

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-2022**  
**V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine**  
(Kyiv, December 02, 2022)  
**Abstract Book**

**Конференція молодих вчених ІЗНХ - 2022**  
**ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України**  
(Київ, 02 грудня 2022 року)  
**Збірник тез доповідей**



**Київ 2022**

УДК 544+546

<https://doi.org/10.33609/j.ucj.2022.11.1-98>

Конференція молодих вчених ІЗНХ -2022 (02 грудня 2022 року): збірник тез доповідей.  
– Київ, 2022. – 31 с.

Scientific Conference of Young Scientists IGIC - 2022 (December 02, 2022): Book of Abstracts. – Kyiv, 2022. – 31 p.

Збірник містить тези доповідей, які було представлено на конференції молодих вчених ІЗНХ -2022, що відбулась 02 грудня 2022 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 №8 від 03 листопада 2022 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, 2022

© V.I. Vernadsky Institute of General and  
Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 2022

© Authors Team, 2021

# ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

## *Відкриття конференції*

02 грудня 2022 року, 10:00

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

## **Секція 1. Неорганічна хімія, фізико-неорганічна та нанохімія, електрохімія**

02 грудня 2022 року, 10:10

Голова секції – д.х.н. Черній В.Я.

1. **Chernii S., Aristova D., Selin R., Slominsky Yu., Mokhir A., Henriques R., Pekhnyo V.** Synthesis, photophysical and biological properties of trimethine cyanine fluorophores
2. **Лисенко О.В., Пшеничний Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О.** Синтез, структура та властивості твердих розчинів  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$
3. **Горбенко А.Е.** Синтез куркуміну та його похідних
4. **Лісовський І.В., Солопан С.О., Хоменко В.Г., Білоус А.Г.** Модифікація поверхні катодних матеріалів складу  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  шляхом створення захисного шару з наночастинок  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$
5. **Бойчук О.В.** Зміна електрохімічних властивостей системи бентоніт-залізо під впливом води
6. **Fedosova N., Tretyakova I., Chernii V., Chernii S., Dovbiy Y., Pekhno V., Gerasymchuk Y.** Styrylcyanine dyes based on protocatechuic aldehyde.
7. **Медвежинська О.В., Омельчук А.О.** Катодні процеси при відновленні  $WO_3$  на вольфрамовому та галієвому електродах в евтектичному розплаві  $CaCl_2-NaCl$

8. **Нагорний А.А., Омельчук А.О.** Особливості переносу заряду у фторидпровідних фазах  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$
9. **Федіна І.В.** Формування неорганічних оксидних складових у полімерних матрицях із розділовими та протонпровідними властивостями
10. **Чміленко В.В.** Іонообмінні полімер-неорганічні мембрани для селективного вилучення іонів  $\text{Li}^+$  з водних розчинів

**Неорганічна хімія,  
фізико-неорганічна та нанохімія,  
електрохімія**

# SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF TRIMETHINE CYANINE FLUOROPHORES

Chernii S.<sup>1,2</sup>, Aristova D.<sup>2,3</sup>, Selin R.<sup>1,4</sup>, Slominsky Yu.<sup>5</sup>, Mokhir A.<sup>4</sup>,  
Henriques R.<sup>3</sup>, Pekhnyo V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Molecular Biology and Genetics NASU, Kyiv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Instituto Gulbenkian de Ciência, Oeiras, Portugal*

<sup>4</sup>*Organic Chemistry II, FAU of Erlangen-Nuremberg, Erlangen, Germany*

<sup>5</sup>*Institute of Organic Chemistry NASU, Kyiv, Ukraine*

[chernii.sv@gmail.com](mailto:chernii.sv@gmail.com)

Here we present the synthesis of trimethine cyanine dyes with  $\beta$ -substituents in the polymethine chain based on benzothiazole and benzoxazole heterocycles, the study of their spectral-luminescent properties and applicability in fluorescence microscopy.

The spectral-luminescent properties of trimethine cyanines have been studied in a free state in an aqueous buffer and in the presence of double-stranded DNA (dsDNA), RNA, human serum albumin (HSA), and beta-lactoglobulin (BLG). The addition of nucleic acids leads to an increase in fluorescence intensity (15-111 times).

The most significant changes occur in the electronic spectra of the dsDNA complex with the T-1 dye (111 times), which shows the highest increase in fluorescence in its presence. Redistribution between three electronic bands of the dye upon adding dsDNA indicates three distinct binding modes. We suggest that the addition of dsDNA leads to the formation of the arrangement of dye molecules at 461 nm using dsDNA as a template. These aggregates can interact with dsDNA through electrostatic binding or small groove binding. Subsequent addition of dsDNA leads to the destruction of the aggregates and increases the absorption maximum of the monomers, accompanied by an increase in fluorescence. The other absorption peak at 565 nm proportionally increases with the destruction of aggregates and is most probably associated with an intercalated complex. These observations indicate that the dye T-1 is bound to dsDNA in monomeric form with an increased DNA/dye ratio and that the preferred binding mode can be intercalative. In the presence of proteins (HSA and BLG), no significant increase in the fluorescence intensity of the dyes was observed.

The ability to visualize cell components of the studied dyes was tested on different cell lines. We have shown that all dyes are cell-permeant staining nucleus components, probably RNA-rich nucleoli with background fluorescence in the cytoplasm, except for the dye T-5, which at a concentration of 0.1  $\mu$ M, specifically

stains some structures in the cytoplasm. Co-localization study with LysoTracker DeepRed shows that the dye does not stain lysosomes. Meanwhile, co-localization analysis of the dye T-5 with MitoTracker CMXRos Red shows that the T-5 dye stains mitochondria (Pearson's Coefficient value =  $0.92\pm 0.04$ ).

The cytocompatibility of the dyes has been investigated using cell line A2780. In addition, a standard cytotoxicity MTT test was performed for 6 and 24 hours. After 24 h, studied benzoxazoles are less cytotoxic to cancer cells at working concentrations than benzothiazoles (67% of cell viability compared to 12% for T-1 and ~30% for T-2, T-3). In contrast, after 6 h, benzoxazoles T-4/T5 and benzothiazoles T-2/T-3 at working concentrations show almost the same cytotoxicity (~85% of cell viability). However, the toxicity of benzothiazoles, but not benzoxazoles, increases with increasing concentration.

Thus, the dyes T-4 and T-5 have the highest cytocompatibility, ensuring the applicability of this dye as a potentially helpful probe for long-term live-cell imaging.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$

Лисенко О.В.<sup>a</sup>, Пшеничний Р.М.<sup>b</sup>, Павленко Т.В.<sup>a</sup>, Омельчук А.О.<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН  
<sup>b</sup>Сумський державний університет.  
e-mail: [lysenkooleh34@gmail.com](mailto:lysenkooleh34@gmail.com)

Одним з актуальних напрямків сучасної науки та техніки є синтез нових твердих електролітів з фторид-іонною провідністю, що можуть бути використані в електрохімічних пристроях різного функціонального призначення. Перспективними матеріалами є фторид-іонні тверді електроліти на основі фторидів барію та стануму. Наявність неподіленої пари електронів  $Sn^{2+}$  сильно впливає на фторидну підратку, що забезпечує іонну провідність за рахунок аніонів  $F^-$  таких матеріалів. Крім того, заміщення частини іонів барію на аліовалентні катіони збільшує кількість точкових дефектів що позитивно впливає на провідні властивості нестехіометричних фаз. Тому нами було досліджено вплив заміщення іонів  $Ba^{2+}$  на  $Y^{3+}$  в структурі  $BaSnF_4$  на провідні властивості утворених твердих електролітів.

Тверді розчини  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  отримували у дві стадії. На першій отримували тверді розчини  $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$  шляхом співосадження з водних розчинів. На другому етапі проводили сплавлення одержаних твердих розчинів з розрахованою кількістю  $SnF_2$  для отримання твердих розчинів  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ . Характеристику продуктів здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), зміннострумового методу та імпедансної спектроскопії.

Тверді розчини складу  $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$  мають кубічну кристалічну ґратку (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) та є ізоструктурними  $BaF_2$ . Об'єм елементарних комірок синтезованих фторидів монотонно зменшується із збільшенням вмісту ітрію.

Одержані на другому етапі синтезу тверді розчини мають тетрагональну кристалічну ґратку ( $P4/nmm$ ) та є ізоструктурними  $BaSnF_4$  (рис. 1a). Максимальний вміст ітрію у одержаних фазах склав 10 мол. %. Розраховані об'єми елементарних комірок твердих розчинів  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  зменшуються зі збільшенням вмісту ітрію у одержаному матеріалі (рис. 1b).

