохелати з естерами первинних спиртів, найбільш стійкими – з циклогексилацетоацетатом, що підтверджено термогравіметриєю. Суттєво стійкішими є комплекси з піридином чи нікотинамідом. В ряду металів, найменш стійкими є комплекси Zn, а найбільш стійкими – комплекси Ni.

За даними РСА, у молекулах комплексів $[M_2L_4(C_2H_5OH)_2]$, 2 ядра є рівноцінними та симетрично пов'язаними, через центр інверсії. Атоми металу перебувають у викривлено-октаедричному оточенні шести атомів кисню.

Чотири атоми належать 2 молекулам бідентатно-координованих лігандів. Останні є нерівноцінними: єнольний атом оксигену одного з них – містковий. Координаційну сферу кожного центрального атому до 6, доповнюють 2 атоми оксигену: містковий від іншого ядра та від ОН-групи додаткового ліганду. Біядерна структура додатково стабілізована 2 водневими зв'язками, сформованими атомом гідрогену гідроксильної групи додаткового ліганду та єнольним атомом термінального ліганду іншого ядра. Довжини зв'язків М–О з оксигеном додаткового ліганду довші, ніж з будь-яким оксигеном лігандів у хелатних циклах. Найдовшими є зв'язки М–О з містковими єнольними атомами лігандів іншого ядра. Для всіх наведених комплексів, у хелатних циклах, довжини зв'язків М–О з єнольним оксигеном дещо коротші, ніж з оксигеном складноестерної групи.

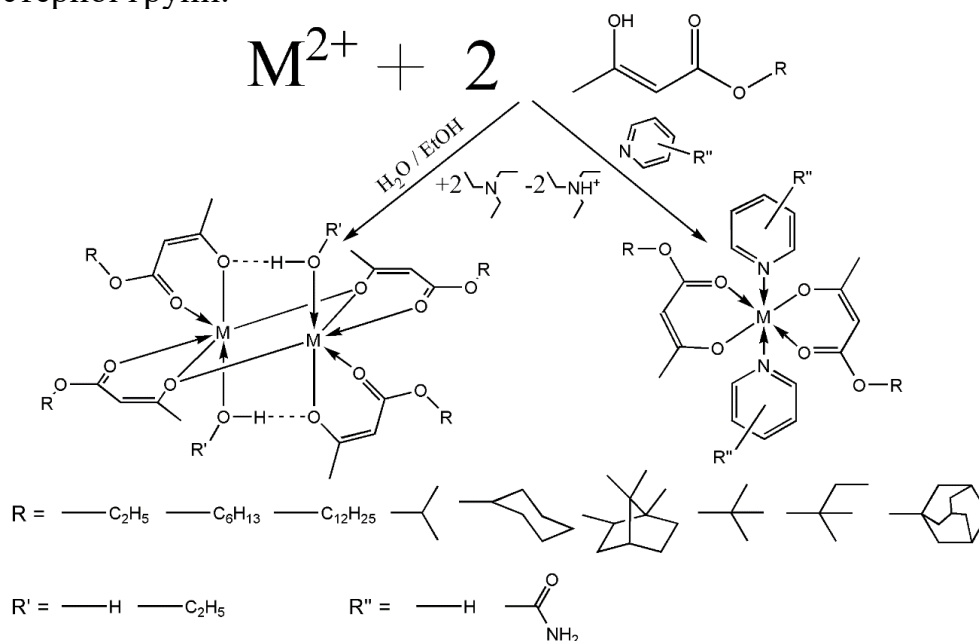


Рисунок. Схема синтезів координаційних сполук Co, Ni та Zn з естерами ацетооцтової кислоти та структура продуктів, отриманих за різних умов

У структурах молекул моноядерних комплексів (де додатковими лігандами є піридин чи нікотинамід) центральні атоми перебувають у викривлено-октаедричному оточенні O4N2. Атоми нітрогену піридинових циклів, розташовані в аксіальних положеннях та формують найдовший зв'язок у комплексах – М–N. Молекули хелатуючих лігандів, координовані, через атоми оксигену, займають екваторіальне положення, з транс конфігурацією одна відносно одної і є рівноцінними. Виняток становить комплекс кобальту з 1-адамантилацетоацетатом, що кристалізується у формі цис-ізомеру. Для комплексів з борнеолацетоацетатом, хелатні ліганди є нерівноцінними, через особливості розташування у кристалічній ґратці об'ємних спиртових залишків. Комплекси з нікотинамідом утворюють у кристалах мережу міжмолекулярних водневих зв'язків за рахунок двох атомів гідрогену амідних груп, її атома оксигену та єнольних атомів оксигену хелатуючих лігандів.

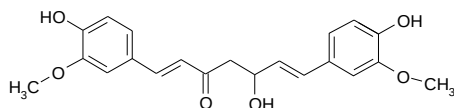
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КУРКУМІНАТІВ ЦИНКУ ТА СРІБЛА

Семенів В.С., Бережницька О.С.

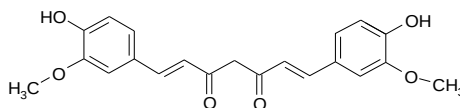
*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів*

vikysia1202@gmail.com

Зростаючий інтерес до куркуміноїдів обумовлений їх високою біологічною активністю. Куркумін є найбільш відомим серед куркуміноїдів, що пов'язано з можливістю його застосування у комплексній терапії онкологічних, нейродегенеративних, автоімунних та інфекційних захворювань. Перевагою куркуміну є нетоксичність для біологічних об'єктів у високих дозах та флуоресцентні властивості. Поруч з перевагами мають місце і певні недоліки, зокрема: погана розчинність у воді та швидкий кліренс, який заважає цій природній сполуці досягти свого потенціалу, деградація у фізіологічних умовах ($\text{pH} > 7,2$), схильний до фото деструкції. Існує кілька шляхів подолання цих проблем таких як одержання похідних куркуміну та синтез метало комплексів, інеркаляція куркуміну у полімери, отримання міцелярних або ліпосомальних носіїв, синтез розчинних кристалів, тощо. Оптимальним, на наш погляд, шляхом усунення цих недоліків є синтез металокомплексів, що дозволить стабілізувати молекулу диферулоїлметану. Наявність в препараті не лише куркуміну але й мікроелементів, таких як цинк та срібло, сприятиме підвищенню біоактивності та адресній доставці сполуки. Закріплення координаційних сполук на поверхні алюмосилікатних матриць каоліну та галоїзиту, дозволить не лише підвищити біодоступність, але й полегшить розробку таблетованої форми препаратів усунувши додаткове навантаження наповнювачів. Хімічну будову куркуміну (сиг, диферулоїлметан, 1,7-біс (4-гідрокси-3-метоксифеніл) -1,6-гептадієн-3,5-діон).



енольна форма



кетонна форма

У зв'язку з цим, в роботі проведено синтез моно- та гетеро металічних сполук цинку та срібла з куркуміном та отримано гібридні системи на їх основі.

Всі синтезовані сполуки досліджено методами ЯМР, ІЧ, ЕСП (СДВ), термічного та хімічного аналізу, досліджена біологічна активність та спектрально-люмінесцентні властивості. Показано, що при комплексоутворенні інтенсивність емісії ліганду зростає, а максимум смуги зсувається на 40нм. Введення другого ліганду в систему, закріплення комплексів на поверхні галуазиту чи каоліну, введення наночастинок срібла мають істотний вплив як на положення смуги емісії так і на її інтенсивність, що обумовлено екрануванням випромінюючих центрів та деформацією координаційних поліедрів.

Проведені дослідження біологічної активності свідчать про високу ріст стимулюючу активність синтезованих метало комплексів.

NEW IRON(II) CLATHROCHELATE COMPLEXES WITH PHENANTHRENE EDGES

Selin R.^{a,b}, Chernii S.^a, Tretyakova, I.^a, Chernii V.^a, Mokhir A.^c, Voloshin Y.Z.^d

^a*Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, 32/34 Palladin Av., 03142 Kyiv, Ukraine.*

^b*PBMR Labs Ukraine, 1 Murmanskaya st, Kyiv, 02094, Ukraine.*

^c*FAU of Erlangen-Nürnberg, Nikolaus-Fiebiger-Str. 10, 91058 Erlangen, Germany.*

^d*Nesmeyanov Institute of Organoelem. Comp. RAS, 28 Vavilova st., Moscow 119991, Russia*

selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Clathrochelates are macropolycyclic complexes possessing a three-dimensional cage framework with an encapsulated metal ion[1]. Their molecules have up to eight non-inequivalent sites of a chemical modification. This allows to changes their physical and physico-chemical properties, and biological activity as well. Here, for the first time, we prepared and characterized iron(II) clathrochelate complexes with one, two and three phenanthrene-substituted chelate fragments and measured their UV-Vis spectra (Fig. 1).

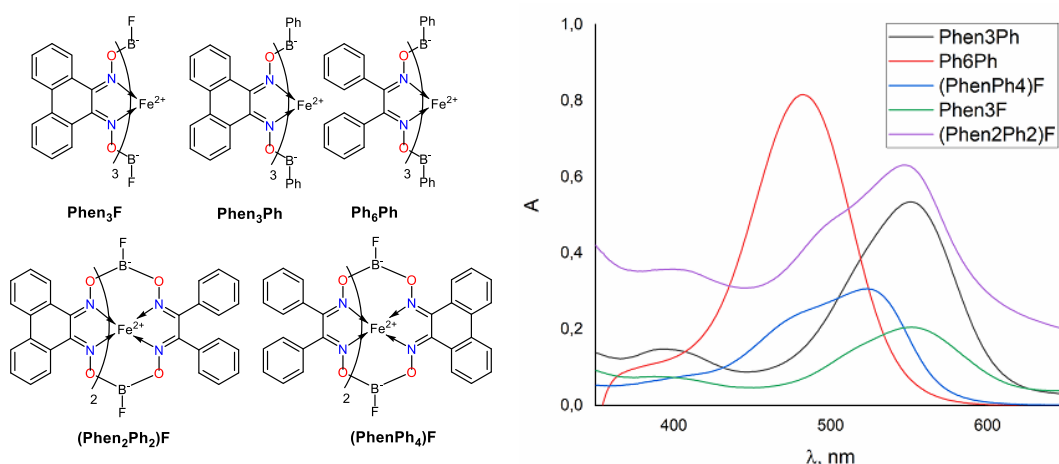


Fig. 1: Chemical drawings and UV-Vis spectra of new iron(II) cage complexes

A maximum of their adsorption undergoes a substantial longwave shift towards the visible range from approximately 480 nm for a hexaphenyl iron(II) cage complex (Ph₆Ph) to 520, 540 and 550 nm for its mono- (PhenPh₄), di- (Phen₂Ph₂) and three- (Phen₃Ph and Phen₃F) phenanthrene-containing analogs, respectively. So, an annealation of a given quasaromatic clathrochelate fragment with this(these) polyaromatic phenanthrene fragments caused such a red shift up to 70 nm. This result seems to be an important from the point of view of the prospective use of cage metal complexes of this type as molecular optical probes.

This work was financially supported by the EU grant H2020-MSCA-RISE № 778245 and grant "Development, synthesis and study the properties of fluorescently tagged iron (II) clathrochelates" №69-09/07-2021 (2021-2022).

Перелік посилань

- Voloshin, Y., Belaya, I., & Krämer, R. , *Voloshin, Y., Belaya, I., & Krämer, R. (2017). Cage Metal Complexes. doi:10.1007/978-3-319-56420-3* 2017.

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОКСОФОРМ ФТАЛОЦІАНІНІВ Zr І Hf

**Федосова Н.М.^a, Третякова І.М.^a, Старухін А.С.^b, Герасимчук Ю.С.^c,
Черній В.Я.^a**

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

^b Інститут фізики ім. Б. І. Степанова НАН Білорусі

^c Інститут низьких температур і структурних досліджень ПАН
natalifedosovaia@gmail.com

Фталоціанінові комплекси металів широко застосовуються як пігменти і барвники, фотоелектрокаталізатори, електрохромні матеріали та інш. Дихлориди фталоціанінів Zr та Hf ($PcMCl_2$) досить легко реагують з карбоновими кислотами, β -дикарбонілами тощо з утворенням відповідних позаплощинно координованих комплексів [1]. Проте, у результаті реакції заміщення виділяється хлороводень, який негативно впливає на вихід цільових продуктів. Якщо синтез таких комплексів проводити виходячи з дигідроксофталоціанінатів Zr та Hf ($PcM(OH)_2$) можна позбутися цього недоліку – в результаті цієї реакції утворюється вода. Нами було отримано $PcM(OH)_2$ [2] та досліджено їх реакційну здатність в реакціях обміну з ефірами ацетооцтової кислоти та з халконами на основі дегідрацетової кислоти. Схему реакції зображено на рисунку.

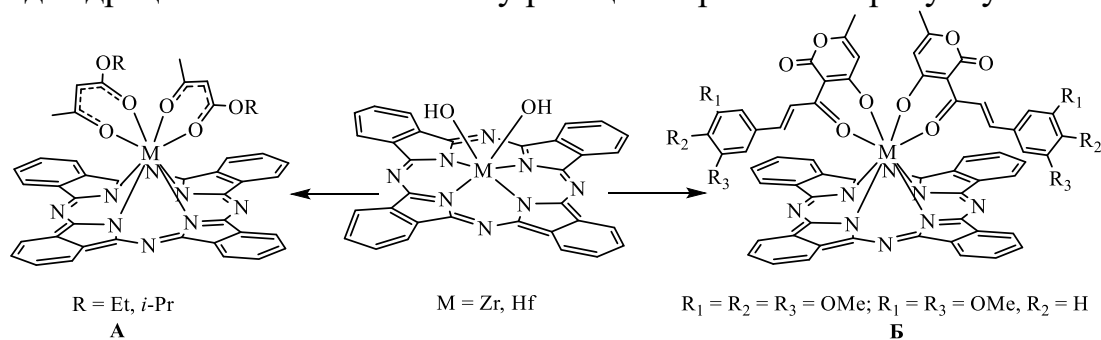


Рис. Схему синтезу фталоціанінів цирконію та гафнію з ефірами ацетооцтової кислоти (А) та халконами (Б).

Таким чином було отримано 8 нових комплексів. Виходи продуктів реакції були від 46 до 85%. Всі отримані сполуки було охарактеризовано методом ПМР спектроскопії (300 МГц, $CDCl_3$) та ЕСП. Положення та інтегральна інтенсивність сигналів в ПМР спектрах відповідають запропонованій будові комплексів. В ЕСП присутні характеристичні для фталоціанінових комплексів смуги в області 340 нм та 680 нм, позаплощинним лігандам відповідає плече на смугі Core.

1. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 5. P. 1493. DOI: 10.1016/j.ica.2006.08.035
2. Chernii V., Tretyakova I., Selin R. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2020, V. 65, № 10, P. 1489. DOI: 10.1134/S0036023620100046f

Робота виконана за підтримки проекту НАН України № 07-03-20/21 спільного конкурсу проектів НАН України-НАН Білорусі.

PREPARATION OF FUEL ADDITIVES VIA FURFURAL ACETALIZATION

Kopa I.D., Barakov R.Yu., Shcherban N.D.

*L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine,
31 Nauki Av., Kyiv-03028, Ukraine,
ivan_kopa@ukr.net*

An increasing interest to biofuels caused by the continuous depletion of fossil resources and the resulting growth in their price, as well as numerous environmental problems, stimulates the production of fuel components primarily using renewable raw materials and effective solid catalysts. Lignocellulosic biomass seems to be the most promising for biofuel production, however, a multistage preliminary processing is required to transform it into a finished product. Furfural being one of such finished products, is the most common industrial chemical, a platform for the synthesis of a wide range of useful chemical compounds.

In this work, furfural acetalization with ethanol and glycerol over β zeolites and graphitic carbon nitride, respectively, was investigated.

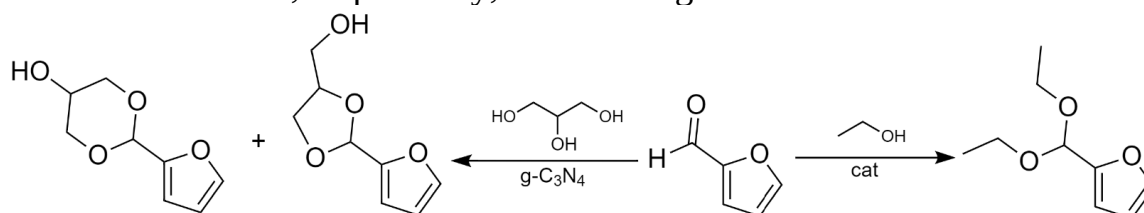


Figure 1. Reaction of acetalization of furfural with alcohols

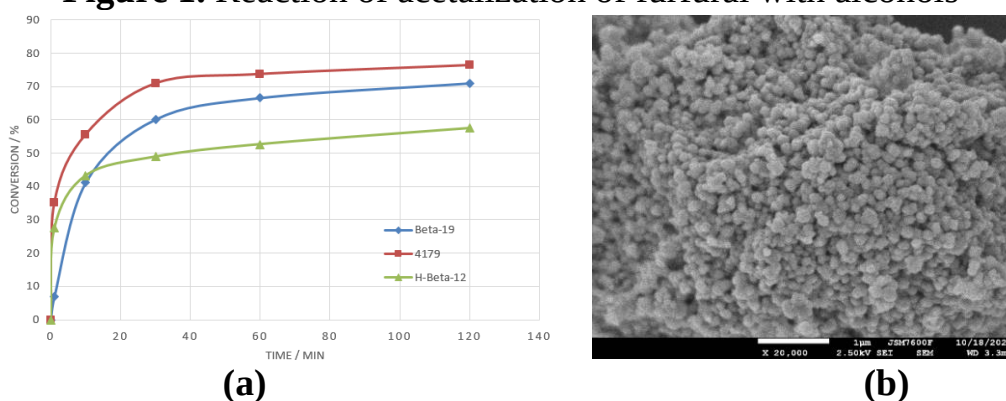


Figure 2. Kinetic curves of furfural interaction with ethyl alcohol (a) and SEM image of a hierarchical zeolite (b). ^aReaction conditions: furfural (5 mmol); ethyl alcohol (15 mL); catalyst (0.09 g); temperature (25 °C)

It was demonstrated that furfural interaction with ethanol was the most effective over the hierarchical β zeolites resulting in ca. 80% yield of the desired acetal. Acetalization of furfural with glycerol leads to the formation of two isomers – dioxolane dioxane with a selectivity of ca. 55 and 45%, respectively.

References

Appaturi J. N., Ramalingam R. J., Al-Lohedan H. A., Khoerunnisa F., Ling T. C., Ng E. P. Selective synthesis of dioxolane biofuel additive via acetalization of glycerol and furfural enhanced by MCM-41-alanine bifunctional catalyst // *Fuel*. – 2021. – Vol. 288. – P. 119573.

Секція 2.
Хімія твердого тіла,
фізико-неорганічна та нанохімія

SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF KAOLIN/CARBON/SILICA COMPOSITES

Bosacka A.^{3*}, Paientko V.V.¹, Oranska O.I.¹, Kozakievych R.B.¹, Stolyarchuk N.V., Lytvynenko Y.², Matkovsky A.K.¹, Gun'ko V.M.¹, Derylo-Marczewska A.³

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,*

²*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and OreFormation*

³*Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University*

**alicjabsc@gmail.com*

Kaolin clay-based materials are promising bioactive substances (BAS) carrier systems. From the various BAS, it is worth considering antioxidants because of their effect on human health. Antioxidants prevent or slow cell damage caused by free radicals produced by the body in response to environmental and other pressures. The negative effect of free radicals contributes to the emergence of diseases such as cancer, which is why it is necessary to counteract them [1]. The proposed in this work composite systems based on kaolin will use as a chocolate filling for the BAS carrier.

In this work, the systems based on the kaolin (layered clay), carbon, silica and with the addition of bee pollen as a source of BAS are obtained by mechanochemical activation of ingredients using a knife-mill to provide high degree of dispersion of components. The differentiated composition of the kaolin/carbon/(silica) and kaolin/carbon/(silica)/bee pollen systems was examined. The textural and structural properties of selected samples were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The kinetics release of the cyanide-3,5-diglicoside, which is a representative of anthocyanins, was considered.

Powder XRD patterns of kaolin/carbon/(silica) composites were recorded on DRON-4-07 diffractometer (Burevestnik, Russia) in a copper radiation ($\lambda=1.5418$ Å), with X-ray beam focusing on Bragg-Brentano geometry, in the angular range of 5-70 degrees. Phase identification was carried out using an X-ray database PDF-2. The diffractograms of the initial components and their composites (VAC-1, VAC-5, VAC-7, VAC-9, VAC-11) are shown in Figure 1A. The peaks on composite diffractograms correspond to kaolinite (ICDD # 83-971) and quartz (ICDD # 86-1630), included in the carbon material. Thus, the internal structure of kaolin and carbon is preserved in composites. The presence of carbon in composites leads to a minor decrease in the intensity of kaolin peaks.