За результатами енергодисперсійного аналізу встановлено, що елементний склад одержаних кінцевих фторидних фаз майже не відрізняється від розрахункового.

Аналіз отриманих результатів електропровідності показав, що збільшення кількості замісника у стехіометричній сполуці  $BaSnF_4$  призводить до покращення



параметрів провідності (рис. 2). Заміщення іонів  $Ba^{2+}$  на  $Y^{3+}$  призводить до утворення додаткових міжвузлових йони  $F^-$ .

Найкращі значення провідності має фаза  $Ba_{0,90}Y_{0,10}SnF_{4,10}$ , ( $\sigma_{353} = 1.53 \cdot 10^{-3}$  См/см). Збільшенням замісника також призводить до зменшення енергії активації від 0,32 ( $x=0,07$ ) до 0,20 еВ ( $x=0,10$ ) у високотемпературній області.

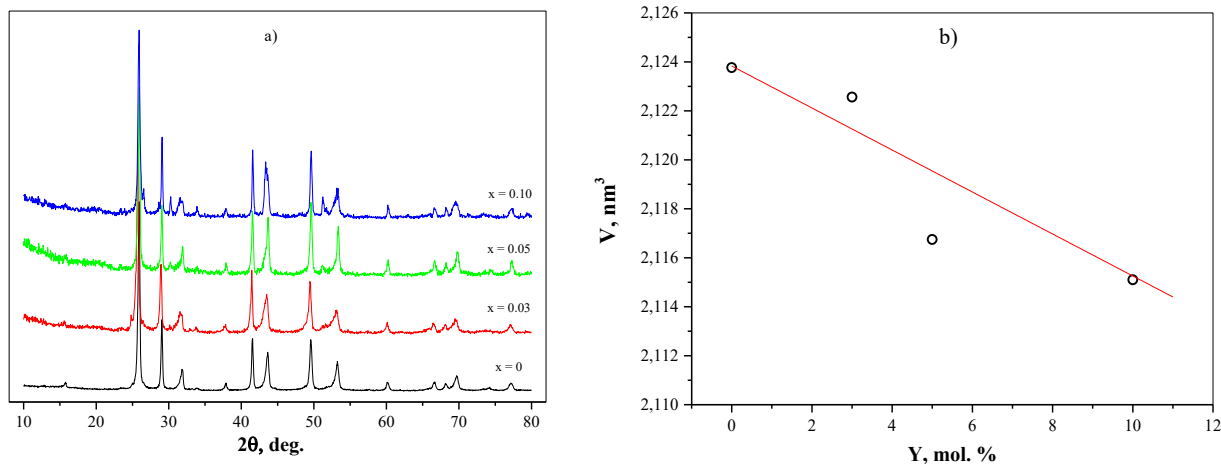


Рис. 1. Дифрактограми (а) та об'єм елементарних комірок (б) твердих розчинів  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$

Спектри імпедансу  $Ba_{0,90}Y_{0,10}SnF_{4,10}$  характеризуються вдавненою напівкруглою дугою (рис. 3). Імпеданс зразку зменшується зі збільшенням температури, характер графіку не змінюється від температури.

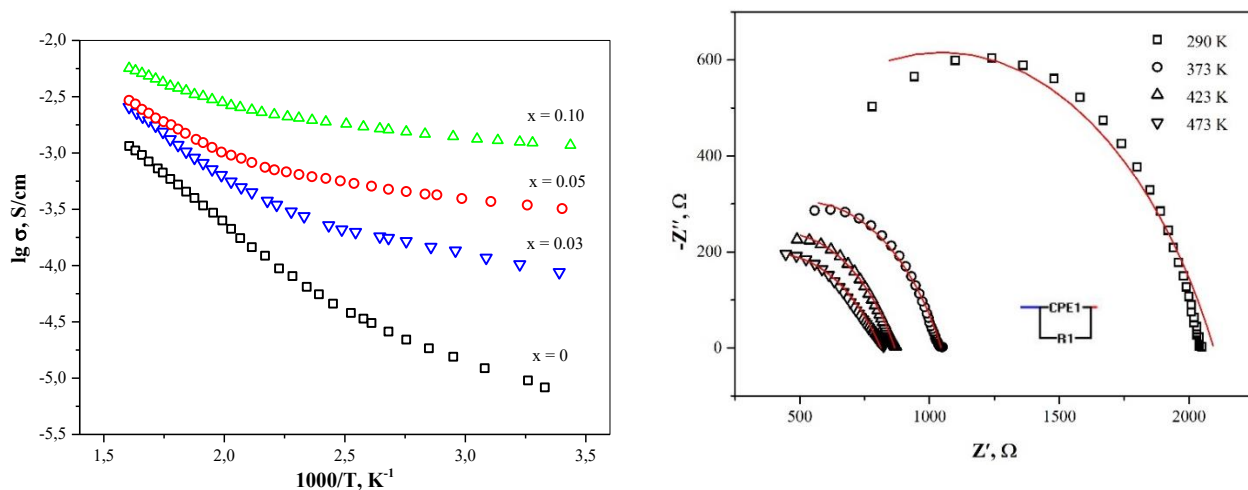


Рис. 2. Температурні залежності електропровідності твердих розчинів  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$

Рис. 3. Спектри імпедансу  $Ba_{0,90}Y_{0,10}SnF_{4,10}$  при різних температурах графік Найквіста.

Виконані дослідження показали, що отримані тверді фази  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  ( $x < 0,10$ ) мають високу провідність та низьку енергію активації провідності фторид-іонної провідності.

**Ключові слова:** тверді фторид-іонні електроліти, тверді розчини заміщення, енергодисперсійний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

Методом співосадження синтезовано тверді розчини  $Ba_{1-x}Y_xSn_{2+x}$  ( $x < 0,15$ ). Встановлено, що заміщення  $Ba^{2+}$  на  $Y^{3+}$  відбувається до 7 мол. %. Методом спікання отримані тверді розчини  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  ( $x < 0,10$ ), які є ізоструктурними  $BaSnF_4$ . Встановлено, що заміщення іонів  $Ba^{2+}$  на  $Y^{3+}$  у структурі вихідної сполуки призводить до підвищення іонної провідності і зменшення енергії активації іонної провідності.

Solid solutions of  $Ba_{1-x}Y_xSn_{2+x}$  ( $x < 0,15$ ) were synthesized using the co-precipitation method, and it was established that the substitution of  $Ba^{2+}$  for  $Y^{3+}$  occurs up to 7 mol. %.  $Ba_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  solid solutions ( $x < 0,10$ ), which are isostructural  $BaSnF_4$ , were obtained by sintering. It was established that the replacement of  $Ba^{2+}$  with  $Y^{3+}$  in the structure of the original compound leads to an increase in ionic conductivity and a decrease in the activation energy of ionic conductivity.

## Синтез куркуміну та його похідних

Горбенко А.Е.

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

*України*

[\*gorbenkoarthur@gmail.com\*](mailto:gorbenkoarthur@gmail.com)

Завдяки високій біологічній активності та широкому спектру дії у медичній сфері куркуміноїди з кожним роком привертають все більше уваги. Куркумін, як головний їх представник, застосовується у комплексній терапії аутоімунних, інфекційних, нейродегенеративних та онкологічних захворювань. Його перевагою є природне походження, нетоксичність, невисокі робочі концентрації, широкий спектр практичного застосування: від фармацевтичної галузі до флуоресцентних властивостей (барвники, люмінесцентні мітки, контрастні агенти).

Особливий інтерес до куркуміну визначається як до фармакологічно активної сполуки групи біофлавоноїдів. Зважаючи на його ліпофільну природу, а через це низьку біодоступність, виникають ускладнення, щодо його застосування. Найкраще з цим завданням справляються металокомплексні сполуки, які виконують подвійну роль, а саме насичення організму необхідними мікроелементами та біологічно-активною речовиною.

Структурно куркумін складається з декількох частин: ненасиченого семивуглецевого містка та трьох функціональних груп. Дві ароматичні *O*-метокси-фенольні кільця зв'язані  $\alpha$ ,  $\beta$ -карбонільними групами. Наявність вуглецевого містка пояснює гідрофобність молекули куркуміну. Внаслідок кетенольної таутомерії дикетони легко утворюють феноли, депротонуючи себе, а карбоніл піддається нуклеофільному приєднанню.

Форма куркуміну залежить від полярності розчинника та рН середовища. Так у кислому та нейтральному середовищах переважає кето-форма, а у лужному – енольна, причому остання більш схильна до деградації [1]. У неполярних розчинниках куркумін представлений переважно в енольній формі, яка підтримується за допомогою утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, а в полярних розчинниках куркумін переходить у дикето-форму.