FT-IR spectra were registered on Nicolet NEXUS 470 spectrometer (Waltham, Massachusetts, USA) (4 cm⁻¹ step, 32 scans) in the spectral range from 400 to 4000 cm⁻¹. The samples were grinded with KBr in proportion 1:20 and placed onto the sample stand. The recorded spectra of the kaolin/carbon (VAC-5, VAC-9), kaolin/bee pollen (VAC-2), kaolin/silica/bee pollen (VAC-4), and kaolin/carbon/bee pollen (VAC-6, VAC-10) composites are presented in Figure 1B. The certain decrease in the intensity of kaolin peaks results from the presence of carbon in the composites. However, the main phase of all tested materials is kaolinite, therefore characteristic vibrations originating from kaolin clay are observed. The first intensive peaks at 3690

cm^{-1} and less intensive peaks at 3660 cm^{-1} correspond to the stretching vibrations of -OH (Al-OH) groups. Below 1200 cm^{-1} , stretching and deformation vibrations from Si-O, Al-OH and Si-O-Al groups are reported. In the range of $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, stretching vibrations of the C=O groups are also visible. Moreover, the peaks observed at 2920 and 2820 cm^{-1} for VAC-2, VAC-4, VAC-6, and VAC-10 samples are related to the occurrence of stretching vibrations of the -CH groups, indicating the incorporation of bee pollen phase into the kaolin structure [2,3].

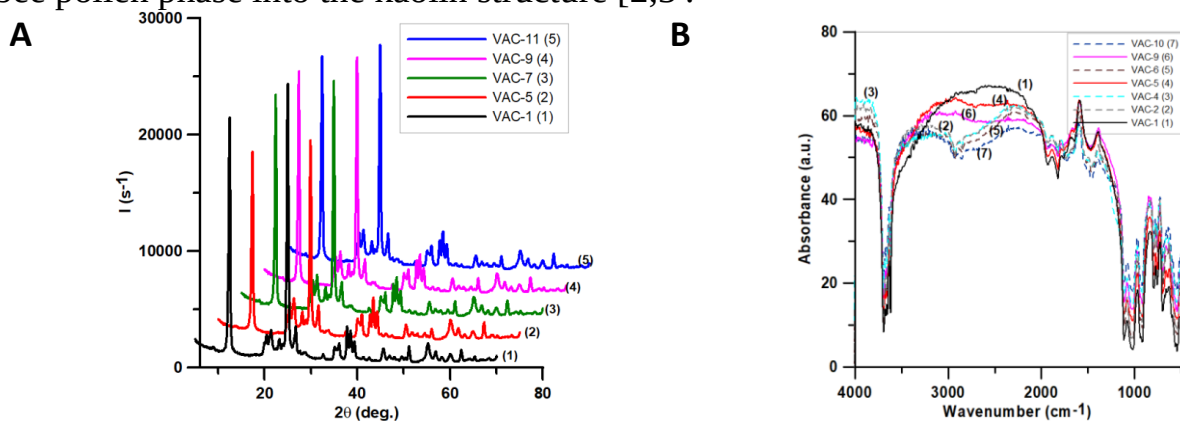


Figure 1. XRD diffractograms (A), FT-IR spectra (B) of VAC samples.

The BAS kinetics release was conducted for cyanide-3,5-diglicoside (anthocyanin) according to the established procedure. The highest BAS kinetics release was determined for VAC-14 sample.

In conclusion, the kaolin/carbon/(silica) and kaolin/carbon/(silica)/bee pollen composites were successfully synthesized. The data obtained by XRD and FT-IR measurements are in good agreement. Both techniques proved that the main phase of composites is a layered clay mineral – kaolinite, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. The provided results will be helpful in choosing the best composition of kaolin/carbon/(silica)/bee pollen systems to receive innovative chocolates with a composite filling to the BAS carrier.

Acknowledgments: The research leading to these results are supported by project International Doctoral Studies in Chemistry within the framework of the Operational Program Knowledge Education Development (Action 3.2 Doctoral studies, Axis III Higher education for economy and development, co-financed by European Union under the European Social Fund.

References

1. *Mattioli R., et al.*, Anthocyanins: A Comprehensive Review of Their Chemical Properties and Health Effects on Cardiovascular and Neurodegenerative Diseases. *Mol.* – 2020. – Vol. 25. – P. 3809.
2. *Tironi A., et al.*, Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. *Procedia Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 1. – P. 343–350.
3. *Chen X., et al.*, Retention profile and kinetics characteristics of the radionuclide $^{90}\text{Sr}(\text{II})$ onto kaolinite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 303. – P. 509–519.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3\text{--NaCl--KCl}$ СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Дога П.Г.¹, Бабенко А.В.², Вольчак Г.В.¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080, м. Одеса, Україна;

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65026, м. Одеса, Україна
Paveldoga@rambler.ru

Проведено твердофазний синтез $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ з наступною термообробкою в розплаві NaCl--KCl еквімолярного складу [1].

Методами спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії встановлено характер взаємодії у системах $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3$ та $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3\text{--NaCl--KCl}$.

Зберігання зразків протягом тривалого часу в повітряному середовищі призводить до зростання вмісту $\text{Eu}(\text{III})$ та зменшення вмісту $\text{Eu}(\text{II})$.

На отриманих спектрах люмінесценції зразків системи $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3\text{--NaCl--KCl}$, підданих старінню у блакитній області спектру (рис. 1а) містяться інтенсивні смуги, що відповідають електронним $4f\text{--}5d$ переходам у йонах Eu^{2+} , а також інтенсивні смуги люмінесценції $4f\text{--}4f$ електронних переходів у йонах Eu^{3+} (рис. 1б).

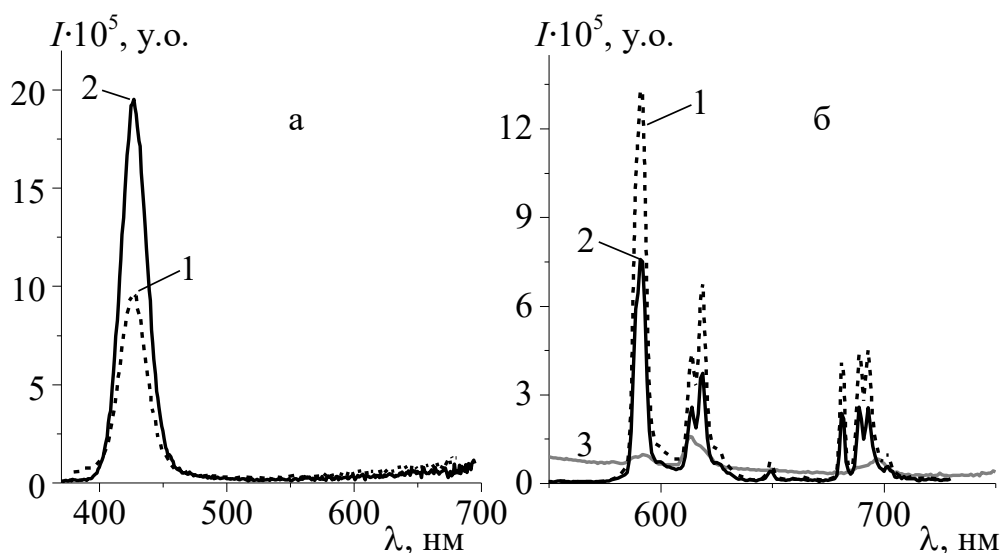


Рисунок 1. Спектри люмінесценції у синій (а – $\lambda_{36} = 336$ нм, щілини 0.6-0.6 нм) та помаранчево-червоний (б – $\lambda_{36} = 397$ нм, щілини 1.5-1.5 і 3.0-3.0 нм для 3б) областях спектру зразків системи $\text{EuF}_3\text{--CeF}_3\text{--NaCl--KCl}$, підданих старінню за час: 1 – 3 місяці із перетиранням, 2 – 3 місяці без перетирання, 3 – початковий зразок.

Інтенсивність смуги люмінесценції йонів Eu^{2+} зменшується одночасно із зростанням інтенсивності смуги люмінесценції у йонах Eu^{3+} . Це підтверджують і спектри дифузного відбиття (рис. 2а, 2б). Показано, що процеси старіння

відіграють значну роль у системах сольових плавів, причому перетирання плаву суттєво знижує вміст $\text{Eu}(\text{II})$.

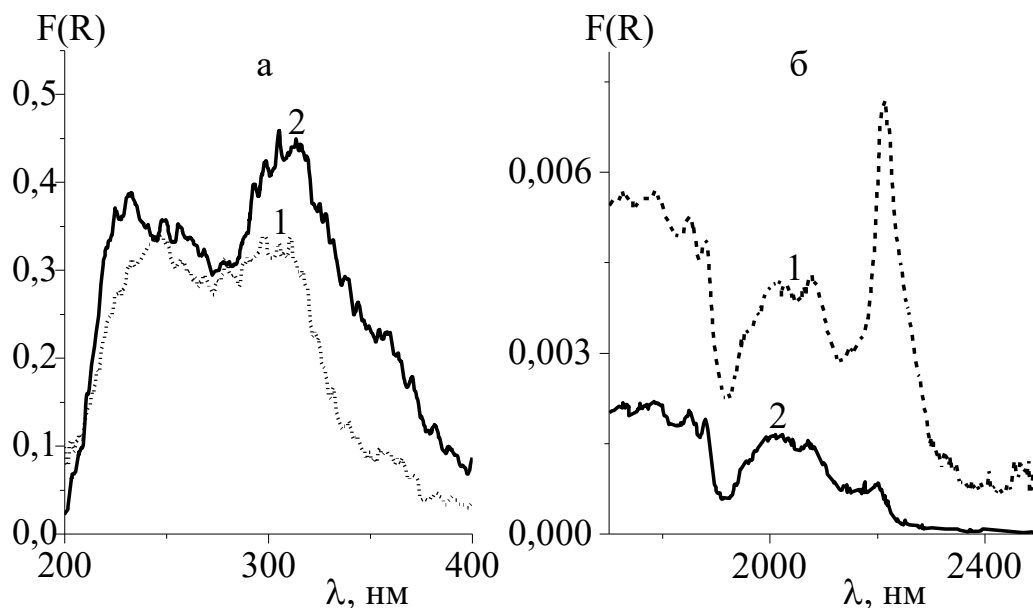


Рисунок 2. Спектри дифузного відбиття в УФ (а) та ближньому ІЧ (б) діапазонах спектру зразків системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$, підданих старінню за час: 1 – 3 місяці із перетиранням, 2 – 3 місяці без перетирання.

Ключові слова: спектроскопічні методи, фториди Європію та Церію, окиснення-відновлення, сольові плави, люмінесценція.

Методами люмінесцентної спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття встановлено перебіг окисно-відновних процесів у системі $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. При зберіганні плавів системи на повітрі вміст йонів Eu^{3+} зростає, а йонів Eu^{2+} падає, причому, в розтертому стані значно сильніше.

Методами люминесцентной спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения установлено протекание окислительно-восстановительных процессов в системе $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. При хранении плавок системы на воздухе содержание ионов Eu^{3+} возрастает, а ионов Eu^{2+} падает, причем в растертом состоянии значительно сильнее.

Redox processes in the $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ system have been established by luminescence spectroscopy and diffuse reflection spectroscopy. When the system melts are stored in air, the content of Eu^{3+} ions increases, while the content of Eu^{2+} ions decreases, moreover, in a grinded state, these processes are much stronger.

Перелік посилань

1. Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Антонович В.П., Чівірева Н.О., Стоянова І.В., Вольчак Г.В., Дога П.Г. Спектроскопічні властивості застиглих плавів системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 10. – С. 120-128.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТОЧОК ІЗ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Діамант В. А.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
brutalisk13@ukr.net*

Відкриття флуоресцентних вуглецевих точок, відомих як вуглецеві квантові точки, привертає увагу багатьох дослідників. Вони синтезуються з недорогих вуглець-вмісних матеріалів, мають широке застосування: внаслідок біосумісності в біомедици (наприклад для біовізуалізації), оптоелектроніці та як хімічні флуоресцентні сенсори для вимірювання концентрації металів, рН, аніонів, органічних речовин і біомолекул, а також для зняття відбитків пальців. Нанорозмірні флуоресцентні вуглецеві матеріали з розміром менше 10 нм класифікують як вуглецеві квантові точки і відносять до окремого класу матеріалів. Вони можуть отримуватися із різних вуглецевих матеріалів таких як фулерени, графіт, вуглецеві нанотрубки та графен, свічна сажа, а також із біомаси і направленим синтезом із лимонної кислоти в поєднанні із азотовмісними та іншими органічними речовинами.

Ціллю даної роботи був синтез наноточок із доступної хімічної сировини. Нами, як прототип використано методику синтезу вуглецевого слабо кислого катіоніту та синтезовано нановуглецевий матеріал із вугілля БАУМ, HNO_3 із додаванням карбаміду. Вугілля промивали лугом; отриманий колоїд центрифугували. Виділено порошок чорного кольору і досліджено, що до температури 300 °С відщеплюються поверхневі функціональні групи. Про характер функціональних груп на поверхні вуглецевих наноточок судили за даними ІЧ – спектроскопії. Згідно ІЧ аналізу на поверхні присутні -ОН і -NH групи 3400-3100 cm^{-1} , і ароматичні кетогрупи 1690 cm^{-1} . Решта коливань – коливання бензольного кільця 1620 cm^{-1} і плоскі деформаційні коливання 1190, 1150 і 1050 cm^{-1} . Одночасно в ультрафіолетовій і видимій області реєструється декілька піків поглинання, а саме при 223 нм та 276 нм.

Визначення розмірів частинок провели вимірюванням розчину концентрацією 12,5 мг/100 мл з використання дзетасайзера та растрового електронного мікроскопу. При розподілі по об'єму виділено 2 фракції: із максимальним розміром частинок при 44 нм і 400 нм (рис. 1). Після 5 хвилин центрифугування (10000 обертів/хв) випадає агломерована частина матеріалу і фактично видно фракцію із максимальним розміром частинок біля 20 нм. Ми вважаємо що отримані частинки в колоїдному розчині значною мірою агломеровані. За допомогою скануючого мікроскопу можна також вивчити як окремі частинки так і агломеровані (рис. 2).

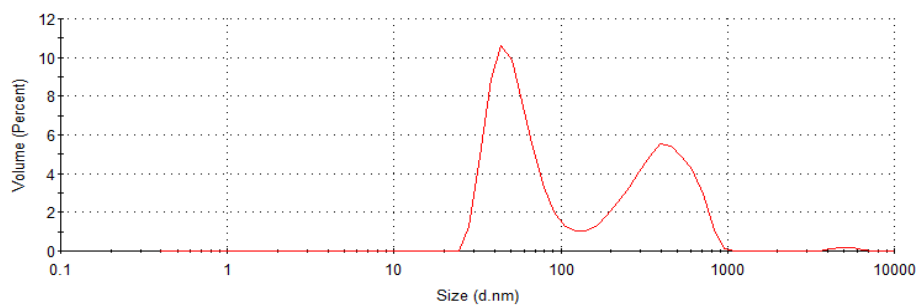


Рис. 1 Розподіл по розмірам для концентрації 12,5 мг/100 мл

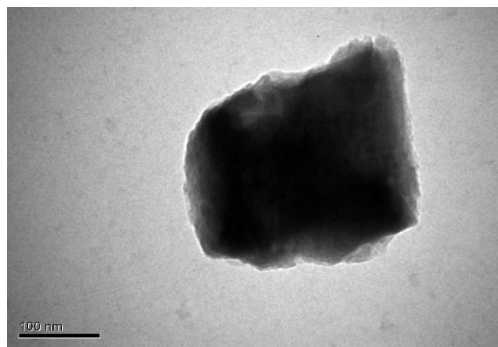


Рис. 2 Електронна мікрофотографія англомерованої фракції

Очевидно, що за допомогою електронного мікроскопу і дзета-сайзеру можна підібрати оптимальні умови розділення нановуглецевого матеріалу на вузькі фракції за допомогою різних режимів роботи центрифуги, що підтверджується по даним рис. 3.б.

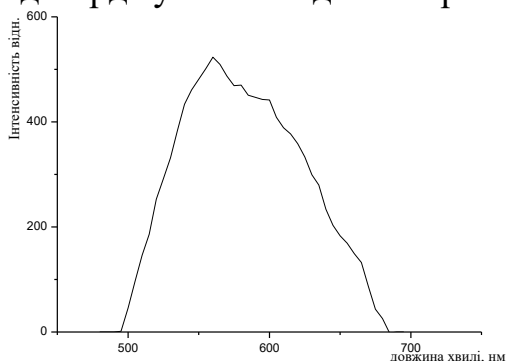


Рис. 3 а Спектр люмінесценції наноточок виміряний за допомогою приладу Spekol (НДР)

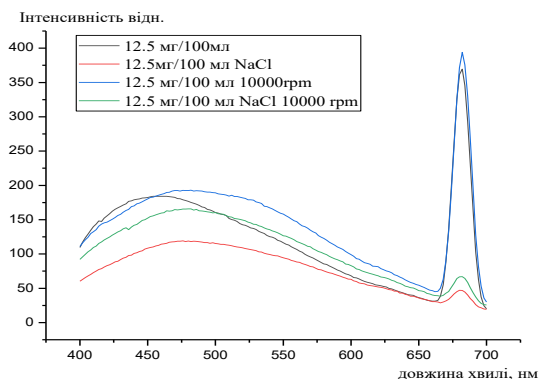


Рис. 3 б Спектр люмінесценції наноточок виміряний на базі приладу Спектрофлюориметер RF-6000 Shimadzu Europa

Таким чином було отримано нановуглецевий матеріал з частинками, що мали дві основні фракції розмірами всередньому 44 і 400 нм покриті функціональними групами $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$ на поверхні. Нановуглецевий матеріал легко диспергується у воді, утворюючи стійкі колоїдні розчини, що демонструють люмінесценцію в синьо-зеленій області видимого спектру (рис. 3 а і б).

ДОСЛІДЖЕННЯ АНОДОВАНОГО ОКСИДУ АЛМІОНІЮ, СИНТЕЗОВАНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНО, З ДОДАВАННЯМ ОКСИДУ ГРАФЕНУ У ЩАВЛЕВОКИСЛИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ

Куделко К.О., Рождественська Л.М., Огенко В.М.

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

Анодування алюмінію – економічно-ефективний, керований процес, в результаті якого отримують впорядковані, сотоподібні пористі масиви вертикальних каналів, які можуть широко використовуватися в якості мембран для розділення рідин, газів, в якості підкладок для синтезу наноструктур. Метою даної роботи було: встановити вплив добавки вуглецевого нанорозмірного модифікатора оксиду графену (ГО) на формування пористої анодної плівки під час електрохімічного окислення у щавлевому електроліті; оцінити вплив температури на порову структуру та морфологію анодних плівок.

Показано, що введення оксиду графену у співвідношенні 0,25% у щавлевокислий електроліт (0,3М) впливає на стабільність процесу анодування. Умови синтезу: процес анодування проводили двостадійно, при напрузі 40 В, при температурі 10°C, анодом була алюмінієва фольга технічної чистоти, товщиною 100 мкм. Попередньо робочу поверхню алюмінієвої фольги, знежирювали 96% етанолом в ультразвуковій ванні, анодну плівку стравлювали NaOH (конц).

Методом низькотемпературної сорбції-десорбції азоту встановлені пористі характеристики, визначена питома поверхня зразка анодованого алюмінію синтезованого з оксидом графену (АОА/ГО) і становить 35,5 м³/г, що у тричі більше ніж без вуглецевого модифікатора за аналогічних умов. (Табл. 1). Визначені пористі характеристики, підтверджені електронним мікроскопічним аналізом (Рис. 1) Виявлено, що наявність нанорозмірного оксиду графену у електроліті, призводить до отримання нанорозмірних масивів АОА з меншим радіусом пор АОА і становить 22 нм, при цьому зростає загальний об'єм мікропор. Термогравіметричним аналізом встановлено, що нагрівання плівки АОА до температури 600° С призводить до зменшення її маси менш ніж на 1 %, а зразок АОА/ГО втрачає 28% компонентів за аналогічних умов. В діапазоні температур до 100°C втрата маси пов'язана з видаленням фізично-сорбованої води. Елементним аналізом знайдено, що зразок синтезований в електроліті з додаванням вуглецевого модифікатора ГО, містить на 10 % більше вуглецю (Табл. 2).