Синтез куркуміну проводився за тристадійною реакцією шляхом конденсації ваніліну та ацетилацетону в присутності борного ангідриду та *n*-бутиламіну, який додається невеликими порціями під час реакції [2].

У ході синтезу ванілін конденсується з менш реакційноздатними метильними групами ацетилацетону. Куркумін у цьому процесі отримується не у вільному стані, а як комплекс, метою якого є зменшення реакційної здатності метиленової групи між карбонілами, роблячи її менш нуклеофільною. Завдяки екрануванню кінцеві метильні групи будуть брати участь у майбутній реакції альдолу замість метилену. Видаляючи атом водню з однієї з метильних груп, використовуючи *n*-бутиламін, вуглець буде діяти як нуклеофіл на карбонільному

вуглеці у ваніліні в звичайній альдольній конденсації. Отриманий комплекс легко розкладається розведеними кислотами та лугами. Оскільки куркумін нестійкий по відношенню до основ, тому надають перевагу кислотам.

Таким чином, змінюючи замісники у вихідній молекулі альдегіду, були синтезовані такі похідні куркуміну як диметоксикуркумін, біс-деметоксикуркумін та протокуркумін.

Отримані нові речовини були проаналізовані за допомогою методу ЯМР-спектроскопії ( $^1\text{H}$ ), який підтвердив структуру отриманих куркумінів. (рис.1)

Протокуркумін (1,7-дифеніл-1,6- гептадієн-3,5-дион) - (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.9 (br. s, 1H), 7.66 (d, J = 15.8 Hz, 2H), 7.58 – 7.52 (m, 4H), 7.43 – 7.33 (m, 6H), 6.63 (d, J = 15.8 Hz, 2H), 5.85 (s, 1H).

Куркумін (1,7-біс-(4-гідроксифеніл)-1,6-гептадієн-3,5-дион) - (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  16.3 (br. s, 1H), 10.04 (s, 2H), 7.69 – 7.46 (m, 6H), 6.81 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.68 (d, J = 15.8 Hz, 2H), 6.03 (s, 1H).

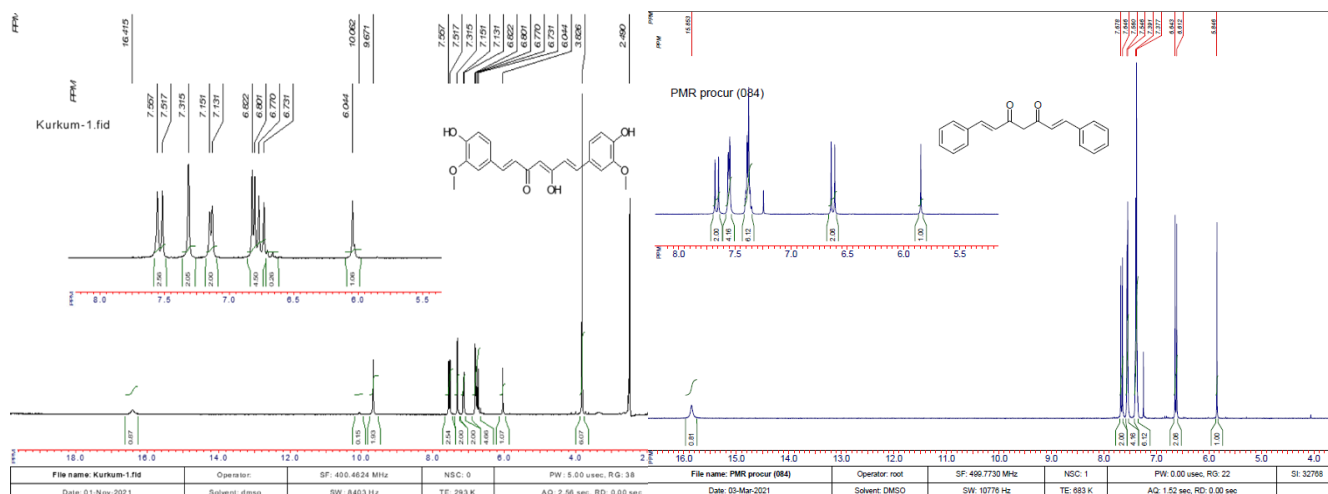


Рис.1 ЯМР ( $^1\text{H}$ ) спектри для куркуміну та протокуркуміну

## Перелік посилань

1. Bar-Sela G, Epelbaum R, Schaffer M. Curcumin as an anti-cancer agent: review of the gap between basic and clinical applications // Curr Med Chem. – 2010. - Vol.17. – P.190.
2. Kim, Bo Ram; Park, Ji-Young; Jeong, Hyung J. Design, synthesis, and evaluation of curcumin analogues as potential inhibitors of bacterial sialidase // J. of Enzyme Inhibition and Med. Chem. – 2018.- Vol. 33. – P. 1256–1265.

## Модифікація поверхні катодних матеріалів складу $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ шляхом створення захисного шару з наночастинок $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

**Лісовський І.В.<sup>1</sup>, Солопан С.О.<sup>1</sup>, Хоменко В.Г.<sup>2</sup>, Білоус А.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського, вул. Академіка Палладіна, 32/34, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, Україна  
[i-lisovskii@i.ua](mailto:i-lisovskii@i.ua)

Літій-іонні акумулятори широко використовуються в побутовій електроніці, мобільних телефонах, персональних комп'ютерах, а також в гібридних і електричних автомобілях. Найбільш розповсюдженим катодним матеріалом в комерційних ЛІА є кобальтит літію ( $\text{LiCoO}_2$ ). Недоліками цього матеріалу є висока вартість та низька питома ємність (130-140 мАгод/г). Одним із перспективних кандидатів на заміну кобальтиту літію є тверді розчини хімічного складу  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ , NMC). Вони характеризуються більш високою ємністю у порівнянні з  $\text{LiCoO}_2$ . Однак, для матеріалів типу NMC, як і для інших катодних матеріалів, характерна міжфазна реакція між катодним матеріалом та рідким електролітом, результатом якої є перехід  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}^{4+}$ , та руйнування структури NMC внаслідок розупорядкування іонів  $\text{Li}^+$  та  $\text{Ni}^{2+}$  у кристалічній ґратці. Вказана взаємодія зменшує питому потужність та погіршує цикльованість катодного матеріалу, що скорочує термін служби акумулятора.

Для запобігання міжфазних побічних реакції запропоновані композитні системи, де на частинки катодного матеріалу NMC наноситься оболонка з хімічно стійких (в контакт з електролітом) та електрохімічно інертних матеріалів. Такий захисний шар повинен бути достатньо щільним, щоб перешкодити контакту катодного матеріалу з електролітом і, в той же час, його товщина не повинна перевищувати декількох нанометрів, щоб не перешкоджати міграції йонів літію через нього. У роботі [1] було показано, що для створення захисної оболонки катодних матеріалів можна використовувати літій-алюміній-титан фосфат  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) зі структурою NASICON.

У даній роботі було створено захисні шари з наночастинок LATP на поверхні частинок комерційних катодних матеріалів NMC 622, 532, 424 та 111 за допомогою двох методів (золь-гель методу і механічного змішування) і досліджено вплив методу нанесення захисного шару на електрохімічні характеристики катодних матеріалів.

[1] Kobylianska S., Demchuk D., Khomenko V. et al. Surface Modification of the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Cathode by a Protective Interface Layer of  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166** (10), A1920.

## ЗМІНА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ БЕНТОНІТ-ЗАЛІЗО ПІД ВПЛИВОМ ВОДИ

Бойчук О.В.

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України*  
[9spiritlucker9@gmail.com](mailto:9spiritlucker9@gmail.com)

Нещодавній винахід термоелектричного ефекту в цементних пастах, що містять сталеві волокна, привернув значну увагу до вивчення електрохімічних властивостей сумішей шаруватих алюмосилікатів та гібридних матеріалів на їх основі, в яких існує позитивний заряд, що формує інтерфейс матриця-волокно з р-п гетеропереходом [1]. Основа реалізації іонного транспорту в таких системах вода, що міститься всередині пор. Втрачання води є фактором зміни типу провідності (частка електронної провідності значно зростає) [2, 3]. Тому метою цього дослідження було встановлення впливу вмісту води на провідність та електростатичну ємність гібридних матеріалів на основі Fe-бентоніт.

В якості основи був обраний бентоніт марки С4Т2, який був хімічно модифікований сполуками заліза у кислому середовищі (10 % водний розчин  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Дослідження провідності та зміни електростатичної ємності проводились в умовах насичення сухого зразку водою 25%, 50% та 75% від початкової маси зразка на електрохімічному модулі 30 PGSTAT301N Metrohm Autolab у трьохелектродній комірці (Pt/Pt/Ag/AgCl) при нормальних умовах в діапазоні частот  $10^{-2} \div 10^5$  Гц.