В даному випадку наявність вуглецю зумовлена адсорбцією аніонів $C_2O_4^{2-}$ або $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ у кислому середовищі, а для зразка АОА/ГО - адсорбцією як аніонів кислоти, так і ГО.

Таблиця 1. Поверхнево-сорбційні характеристики

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$V_{\text{заг}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$S_{\text{micro}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$V_{\text{micro}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$R_{\text{середній}}, \text{нм}$
АОА	13,2	0,038	3,2	$1,1 \times 10^{-3}$	56
АОА/ГО	35,5	0,031	10,2	$4,7 \times 10^{-3}$	22

Таблиця 2. Елементний аналіз

Зразок	Атомне співвідношення, %		
	С	О	Al
АОА	20,61	39,08	46,31
АОА/ГО	30,82	44,95	24,23

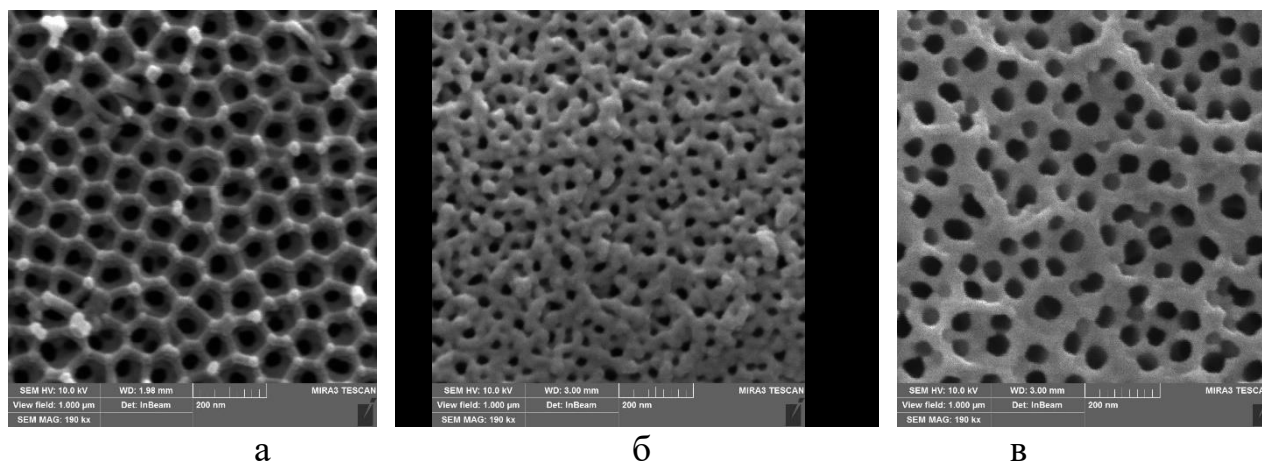
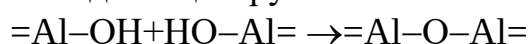


Рисунок 1. Морфологія поверхні анодованого оксиду алюмінію отриманого з 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (а), з 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та 0,25% ГО, зразок АОА отриманий у $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та 0,25% ГО відпалений при 500° С.

Прокалюванням зразка АОА/ГО до температури 500 °С, було встановлено, що незважаючи на крихкість керамічних плівок, можна отримати керамічні пористі масиви на алюмінієвих пластинах, використовуючи маску з фоторезиста та змінюючи дизайн електрохімічної комірки. Отже, після прокалювання зразка, спостерігаємо зміну пористої структури (Рис 1. в) Результатом впливу температури є розширенням пор до 40-60 нм, крім того спостерігаємо більш округлі пори. Можна припустити, що розширення пор пов'язано з видаленням сорбованої води. А також, згідно термограм, за вищих температур видаляється зв'язана вода та протікають процеси декарбонізації інкорпорованих оксалат-іонів (вище 150° С) з утворенням форміат-іонів:



Окрім того, відбувається конденсація груп –ОН за схемою:



Отже, додавання нанорозмірного вуглецевого модифікатору ГО до щавлевокислого електроліту призводить до зменшення розміру пор, які утворюються в АОО під час анодування, збільшення товщини їх стінок та пори характеризуються більшою гладкістю. Вірогідною причиною такого впливу є гідратація ГО: зв'язана вода зменшує Джоулів розігрів металу і, відповідно, електроліту у порах, що формуються при перебігу анодування. Вказані особливості пористої структури є важливими для масопереносу (гладкі стінки пор), для забезпечення розділової здатності (розміри пор) та механічної міцності мембран (товсті стінки). Наявність вуглецевого модифікатору, інкорпорованого до оксиду, безсумнівно, впливатиме на адсорбційну здатність мембран, що є важливим, наприклад, для видалення токсичних високомолекулярних компонентів з розчинів.

Окрім того, важливим є те, що мембрани з меншими порами можуть бути отримані зі застосуванням неагресивних реагентів.

Ключові слова: анодований оксид алюмінію, оксид графену, щавлева кислота, електрохімічний синтез.

Резюме

Введением оксида графена в щавлевокислый электролит и в структуру пористого анодированного оксида алюминия показана возможность регулировать пористые пленки.

Abstract

The addition of graphene oxide into the oxalic acid electrolyte changes structure of porous anodized aluminum oxide and possibility of controlling the porosity of films has shown.

GLASS MICROSPHERES INFLUENCING ON CARBON FIBER/PHENOLIC COMPOSITES ABLATIVE PROPERTIES FOR SOLID ROCKET MOTORS THERMAL PROTECTION SYSTEMS

Elkady M., Loboda P., Shemet V.

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
melkady35@gmail.com*

The glass hollow microspheres (HMS) are considered to be applied in carbon fiber/phenolic bulk moulding compound (BMC) for internal solid rocket motor (SRM) thermal protection system (TPS), owing to their outstanding thermal resistant properties served in hyperthermal environments. The ablation properties of carbon fiber/phenolic composites filled with HMS were investigated. Carbon fiber/phenolic/HMS bulk moulding compound were prepared using different content of HMS (5, 10, 20 & 30 wt.-%) by compression moulding (200 °C / 4 MPa). Thermal tests on BMC samples were carried out in the developed plant on cylindrical specimens (Ø 17 x 3 mm) in a flame flow at 1100 °C for 60 seconds. The microstructure and morphological characterization of bulk moulding compound was carried out using scanning electron microscopy (SEM).

Thermal stability and ablation resistance experiments showed that the BMC improved by increasing HMS content (30 wt.-%), and the weight loss decreased by about 20 % under thermal test conditions, and the backside temperature is about 50 °C for 18 seconds.

It was shown that the presence of HMS in the composites led to the formation of a heat reflection network char layer without large cracks on the ablated surfaces. The bulk moulding compound with the concentration of 5 wt.-% HMS increased the composite weight loss and decreased the ablation resistance compared with composites without HMS. It was found that the "effective" thermal conductivity coefficients are in the range of 0.05 – 0.18 W / (m x K). The char residue was 72 – 82 % and the size of the samples increased by 8 – 20 ± 2 %.

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МОРФОЛОГІЇ ТА СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ ГРАФЕНІВ СИНТЕЗОВАНИХ З СЕРЕДОВИЩА РІДКОГО АЗОТУ ТА ВОДИ

Пантелеймонов Р.А., Огенко В.М.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

**e-mail: radik20031@gmail.com*

Вже відомо десятки ефективних методів отримання графеноподібних структур, але найпопулярнішими досі залишаються хімічне осадження із газової фази, метод лазерної абляції та синтез в плазмо-дуговому розряді [1]. З названих методів вигідно виділяється саме синтез в плазмо-дуговому розряді, за допомогою якого є можливість направлено відтворювати певні вуглецевмісні структури, має низькі енергетичні затрати та витрати реагентів, високу чистоту отриманих наночастинок із скороченням кількості додаткових хімічних методів очищення. Це дає змогу отримувати високий вихід кінцевого продукту та можливість використання деяких продуктів переробки як вихідних реагентів[2]. Синтез в плазмо-дуговому розряді дає змогу створювати в зоні розряду екстремально високі температуру і тиск та миттєво зупиняти процес перебігу реакцій, що є вирішальним для конденсації вуглецевих структур певного типу: фулеренів, нанотрубок різного діаметру та довжини, оболонкових структур та інших. Як середовище можна використовувати не тільки гази, але й рідини [3], такі як вода, емульсії, суспензії, рідкий азот. Крім того, саме рідини є більш ефективними і зручними для отримання певних графеноподібних структур та дає можливість зміни фізико-хімічні властивості графенів введенням в графенову структуру гетероатомів ряду елементів, одним з яких є азот. Азот може впроваджуватись в решітку графеноподібних структур різними способами, які характеризуються різною конфігурацією міжатомних зв'язків (графітоподібний, піридиновий, пірольний, тощо). Враховуючи близькі атомні радіуси та співвимірну довжину зв'язків N – C та C – C, при входженні азоту в кристалічну ґратку графену майже не утворюються вакансії, які сприяють розсіюванню електронів, внаслідок чого зберігається висока рухливість носіїв заряду. Тому саме азот є ідеальним допантом для графену і має найбільш виражений легуючий ефект серед різних типів домішок. Наявність атомів азоту в графені підвищує також на $\sim 200^{\circ}\text{C}$ стійкість вуглецевої решітки [4].

Робота направлена на дослідження взаємозв'язку між морфологією та структурою поверхні графеноподібних структур, які синтезовані методом плазмо-дугового розряду в середовищі рідкого азоту та води.

При синтезі в якості електродів дугового розряду використовували пластини відходів виробництва різних функціональних виробів із спресованого терморозширеного природного графіту виробництва ООО ТМ Спецмаш, м. Київ. Зазначимо, що синтезовані окисненням (методом Хамера та іншими), з природного графіту зразки терморозширеного графіту вже мають чистоту понад 99,9%, що дуже важливо для використання вуглецю в джерелах струму [5].

Синтез проводили у термостійкому посуді. В якості дисперсійного середовища застосовували рідкий азот та дистильовану воду. Після випаровування азоту дисперсійна фаза вуглецевих частинок залишається у посуді у вигляді сухого порошку. Подальше розділення синтезованих вуглецевих наночастинок по розмірам проводилося методом седиментації у воді та етиловому спирті з подальшою обробкою ультразвуком. Зразки графену, що були синтезовані з дистильованої води фільтрувались через фільтруючу воронку ВФ 1-40 з наступним висушуванням за температури 50 °С протягом 10 хв.

Дослідженнями на скануючому електронному мікроскопі встановлено, що графеноподібні структури мають розмір пластинок від 50 до 150 нм та складаються з декількох шарів. Всі ці структури прозорі. Гідрофобні зразки знаходяться у вигляді плівки (рис.1).

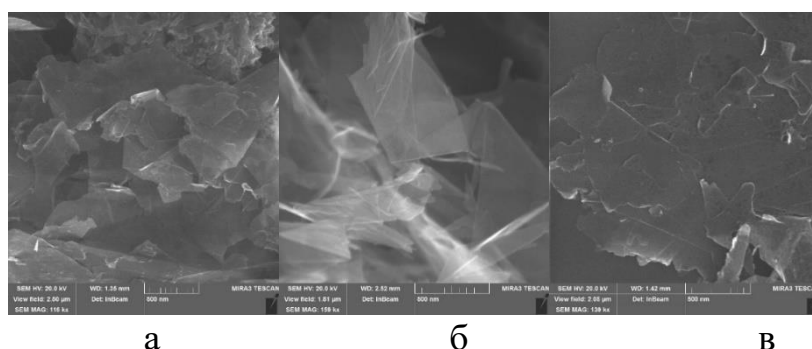


Рис. 1 – Зображення СЕМ графеноподібних структур: а) після синтезу з середовища рідкого азоту; б) гідрофільні частинки після синтезу у середовищі дистильованої води; в) гідрофобні частинки після синтезу у середовищі дистильованої води.

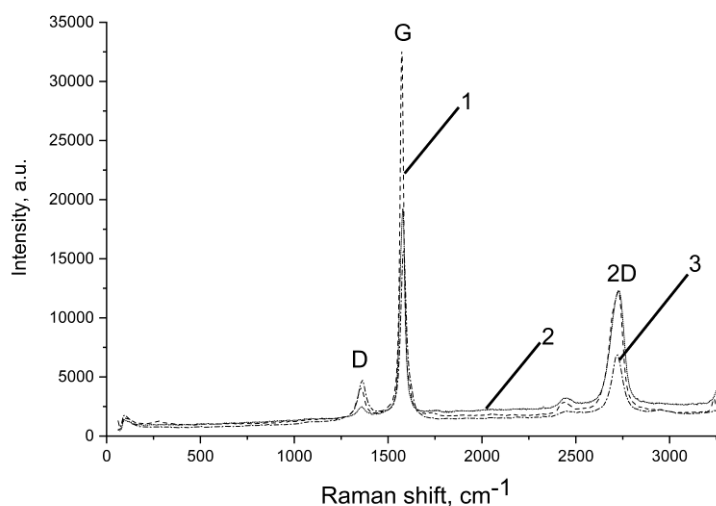


Рис. 2 – Спектри комбінаційного розсіювання: 1 – гідрофобні частинки графену; 2 – гідрофільні частинки графену; 3 – графен, отриманий після синтезу з середовища рідкого азоту.

В спектрах комбінаційного розсіювання (рис. 2) присутні два головних піки: G-лінія (1580 cm^{-1}), яка відноситься до коливань системи sp^2 -вуглецевих

зв'язків та 2D-лінія (2670 см^{-1}), що відповідає вібраційним станам дефектної гексагональної решітки. Ступінь структурної досконалості графена за співвідношенням I_D/I_G складає 0,126 для кривої 1 та 0,129 для кривої 2, та для кривої 3 – 0,060, а, отже, зменшення величини відношення I_D/I_G свідчить про збільшення ступеня досконалості структури графеноподібних наноструктур [6]. З цього можна зробити висновок, що азот, що включається в структуру графена по відношенню до води призводить до меншої кількості дефектів.

Перелік посилань

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и материалы на его основе // Радиоэлектроника | Наносистемы | Информационные технологии. - 2010. - Том 2. - С. 99-137.
2. Шмалько В.М., Кеуш Л.Г., Зеленський О.И. Наноматериалы из угля и продуктов его пиролиза. - Днепр: ЛИРА, 2018. - 162 с.
3. Носуленко В.И. Электрическая дуга в поперечном потоке среды-диэлектрика как источник тепла для новых технологий // Электрические процессы в технике и химии. - 2005. - Том 41, № 2. - С. 26-33.
4. Усачёв Д.Ю., Фёдоров А.В., Вилков О.Ю., Сеньковский Б.В., Адамчук В.К., Андрюшечкин Б.В., Вялых Д.В. Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота // Физика твердого тела. - 2012. - Том 55, № 6. - С. 1231-1237.
5. Усачёв Д.Ю., Фёдоров А.В., Вилков О.Ю., Сеньковский Б.В., Адамчук В.К., Андрюшечкин Б.В., Вялых Д.В. Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота // Физика твердого тела. - 2012. - Том 55, № 6. - С. 1231-1237.
6. Конакова Р.В., Коломыс А.Ф., Охрименко О.Б., Стрельчук В.В., Волков Е.Ю., Григорьев М.Н., Светличный А.М., Спиридонов О.Б. Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния света пленок графена на проводящих и полупроводящих подложках 6H-SiC // Физика и техника полупроводников. - 2013. - №том 47, вып. 6. - С. 802-804.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОГО ПЕРОВСЬКИТУ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Торчинюк П.В.¹, В'юнов О.І.¹, Власюк В.М.² Костильов В. П.², Білоус А.Г.¹

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

²*Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України
pasha.torchyniuk@gmail.com*

Органо-неорганічні перовськіти ABX_3 ($\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, $\text{B} = \text{Pb}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) – фотоактивні матеріали, на основі яких можна виготовити високоефективні сонячні елементи, які не поступаються ефективністю перетворення енергії традиційним фотовольтаїчним технологіям [1].

Органо-неорганічні перовськіти є класом матеріалів, які поєднують деякі переваги органічних і неорганічних напівпровідників: велике оптичне поглинання, великі рухливості носіїв заряду, і регульовану ширину забороненої зони [2]. Зміна стехіометрії вихідних реагентів та використання різних розчинників DMF, DMSO, GBL, NMP впливає на фізико-хімічні властивості, структурні властивості перовськітів [3]. Процес зародження та формування кристалів [4] визначається хімічною взаємодією органічного катіона, координуючого розчинника та неорганічної компоненти, яка впливає на властивості кристалічних плівок в цілому.

Метою даної роботи було дослідження властивостей плівок органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при різному співвідношенні вихідних реагентів у розчиннику DMF, DMSO.

Для синтезу плівок органо-неорганічних перовськітів використовували як вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ з різним співвідношенням (1:1, 1:2, 1:3). Як розчинник використовували диметилформамід (DMF), диметилсульфоксид (DMSO). Для отримання плівок органо-неорганічного перовськіту розчин вихідних реагентів наносили на скляні підкладки методом spin-coating.

Для визначення структурних характеристик плівок перовськіту (параметрів елементарної комірки, об'єму комірки) було досліджено дифрактограми плівок методом повнопрофільного аналізу по Рітвельду. Розрахунки структурних параметрів показують, що дифрактограми відповідають тетрагональній симетрії (просторова група I4/mcm (140)). Встановлено, що залежно від співвідношення вихідних реагентів та розчинника спостерігається незначні зміни параметрів елементарної комірки та об'єму. Ці зміни пояснюються незначною кількістю розчинника, що входить в структуру. Об'єм комірки при використанні розчинника DMSO є меншим, ніж при використанні розчинника DMF, що зумовлено утворенням щільніших плівок перовськіту, в структуру яких розчинник входить у меншій кількості.

Для плівок перовськіту було отримано залежність кристалічності (K) від температури обробки плівки (T). Встановлено, що на залежності $K = f(T)$

спостерігаються два максимуми: перший – зумовлений внеском кристалічних проміжних сполук та перовськіту, другий – зумовлений внеском тільки кристалічної фази перовськіту.

Для дослідження електрофізичних властивостей плівок використовували метод спектроскопії поверхневої фотонапруги та вимірювання пропускання. В результаті аналізу спектрів поверхневої фотонапруги встановлено, що довжина дифузії неосновних носіїв заряду більша за товщину плівок і становить при використанні розчинника DMF – 4,42 мкм (1:1), 1,19 мкм (1:2) та 4,75 мкм (1:3). При використанні розчинника DMSO та співвідношення реагентів 1:1, 1:2 і 1:3 довжина дифузії неосновних носіїв заряду становить 1,20 мкм, 2,58 мкм та 1,61 мкм відповідно. У всіх випадках отримуємо значення більші 1 мкм, що є важливим при розробці сонячних елементів. На основі аналізу спектрів поверхневої фотонапруги та спектрів пропускання було визначено ширину забороненої зони органо-норганічних перовськітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Встановлено, що ширина забороненої зони залежить від співвідношення вихідних реагентів та розчинника, який використовується в синтезі. Для плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2 \text{ і } 1:3$ у розчиннику DMF ширина забороненої зони складає 1,59; 1,62 і 1,57 еВ відповідно. При використанні розчинника DMSO та різного співвідношення вихідних реагентів ширина забороненої зони плівок перовськітів складає 1,57 (1:1); 1,53 (1:2) та 1,54 еВ (1:3).

Показано, що біля краю поглинання для перовськітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проявляється ефект Урбаха. Для плівок, отриманих при різному співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в розчиннику DMF, DMSO було визначено характеристичні параметри ефекту Урбаха.

Перелік посилань

1. Olaleru, S. A., Kirui, J. K., Wamwangi, D., Roro, K. T., & Mwakikunga, B. (2020). Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics. *Solar Energy*, 196, 295-309.
2. Saba, M., Quochi, F., Mura, A., & Bongiovanni, G. (2016). Excited state properties of hybrid perovskites. *Accounts of chemical research*, 49(1), 166-173.
3. Cui, D., Yang, Z., Yang, D., Ren, X., Liu, Y., Wei, Q., ... & Liu, S. (2016). Color-tuned perovskite films prepared for efficient solar cell applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 42-47.
4. Belous, A. G., V'yunov, O. I., Kobylanska, S. D., Ishchenko, A. A., & Kulinich, A. V. (2018). Influence of Synthesis Conditions on the Morphology and Spectral-Luminescent Properties of Films of Organic-Inorganic Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$. *Russian Journal of General Chemistry*, 88(1).