Експериментально встановлено, що при збільшенні вмісту води відносно сухого зразка спостерігається монотонне збільшення їх активного опору та зменшення електростатичної ємності (рис. 1 а, б), що узгоджується з результатами робіт [3,4], та підтверджує вплив на провідність тільки тієї води, яка міститься у порах, або у міжшаровому просторі алюмосилікату, тобто з молекулами води, що знаходяться в впорядкованих структурах [4].

У часовій області вона характеризується співвідношенням:

$$E_c(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + E_c(t_0) \quad (1)$$

величина ємності  $C$  є коефіцієнтом пропорційності між напругою  $E_c$  і інтегралом струму, що протікає через ємність. У частотній області це співвідношення відповідає залежності:

$$Z_c(j\omega) = (j\omega C)^{-1} \quad (2)$$

де  $Z_C$  містить лише реактивний компонент, який для позитивних значень  $C$  є негативний, тобто зображує відставання по фазі на  $\pi/2$ . При цьому зі збільшенням частоти імпеданс ємного елемента пропорційно зменшується. Але така залежність спостерігається тільки у зразках, де кількість води не перевищує 25 % (табл.1). Це узгоджується з фізичним сенсом ємності плоского конденсатора:

$$C = \epsilon_0 \epsilon A d^{-1} \quad (3)$$

для випадку, коли дійсна частина діелектричної проникності (удавана діелектрична проникність)  $\epsilon'$  пропорційна ємності та вимірює орієнтацію диполів згідно рівнянню (3):

$$\epsilon' = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (4)$$

$d$  — товщина зразка,  $C$  — електростатична ємність,  $A$  — площа електроду,  $\epsilon_0$  — діелектрична проникність вакууму. Тоді уявна частина діелектричної проникності (коефіцієнт втрат)  $\epsilon''$  пропорційна провідність  $G$  ( $1/Z'$ ) і являє собою енергію, необхідну для вирівнювання диполів та здатності переміщати іони, яка визначається рівнянням (5):

$$\epsilon'' = \frac{G}{\omega C} \quad (5)$$

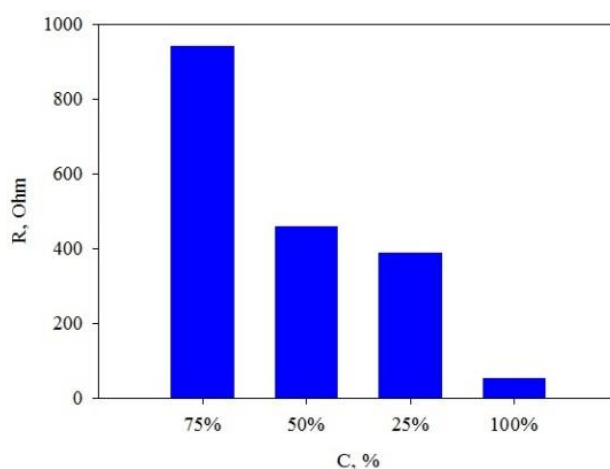


Рис.1а – Діаграма залежності опору від концентрації заліза

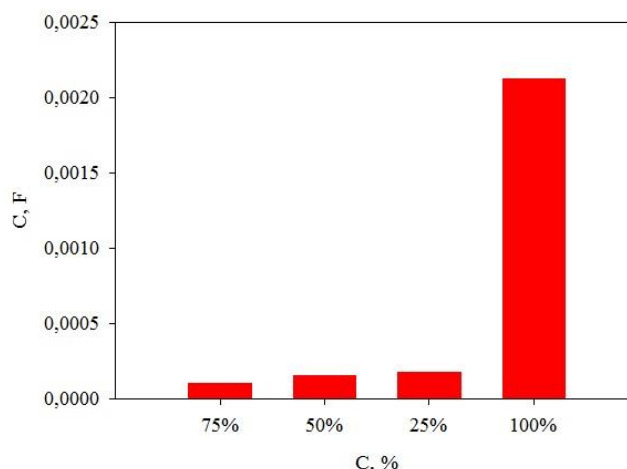


Рис.1б – Діаграма залежності ємності від концентрації заліза

Збільшення кількості води призводить до руйнування структури міжшарового простору матеріалу за рахунок реакцій гідролізу заліза, що призводить до зміни діелектричної проникності матеріалу та зменшенню коефіцієнту втрат.

Таблиця 1 Значення ємності зразків (C) при зміні частоти електричного струму (f)

f, Hz	C (25 %), F	C (50 %), F	C (75 %), F	C (100 %), F
912.0084	1.7968e-4	1.4555e-4	9.4717e-5	1.6586e-3
524.8027	1.8233e-4	1.4769e-4	9.5427e-5	1.6720e-3
301.9936	1.8579e-4	1.5054e-4	9.6398e-5	1.6907e-3
173.7806	1.9003e-4	1.5411e-4	9.7664e-5	1.7155e-3
99.9996	1.9493e-4	1.5840e-4	9.9254e-5	1.7478e-3
57.5444	2.0016e-4	1.6327e-4	1.0118e-4	1.7890e-3
33.1131	2.0510e-4	1.6844e-4	1.0345e-4	1.8412e-3
19.0547	2.0883e-4	1.7339e-4	1.0598e-4	1.9068e-3
10.9648	2.1014e-4	1.7741e-4	1.0868e-4	1.9894e-3
6.3096	2.0796e-4	1.7967e-4	1.1131e-4	2.0938e-3
3.6308	2.0178e-4	1.7961e-4	1.1359e-4	2.2276e-3
2.0893	1.9189e-4	1.7711e-4	1.1527e-4	2.4031e-3
1.2023	1.7922e-4	1.7254e-4	1.1621e-4	2.6370e-3
0.6918	1.6490e-4	1.6631e-4	1.1634e-4	2.9465e-3
0.3981	1.5026e-4	1.5962e-4	1.1583e-4	3.3408e-3
0.2291	1.3686e-4	1.5242e-4	1.1458e-4	3.7848e-3
0.1318	1.2610e-4	1.4598e-4	1.1229e-4	4.1644e-3
0.0759	1.2041e-4	1.2655e-4	1.0805e-4	4.3455e-3

#### Перелік посилань

1. Cao, D.D.L. Chung, Role of moisture in the Seebeck effect in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* (2005), 35 (4), 810–812, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.036>.
2. Li, B.W.Y. Tay, J. Lei, E.-H. Yang, Experimental investigation of Seebeck effect in metakaolin-based geopolymer. *Constr. Build. Mater.* (2021), 272, 121615, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121615>
3. S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Geopolymers Based on Phosphoric Acid and IllitoKaolinitic Clay. *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2016), 1–7, <https://doi.org/10.1155/2016/2359759>.
4. H. Douiri, I. Kaddoussi, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh, Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA, *J. Non. Cryst. Solids.* (2016), 445, 95–101, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.013>.



## STYRYLCYANINE DYES BASED ON PROTOCATECHUIC ALDEHYDE

Fedosova N.<sup>1</sup>, Tretyakova I.<sup>1</sup>, Chernii V.<sup>1</sup>, Chernii S.<sup>1,2</sup>, Dovbiy Y.<sup>1</sup>, Pekhno V.<sup>1</sup>, Gerasymchuk Y.<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, 32/34 Palladin Ave, 03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Molecular Biology and Genetics NASU, 150 Zabolotnogo Street, 03143 Kyiv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, ul. Okolna 2, 50-422 Wroclaw, Poland*

*natalifedosovaia@gmail.com*

Catechols are interesting and promising research objects in biomedical, organic, and inorganic chemistry. Their derivatives show biological activity as dyes, complexing agents, etc. We have found that catechol and its halide derivatives, protocatechuic aldehyde react with zirconium and hafnium phthalocyaninate dichloride by ligand exchange reactions to form the corresponding derivatives [1,2]. All characteristic signals of chalcones are present in the <sup>1</sup>H NMR spectra of the obtained compounds registered in CDCl<sub>3</sub> and DMSO-d<sub>6</sub>: OH groups in the range of 18.7–16.5 ppm, CH proton – 6.3–5.9 ppm, and methyl group of the pyran cycle 2.3–2.2 ppm. This work aimed to investigate the interaction between protocatechuic aldehyde and activated indolenines of the different structures under the conditions of the Knoevenagel condensation reaction (Fig. 1). These compounds are chromophores and can be used in coordination and analytical chemistry.