ВПЛИВ АЛЬТЕРНАТИВНИХ МЕТОДІВ ОБРОБКИ НА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ZnO/TiO₂ СИСТЕМИ

**Кізіон О.В., Сачук О.В., Зажигалов В.О., Кузнецова Л.С., Котинська Л.Й.,
Щербаков С.М., Циба М.М.**

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, відділ окислювальних
гетерогенно-каталітичних процесів, 03164, м.Київ, вул. Генерала Наумова, 13
kiz68@i.ua*

Фармацевтична промисловість – галузь економіки, яка швидко розвивається і є дуже прибутковою. У зв'язку з цим розвиток методу фото каталітичної деструкції фармацевтичних продуктів є актуальним. Одним з перспективних методів очищення є фотокаталіз, який активно застосовується в якості первинної обробки води в країнах Європи, США та Канади. Метою даної роботи є вивчення фотокаталітичних властивостей ZnO/TiO₂ системи в деструкції антибіотика метронідазолу у водному середовищі.

Фотокаталітичні зразки трьох видів синтезовані наступними методами: еквімолярна суміш ZnO/TiO₂=1:1, частину суміші обробили механохімічно (МХО) в планетарному млині (1год, 500 об/хв, кулі з ZrO₂ діаметром 10 мм) й частину - ультразвуком (УЗО) (30 хв у водному середовищі). Результати дослідження деяких фізико-хімічних властивостей синтезованих зразків представлені в табл.1. Як можна бачити МХО й УЗО впливає на питому поверхню і об'єм пор зразків, тоді як значення ширини забороненої зони змінюється незначно у порівнянні з вихідними оксидами.

Таблиця 1. Результати дослідження ZnO/TiO₂ зразків методами порометрії та спектрофотометрії порошків

№	Зразок	Обробка	*S _{пит.} , м ² /г	*V _{пор.} , см ³ /г	*E _g , eV
1	ZnO	-	4,0	0,08	3,37
2	TiO ₂	-	28,0	0,4	3,20
3	ZnO/TiO ₂	-	8,0	3,1	3,30
4	ZnO/TiO ₂	МХО	9,0	0,04	3,29
5	ZnO/TiO ₂	УЗО	6,0	0,06	3,26

*S_{пит.} – питома поверхня, V_{пор.} – загальний об'єм пор, E_g – ширина забороненої зони.

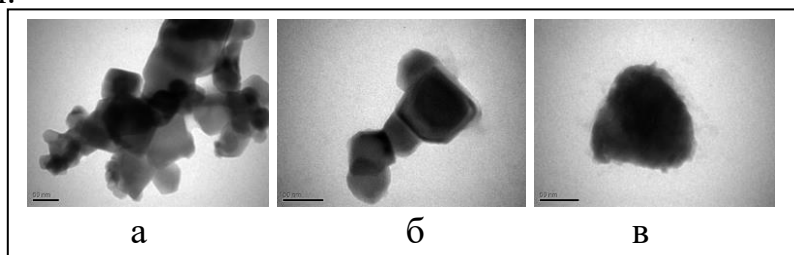


Рисунок 1. Мікрофотографії TEM: а) ZnO/TiO₂; б) ZnO/TiO₂ - УЗО;
в) ZnO/TiO₂ - МХО;

Дослідження термічної стабільності зразків показують присутність двох ендотермічних ефектів в 263-285 °С і 640-706 °С областях, що відповідає видаленню адсорбованої води і кристалізації TiO_2 , відповідно. Обробка порошків методами УЗО і МХО змінює їхню структуру у порівнянні з вихідним ZnO/TiO_2 зразком, що можна побачити з мікрофотографій ТЕМ (рис.1).

Результати фото каталітичних властивостей зразків показані в табл. 2. Встановлено, що МХО і УЗО ZnO/TiO_2 системи ведуть до значного збільшення фото каталітичної активності в реакції розкладу лікарських засобів, про що свідчать дані K_d і G .

Таблиця 2. Результати фотокаталізу розчину метронідазолу у присутності ZnO/TiO_2 композитів

№	Зразок	Обробка	Опромінення УФ-лампю (125 Вт)			Опромінення видимим світлом (70Вт)		
			Час, год	* K_d , с ⁻¹	* G , %	Час, год	* K_d , с ⁻¹	* G , %
1	ZnO	-	5	0,26	71,5	5	0,007	1,1
2	ZnO/TiO_2	МХО	5	0,35	80,8	5	0,02	19,4
3	ZnO/TiO_2	УЗО	5	0,82	98,4	1	0,03	14,8

* K_d – константа швидкості деградації метронідазолу; G – ступінь деградації метронідазолу.

Ключові слова: фотокаталізатор, механохімічна обробка, ультразвукова активація.

Короткий реферат. Показано перспективу використання альтернативних методів (МХО і УЗО) синтезу для створення високоефективних фотокаталізаторів деструкції лікарських препаратів. Встановлено, що використання активованих сумішей оксидів дозволяє регулювати фотокаталітичні показники деструкції метронідазолу.

Abstract. The prospect of alternative methods using (MChT and UST) of synthesis to create highly effective photocatalysts of drug destruction is shown. It is established that the use of activated oxide mixtures allows to regulate the photocatalytic parameters of metronidazole destruction.

Короткий реферат. Показана перспектива использования альтернативных методов (МХО и УЗО) синтеза для создания высокоэффективных фотокатализаторов деструкции лекарственных препаратов. Установлено, что использование активированных смесей оксидов позволяет регулировать фотокаталитические показатели деструкции метронидазола.

ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ ДЛЯ БАРОМЕМБРАННОГО РОЗДІЛЕННЯ

Чміленко В.В., Дзязько Ю.С., Рождественська Л.М.

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

Мета і завдання. Мета роботи – розробка мембран механічно міцних, з високою продуктивністю селективністю по відношенню до колоїдних частинок, а також стійких до забруднень органічними речовинами.

Завдання – розробка методів синтезу органо-неорганічних ультратананофільтраційних мембран з інкорпорованим активним шаром гідрофільного наноконпозиційного неорганічного сорбенту та діагностика структури та функціональних властивостей мембран.

Об'єкт дослідження. Полімерні ультрафільтраційні мембрани, на основі полісульфону та поліакрилонітрилу, активний шар яких містить наноконполит, що включає гідратований діоксид цирконію та графен. Сорбційні та гідрофільно-гідрофобні властивості комполитів, електрохімічні та розділові властивості мембран, баромембранне розділення. Для порівняння використовувалися мембрани, модифіковані тільки діоксидом цирконію.

Розділова здатність мембран забезпечується за рахунок ультратонкого активного шару, розмір пор якого становить декілька десятків нанометрів. Активний шар закріплено на макропористій підкладці, розмір пор якої знаходиться у мікронному діапазоні, підкладка забезпечує механічну стійкість мембран. Поєднання макропористої підкладки та ультратонкого активного шару надає матеріалам комплекс властивостей, необхідних для баромембранного розділення: високої швидкості фільтрації та здатності затримувати колоїдні частинки. Для надання мембранам спроможності затримувати нанорозмірні частинки, їх модифікують неорганічними іонами, наприклад, гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ). Для посилення гідрофільності до неорганічного іоніту додають окислений графен (ОГ), являє собою наночастинки моношару графіту, по периметру яких розташовані карбоксильні та фенольні групи, а поза площиною – фенольні та епоксидні або графеноподібні матеріали.

Методи та засоби дослідження. Застосовували методи осадження (модифікування мембран), трансмісійної електронної мікроскопії (вивчення морфології наноконполиту), скануючої електронної мікроскопії (вивчення морфології мембран), потенціометричний (вимірювання мембранного потенціалу для оцінки пористості, що забезпечує роздільну здатність), кондуктометричний (для дослідження коефіцієнту дифузії електроліту).

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

Розроблено спосіб модифікування матеріалів для баромембранного розділення, який передбачає утворення наноконполиту ГДЦ – ОГ у порах активного шару полімерних мембран. Застосуванням методу еталонної контактної порометрії виявлено гідратацію ОГ у воді. Показано, що графен

покриває частинки неорганічної матриці, розпушуючи її в широкому інтервалі розмірів пор. Із застосуванням потенціометричного методу встановлено розмір пор, утворених наноккомпозитом (≈ 3 нм). Встановлено, що додавання ОГ до неорганічного наповнювача призводить до збільшення швидкості дифузії іонів. Враховуючи це, спосіб модифікування може бути застосований й для іонообмінних мембран та іонітів. Композиційні мембрани рекомендуються використовувати для переробки рідин біогенного походження, наприклад, для виготовлення концентрату білків з молочної сироватки, а також можуть бути використані для водопідготовки та водоочищення,

Результати дослідження.

Для дослідження дифузії іонів використовували двокамерну комірку, відділення якої були розділені мембраною. Одну камеру комірки заповнювали 0,1 М розчином LiCl або NaCl, а іншу – деіонізованою водою. Досліджено фільтрування водопровідної води, розчинів овальбуміну (ОВА, 40 кДа) та альбуміну бичачої сироватки (БСА, 69 кДа). Фільтрування білкових розчинів проводили під тиском 1 атм. Попередньо було встановлено, що на поверхні волокон підложки неорганічні частинки осаджуються у вигляді агрегатів, розмір яких досягає декількох мікрон [1]. Композит вводили лише до активного шару полімерної мембрани. Пори активного шару є щілинними, і вони формують затримуючу здатність даного типу мембран до колоїдних частинок. Вплив модифікатору на проникність до іонів мембран оцінювали шляхом визначення коефіцієнтів дифузії (D_i) катіонів Li^+ та Na^+ , оскільки ОГ демонструє переважно катіонообмінні властивості, та посилює катіонообмінну здатність ГДЦ. В усіх випадках для іонів Li^+ знайдено більш високі коефіцієнти дифузії, ніж іони Na^+ . Для мембрани, полімерна основа якої характеризується найменшою продуктивністю за водою, частинки ОГ у складі модифікатору дещо уповільнюють перенос іонів. Дифузійна складова внутрішньопорового подвійного електричного шару гальмує перенос іонів. У випадку мембран, полімерна основа яких характеризується високою продуктивністю, значення D_i є вищими порівняно з мембранами, які містять тільки ГДЦ. Це, вочевидь, зумовлено більш високим вмістом ОГ в активних шарах таких мембран, адже згідно з даними продуктивності та селективності, активні шари мембран ПАН-3 та ПАН-4 містять більші пори у порівнянні з мембраною ПАН-2. Таким чином, попередній тест показав, що ОГ пришвидшує дифузію іонів через мембрани ПАН-3 та ПАН-4 порівняно з мембранами ПАН-3-ГДЦ та ПАН-4-ГДЦ, що є непрямым свідченням про збільшення розміру пор у активному шарі. Досліджено також вихідні полімерні мембрани та мембрани, модифіковані ГДЦ. Встановлено, що залежності кумулятивного об'єму пермеату водопровідної води (V) від часу фільтрації (t) апроксимуються лінійними поліномами першого або другого порядків (рис. 2). Для мембран, що містять наночастинки ГДЦ-ОГ, знайдено менший потік пермеату, ніж для вихідної мембрани, що зумовлено заповненням пор полімерної матриці композитом. Отримані результати узгоджуються з даними, отриманими при дослідженні дифузії іонів, і свідчать про збільшення розміру пор, які визначають затримуючу здатність мембран.

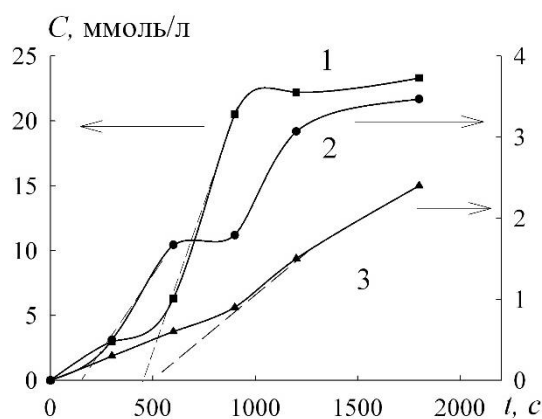


Рис. 1. Концентрація продифундованих іонів Li^+ як функція часу (1 - ПАН-2, 2 - ПАН-2-ГДЦ, 3 - ПАН-2-ГДЦ-ОГ).

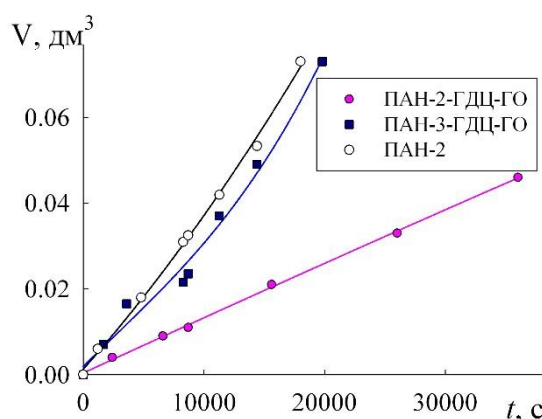


Рис. 2. Залежність об'єму пермеату, який утворювався при фільтруванні водопровідної води, від часу

Встановлено, що присутність ОГ у мембрані сприяє збільшенню швидкості дифузії електроліту (з однієї сторони мембрани знаходився 0.1 М розчин NaCl або LiCl), а з іншої – деіонізована вода).

Ключові слова. Органо-неорганічні композиційні мембрани, гідратований діоксид цирконію, графен, оксид графену, наноккомпозит, наночастинки, зарядова селективність.

Перелік посилань

1. Zmievskii Y., Rozhdestvenska L., Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. Springer. Proc. Phys. 2017. **195**: 675.
2. Rozhdestvenska, L. M.; Kudelko, K. O.; Ogenko, V. M.; Plisko, T.V.; Bildyukevich, O. V.; Borisenko, Yu.V.; Chmilenko, V. V. Membranes modified with nanocomposites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene// Ukrainian Chemistry Journal. - 2020. - T. 86, No. 3/4. - S. 91-107

EFFECT OF THE METHOD OF SYNTHESIS OF CERIUM DIOXIDE NANOPARTICLES ON THEIR PHYSICAL-CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES

Timashkov I.¹, Shlapa Yu.¹, Siposova K.², Musatov A.², Belous A.¹

¹*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine*

²*Institute of Experimental Physics SAS*

timashkov.chem@gmail.com

Oxidative stress, which appear after chemotherapy or radiation damage, can cause various diseases such as acute radiation thickness, neurodegenerative diseases etc. [1,2]. Therefore, the development of biocompatible materials, which possess the high antioxidant activity and can be used for fighting with the oxidative stress, is an important direction for modern science. Nanosized cerium dioxide (CeO₂) is of particular interest since it is known that CeO₂ nanoparticles can possess catalase- and superoxiddismutase-like activities as well as they are highly biocompatible [3-5]. However, to provide the high level of antioxidant activity of CeO₂, there are many requirements to such nanoparticles: i) presence of Ce⁴⁺/Ce³⁺ ion couple on the nanoparticles surface; ii) size of CeO₂ nanoparticles should be less than 20 nm since the decrease of the particles size leads to the enrich of their surface with Ce³⁺ ions [6]. Moreover, synthesized CeO₂ nanoparticles should exhibit high stability in their aqueous suspensions for successful biomedical application [7,8].

Taking into account the fact that structural, physical-chemical and morphological features of CeO₂ nanoparticles significantly depend on the method and conditions of synthesis, the aim of this study was the investigation of the effect of the conditions of synthesis on the physical-chemical parameters and biological activity of CeO₂ nanoparticles obtained via different methods.

Within this study, CeO₂ nanoparticles were synthesized via three methods: i) precipitation in the reverse microemulsions; ii) precipitation in mixed water/alcohol solutions; and iii) precipitation in water/alcohol solutions at the constant pH value. Main parameters of synthesized nanoparticles are summarized in the Table.

Table. Parameters of CeO₂ nanoparticles synthesized via different methods

Sample	Conditions of synthesis	d _{XRD} (nm)	d _{TEM} (nm)	[Ce ³⁺]/ [Ce ⁴⁺]	ζ-potential (mV)
Ce_1	microemulsion based on TX100	10.3	6.8	0.38	+46.9
Ce_2	microemulsion based on Brij35	8.8	5.9	0.49	+37.7
Ce_3	water solution	14.7	13.4	0.29	+40.9
Ce_4	75% isopropanol solution	10.2	3.5	0.61	+42.9
Ce_5	water solution pH 9	14.6	13.4	0.27	+42.2
Ce_6	75% isopropanol solution pH 9	10.1	4.2	0.52	+47.8

According to XRD data, CeO₂ nanoparticles have the crystalline structure at the synthesis temperature independently on the method of synthesis. However, method and conditions of synthesis effect on the morphology and properties of the obtained nanoparticles. In case of the precipitation in the reversed microemulsions, the sizes of nanoparticles reduce with the increasing the length of the hydrophilic part of the surfactant used for the formation of microemulsion.

Sizes of CeO₂ nanoparticles precipitated in the water/alcohol solutions depend on the physical properties of the solution, i.e. on the dielectric constant: the higher concentration of the alcohol – the lower dielectric constant of the medium and the smaller size of the obtained particles, respectively. At the same time, control of pH value during the synthesis of CeO₂ by the precipitation in the solutions does not significantly effect on the average diameter of nanoparticles, but in case of completely aqueous solution, the size distribution for the obtained CeO₂ nanoparticles is narrower than for such nanoparticles obtained at the changed pH (Fig. 1).

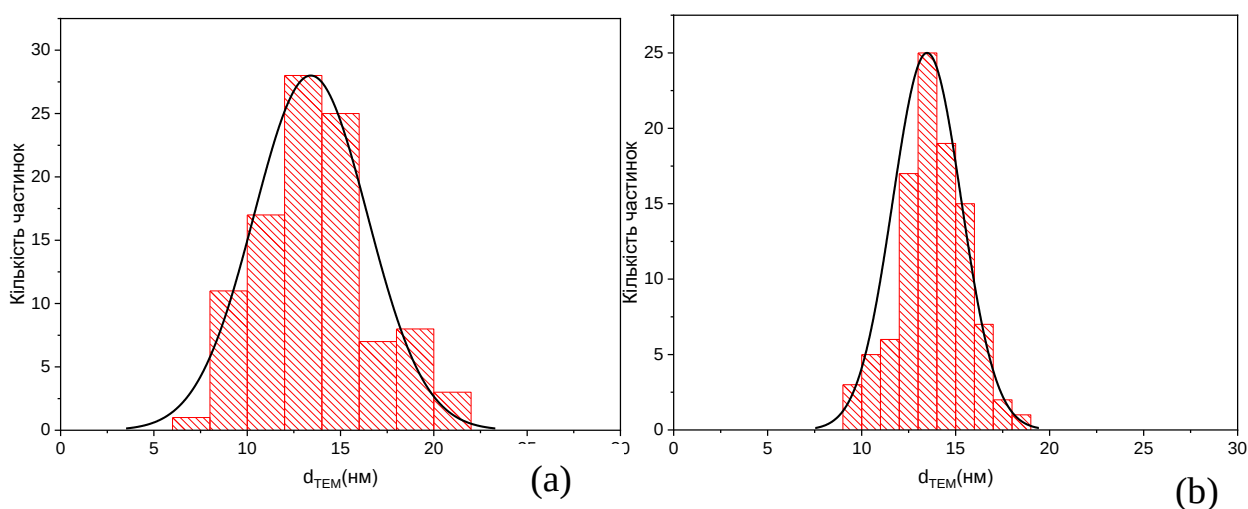


Figure 1. Size distribution histograms calculated via TEM data for CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation in aqueous solution at varied (a) and constant pH (b)

According to XPS data, ratio of Ce³⁺/Ce⁴⁺ ions on the surface of CeO₂ nanoparticles is determined by the sizes of particles: the smaller particles – the higher concentration of Ce³⁺ ions on their surface. The aqueous suspensions based on the obtained CeO₂ nanoparticles are highly stable without using any additional stabilizers since all nanoparticles are characterized by the high positive zeta-potential values (>+40 mV).

Investigations of biological properties of all synthesized nanoparticles point on the high biocompatibility of such particles and their biological activity is determined by their physical-chemical properties. It was shown that independently on the method of synthesis, larger CeO₂ nanoparticles with lower concentration of Ce³⁺ ions possess catalase-like activity, when smaller CeO₂ nanoparticles with higher concentration of Ce³⁺ ions – superoxidedismutase-like activity. Combination of these two types of enzymatic activities provide the antioxidant behavior of CeO₂. It was established that

CeO₂ nanoparticles exhibit anti-amyloid effect and can be used for the inhibition of the amyloid aggregation on the example of insulin. Moreover, CeO₂ nanoparticles demonstrate the high promising benefit for study the interaction between the oxidation stress and diseases connected with the formation of the amyloid fibrils.

Перелік посилань

1. *Dean P. Jones* Redefining Oxidative Stress // ANTIOXIDANTS & REDOX SIGNALING – 2006. – Vol. 8. – P. 1865.
2. *Kevin J. Barnham, Colin L. Masters and Ashley I. Bush* NEURODEGENERATIVE DISEASES AND OXIDATIVE STRESS // NATURE REVIEWS DRUG DISCOVERY – 2004. – Vol. 3, – P. 205.
3. *S. Khan, A. A. Ansari, C. Rolfo, A. Coelho, M. Abdulla, K. Al-Khayal and R. Ahmad* Evaluation of *in vitro* cytotoxicity, biocompatibility, and changes in the expression of apoptosis regulatory proteins induced by cerium oxide nanocrystals // *Sci. Technol. Adv. Mater.*, – 2017, – Vol. 18(1), – P. 364.
4. *C. Strobel, M. Förster and I. Hilger* Biocompatibility of cerium dioxide and silicon dioxide nanoparticles with endothelial cells // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014, – Vol. 5, – P. 1795.
5. *V. Sarnatskaya, Yu. Shlapa, L. Yushko, I. Shton, S. Solopan, G. Ostrovska, L. Kalachniuk, A. Negelia, L. Garmanchuk, I. Prokopenko, N. Khudenko, V. Maslenny, L. Bubnovskaya, A. Belous, V. Nikolaev* Biological activity of cerium dioxide nanoparticles // *J. Biomed. Mater. Res.*, – 2020, – Vol. 108, – P 1703.
6. *I. Celardo, M. De Nicola, C. Mandoli, J. Z. Pedersen, E. Traversa and L. Ghibelli* Ce³⁺ ions determine redox-dependent anti-apoptotic effect of cerium oxide nanoparticles // *ACS Nano*, – 2011, – Vol. 5(6), – P. 4537.
7. *A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, R. Aggarwal, J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, J. McGinnis and S. Seal* Nanoceria as Antioxidant: Synthesis and Biomedical Applications // *Jom*, – 2008, – Vol. 60(3), – P. 33.
8. *M. Nyoka, Y. E. Choonara, P. Kumar, P. P. D. Kondiah and V. Pillay* Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles Using Various Methods: Implications for Biomedical Applications // *Nanomaterials*, – 2020, – Vol. 10, – P. 242.

ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ ІОНОПРОВІДНІ ІОНІТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ

Федіна І.В., Коломієць Є.О., Дзязько Ю.С

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

Мета роботи полягала у розробці органо-неорганічних іонообмінних матеріалів для процесів, які поєднують іонний обмін та електродіаліз. Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання, такі як розробка способів одержання аніонообмінних композитів на основі полімерних аніонітів та протонпровідних мембран, які передбачають формування неорганічної складової із певними морфологічними особливостями (в агрегованому або неагрегованому стані), а також, дослідження сорбційних та електропровідних властивостей композитів;

Робота полягала у розробці органо-неорганічних іонообмінних матеріалів для процесів, які поєднують іонний обмін та електродіаліз. Розроблені підходи модифікування іонообмінних полімерів можуть бути також застосовані й по відношенню до іонпровідних мембран для низькотемпературних паливних елементів. Розробляли способи синтезу неорганічної іонообмінної складової в аніонообмінних смолах та мембранах, які дозволяють отримувати модифікатор (гідратовані діоксиди цирконію та титану, гідрофосфат стануму) із певними морфологічними особливостями: у вигляді неагрегованих наночастинок або їх глобулярних або дендритних агрегатів.

Перші дослідження електродеіонізації були спрямовані на видалення з слабомінералізованих розчинів катіонів лужних металів, а також деяких аніонів (Cl^- і SO_4^{2-}) [52], в останні роки також проводяться роботи в цій області. Видалення багатозарядних іонів не розглядалося, оскільки вони утворюють нерозчинні сполуки, які осідають в камерах знесолення, збільшуючи їх електричне та гідродинамічний опір.

Вельми важливим фактором, який обмежує застосування процесів ЕДІ, є низька селективність іонообмінних смол: із розчину переважно вилучаються іони жорсткості. Для забезпечення вилучення іонів Ni^{2+} процес здійснювали у циклічному режимі. Акумуляування органічних речовин іонообмінними смолами призводить до затухання процесу.

Оскільки сфера застосування сорбентів, які здатні поглинати хромат-іони, включає, перш за все, видалення цих іонів з природних вод з метою одержання якісної питної води, практичне значення мають тільки ті сорбенти, які найбільш ефективно функціонують в області дуже низьких концентрацій токсичних компонентів. На рисунку представлено залежності коефіцієнтів розподілу хромат-іонів від рН рівноважного розчину. Високі значення коефіцієнтів розподілу, що досягають 5000 для композиційних матеріалів і значно перевищують аналогічні величини для вихідного аніоніту, дозволяють зробити припущення про те, що композити можуть бути ефективними й для видалення токсичних компонентів з води. Відсутність впливу рН на розподіл іонів у системі

розчин - сорбент свідчить про високу селективність останнього. Завдяки цьому нівелюється конкуруючий вплив аніонів OH^- або аніонів кислоти, яка застосовується для підкислення.

Таким чином, проведене дослідження показало можливість значного посилення сорбційних властивостей полімерного аніоніту по відношенню до хромат-іонів, що досягається за рахунок введення до полімерної матриці неорганічних сорбційно активних компонентів - гідратованих оксидів олова та заліза. Знайдено вплив неорганічних складових на підвищення селективності сорбції при низькому вмісті в розчинах токсичних компонентів.

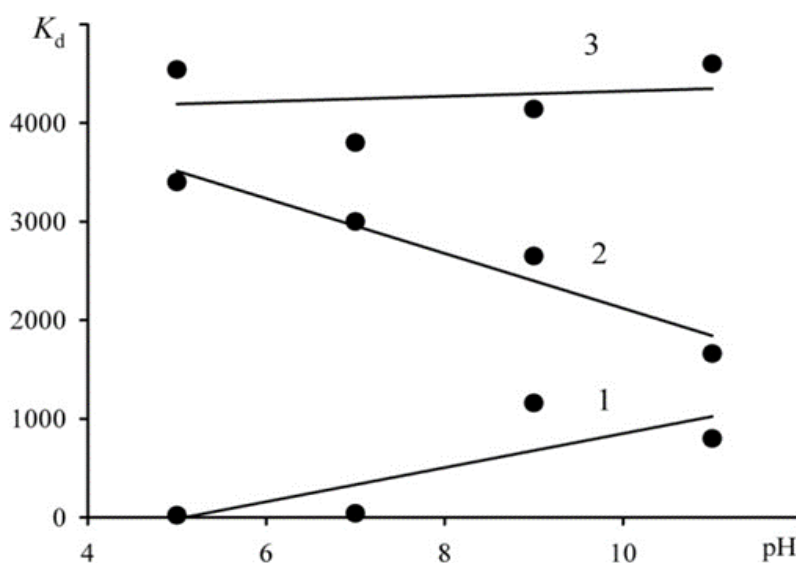


Рисунок. Залежність коефіцієнту розподілу хромат-іонів від pH рівноважного розчину. Вихідна концентрація Cr(VI) становила 5 мг дм^{-3} . Іоніти: ГДЦ (1), аніонообмінна смола (2), композит (3).

Розроблено способи синтезу неорганічної іонообмінної складової в аніонообмінних смолах та мембранах, які дозволяють отримувати модифікатор (гідратовані діоксиди цирконію та титану, гідрофосфатстануму) із певними морфологічними особливостями: у вигляді неагрегованих наночастинок або їх глобулярних або дендритних агрегатів.

Показано, що за одних і тих же умов осадження гідратований діоксид цирконію осаджується в матриці у вигляді неагрегованих наночастинок, а гідратований діоксид титану – у вигляді агрегатів наночастинок.

Знайдено, що модифікування аніонообмінної смоли наночастинами ГДЦ призводить до збільшення швидкості переносу протиіонів (зростання електропровідності): коефіцієнти дифузії іонів HCrO_4^- , визначені електромембранним методом, досягають 1.84×10^{-12} (вихідна смола) та $4.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ (композит).

Досліджено сорбцію іонів HCrO_4^- у динамічному режимі іонітом, який містить неагреговані наночастинок ГДЦ. Показано, що композит демонструє значно більшу ємність до проскоку у порівнянні з немодифікованою смолою.

Додавання до хромвмісного розчину Na_2SO_4 призводить до значного зменшення ємності до проскоку модифікованого іоніту. У випадку композиту зменшення є не вельми суттєвим.

Модифікування аніонообмінної смоли наночастинками ГДЦ призводить до збільшення швидкості переносу протиіонів: електропровідність Cl^- -заміщеної форми немодифікованої смоли становить $0.01 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, а композиту, який містить гідратованого діоксиду цирконію – $0.038 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Коефіцієнти дифузії іонів HCrO_4^- , визначені електромембранним методом, досягають 1.84×10^{-12} (вихідна смола) та $4.12 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ (композит).

Іоніти, модифіковані неагрегованими наночастинками ГДЦ, використані для електродеіонізаційного видалення іонів HCrO_4^- з розчину, який моделює промивні води гальванічної ванни. На відміну від іонообмінної смоли, основний перенос іонів відбувається у фазі іоніту, а вміст токсичного компоненту у розчині знижується до рівня ГДК.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ІОНІВ КУПРУМУ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
osokin@cf.dnu.dp.ua*

За допомогою сучасних методів квантово-хімічного моделювання можна прогнозувати перебіг та особливості будови різних органічних та неорганічних речовин. В попередніх роботах вивчався вплив деяких органічних добавок на будову змішаних хлоридних комплексів іонів Купруму [1,2]. Але для побудови механізмів реакції за участі цих органометалевих комплексів необхідне розуміння будови та енергетики вихідних хлоридних комплексів іонів Купруму у водному середовищі.

В даній роботі було проведено квантово-хімічне моделювання хлоридних аквакомплексів іонів Купруму та була досліджена енергетика приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери хлоридних комплексів іонів Купруму в якості атома комплексоутворювача. Методика проведення розрахунків наведена в роботі [3]. Були розглянуті випадки де хлорид-аніон знаходиться у внутрішній координаційній сфері (в.к.с.) комплексу. Встановлено, що для комплексів Cu^{2+} одночасно з хлорид-аніоном максимально можуть утримуватись до чотирьох молекул води. В той же час у комплексах Cu^+ з хлорид-аніоном утримується лише одна молекула води, а у комплексі атомарного купруму $[\text{Cu}^0\text{Cl}]^-$ молекули води у в.к.с не утримуються взагалі.

Для можливості порівнювати системи між собою підтримувалась однакова кількість атомів в системі у вигляді кластеру загального складу $[\text{Cu}^z(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl})]^{z-1}(\text{H}_2\text{O})_m$, де $m + n = 4$, z – заряд центрального іона (табл.).

Таблиця. Абсолютні енергії кластерів $[\text{Cu}^z(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl})]^{z-1}(\text{H}_2\text{O})_m$ та енергії зв'язування (Cu–Cl)-зв'язку

Кластер	Е, Н	Е _b (Cu– Cl)
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]^+$	–2406,375	–108,38
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]^+(\text{H}_2\text{O})$	–2406,358	–114,62
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})]^+(\text{H}_2\text{O})_2$	–2406,324	–122,07
$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]^+(\text{H}_2\text{O})_3$	–2406,283	–130,67
$[\text{Cu}^{2+}(\text{Cl})]^+(\text{H}_2\text{O})_4$	–2406,223	–179,85
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})](\text{H}_2\text{O})_3$	–2406,532	–152,71
$[\text{Cu}^+(\text{Cl})](\text{H}_2\text{O})_4$	–2406,488	–148,68
$[\text{Cu}^0(\text{Cl})]-(\text{H}_2\text{O})_4$	–2406,601	–100,63

Послідовне приєднання молекул води до в.к.с. комплексу $[\text{Cu}^z(\text{Cl})]$ відбувається з поступовим зменшенням енергетичного ефекту. Приєднання першої молекули води супроводжується найбільшим енергетичним ефектом і

для комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]^+$ та $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]^+$ становить $-157,88$ та $-116,24$ кДж/моль, відповідно. Слід зазначити, що приєднання п'ятої молекули води до в.к.с. хлоридних комплексів Cu^{2+} та приєднання другої – до в.к.с. хлоридних комплексів Cu^+ призводить до переходу хлорид-аніону до зовнішньої координаційної сфери комплексів. Було показано, що енергії зв'язування ($\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}$)-зв'язку майже рівномірно зменшується зі збільшенням кількості молекул води у в.к.с. Показано, що (Cu^0-Cl)-зв'язок теоретично може утворюватись, але є майже вдвічі слабшим ніж ($\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}$)-зв'язок. Залежність абсолютної енергії кластерів $[\text{Cu}^z(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cl})]^{z-1}(\text{H}_2\text{O})_m$ від кількості води у в.к.с. добре описується поліномом другого ступеня $y = 0,006 \cdot x^2 - 0,002 \cdot x - 2406$, з коефіцієнтом детермінації близько одиниці $R^2 = 0,999$. Для найстабільніших комплексів, а саме $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]^+$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]$ були розраховані граничні орбіталі (на рис. показні ВЗМО).

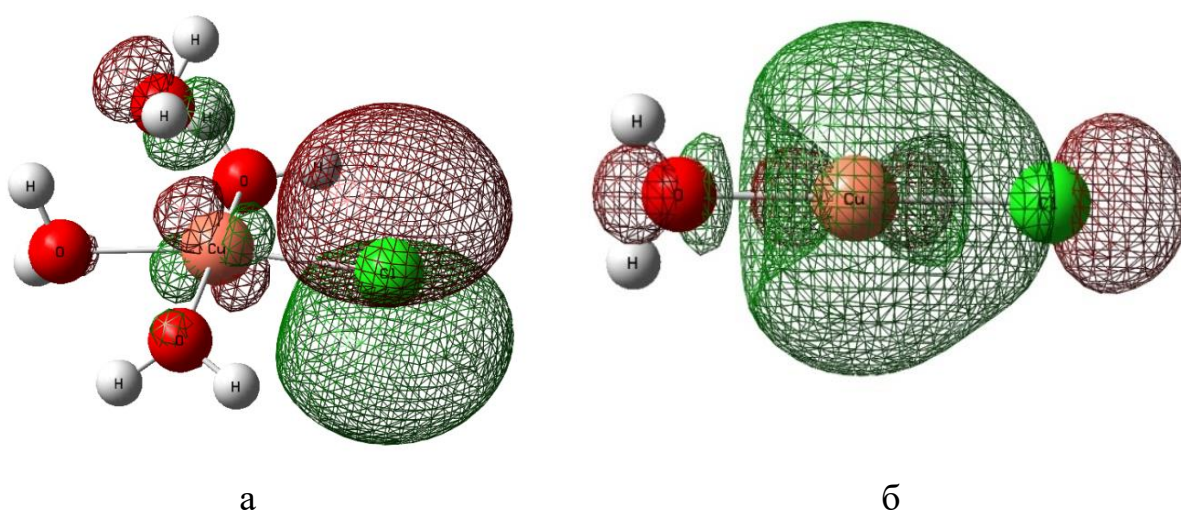


Рисунок. Графічне зображення ВЗМО для: а – $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})]^+$, б – $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]$

Перелік посилань

1. Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А. Особливості будови та реакції утворення змішаних хлоридних π -комплексів купруму(І) з фумаровою кислотою у водному розчині // XIX Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: Матеріали конференції – Дніпро. – 2021. – С.79–83.
2. Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А. Вплив хлорид-аніонів на $d\pi-p\pi$ -зв'язування іонів купруму(І) з малеїноювою кислотою у складі аквакомплексів // Збірник наук. статей Восьмої міжнародної науково-практичної конференції: Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – Київ. – 2020. – С. 304–307.
3. Vargalyuk V.F., Osokin Y.S., Polonsky V.A., Glushkov V.N. Features of ($d\pi-p\pi$)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.

ACIDITY DETERMINATION OF HIERARCHICAL ZEOLITES BY POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD

Lozovytska O.I., Kurmach M.M., Konysheva K.M., Shvets O.V.

*L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine,
31 Nauki Av., Kyiv-03028, Ukraine,
olialoz12@gmail.com*

Hierarchical zeolites are a new type of porous solid acid materials which combine two or more classes of porous systems, which facilitates transport of bulk molecules to active sites. The latter allow to obtain materials with improved catalytic properties. Investigation of acidity (concentration, type and strength of acidity) is one of the most powerful methods to predict catalytic properties of synthesized materials. Potentiometric titration is one of the most interesting method to characterize acidic properties of zeolites. Concentration and strength of hierarchical zeolites (pK_a values) of samples was calculated according Gran theory.[1]

Synthesis of hierarchical zeolites was performed using Gemini-type surfactants as structure directing agents. H-forms of hierarchical zeolites was obtained by ion-exchange method and NaOH was used as titrant. It was established that for hierarchical Al-MOR zeolites (fig.1), pK_a of the strongest centres is around 3,5-3,6. Strength of acid sites increased in following range: BEA < MFI < MTW < MOR. Strength of Brønsted acid sites (BAS) within one zeolite structure (BEA, MTW, MFI) decrease in the range Al > Ga >> B, although the difference in strength between aluminosilicate and gallosilicate centers is not significant.

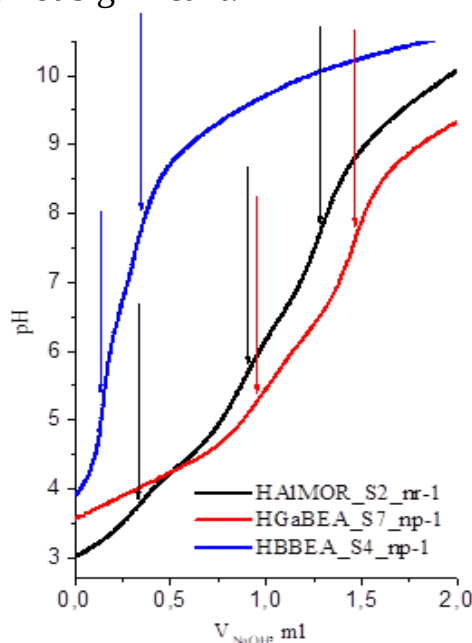


Figure 1. Typical curves for potentiometric titration of hierarchical Al and Ga-containing zeolites

References

1. Gran, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II.// *Analyst.* – 1952. – Vol.77. – P. 661–671.

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНИХ АНІОННИХ ГЛИН ПЕРЕМЕННОГО СКЛАДУ

Бутенко Е.О., Ярошук К.П.

*Кафедра хімічної технології та інженерії ДВНЗ «ПДТУ»
butenko_e_o@pstu.edu*

Мета роботи – розробка універсальних сорбентів для очищення природних та питних вод, шляхом зниження вмісту токсичних речовин органічного та неорганічного типу до показників ГДК.

Об'єкт дослідження – синтетичні шаруваті аніонні глини різного складу

Синтетичні аніонні глини можуть бути синтезовані за допомогою різних методик залежно від конкретних вимог і властивостей, одержуваної сполуки. Широко використовуваними методами для отримання ШПГ існують: методи осадження, гідроліз, гідротермальний синтез, аніонообмінні технології, золь-гель методи, метод полімерного прекурсора та інші [46-51].

Синтетичні аніонні глини, як правило, отримують шляхом співосадження неорганічних солей у лужному середовищі або при постійному рН. Розподіл розміру і морфології частинок залежить від перенасичення розчину при синтезі. Зазвичай перенасичення досягається за допомогою фізичних (випаровування) або хімічних (зміна рН) методів.

Для отримання синтетичних аніонних глин із заданими параметрами зазвичай використовують метод аплікаційного формування, рідше – метод варіювання рН. Значення рН повинно бути вибрано ретельно. Якщо рН занадто низьке, то не всі наявні в розчині іони металів будуть випадати в осад. Однак, з іншого боку, якщо значення рН занадто велике, то може протікати процес розчинення одного або більше іонів металів. Слід враховувати і той момент, що якесь конкретне значення рН для осадження синтетичних аніонних глин не обов'язково. рН процесу осадження має дорівнювати рН найбільш розчинної гідроксиду металу.

Синтез синтетичних аніонних глин показав, що можна створити селективні сорбенти с заздалегідь відомими властивостями для поглинання органічних та неорганічних забруднювачів з питних та природних вод.

Розроблено методи, що дозволяють створювати сорбети з порами заданого розміру.

Ключові слова: синтетичні аніонні глини, синтези, розмір пір, аплікаційне формування

Syntheses of synthetic anionic clays have been investigated; methods of formation of the set structure and basicity of synthesis of layered anionic clays are investigated.

Досліджено синтези синтетичних аніонних глин; вивчені способи формування заданої структури і основності синтези шаруватих аніонних глин.

Исследованы синтезы синтетических анионных глин; изучены способы формирования заданной структуры и основности синтеза слоистых анионных глин.