Using base catalysis, five styrylcyanine dyes of the different structures were obtained with 50-75% yields. Dyes containing a sulfo- or carboxyl group in the indolenine nucleus have been found to be water-soluble. Their absorbance maxima in solution are in the range of 400-450 nm. They also have an o-dihydroxy chelating fragment, which makes them promising chromophore ligands in complexation reactions.

*This work was supported by the project of the grant of young scientists no. 0121U112233 (2021–2022).*

1. Chernii V. et al. Ukr. Chem. Journ., Vol 87, No 8 (2021) DOI 10.33609/2708-129X.87.08.2021.82-98

2. Gerasymchuk Yu. et al. Optical Materials, Vol 27, No 9 (2005) DOI: 10.1016/j.optmat.2005.01.013

# КАТОДНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ВІДНОВЛЕННІ $WO_3$ НА ВОЛЬФРАМОВОМУ ТА ГАЛІЄВОМУ ЕЛЕКТРОДАХ В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ $CaCl_2-NaCl$

Медвежинська О.В., Омельчук А.О.

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

Приведено результати вольтамперометричних досліджень електрохімічної поведінки вольфрам триоксиду на твердому монокристалічному вольфрамівому та рідкому галієвому електродах в розплавленій електролітичній суміші  $CaCl_2-NaCl$  евтектичного складу.

Аналіз вольтамперометричних характеристик вольфрамівого електроду в чистому розплаві показав, що лише при потенціалах вищих  $-1,9$  В (рис. *a*, кр. 1) відносно неполяризованого вольфрамівого електроду відбуваються процеси, що свідчать про сумісний розряд катіонів металів, які присутні у розплаві.

У присутності триоксиду вольфраму на вольтамперограмах вольфрамівого електроду як в катодній, так і в анодній області потенціалів реєструється низка сигналів, які свідчать про перебіг послідовних окисно-відновних процесів (рис. *б-в*). Вольтамперометричні криві вольфрамівого електроду, отримані за наявності дрібнодисперсного  $WO_3$ , суспендованого в об'ємі розплаву, характеризуються п'ятьма хвилями. Перша та друга хвилі характеризують відновлення триоксиду, яке протікає через стадію утворення  $WO_2$  і супроводжується наступною хімічною реакцією утворення вольфрамату кальцію. Не виключено, що в евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію у присутності надлишку аніонів кисню у прикатодному шарі утворюється не лише вольфрамат кальцію, але й натрію, а також складнооксидні сполуки вольфраму нижчих ступенів окиснення. При потенціалах, які відповідають на вольтамперограмі ділянці від  $-1,58$  до  $-2,33$  В, відбувається відновлення вольфраматів кальцію, натрію та складнооксидних сполук вольфраму нижчих ступенів окиснення. При перевищенні потенціалу  $-2,33$  В відбувається процес сумісного відновлення оксидів натрію та кальцію, а досягаючи значень вищих за  $-2,47$  В починається сумісне відновлення хлоридів натрію та кальцію. Окрім того, сумісне відновлення хлоридів натрію та кальцію починається при більш високих значеннях катодного потенціалу ( $-2,47$  В) у порівнянні з

монокристалічним вольфрамовим катодом (-1,90 В). Перенапряга розряду катіонів натрію та кальцію може бути обумовлена тим, що їх розряд відбувається не на поверхні монокристалу, а на поверхневому шарі полікристалічного вольфраму, який утворюється при відновленні його оксигеновмісних сполук.

Аналіз електрохімічної поведінки оксидної плівки, нанесеної електролітичним шляхом на монокристалічний вольфрамовий електрод, (рис. в, кр. 4)) характеризується появою рефлексів, які на вольтамперограмі у катодній області потенціалів відповідають ділянці від -1,40 до -2,26 В. У катодній області на вольтамперометричних кривих окисненого вольфрамового електроду фіксуються аналогічні сигнали на ділянці від -1,50 до -2,47 В (рис. в, кр. 3). Зміщення потенціалів відновлення може бути пояснене тим, що в якості електроду порівняння використовували W квазіобернений електрод порівняння. Такий електрод можна назвати електродом порівняння лише умовно, так як його потенціал залежить від газової атмосфери в системі.

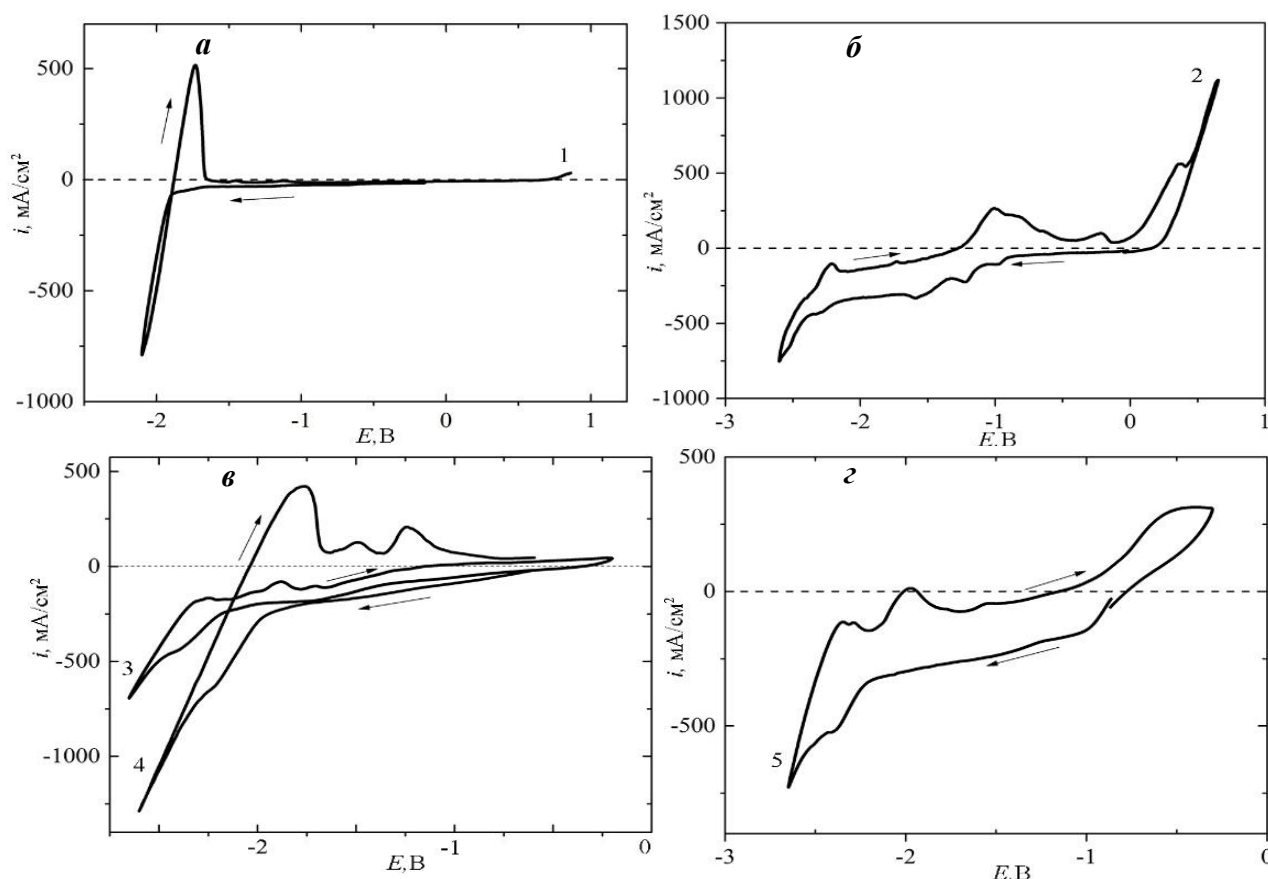


Рис. Вольтамперограми монокристалічного вольфрамового (а-в) та галієвого (г) катодів в евтектичному розплаві  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  без вольфрам (VI) оксиду (кр.1) у присутності дрібнодисперсного  $\text{WO}_3$  (кр.2 і 5), окисненого електроду (кр.3) та з оксидною плівкою (1-2 мкм) (кр. 4).

При аналізі вольтамперограм галієвого електроду слід враховувати фазовий склад межі розділу фаз електрод/електроліт та його зміну в залежності від умов поляризації. Оскільки  $WO_3$  має більшу питому масу ніж галій, оксид знаходиться під шаром галію, межа розділу фаз (розплавлений електроліт/розплавлений галій) при цьому на перших стадіях відновлення однорідна. На вольтамперограмах галієвого електроду з триоксидом вольфраму (рис. 2, кр.5) в катодній області першій півхвилі (-1,00 В) відповідає розряд катіонів натрію та кальцію на поверхні рідкого галію. Друга катодна хвиля (-1,45 В) характеризує відновлення вольфраматів кальцію та натрію, третя (-2,39 В) – їх оксидів, і при потенціалах вищих за -2,60 В відбувається розряд катіонів натрію та кальцію на поверхні інтерметалідних сполук.

Встановлено, що відновлення вольфрам (VI) оксиду відбувається як за рахунок електричного струму, так і за рахунок натрію та кальцію, які виділяються на катоді при електролізі. Тож для повного відновлення  $WO_3$  в кальцій-натрій хлоридному розплаві необхідною умовою є забезпечення умов сумісного розряду катіонів розплавленого електроліту.

# ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ У ФТОРИДПРОВІДНИХ ФАЗАХ $Pb_{0,86-x}Ba_xSn_{1,14}F_4$

Нагорний А.А., 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 переносу заряду у твердих розчинах ізовалентного заміщення  $Pb_{0,86-x}Ba_xSn_{1,14}F_4$ . Досліджено йонну та електронну складові провідності синтезованих фаз. Додаткову інформацію про рухливість аніонів фтору отримано методом ЯМР спектроскопії на ядрах  $^{19}F$ ,  $^{119}Sn$  та  $^{207}Pb$ .

Встановлено, що при частковій або повній заміні катіонів плюмбуму катіонами барію у фторидпровідній фазі складу  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів  $Pb_{0,86-x}Ba_xSn_{1,14}F_4$ , де  $x$  набуває значень  $0 \leq x \leq 0,86$ . Симетрія кристалічної ґратки синтезованих фаз в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0,43$  відповідає структурному типу  $\beta$ - $PbSnF_4$  (просторова група  $P4/nmm$ ), а при збільшенні вмісту фториду барію їх кристалічна ґратка перебудовується і наближається до структури  $BaSnF_4$  зі збереженням просторової групи симетрії.

Фторидпровідна фаза складу  $Pb_{0,43}Ba_{0,43}Sn_{1,14}F_4$  у порівнянні з відомими на сьогодні фторидпровідними фазами, ізоструктурними  $\beta$ - $PbSnF_4$ , має найвищу електропровідність у широкому інтервалі температур. При 373 К її провідність майже на два порядки величини перевищує провідність  $\beta$ - $PbSnF_4$  і складає 0,12 См/см, енергія активації 0,11 еВ.

Характер залежності електропровідності синтезованих зразків твердих розчинів від вмісту замісника наочно ілюструють ізотерми електропровідності при різних температурах, які приведено на рис. 1.

Зі збільшенням вмісту фториду барію ( $x$ ) об'єм елементарної комірки синтезованих фаз зростає (параметр « $a$ » елементарної комірки збільшується, а параметр « $c$ » зменшується). Збільшення об'єму елементарної комірки сприяє зростанню йонної рухливості аніонів фтору, на користь чого свідчать результати досліджень спектрів ЯМР на ядрах  $^{19}F$ ,  $^{119}Sn$  та  $^{207}Pb$ .

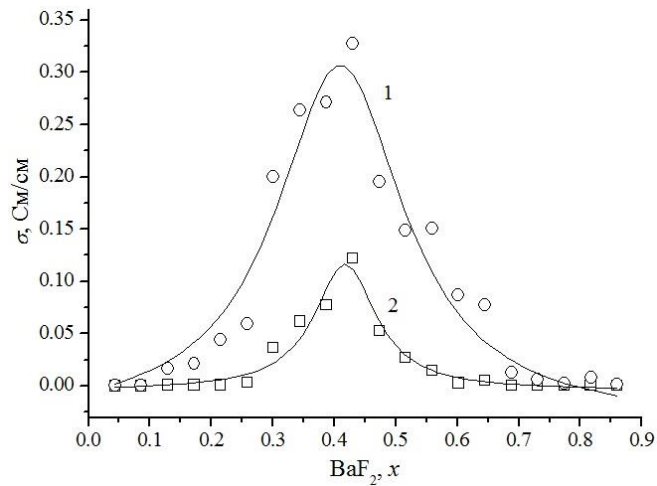


Рис. 1 - Ізотерми електропровідності твердих розчинів  $\text{Pb}_{0.86-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$  при температурах 573 (1) та 373 (2) К

Фторидпровідні фази  $\text{Pb}_{0.86-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$  є типовими представниками родини складних фторидів  $\text{MSnF}_4$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ), в кристалічній ґратці яких катіони металів розташовані подвійними шарами вздовж осі «с»:  $[-M-M-Sn-Sn-M-M-]$ . Провідність таких фаз залежить від місць локалізації аніонів фтору між шарами катіонів, їхнього розміру та поляризуючої сили ( $e/r^2$ ) катіонів. Незважаючи на те, що  $\text{PbSnF}_4$  та  $\text{BaSnF}_4$  ізоструктурні, провідність останньої сполуки майже на два порядки величини менша за провідність першої. Це обумовлено тим, що аніони фтору, локалізовані між шарами катіонів барію, практично не приймають участі у переносі заряду. При вмісті  $\text{Ba}^{2+}$  у синтезованих фазах  $x > 0.43$  їх структура змінюється і відповідає структурі  $\text{BaSnF}_4$ . Електропровідність при цьому зменшується, причому в тим більшій мірі, чим більший вміст замісника (фториду барію) (рис.1).

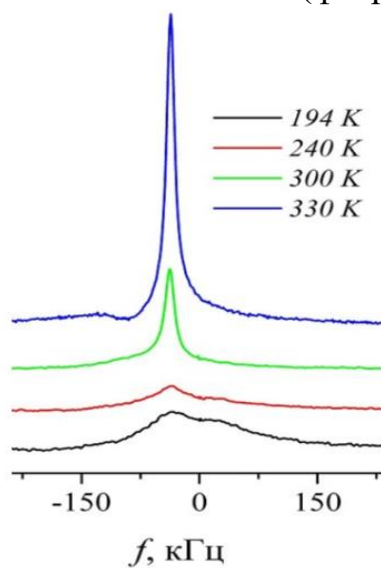


Рис. 2. Спектри ЯМР  $^{19}\text{F}$  твердого розчину складу  $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$  при різних температурах.

Результати імпедансної спектроскопії узгоджуються з результатами ЯМР спектроскопії на ядрах  $^{19}\text{F}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  та  $^{207}\text{Pb}$ . Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторидпровідної фази з найвищою електропровідністю  $\text{Pb}_{0,43}\text{Ba}_{0,43}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  ( $\sigma_{373} = 0,12 \text{ См/см}$ ,  $E_a = 0,11 \text{ Ев}$ , при 373 К) апроксимується лоренцівським розподілом, напівширина якого зменшується від  $\sim 19$  при 300 К до  $\sim 13$  при 330 К при практично незмінному хімічному зсувові, що свідчить про швидкий ( $< 10^{-6} \text{ с.}$ ) обмін аніонами фтору в аніонній підгратці та міжвузловий характер їх руху (рис.2).

Числа переносу за аніонами фтору у синтезованих фазах відповідають теоретичним.

*Ключові слова:* фториди стануму, плюмбуму, барію, фторидпровідні фази, ізовалентне заміщення, електропровідність.

Приведено результати досліджень переносу заряду у фторидпровідних фазах  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ .

The results of charge transfer studies in fluoride-conducting phases  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Ba}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  are presented.

## **Формування неорганічних оксидних складових у полімерних матрицях із розділовими та протонпровідними властивостями**

Федіна І.В.

*Неструктурна лабораторія мембранних та сорбційних процесів і матеріалів*

Дисперсні та мембранні композити на основі полімерних іонообмінних матриць, до яких інкорпоровано частинки неорганічного модифікатора, застосовуються у процесах розділення (сорбція, електродіаліз, електродеіонізація) та в альтернативній енергетиці (протон або гідроксилпровідні тверді електроліти паливних елементів). Модифікатор виконує функції запобігання втрати води полімерним електролітом при підвищеній температурі, а також покращення селективності - як зарядової так і до певних компонентів

Що стосується іонообмінних полімерів, функціональні групи модифікатора є додатковими осмотичними центрами. В залежності від того, в яких порах модифікатор розташовується - гідрофільних або гідрофобних, функціональні властивості мембран можуть як покращуватися, так і погіршуватися. Раніше було встановлено, що для забезпечення найкращих функціональних властивостей, частинки модифікатора мають бути локалізовані саме у нанорозмірних гідрофільних порах [1]. Навпаки, частинки розміром від 100 нм до декількох мікрон, які локалізовані у гідрофобних порах, здебільшого погіршують такі властивості [2]. Як правило, іонообмінні полімери модифікують сполуками цирконію та титану. Для здешевлення та спрощення модифікування доцільно застосовувати сполуки стануму (VI). Для підвищення електропровідності модифікатора до неорганічного іоніту доцільно додавати новітній матеріал – вуглецеві наноточки.