Перелік посилань

1. *Bish DL* (1980) *Bull Mineral* 103:170
2. *Miyata S* (1983) *Clays Clay Miner* 31:305
3. *Butenko E.*, *Kapustin A.* Layered double hydroxides structure and composition influence on sorption characteristics relative to chromium anions // *Epitoanyag.* – Budapest. – 2010. – Т. 2. - Р. 43-45.
4. *Бутенко Э.О., Капустин А.Е.* Синтез и технология получения анионных адсорбентов // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – Харьков. – 2010. – № 2/6 (44). – С. 41-47.
5. *Butenko E.O., Kapustin A.E.* Synthetic receipt of layered double hydroxides of various compositions // *Abstracts of the International Scientific and Technical Conference "University Science – 2013."* - Т. 1. – р. 230-231.

Секція 3.
Електрохімія та сучасні
енергоекологічні технології

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ЗАЛІЗОМ БЕНТОНІТУ ТА ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТУ РЕДЬКИ ЧОРНОЇ

Бойчук О.В.

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

9spiritlucker9@gmail.com

Гібридні матеріали - матеріали, що виробляються за рахунок взаємодії компонентів з різними хімічними властивостями. Найчастіше це саме органічні та неорганічні речовини утворюють певні просторові структури. Ці структури відрізняються від вихідних реагентів, але часто успадковують певні властивості та функції вихідних компонентів[1]. Тому органо-мінеральні структури все частіше використовують в різних технічних галузях, а їх дослідження має значення для подальшого застосування [2-4]. Нами було синтезовано органо-мінеральні структури на основі природного бентоніту (шаруватого алюмосилікату та рослинного екстракту редьки чорної з використанням алкоксидного методу[5].

В шаруватих алюмосилікатах, зв'язування органічної компоненти здійснюється у міжшаровому просторі з приєднанням метоксильних груп до октаедричного шару мінералу, тобто на першому етапі здійснюється інтеркаляція органічної компоненти. Зміна хімічної природи органічної складової впливає на параметри кристалічної ґратки вихідної структури за рахунок інтеркаляції ферментів з рослинного екстракту [3]. Проведений РФА-аналіз підтвердив наявність такого зв'язування. Спостерігалось збільшення інтенсивності піку монтморилоніту у випадках іммобілізації ферментного препарату. При цьому присутність суміші оксидів заліза за даними РФА не приймало участь у зв'язуванні ферментів. При використанні рослинного екстракту після 48 год. знаходження на повітрі інтенсивність піків зменшувалася на 20 % (рис. 1).

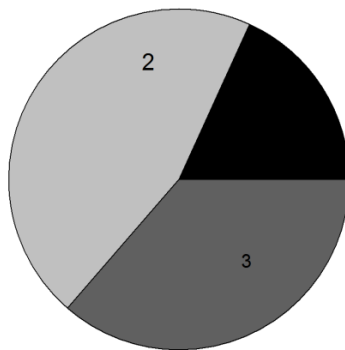


Рисунок 1. Співвідношення інтенсивності РФА рефлексів монтморилоніту: 1 – бентоніту без органічної складової; 2 бентоніту з органічною складовою після виготовлення (2 год.), 3- бентоніту з органічною складовою після виготовлення (48 год.).

Подальшими кінетичними дослідженнями доведено, що збільшення концентрації протонів у розчині ферментів, що виникають у результаті реакції гліколізу оксидоредуктаз та гідролізу сполук Fe^{2+} , є фактором зниження зв'язувальної активності ферменту у міжшаровому просторі (рис.2).

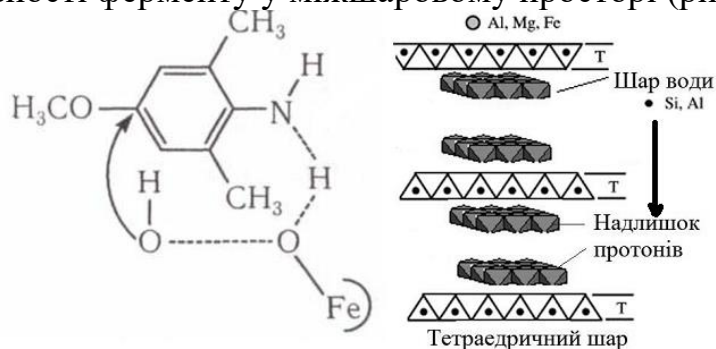


Рисунок 2. Схема утворення адсорбційного комплексу ферменту у міжшаровому просторі алюмосилікату

Встановлено, що модифікування залізом призводить до формування окремих фаз сумішей оксидів в оточенні кварцової складової мінералу. У формуванні органо-мінеральної структури приймає участь тільки шаруватий алюмосилікат (монтморіллоніт). Включення ферментного препарату здійснюється у міжшаровий простір алюмосилікату. Збільшення часу контакту з повітрям призводить до розпаду первинного ферменту, що призводить до зменшення його концентрації у кінцевому продукті. Збільшення концентрації протонів у розчині може бути додатковим чинником формування стеричних перешкод при зв'язуванні ферменту з неорганічним носієм.

Перелік посилань

1. Kudryavtsev, P., & Figovsky, O. (2015). Nanocomposite organomineral hybrid materials. *Journal" Scientific Israel-Technological Advantages*, 17(3), 7-60.з.
2. Guglielmi M., Kickelbick G., Martucci A. (Eds.), Sol-Gel Nanocomposites, Series: Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, (2014), IX, 227 p.
3. Matusik, J., & Kłapyta, Z. (2013). Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. *Applied Clay Science*, 83, 433-440.
4. Вяткина, О. В., Першина, Е. Д., & Каздобин, К. А. (2006). Природа кислото-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде. *Украинский химический журнал*, 72(7-8), 19-24.
5. Pershina, K.D., Khodykina, M.O. & Kazdobin, K.A. Analysis of the activity of immobilized enzyme preparations of black horseradish using electrochemical impedance spectroscopy. *Surf. Engin. Appl.Electrochem.* **51**, 572–580 (2015). <https://doi.org/10.3103/S1068375515060095>

КОМПОЗИТНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ НА ОСНОВІ КЕРАМІЧНОЇ МАТРИЦІ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ТА РІДКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Лісовський І.В.¹, Солопан С.О.¹, Хоменко В.Г.², Білоус А.Г.¹

¹*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Україна*

²*Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, Україна
i-lisovskii@i.ua*

Літій-іонні акумулятори (ЛІА) вже давно стали невід'ємною складовою життя кожної сучасної людини. Їх широко використовують у різних електронних пристроях, таких як смартфони, фотоапарати, ноутбуки тощо. З огляду на високу густину енергії, ЛІА вважають перспективними джерелами живлення для електромобілів. Однак, через використання в сучасних ЛІА полімерних сепараторів, просочених рідким електролітом, виникає ціла низка проблем, а саме: загроза витоку електроліту, пожежонебезпечність, вузький робочий інтервал температурної та електрохімічної стабільності [1]. Вважається, що наступним поколінням літєвих акумуляторів стануть твердотільні акумулятори (ТТА), які не містять у своєму складі легкозаймистих компонентів та мають потенційні переваги в гравіметричній та об'ємній густині енергії, робочому діапазоні температур і безпеці порівняно з ЛІА.

В той же час, ТТА мають певні недоліки. Головною проблемою літєвих ТТА на основі неорганічних матеріалів є відносно низька провідність твердого електроліту ($\sim 10^{-5} - 10^{-7}$ См/см) [2] порівняно з рідким електролітом та високий міжфазний опір на границях між твердим електролітом та активним матеріалом електродів [3]. $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) зі структурою NASICON є перспективним кандидатом для використання в твердотільних акумуляторах, оскільки він характеризується високою іонною провідністю ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ См/см) при кімнатній температурі [4].

Для підвищення рівня безпеки ЛІА, нами запропонований композитний твердий електроліт на основі пористої керамічної матриці LATP, просоченої 1М розчином LiPF_6 у суміші розчинників етиленкарбонат, діетилкарбонат та діметилкарбонат (1:1:1). Питома ємність катодного матеріалу NMC 532 в напівелементах з композитним електролітом та літєвим протиелекродом становить 140,5 та 138,2 мАгод/г при товщині керамічної матриці 0,8 та 1,6 мм відповідно. Одержаний результат не суттєво поступається напівелементам із рідким електролітом та полімерним сепаратором (145,6 мАгод/г). Як показано на рисунку 1, стабільність ємнісних характеристик лабораторних прототипів літєвих акумуляторів з композитним електролітом вища, ніж в аналогів, побудованих із використанням полімерного сепаратора, просоченого рідким електролітом. Запропонований композитний електроліт дозволяє створювати

пожежобезпечні літєві акумулятори та нівелювати проблеми утворення дендритів при циклюванні літєвого анода.

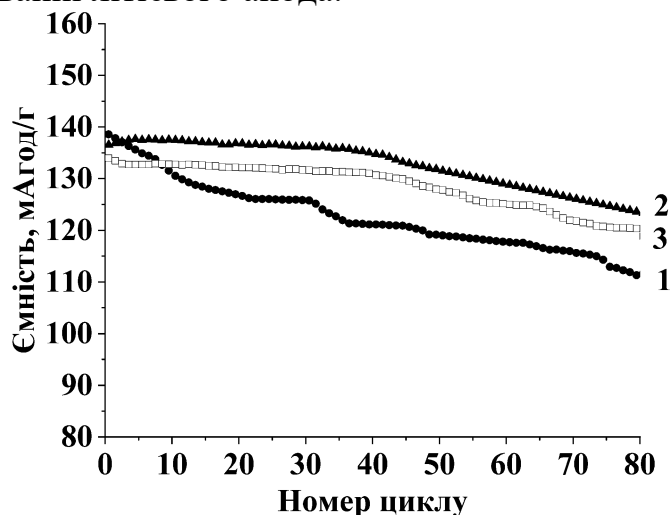


Рис. 1. Зміна питомої розрядної ємності катодного матеріалу лабораторних прототипів ТТА з літєвим анодом при циклюванні густиною струму $C/5$: 1 – комірка порівняння; 2 – елемент на основі композитного електроліту LATP/LiPF₆ товщиною 0,8 мм; 3 – елемент на основі композитного електроліту LATP/LiPF₆ товщиною 1,6 мм.

Попередні дослідження показали, що запропонований композитний електроліт на основі LATP не може бути застосований для акумуляторів з графітовим анодом. Це пов'язано з пасивацією поверхні графітового електрода у контакті з LATP, що призводить до значного збільшення необоротної ємності та зниження кулонівської ефективності. У роботі запропоновано використання Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) в якості аноду для твердотільних акумуляторів з композитним електролітом на основі LATP.

Розроблений твердотільний акумулятор заряджається до повної ємності в два рази швидше ніж електрохімічна система з літєвим електродом і здатен до розряду при значно більших густинах струму. Застосування LTO в твердотільних акумуляторах дозволяє значно збільшити термін їх експлуатації.

Перелік посилань

- [1] Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements // J. Electrochem. Soc. – 2015. – 162, № 2. – P. A3084.
- [2] Manthiram A., Yu X., Wang S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. Nat. Rev. Mater. 2017. 2 (4): 1.
- [3] Wu B., Wang S., Evans IV W.J., Deng D.Z., Yang J., Xiao J. Interfacial behaviours between lithium ion conductors and electrode materials in various battery systems. J. Mater. Chem. A. 2016. 4 (40): 15266.
- [4] Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G.Y. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. J. Electrochem. Soc. 1990. 137 (4): 1023.

LAYERED OXIDE MATERIALS ENRICHED WITH LITHIUM AS ELECTRODE MATERIALS FOR NEW GENERATION LITHIUM-ION BATTERIES

Suslov M.M., Potapenko A.V.

Joint Department of Electrochemical energy Systems

38A Vernadsky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine

Manganese-based oxides have been studied as cathode materials for lithium-ion batteries widely. The main advantages of these materials are the low cost and nontoxicity over cobalt-based compounds such as LiCoO_2 . Recently, Li-rich oxide compounds $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, alternatively written as $\text{Li}[\text{Li}_{x/3}\text{M}_{(1-3/x)}]\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni, Mn, Co}$), with layered rock-salt structures have attracted much interest due to a higher reversible capacities which excess of 250 mAh/g after the first activation charge-discharge cycle. However, they suffer from a continuous voltage and capacity fade which hinders their practical application.

A common feature of Li-rich layered oxide cathodes is an irreversible high voltage plateau at around 4.5 V vs Li/Li^+ upon the first charge process, even after the cation redox limit has been reached. This large extra capacity cannot be accounted for by transition metal oxidation. For explanation the electrochemical activity beyond the transition metal redox limit in a Li-rich manganese oxide, Dahn et al. proposed oxygen loss from the crystal lattice as the charge compensation mechanism. Oxygen gas evolution during the first charge has since been observed directly.

As with all Li-rich layered oxides, the origin of the electrochemical activity of Li_2MnO_3 at 4.5 V is not fully understood. Oxygen gas evolution has been observed accompanying lithium extraction from Li_2MnO_3 during the first charge process. However, direct extraction of oxygen ions from the bulk is unlikely due to prohibitively high oxide ion migration barrier energies (>1.5 eV). An alternative mechanism of Li ions exchanging with protons that are introduced by electrolyte decomposition has been proposed.

More recently, there has been significant debate regarding the oxygen redox chemistry of layered Li-rich oxides. Tarascon et al. [1-3] attributed the extra storage capacity in $4d$ and $5d$ transition metal oxides (e.g., $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$) to the oxidation of O^{2-} to peroxide-like species $(\text{O}_2)^{n-}$ and indicated the importance of metal-anion covalency in the oxygen redox $\text{Li}_{1.2}[\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ and confirmed that oxygen is lost from the lattice at 4.5 V; they also report that Li removal is charge compensated by localized holes on the oxygen atoms coordinated by Mn^{4+} and Li^+ . Ceder and co-workers [4] have examined layered and cation-disordered Li-excess oxides and proposed how specific local Li-excess environments lead to flex oxygen electrons that participate in the practical capacity; they also stress that covalency does not result in a higher capacity than would be expected from the transition metal alone. Goodenough and co-workers [5] indicate that on oxidation, holes are introduced into the O $2p$ bands of a layered manganese [IV] oxide; they also show that these oxygen holes are not cycled reversibly and might become trapped in peroxide ions. It is apparent that the precise mechanism of Li-ion extraction from Li-rich Li_2MnO_3 is not clearly

established, especially in relation to the experimentally observed evolution of O₂ and structural transformation. In this work, delithiation reaction enthalpies and kinetic processes in Li₂MnO₃ are studied using hybrid-density functional theory techniques. We show that Li extraction is accompanied by oxygen oxidation but that the oxygen hole (O⁻) species are not stable, leading to oxygen dimerization (with O–O ~ 1.3 Å) and eventually O₂ formation. The results suggest that reversible oxygen redox without major structural change is only possible if the O⁻ hole can be stabilized and oxygen dimerization suppressed.

The lithium-rich solid solution of Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.26+x}Ni_xO₂ (x=0.00) has been synthesized by the solid-state method from the manganese, cobalt and lithium carbonates at 950°C. Typical charge/discharge curves for this sample were presented in Fig.1. As we can observe, the discharge capacity of the material increased upon cycling reaching the 166 mAh/g on the 7-th cycle.

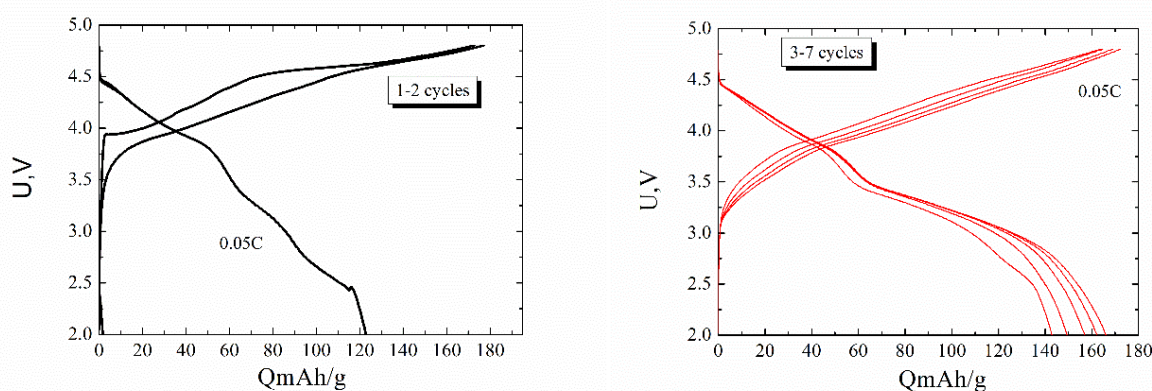


Fig.1. Charge/discharge curves for Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.26}O₂ electrodes at the current load 0.05C.

It is known from the literature, as well as our experimental data show, that the charge/discharge capacity of coin cells containing Li-rich solid solutions increases and reaches a stable value only by the 10-th cycle. This is due to the electrochemical activity of Li₂MnO₃ which is extruded during electrochemical processes at 4.5V from Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.26}O₂.

Thus, the data obtained indicate that this sample is promising for further research as an electrode material for rechargeable power sources, and we will continue to study this composition and others with a high specific capacity.

Reference

1. E. McCalla, A. M. Abakumov, M. Saubanere, D. Foix, E. J. Berg, G. Rousse, M.-L. Doublet, D. Gonbeau, P. Novak, G. Van Tendeloo, R. Dominko, J.-M. Tarascon. Visualization of O-O peroxo-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries. *Science* 2015, 350, 1516-1521.
2. M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M. L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nat. Mater.* 2013, 12, 827–835.

3. *M. Saubanere, E. McCalla, J.-M. Tarascon, M. L. Doublet.* The intriguing question of anionic redox in high-energy density cathodes for Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 984–991.
4. *D.-H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Y. Kang, G. Ceder.* The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials. *Nat. Chem.* 2016, 8, 692–697.
5. *K. Du, J. Zhu, G. Hu, H. Gao, Y. Li, J. B. Goodenough.* Exploring reversible oxidation of oxygen in a manganese oxide. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 2575–2577.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ФТОРИДПРОВІДНИХ ФАЗ СКЛАДУ $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{SnF}_{4\pm x}$ (M=K, Nd, Ba)

Лисенко О.В., Омельчук А.О., Погоренко Ю.В.

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

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів

lysenkooleh34@gmail.com

Метою даної роботи було дослідження Red/Ox процесів, які відбуваються у твердих фторидпровідних фазах при поляризації постійним струмом. Такі фази мають перспективу використання для створення фторид-іонних батарей, які можуть скласти альтернативу відомим хімічним джерелам струму. Дослідження виконані методом циклічної вольтамперометрії за допомогою приладів [1] MTech PGP-550S та MTech POL-21 в двохелектродній комірці з платиновими електродами при швидкостях сканування потенціалу від 2 до 100 мВ/с в температурному інтервалі ($30 \div 150$ °C). Конструкція комірки дозволяла працювати в атмосфері аргону. Фторидпровідні фази готували методом твердофазного синтезу при 550 °C в атмосфері аргону. Склад та структуру отриманих фаз підтверджували методами рентгенофазового аналізу. Для досліджень використовували спресовані під тиском 14,7 МПа таблетовані зразки заданого складу діаметром 8,0 мм, товщиною $2,4 \pm 0,3$ мм.

Аналіз отриманих результатів показав, що на вольтамперних залежностях індивідуального дифториду плюмбуму в катодній області при поляризації електродів вищій за $-1,75$ В реєструється зростання сили струму, що протікає через комірку. На зворотному ході вольтамперограми в цій же області потенціалів в анодній області реєструється шпилеподібна хвиля, висота якої зростає пропорційно швидкості розгортки потенціалу. Це може свідчити про оборотний процес розряду катіонів плюмбуму до металу та його іонізації. Поведінка дифториду стануму при катодній поляризації дещо відрізняється від поведінки дифториду плюмбуму. Якщо при поляризації електродів в катодну область реєструється лише один плавний перегин при потенціалах вищих за $-2,2$ В, то на зворотному ході в анодній області реєструється вже дві хвилі. висота яких також зростає зі збільшенням швидкості поляризації. Перша хвиля реєструється в області потенціалів, близьких до значень, за яких реєструється різке зростання катодної сили струму, друга при потенціалах, близьких до нуля. Можна припустити, що при більш від'ємних значеннях потенціалу відбувається іонізація стануму, що відновився на прямому ході розгортки потенціалу, а при більш позитивних – окиснення катіонів Sn^{2+} до Sn^{4+} . Доказом цьому можуть бути вольтамперограми $\beta\text{-PbSnF}_4$. Відмічено, що коли реєструвати циклічні вольтамперграми цієї сполуки в інтервалі потенціалів, який менший за потенціал відновлення катіонів плюмбуму ($-1,85$ В) та не досягає потенціалу розряду аніонів фтору ($+2,0$ В) на вольтамперграмах не реєструються жодні Red/Ox процеси. Лише в тому випадку, коли інтервал розгортки перевищує значення потенціалу розряду/іонізації плюмбуму, на вольтамперограмах як в анодній ($+0,09$ В), так і у катодній області ($-0,09$ В) з'являються роздвоєні шпилі, висота

яких тим більша, чим ширший діапазон потенціалів поляризації. Відмічено, що збільшення швидкості сканування потенціалу, кількості циклів сприяє зменшенню їх висоти, що вказує на незворотний характер таких перетворень. На характер піків також впливає температурний режим, при зменшенні робочої температури комірки інтенсивність піків зменшується, вони стають розлогими та відбувається зміщення в області більш позитивних значень для анодної області і навпаки для катодної області.

Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами гетеровалентних замісників (K^+ , Nd^{3+} , Ba^{2+}) суттєво не впливає на поведінку вольтамперних характеристик. При реєстрації циклічних вольтамперограм у діапазоні електрохімічної стійкості електроліту на них для усіх досліджених фторидпровідних фаз не реєструються сигнали, що вказували б на Red/Ox перетворення при потенціалах близьких, близьких до 0,09 В, а в діапазоні потенціалів, що перевищує потенціал розряду катіону плюмбуму (чи стануму) реєструються роздвоєні шпигли. При подальшому зменшенні інтервалу циклювання до діапазону електрохімічної стійкості електроліту інтенсивність даних сигналів зменшується зі збільшенням кількості циклувань.

Закономірності зміни вольтамперних характеристик в залежності від умов їхньої реєстрації відтворюються також на макетних зразках фторид-іонних комірок, наприклад, $SmF_3/Pb_{0.43}Ba_{0.43}Sn_{1.14}F_4/MnF_2$. Вікно електрохімічної стійкості синтезованих фторидпровідних фаз знаходиться в діапазоні $-1,85 \div +2,0$ В.

Ключові слова: тверді електроліти, фторидпровідні фази, вольтамперометрія.

Приведено результати вольтамперометричних досліджень фторидпровідних фаз методом циклічної вольтамперометрії. Виявлено, що основними Red/Ox процесами, які відбуваються при поляризації фторидпровідних фаз $Pb_{1-x}M_xSnF_{4\pm x}$ ($M = K, Nd, Ba$) є розряд-іонізація катіонів плюмбуму та стануму, а також зміна ступеню окиснення цих катіонів. Вікно електрохімічної стійкості синтезованих фторидпровідних фаз знаходиться в діапазоні $-1,85 \div +2,0$ В.

The results of voltammetric measurements of fluoride-conducting phases by the method of cyclic voltammetry are given. It is revealed that the main Red/Ox processes which occur during the polarization of the fluoride-conducting phases $Pb_{1-x}M_xSnF_{4\pm x}$ ($M = K, Nd, Ba$) is discharge-ionization of plumbum and stanum cations, and also change the stage of oxidation of these cations. The electrochemical stability window of the synthesized fluoride-conducting phases is in the range $-1.85 \div +2.0$ V

Перелік посилань

1. Пацай І.О. Потенціостат-гальваностат MTech PGP-550S, полярограф MTech POL-20. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm>

ZnO В ТЕХНОЛОГІЯХ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

**Островерх А.С.¹, Островерх Є.М.¹, Коваленко Л.Л.², Самелюк А.В.¹,
Бездорожев О.В.¹, Васильєв О.Д.¹, Солонін Ю.М.¹**

¹*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України*

²*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України*

anna.ostroverkh84@gmail.com

Дослідники технологій паливних комірок звертають свою увагу на оксид цинку як основний елемент чи домішку в матеріалах електроліту керамічних паливних комірок для підвищення йонної провідності [1], зниження температури спікання, покращення механічних властивостей електроліту [2,3]. Для паливних комірок керамічного типу (КПК) з електролітом на базі кераміки важливим є отримання швидкого транспорту йонів та висока йонна провідність електроліту та електродів, що безпосередньо пов'язано з швидким запуском паливної комірки, високою ефективністю (значенням питомої потужності) і тривалістю електрохімічних процесів. Найбільш поширеними та комерційно доступними електролітами є кераміка на основі діоксиду цирконію стабілізованого ітрієм $(Y_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$ (YSZ) та кераміка на основі рідкоземельного SeO_2 , через їх високу йонну провідність у порівнянні з іншими поширеними оксидами, та хімічною сумісністю з електродами.

В частині розроблення нових матеріалів електроліту, окрім значень високої йонної провідності кераміки бажано отримати таку характеристику при низьких робочих температурах 300–600 °С. Це стане важливою передумовою для оптимізації технології КПК з точки зору ефективності, вартості та стабільності роботи електрохімічного перетворення водневого палива. Для досягнення цієї мети було докладено значних зусиль для поліпшення провідності O_2 в системах на базі SeO_2 , матеріалах з протонною провідністю (електроліт з протонною провідністю) та достатньо новим типом електроліту з подвійною провідністю (йонів кисню і протонів) у композитних матеріалах шляхом модуляції дефектів, тонкоплівкової техніки та конструктивного проектування. Такі дослідження та розробки в останнє десятиліття зосереджені на прискоренні впровадження систем КПК як найефективнішого типу паливних комірок.

Метою даної роботи було дослідження впливу оксиду цинку на властивості кераміки 8YSZ для прикладного використання в мембранно-електродному комплексі керамічних паливних комірок. Властивості кераміки на основі 8YSZ (ІПМ НАН України) досліджували при додаванні 0,5 мас.% нанодисперсного порошку оксиду цинку за методикою досліджень оксид-цинкової кераміки [3]. Температура спікання 8YSZ-ZnO складала 1400 °С.

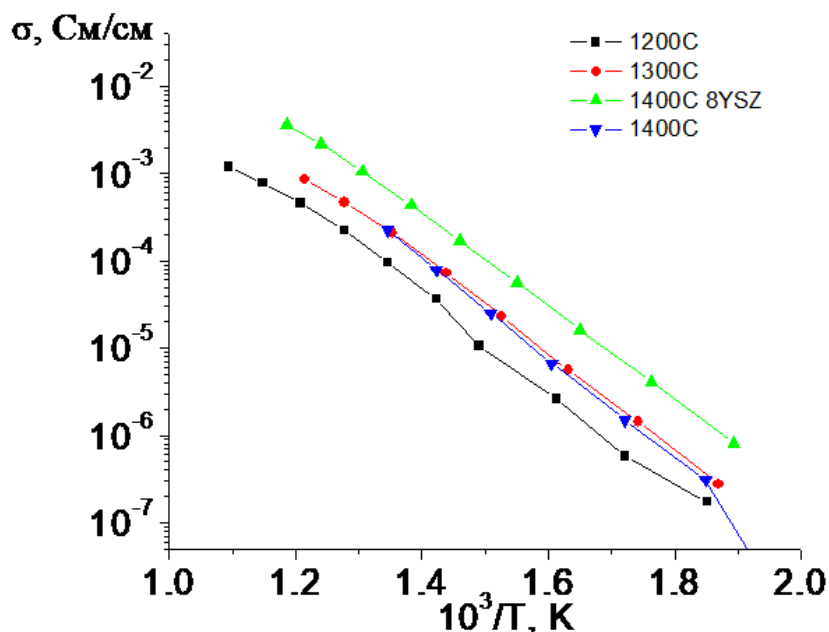


Рисунок. Електрична провідність кераміки 8YSZ-ZnO спеченої в інтервалі 1200–1400 °С та 8YSZ спеченої при 1400 °С.

Дані щодо електричної провідності обох 8YSZ-ZnO керамік, спечених за різних температур та чистого 8YSZ, представлені на рисунку в координатах рівняння Арреніуса. Зазвичай, ці залежності є лінійними в доволі широких інтервалах температур, що методично доволі легко можна вираховувати енергію активації термоактивованих процесів, якими і є дифузія йонів кисню та електронів у оксидних кераміках, але навіть незначний відсоток домішки ZnO змінює цю лінійну поведінку. Електрична провідність 8YSZ в атмосфері кисню показує кращу характеристику провідності, проте 8YSZ-ZnO кераміка має кращі механічні властивості, що співвідноситься з дослідженнями [1], [4], а робота [3] пояснює вищу реакційну здатність в реальних умовах паливної комірки.

Подяки

Автори висловлюють вдячність НФДУ – за проектом 2020.02/0301 «Підтримка провідних і молодих вчених» (2020-2022).

Ключові слова: оксид цинку, керамічна паливна комірка, провідність, водневе матеріалознавство

Дослідження впливу оксиду цинку на властивості кераміки 8YSZ для прикладного використання в мембранно-електродному комплексі керамічних паливних комірок. Властивості кераміки на основі 8YSZ досліджували при додаванні 0,5 мас.% нанодисперсного порошку оксиду цинку за методикою досліджень оксид-цинкової кераміки. Електрична провідність 8YSZ в атмосфері кисню показує кращу характеристику провідності, проте 8YSZ-ZnO кераміка має кращі механічні властивості та вищу реакційну здатність в реальних умовах паливної комірки.

Investigation of the influence of zinc oxide on the properties of 8YSZ ceramics for applied use in the membrane-electrode complex of SOFC. The properties of ceramics based on 8YSZ were investigated by adding 0.5 wt.% nanodispersed powder of zinc oxide according to the method of research of zinc oxide ceramics. The electrical conductivity of 8YSZ in an oxygen atmosphere shows a better conductivity characteristic, but 8YSZ-ZnO ceramics have better mechanical properties and better results in real fuel cell.

Исследование влияния оксида цинка на свойства керамики 8YSZ для прикладного использования в мембранно-электродном комплексе керамических топливных ячеек. Свойства керамики на основе 8YSZ исследовали при добавлении 0,5 мас.% нанодисперсного порошка оксида цинка по методике исследований оксид-цинковой керамики. Электрическая проводимость 8YSZ в атмосфере кислорода показывает лучшую характеристику проводимости, однако 8YSZ-ZnO керамика обладает лучшими механическими свойствами и более высокой реакционной способностью в реальных условиях топливной ячейки.

Перелік посилань

1. Peng C., Melnik J., Luo J.-L. BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte with and without ZnO sintering aid: Preparation and characterization // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181, No. 29–30. – P. 1372-1377.
2. Lu Y., Li J., Ma L. [et al.] The development of semiconductor-ionic conductor composite electrolytes for fuel cells with symmetrical electrodes // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, No. 15. – P. 9835–9846.
3. Островерх Є.М., Полішко І.О., Бродніковський Д.М., Коваленко Л.Л., Самелюк А.В., Васильєв О.Д., Островерх А.С. Механічна поведінка та електрична провідність оксид-цинкової кераміки. К.: УМ 1, 14, 2020.
4. Xu S., Liu J., Zhou Y. [et al.] Processing and conduction properties of Gd-doped ceria electrolytes with ZnO semiconductor // Solid State Ionics. – 2020. – Vol. 358, No. 115505. – P. 1–10.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЗАМІСНИКА НА ІОННУ ПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНИХ ФТОРИДІВ СКЛАДУ

$\text{Pb}_{0,86-x}\text{M}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4\pm x}$ (де $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Ba}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

Нагорний А.А., Погоренко Ю.В., Омельчук А.О.

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

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів

nahornyi.anton@gmail.com

В даному повідомленні приведено результати досліджень провідних властивостей твердих розчинів гетеровалентного заміщення на основі складних фторидів ізоструктурних $\beta\text{-PbSnF}_4$, що серед відомих фторидпровідних фаз має одну з найвищих електропровідностей при кімнатній температурі ($\sigma = 9 \cdot 10^{-4}$ См/см, $\Delta E_a = 0,36$ еВ). Виявлено, що цю характеристику можна покращити, змінивши її стехіометрію (так, наприклад, провідність фази складу $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ сягає значень $\sigma = 2,9 \cdot 10^{-3}$ См/см, $\Delta E_a = 0,28$ еВ при температурі 373 К), або хімічний склад. Досліджено вплив заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} .

Синтез зразків для досліджень проводили методом сплавлення при температурі 823 К у платиновому тиглі, в атмосфері аргону. Склад синтезованих фаз ідентифікували методом рентгенофазного аналізу, провідність визначали методом спектроскопії електрохімічного імпедансу та двозондовим мостовим методом при частоті 100 кГц.

Встановлено, що при заміщенні катіонами калію та рубідію однофазні тверді розчини утворюються у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 20$ мол%. Для ізовалентного замісника Ba^{2+} неперервний ряд твердих розчинів утворюється у всьому інтервалі концентрацій. У випадку заміщення плюмбуму тривалентним іоном рідкоземельного елементу, тверді розчини заміщення утворюються у інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 17$ мол%.

В загальному випадку заміщення частини катіонів свинцю замісниками з валентністю меншою, ніж у свинцю (K^+ , Rb^+) призводить до збільшення кількості вакансій фтору та, як наслідок, сприяє підвищенню провідності у певному інтервалі концентрацій. Введення замісника з валентністю вищою, ніж у свинцю (Nd^{3+} , Sm^{3+}) сприяє надлишку міжвузлових аніонів фтору. За результатами ЯМР спектроскопічних досліджень на ядрах атомів фтору виявлено, що при однаковій температурі концентрація рухливих аніонів фтору у зразках, які містять катіони K^+ та Rb^+ вища, ніж у фазах, де замісниками є катіони Nd^{3+} та Sm^{3+} . Це може бути обумовлено як структурним фактором (менший розмір замісника), так і вищою поляризуючою дією останніх внаслідок чого ускладнюється перехід аніонів фтору з локально рухливого положення в положення міжвузлового іону.

Заміщення свинцю ізовалентним іоном з більшим радіусом (Ba^{2+}) призводить до збільшення кількості дефектів кристалічної ґратки та до зміни параметрів елементарної комірки.

Таблиця 1 Параметри провідності твердих розчинів $\text{Pb}_{0,86-x}\text{M}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4\pm x}$

Склад фторидпровідної фази	$r_{\text{замісн.}}(\text{M}^{n+})$, нм	ΔE_a , еВ	σ , См/см	T , К
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0,119	0,36 0,20	$9,02 \cdot 10^{-4}$ $1,88 \cdot 10^{-2}$	373 573
$\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$	0,119	0,28 0,11	$2,9 \cdot 10^{-3}$ $2,41 \cdot 10^{-2}$	373 573
$\text{Pb}_{0,83}\text{K}_{0,03}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$	0,138	0,49 0,19 0,09	0,12 0,287 0,373	373 473 573
$\text{Pb}_{0,66}\text{Rb}_{0,2}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,80}$	0,152	0,51 0,15	$7,72 \cdot 10^{-2}$ 0,34	373 573
$\text{Pb}_{0,43}\text{Ba}_{0,43}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$	0,135	0,11 0,11	0,12 0,33	373 573
$\text{Pb}_{0,69}\text{Nd}_{0,17}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,17}$	0,098	0,1 0,34 0,18	$3,68 \cdot 10^{-2}$ 0,21 0,33	373 473 573
$\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$	0,096	0,16 0,3	$1,08 \cdot 10^{-2}$ 0,12	373 573

Виявлено, що в досліджених твердих розчинах заміщення катіонів свинцю катіонами іншого розміру сприяє зменшенню енергії активації провідності синтезованих фаз у високотемпературній області, причому у тим більшій мірі, чим більший розмір замісника. У низькотемпературній області реєструється обернена залежність. Це можна пояснити збільшенням каналів провідності іонів фтору з ростом іонного радіусу замісника, що узгоджується з висновками роботи [1] про вплив розмірів іонів замісника на мікроструктуру та провідність твердих електролітів.

Серед синтезованих фаз найвищу провідність та найнижчу енергію активації має зразок складу $\text{Pb}_{0,43}\text{Ba}_{0,43}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ ($\sigma_{373}=0,12$ См/см, $E_a=0,11$ ЕВ, при 373 К).

Ключові слова: фторидпровідні сполуки, енергія активації провідності.

Синтезовано та визначено характеристики провідності ряду твердих розчинів заміщення на основі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$.

Solid substitution solutions based on $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ were synthesized, its conductivity characteristics were determined.

Перелік посилань

1. Wang, C., Lin, P.-P., Gong, Y., He, P. Co-doping effects of Ba^{2+} and Ta^{5+} on the microstructure and ionic conductivity of garnet-type solid state electrolytes // Journal of Alloys and Compounds, Volume 854, 15 February 2021, 157143.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$

Смілик В.О., Фоманюк С.С., Русецький І.А., Данилов М.О., Колбасов Г.Я.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

VitaliySmilyk@i.ua

Завдяки методу електрохімічного синтезу з застосуванням інтерферометричного контролю товщини плівок при їх осадженні були отримані плівки $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$. Такі плівки поглинають світло у довгохвильовій ділянці сонячного спектру [1]. Отримані матеріали мають хорошу адгезію з підкладкою SnO_2 . З аналізу спектрів квантового виходу фотоструму (рис. 1) визначено, що фотоелектрохімічна ефективність кристалічних плівок BiVO_4 залежить від їх товщини [2]. При додаванні триоксиду ванадію у ванадат вісмуту, в структурі BiVO_4 на основі п'ятивалентного ванадію з'являються додаткові діркові вакансії та зменшуються рекомбінаційні втрати. В результаті слабкої провідності по електронам, в плівках BiVO_4 , не допованих WO_3 [3], висока ефективність спостерігається тільки на малих товщинах 40 - 100 нм. З РФА встановлено, що після відпалу при 500°C плівки BiVO_4 та WO_3 кристалізуються до структури моноклінного шееліту. Шар WO_3 в гетероструктурі $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ підвищує її загальну фотоелектрохімічну ефективність в ультрафіолетовій та ближній видимій областях спектру.

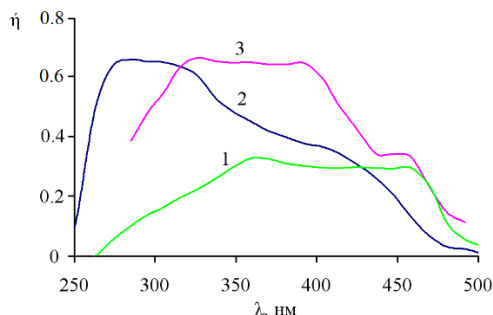


Рис. 1 Спектральні залежності квантового виходу фотоструму для 1 - плівки BiVO_4 , 2 - гетероструктури і 3 - композиту BiVO_4 з WO_3 в розчині 0.1 М Na_2SO_4 при потенціалі +0,8В відн. х.с.е.

Перелік посилань

1. Huang Z.-F., Pan L., Zou J.-J. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – N. 23. – P. 14044-14063.
2. Смілик В.О., Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я., Русецький І.А. Фотоелектрохімічні властивості плівок на основі ванадатів вісмуту та міді. // *Український хімічний журнал*. – 2019. – Т. 85 – № 10. – С. 83–90.
- Choi J., Sudhagar P., Kim J. H. [et al.]. $\text{WO}_3/\text{W}:\text{BiVO}_4/\text{BiVO}_4$ graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 6. – P. 2-7.

ПРЯМЕ ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ТВЕРДОГО WO_3 З ХЛОРИДНОГО РОЗПЛАВУ

Босенко О.В., Омельчук А.О., Скриптун І. М.

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

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів

olyabosenko@ionc.kiev.ua

В даному повідомленні приведені результати досліджень впливу умов електролізу на ступінь вилучення, вихід за струмом та морфологію продукту електрохімічного відновлення вольфрам триоксиду з розплавленої електролітичної суміші кальцій та натрій хлориду.

На відміну від існуючих методів отримання вольфраму, електрохімічне відновлення вольфрам (VI) оксиду проводили на рідкому галієвому електроді. Використання рідкого катоду не лише забезпечує надійний контакт з дрібнодисперсним WO_3 , а й гарантує його рівномірну катодну поляризацію. В якості електроліту використовували евтектичний розплав (мол.%) $\text{CaCl}_2(52)\text{--NaCl}(48)$ ($t_{\text{пл.}} \approx 507^\circ\text{C}$), графіт марки МПГ-7 слугував як анодний матеріал. Відновлення вели як в потенціостатичних, так і в гальваностатичних умовах в інтервалі температур від 600 до 850 $^\circ\text{C}$. Для всіх експериментів підтримували інертну атмосферу аргону.

Результати вольтамперометричних досліджень узгоджуються з термодинамічними значеннями стандартних електродних потенціалів (E^0) розкладу компонентів реакційної суміші. Із метою ідентифікації продуктів, які утворюються при електрохімічному відновленні WO_3 , виконано електроліз при потенціалах, які відповідають значенням катодних хвиль на вольтамперограмі, зокрема таких, що менші за стандартний потенціал процесу відновлення кальцій вольфрамату ($E^0 > -2,4$ В) та перевищують його. Аналіз рентгенофазових досліджень показав, що продуктами відновлення при потенціалах близьких до -1,3 В є CaWO_4 (98,65 мас.%) та W (1,35 мас.%); при потенціалах від -2,0 до -2,4 В у результаті електролізу отримуємо продукт, що містить CaWO_4 (21,20 мас.%) та W (78,80 мас.%); а при потенціалах вищих за -2,4 В одержуємо вільний від домішок вольфрамовий порошок. Отже, необхідною умовою для електрохімічного відновлення WO_3 в розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію є електроліз при потенціалах, що перевищують стандартний електродний потенціал розкладу вольфрамату кальцію, який утворюється при взаємодії оксиду з хлоридом кальцію. Вихід за струмом та ступінь вилучення, за умов, що забезпечують отримання чистого вольфраму при потенціостатичному електролізі, складає близько 58%.