Мета роботи полягала у встановленні впливу складу та морфологічних особливостей частинок інкорпорованих неорганічних модифікаторів на функціональні властивості полімер-неорганічних мембран. Завдання полягають у дослідженні складу та морфології отриманих композитів і вивчення їх функціональних властивостей: сорбційних та електропровідних.

Розроблено способи синтезу катіонообмінних композитів, що містять гідрофосфат стануму (IV) (ГФС) різної морфології. Синтезовано органо-неорганічні протонпровідні іоніти (модельні об'єкти для електронікроскопічних досліджень) та мембрани на основі мембрани Nafion.



Отримано композити, які містять неагреговані наночастинки модифікатору, а також їх глобулярні та дендритні агрегати (рис. 1).

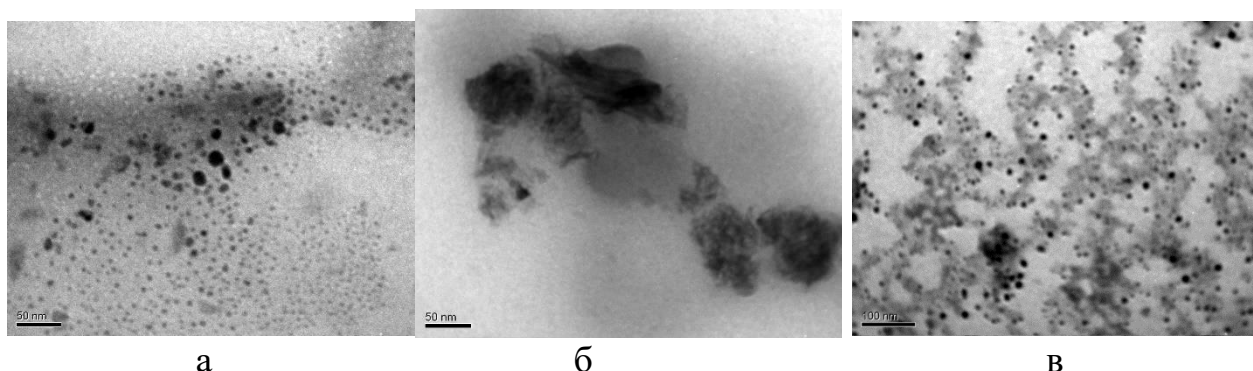


Рис. 1. Гідрофосфат Sn(IV) у катіонообмінній смолі: неагреговані наночастинки (а), глобулярні агрегати наночастинки (б), дендритні агрегати (в).

Розроблені методики застосовано до протопровідної мембрани Nafion. Методом імпедансної спектроскопії вивчено електропровідність вихідної мембрани та отриманих композитів при кімнатній температурі за умов різного вмісту води та при різних температурах. Зменшення вмісту води у немодифікованому полімері закономірно призводить до зниження електричного опору мембран (рис. 1а). В усіх випадках залежність електропровідності від вмісту води носить перколяційний характер (рис. 1б). Встановлено, що саме неагреговані наночастинки зменшують поріг перколяції, таким чином, мембрана може функціонувати при зменшеній вологості. Навпаки, глобулярні та дендритні агрегати збільшують поріг перколяції. Сформульовано попередню рекомендацію для вибору протонпровідної мембрани, призначеної для паливних елементів: модифікатор має знаходитися у полімері у вигляді саме неагрегованих наночастинок.

Для композиту, що містить наночастинки ГФС та наноточки окисленого графену (ОГ) знайдено величину провідності  $0.18 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $100^\circ\text{C}$  (рис. 3). Навпаки, електропровідність як вихідного полімеру, так і композитів, що містять агрегати, зменшується на декілька порядків при переході від кімнатної температури до  $100^\circ\text{C}$ , що обумовлено зневодненням пор полімеру, які містять функціональні групи – джерела носіїв заряду.

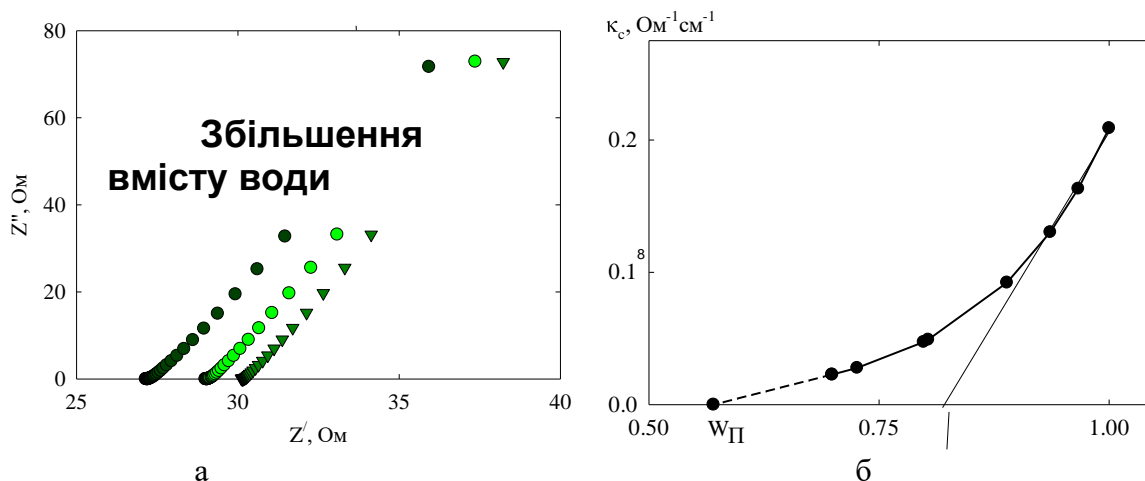


Рис. 2. Діаграми Найквіста для вихідної мембрани Nafion (а), типова залежність електропровідності мембрани від відносного вмісту води.

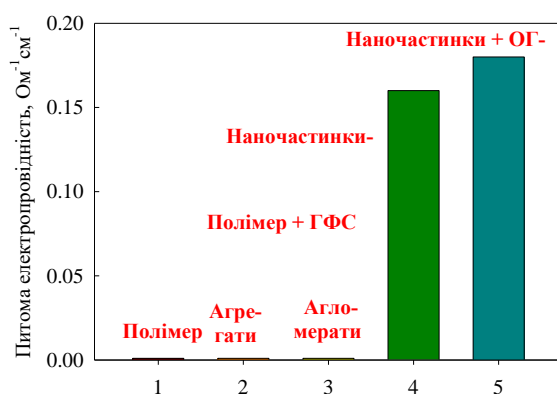


Рис. 3. Питома електропровідність мембран, модифікованих різними типами частинок ГФС при 100° С.

**Ключові слова.** Катіон- та аніонпровідні мембрани, клиноптилоліт, поріг перколяції.

#### Перелік посилань

1. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of  $Cd^{2+}$  ions from diluted solutions. *Separ. Sci. Technol.* 2013. 48(14). P. 2140-2149.
2. Dzyazko Yu. S., Ponomaryova L. N., Volfkovich Yu. M., Trachevskii V.V., Palchik A. V. [Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties.](#) *Micropor. Mesoporous Materials.* 2014. 198. P. 55-62.

## Іонообмінні полімер-неорганічні мембрани для селективного вилучення іонів $\text{Li}^+$ з водних розчинів

Чміленко В.В..

*Неструктурна лабораторія мембранних та сорбційних процесів і матеріалів*

**Актуальність проблеми.** Розробка родовищ та вилучення літію з первинних та вторинних ресурсів пов'язані з екологічними ризиками: відчуженням родючих земель, засоленням джерел прісної води, її великими витратами та забрудненням розчинними сполуками літію (ГДК для іонів  $\text{Li}^+$  становить  $0.03 \text{ мг дм}^{-3}$ ) та іншими токсичними домішками. Відомо, що для видобутку цінних компонентів із розчинів техногенного та природного походження перспективними є мембранні методи. Наразі немає відомостей щодо селективних мембран саме для безперервного вилучення літію. Більш того, такі мембрани мають характеризуватися механічною міцністю, адже саме ця властивість визначає їх придатність для технологій розділення.

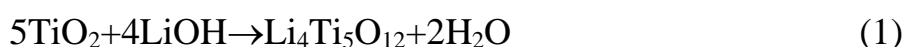
**Мета і завдання.** Мета роботи – створення іонселективних мембран для вибіркового видалення іонів  $\text{Li}^+$  із сольових розчинів. Завдання полягають у дослідженні дифузійної проникності мембран до цих іонів, а також встановлення можливості їх вилучення з розчинів комбінованим мембранно-сорбційним методом.

### **Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів**

Розроблено спосіб модифікування модельних об'єктів – керамічних мембран – літій-титановою шпінеллю, який полягає у синтезі останньої безпосередньо у порах мембран. Цей сорбент є селективним до іонів літію. Амфотерні властивості модифікатору забезпечують сталу швидкість дифузії солей. Літій-титанову шпінель планується застосувати для синтезу полімер-неорганічних мембран, проте у цьому випадку передбачається .

### **Результати дослідження**

Проаналізовано експериментальні данні по дослідженню особливості сорбції іонів  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  композиційними сорбентами на основі діоксиду титану, які містять до 20% літій-титанової шпінелі  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Шпінель утворюється при взаємодії  $\text{LiOH}$  з гідратованим діоксидом титану при прожарюванні:

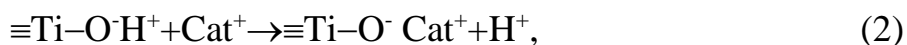


Основою композиту є  $\text{TiO}_2$  зі структурою анатазу [1]. Виявлено, що сорбція іонів  $\text{Li}^+$  з однокомпонентних розчинів на композиційних сорбентах відбувається

за рахунок інтеркаляції до фази шпінелі та адсорбції на нанокристалітах  $\text{TiO}_2$  та шпінелі. Якщо адсорбатом слугували складові двокомпонентного розчину, який містив іони  $\text{Li}^+$  та великий надлишок іонів  $\text{Na}^+$ , вилучення останніх відбувалося тільки за рахунок адсорбції.

Провели дослідження діалізу солей через композиційні мембрани, зокрема у присутності літій селективних сорбентів. Мембрани отримували наступним чином. Керамічну матрицю імпрегнували золем гідроксосполук титану та проводили осадження гідратованого діоксиду титану в порах. Далі мембрани імпрегнували розчином  $\text{LiOH}$  та прожарювали при  $600^\circ \text{C}$ , при цьому утворювалася літій-титанова шпінель. за схемою (1). Потім зразки відмивали 1 М розчином  $\text{HNO}_3$ .

Оксидний модифікатор характеризується амфотерними властивостями, тобто здатністю адсорбувати як катіони:



так і аніони:



Таким чином, варто очікувати, що в області точки нульового заряду (у нейтральному середовищі) концентрація катіонів та аніонів у дифузійній складовій подвійного електричного шару (ДСПЕШ) буде еквівалентною. Іншими словами, при діалізі має забезпечуватися перенос як катіонів, так і аніонів. У цьому випадку можна говорити про діаліз солей. Дійсно, амфотерні властивості модифікатору забезпечують сталу швидкість дифузії солей за рахунок переносу іонів обох знаків заряду. Більша швидкість переносу іонів  $\text{Li}^+$  (рис. 1) у порівнянні з  $\text{Na}^+$  зумовлена їх підвищеною концентрацією у ДСПЕШ.

При поєднанні діалізу з сорбцією використовували гранульований композит на основі  $\text{TiO}_2$ , який містив літій-титанову шпінель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Внаслідок формування градієнту концентрації в об'ємі мембрани виникає дифузійний потік ( $N$ ), який визначається коефіцієнтом дифузії іонів у мембрані ( $D$ ), її товщиною ( $l_m$ ) та концентраціями іонів у приповерхових шарах розчину з обох сторін мембрани ( $C^0$ ):

$$N=D(C^0_1-C^0_2)/l_m. \quad (4)$$

При цьому за рахунок осмосу відбувається перенос води зі сторони менш концентрованого розчину до більш концентрованого. Для уникнення осмосу рекомендовано використання розчинних речовин, до яких оксидні сорбенти є індиферентними. Застосування комбінованого методу діалізу-сорбції зі застосуванням селективного сорбенту є прийомом, який дозволяє збільшити

швидкість діалізу. (Рис.2). Функція сорбенту – пришвидшення діалізу за рахунок зниження концентрації солі у приповерховому шарі розчину з приймаючої сторони мембрани (зменшення величини  $C_2^0$ ).

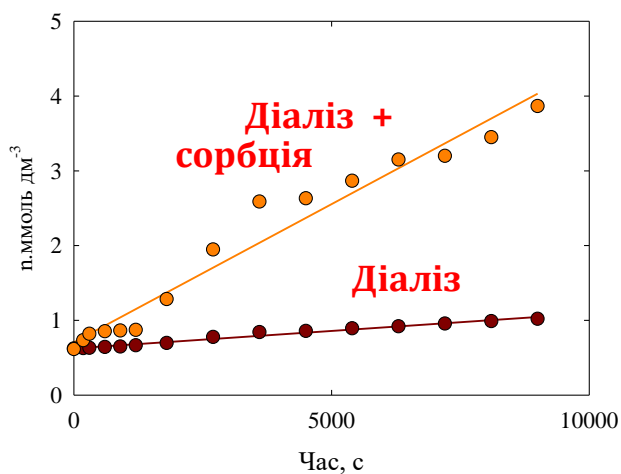


Рис. 1. Вміст іонів  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  у концентраті як функція часу діалізу.

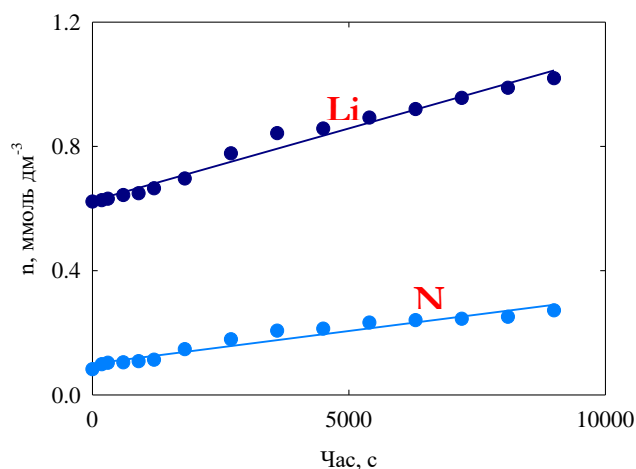


Рис. 2. Вміст іонів  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$  у концентраті як функція часу (комбінуванні сорбції з діалізом.).

### **Висновки**

Розроблено спосіб модифікування модельних об'єктів – керамічних мембран - літій-титановою шпінеллю, який полягає у безпосередньому синтезі селективної складової у порах мембран. Цей сорбент є селективним до іонів літію. Саме підвищена його концентрація у ДСПЕШ забезпечує більшу швидкість дифузії іонів літію у порівнянні з іонами натрію. Завдяки амфотерним властивостям модифікатора швидкість дифузії солей є сталою. Застосування комбінованого методу діалізу-сорбції зі застосуванням селективного сорбенту є прийомом, який дозволяє збільшити швидкість діалізу.

**Ключові слова.** Іонообмінні полімер-неорганічні мембрани, літій-титанова шпінель, діаліз, іон селективні мембрани, дифузійна проникність.

### **Перелік посилань**

1. Rozhdestvenska, L. M., Chaban, M. O., Dzyazko, Y. S., Palchik, O. V., Dzyazko, O. G. (2021). Formation of lithium-selective sorbent in nanoreactors of the support based on titanium dioxide. Applied Nanoscience. V.12 (4). P. 1113-1122.

# Показчик авторів

<b>Aristova D.</b>	5
<b>Chernii S.</b>	5, 16
<b>Chernii V.</b>	16
<b>Dovbiy Y.</b>	16
<b>Fedosova N.</b>	16
<b>Gerasymchuk Y.</b>	16
<b>Henriques R.</b>	5
<b>Mokhir A.</b>	5
<b>Pekhnyo V.</b>	5
<b>Selin R.</b>	5
<b>Slominsky Yu.</b>	5
<b>Tretyakova I.</b>	16
<b>Білоус А.Г.</b>	12
<b>Бойчук О.В.</b>	13
<b>Горбенко А.Е.</b>	10
<b>Лисенко О.В.</b>	7
<b>Лісовський І.В.</b>	12
<b>Медвежинська О.В.</b>	17
<b>Нагорний А.А.</b>	20
<b>Омельчук А.О.</b>	7, 17, 20
<b>Павленко Т.В.</b>	7
<b>Пшеничний Р.М.</b>	7
<b>Солопан С.О.</b>	12
<b>Федіна І.В.</b>	23
<b>Хоменко В.Г.</b>	12
<b>Чміленко В.В.</b>	26

# Для нотаток