Дослідили вплив густини струму на ефективність електрохімічного відновлення вольфрам (VI) оксиду у розплавленій суміші $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$. Аналіз експериментальних даних, отриманих при гальваностатичному електролізі, свідчить про можливість електрохімічного відновлення WO_3 до вольфраму застосовуючи густини струму вищі за 0,4 А/см², так як за цих значень досягаються напруги розкладу кальцій вольфрамату. За прикладених густин

струму 0,2 та 0,3 А/см² продуктами відновлення є суміш вольфраму з його карбідом. В інтервалі густин струму від 0,4 до 1,4 А/см² при 800 °С середнє значення виходу за струмом та ступеня вилучення становить 44% та 56% відповідно.

Встановлено, що розмір кристалітів відновленого вольфраму зростає з підвищенням температури, аналогічний ріст частинок фіксується при підвищенні густин струму електролізу. Так, згідно зображенням СЕМ продуктом відновлення вольфрам (VI) оксиду при густині струму 0,54 А/см² є дрібнодисперсний вольфрам з середнім розміром агломератів близько $1,5 \times 1,5$ мкм, а при $\approx 1,22$ А/см² – частинки розміром до $5,4 \times 16,4$ мкм (рис.).

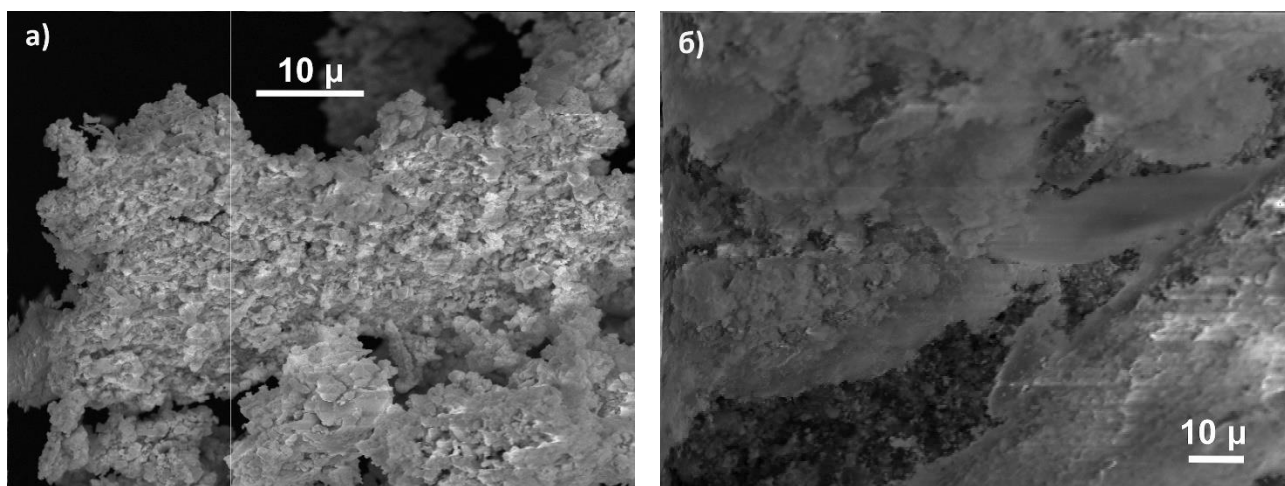


Рисунок. СЕМ зображення продуктів електролізу при різних густинах струму: а) 0,54 А/см²; б) 1,22 А/см²

В залежності від умов електролізу відновлення може відбуватись як за електрохімічним, так і за металотермічним механізмом. Причиною невисоких значень виходу за струмом та ступеня вилучення можуть бути побічні процеси взаємодії вихідного вольфрам (VI) оксиду з компонентами розплавленої електролітної суміші, а також відновленням на рідкому катоді натрію та кальцію.

Ключові слова: вольфрам (VI) оксид, кальцій вольфрамат, електрохімічне відновлення

Key words: tungsten (VI) oxide, calcium tungstate, electrochemical reduction

Вихід за струмом, за умов, що забезпечують отримання чистого вольфраму складає до 57%, ступінь вилучення 58%. В залежності від умов електролізу відновлення може відбуватись як за електрохімічним, так і за металотермічним механізмом.

The current yield, under the conditions that ensure the production of pure tungsten is 57%, the degree of electrochemical extraction is 58%. The reduction can occur both by electrochemical and metallothermal mechanism depending on the conditions of electrolysis.

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ДИВОЛЬФРАМАТ- ТА КАРБОНАТ-АНІОНІВ У ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ

Кулешов С.В.

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

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів

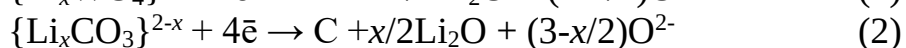
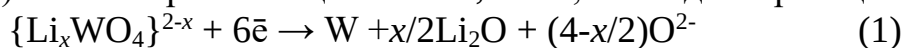
sergiykuleshov@gmail.com

Карбіди вольфраму займають значний сегмент світового ринку функціональних матеріалів. Унікальне поєднання фізичних, хімічних та експлуатаційних властивостей зробило їх затребуваними для широкого використання в багатьох галузях промисловості, енергетиці, техніці тощо [1]. Одним із напрямів використання карбідів вольфраму, що сьогодні активно розвивається, є електрокаталіз [2,3]. Для отримання каталітичних матеріалів (карбідів із високою питомою поверхнею, малими розмірами часток, наявністю корисних допантів) у світі використовується велика кількість різних технологій: механосинтез, плазмохімічний метод, електричний вибух провідника, самопоширюючий високотемпературний синтез та їхні різноманітні модифікації. Перспективним може бути метод високотемпературного електрохімічного синтезу. Для його реалізації необхідно детально вивчити електрохімічну поведінку кожного карбідного компоненту (W і C) та особливості їх сумісного розряду. Такі дослідження полягають у визначенні ділянок потенціалів розряду та парціальних струмів, з'ясуванні механізму електродних процесів і пошуку способів зближення потенціалів відновлення компонентів синтезу.

Метою цієї роботи є вольтамперометричне дослідження парціального й сумісного електровідновлення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ та Li_2CO_3 на фоні розпавленої суміші NaCl-KCl під тиском CO_2 за температури 750°C .

Експерименти проводили в комірці для роботи під тиском, використовуючи Pt пластинчастий робочий електрод ($S = 3,6 \text{ см}^2$) та скловуглецевий допоміжний електрод. Електродом порівняння слугував Pt тигель (контейнер для розплаву) або платиновий дріт діаметром 1 мм. Температура розплаву 750°C . Швидкість сканування потенціалу – $0,1 \text{ В/с}$.

У результаті досліджень встановлено, що в системі $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ сумісне відновлення компонентів синтезу карбіду вольфраму відбувається із літієвих комплексів вольфрамат- ($\{\text{Li}_x\text{WO}_4\}^{2-x}$) та карбонат- ($\{\text{Li}_x\text{CO}_3\}^{2-x}$) аніонів при потенціалах – $-1,1$ – $-1,3 \text{ В}$ згідно з реакціями (1) і (2):



Додавання в систему CO_2 (через створення в системі його надлишкового тиску) необхідно для зв'язування в карбонатний комплекс вивільнених під час розряду оксид-іонів, які інгібують катодний процес:



Також необхідною умовою стабільного одержання монокарбіду вольфраму WC є наявність вільного вуглецю, який утворюється внаслідок розкладання CO_2 згідно з реакцією (4):



Утворення композитів WC з вільним вуглецем, які синтезовані потенціостатичним електролізом при потенціалах -1,65 – -1,8 В, підтверджено рентгенофазовим аналізом (рис. а), скануючою електронною мікроскопією (SEM) та спектроскопією комбінаційного розсіювання світла (КРС). Карбід вольфраму має розмір часток ~ 10 нм (розраховано з допомогою рівняння Селякова-Шерера). Параметри кристалічної решітки ($a = 2,8953$, $c = 2,8384$ Å) дещо відрізняються від стандартних, що говорить про дефектність кристалічної ґратки. Із SEM-зображень (рис. б) видно, що такі карбіди складаються з порожнистих сферичних структур які складаються із пластинок. На спектрах КРС (рис. в, крива 1) наявні піки, частотне положення та характер яких відповідає вуглецевим сполукам (характеристичні піки G, D, D', G', D+G та T). Піки чистого WC не зафіксовані, оскільки жорсткість структури кристалічної решітки WC не дає сигналу КРС. Але при збільшенні потужності лазера до 100%, відбувається часткове окиснення карбіду вольфраму й на спектрах (рис. в, крива 2) фіксуються типові коливальні моди O–W–O (130, 254, 690, 800 cm^{-1}). Наявність піку при частоті ~ 980 cm^{-1} пояснюється коливальними модами W=O термінального кисню або наявністю кластерів WO_3 нанометрового розміру.

Отже, сумісне відновлення компонентів системи $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$, відбувається при близьких потенціалах на граничному струмі відновлення CO_2 , що забезпечує можливість стабільного одержання дисперсного композиту WC/C (5 мас.%) унікальної структури та морфології.

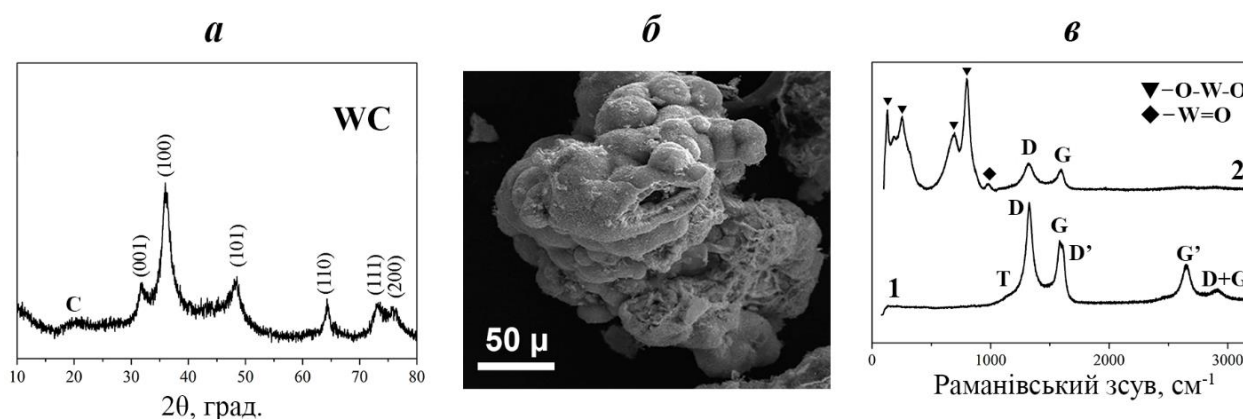


Рисунок. Дифрактограма катодного продукту (а), СЕМ-зображення агломерату WC/C (б), спектр КРС порошку (в): (1) – потужність Ne–He лазера 10%; (2) – 100 %.

Ключові слова: розплави солей, електровідновлення, електродні реакції, електрохімічний синтез, карбіди вольфраму;

The peculiarities of partial and joint electrochemical reduction of tungsten and carbon in the system $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ at 750 °C were studied by cyclic

voltammetry, the electrode reactions and processes mechanism were established. The nano-sized composites of tungsten carbides with free carbon WC/C (5 mass.%) were obtained. The properties of produced compounds were analyzed by XRD, SEM, and Raman spectroscopy methods.

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено особливості парціального та сумісного електрохімічного відновлення вуглецю та вольфраму в системі $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ за температури 750 °C, встановлені електродні реакції та механізми процесів. Отримані нанорозмірні композити карбиду вольфраму з вільним вуглецем WC/C (5 мас.%). Методами РФА, СЕМ та Раман-спектроскопії охарактеризовано властивості отриманих композитів.

Методом циклической вольтамперометрии изучены особенности парциального и совместного электрохимического восстановления углерода и вольфрама в системе $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ при температуре 750 °C, установлены электродные реакции и механизмы процессов. Получены наноразмерные композиты карбида вольфрама со свободным углеродом WC/C (5 мас.%). Методами РФА, СЭМ и Раман-спектроскопии охарактеризовано свойства полученных композитов.

Перелік посилань

1. Sun, J., Zhao, J., Huang, Z. *et al.* A review on binderless tungsten carbide: development and application // Nano-Micro Lett. – 2020. – Vol.12, № 13. – P. 1.
2. Lori O., Gonen Sh., Kapon. O., Elbaz L. Durable tungsten carbide support for Pt-based fuel cells cathodes // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2021. – Vol. 13. P. 8315.
3. Bretzler P., Köhler K., Nikiforov A.V. *et al.* Efficient water splitting electrolysis on a platinum-free tungsten carbide electrocatalyst in molten CsH_2PO_4 at 350–390 °C // Int. J. Hydrog. Energy. – 2020. – Vol. 45, № 41. – P. 21262.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ СРІБЛО-РЕНІЙ З БОРАТНО-ФОСФАТНО-КАРБОНАТНОГО (БФК) ЕЛЕКТРОЛІТУ

Бондар О.О., Кочетова С.А., Берсірова О.Л.

*Відділ електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу
alionka-15@ukr.net*

Електролітичні покриття на основі срібла з ренієм є перспективними функціональними матеріалами з огляду на поєднання унікальних електричних, каталітичних та інших властивостей срібла з механічними властивостями ренію. Такі покриття можуть знайти застосування в мікроелектроніці, електротехніці для виробництва контактних груп різного призначення.

Електроосадження покриттів Ag-Re було проведено з робочих розчинів на основі попередньо розробленого нами боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту, який прекрасно себе зарекомендував в технології функціонального сріблення компонентів виробів мікро- та наноелектроніки [1]. До БФК електроліту додавали перренат амонію у різних концентраціях для отримання розчинів із різним співвідношенням іонів срібла до ренію.

Метою дослідження було встановлення взаємозв'язку між співвідношенням компонентів модифікованого БФК розчину, струмовим і гідродинамічним режимами осадження, температурою електролізу, та виходом за струмом, хімічним складом електролітичних покриттів, морфологією осадів.

В робочих електролітах зі співвідношенням срібло-реній 20:1 в гальваностатичному режимі отримані покриття срібло-реній, вміст ренію в яких склав до кількох масових відсотків. В дослідженому інтервалі густин струму осадження (від 0.3 до 1.5 А дм⁻²) для всіх зразків, сформованих за різних умов електролізу, встановлено зниження виходу за струмом та вмісту ренію в осаді з ростом густини струму. Примусова конвекція та температура електролізу не змінюють цю тенденцію. Встановлено, що вихід за струмом за низьких густини струму є практично сталим, а при 1.0 А дм⁻² падає майже вдвічі і потім залишається незмінним. З підвищенням температури від 20 до 60°C, залежність виходу за струмом дещо знижується [2].

Всі отримані осади срібло-реній за морфологією поверхні є рівномірними, дрібнокристалічними, матові, срібно-білого кольору. Збільшення концентрації ренію в електроліті призводить до отримання дещо більш крупнокристалічних осадів.

Key words: electrodeposition, electrolytic coating, functional silvering, silver-rhenium

Abstract. Electrolytic coatings based on silver with rhenium are promising functional materials for microelectronics and electrical engineering due to the combination of unique electrical, catalytic and other properties of silver with mechanical properties of rhenium.

The study were intended to establish the correlations between the ratio of the components in the solution, hydrodynamic and current modes of deposition,

electrolysis temperature, and current efficiency, chemical composition of coatings, morphology of deposits.

Electrodeposition of Ag-Re coatings was performed using working solutions based on previously developed borate-phosphate-carbonate (BPC) electrolyte, which has proven itself in the technology of functional silvering of components of micro-, and nanoelectronics. Solutions with different ratios of silver to rhenium ions were obtained by adding ammonium perrhenate in different concentrations to the BPC electrolyte.

The coatings obtained from working electrolytes with an Ag-Re ratio 20:1 in the galvanostatic mode showed several mass percent of rhenium content. In the investigated range of deposition current densities (from 0.3 to 1.5 A dm⁻²) a decrease of the current efficiency and rhenium content in the deposits with increasing current density was found for all samples formed under different electrolysis conditions. Forced convection and electrolysis temperature show no influence on this trend.

It is established that the current efficiency at low current density is almost constant, but at 1.0 A dm⁻² it drops almost twice and remains unchanged. The dependence of current efficiency slightly decreases with increasing temperature from 20 to 60°C. All the obtained silver-rhenium coatings have uniform surface morphology, are fine-crystalline, silver-white, matte.

Перелік посилань

1. Берсирова О.Л., Бык С.В., Кублановский В.С. Электроосаждение серебра. Монография. Киев: Мединформ, 2013, 168 с.
2. Бондар О.О., Кочетова С.А., Берсірова О.Л. Електрохімічне формування покриттів срібло-реній, III Конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство – матеріали та технології. 2021» СММТ-2021, Київ, 19–20 жовтня 2021 року, стор. 52.

Показчик авторів

Barakov R.Yu.	37	Shlapa Yu,	59
Belous A.	59	Shvets O.V.	67
Bosacka A.	39	Siposova K.	59
Chernii S.	35	Stolyarchuk N.V.	39
Chernii V.	35	Suslov M.M.	75
Derylo-Marczewska A.	39	Timashkov I.	59
Elkady M.	48	Tretyakova I.	35
Gun'ko V.M.	39	Voloshin Y.Z.	35
Kolkovska H.M.	24	Yapontseva Yu. S.	18
Kolkovskyi P.I.	24	Артамонов М.С.	30
Konysheva K.M.	67	Бабенко А.В.	41
Kopa I.D.	37	Бездорожев О.В.	80
Kozakievych R.B.	39	Бережницька О.С.	8, 34
Kublanovsky V. S.	18	Берсірова О.Л.	91
Kurmach M.M.	67	Білоус А.Г.	52, 73
Loboda P.	48	Бойчук О.В.	71
Lozovytska O.I.	67	Бондар О.О.	91
Lytvynenko Y.	39	Босенко О.В.	86
Matkovsky A.K.	39	Бутенко Е.О.	68
Mokhir A.	35	В'юнов О.І.	52
Musatov A.	59	Васильєв О.Д.	80
Oranska O.I.	39	Власюк В.М.	52
Paientko V.V.	39	Вольчак Г.В.	41
Potapenko A.V.	75	Герасимчук Ю.С.	36
Rachiy B.I.	24	Горбенко А.Е.	28
Selin R.	35	Давидов А.М.	22
Shcherban N.D.	37	Данилов М.О.	26, 85
Shemet V.	48	Дзязько Ю.С.	56, 62

Діамант В. А.	43	Погоренко Ю.В.	78, 83
Дога П.Г.	41	Полонський В.А.	65
Зажигалов В.О.	54	Рождественська Л.М.	15, 45, 56
Кізюн О.В.	54	Русецький І.А.	26, 85
Коваленко Л.Л.	80	Самелюк А.В.	80
Коваль Л.І.	32	Сачук О.В.	54
Козачкова О.М.	10	Семенів В.С.	34
Колбасов Г.Я.	26, 85	Скриптун І. М.	86
Коломієць Є.О.	62	Смілик В.О.	26, 85
Костильов В. П.	52	Солонін Ю.М.	80
Котинська Л.Й.	54	Солопан С.О.	73
Кочетова С.А.	91	Старухін А.С.	36
Куделко К.О.	45	Стезярянський Е.А.	20
Кузнецова Л.С.	54	Торчинюк П.В.	52
Кулешов С.В.	88	Третьякова І.М.	36
Курасова Ю.Д.	65	Федіна І.В.	62
Лисенко О.В.	78	Федосова Н.М.	36
Лісовський І.В.	73	Фоманюк С.С.	26, 85
Мальований С.М.	22	Хоменко В.Г.	73
Нагорний А.А.	83	Циба М.М.	54
Новоселова І.А.	12	Черній В.Я.	36
Огенко В.М.	45, 49	Чміленко В.В.	56
Омельчук А.О.	20, 78, 83, 86	Штоквиш О.О.	32
Осокін Є.С.	65	Щербаков С.М.	54
Островерх А.С.	80	Ярошук К.П.	68
Островерх Є.М.	80		
Пантелеймонов Р.А.	49		
Пехньо В.І.	10, 32		

Для нотаток