

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 9
Том 85
вересень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- ХОМА Р.Є., ЕННАН А.А.-А., ЧЕБОТАРЬОВ О.М., ВОДЗІНСЬКИЙ С.В. Амінометансульфонатна та алкіламінометансульфонатні буферні системи 3
- ТИМАШКОВ І.П., ШЛАПА Ю.Ю., СОЛОПАН С.О., БІЛОУС А.Г. Синтез та кристалохімічні властивості церій-заміщених наночастинок манганіту (La,Sr)MO₃ 17
- МАНЯКО М.Б., КОВАЛЬСЬКА Д., БЕЛАН Б.Д., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Дослідження структури сполуки YbAl₂ методом монокристалу 25

Фізична хімія

- ТОРЧИНЮК П.В., В'ЮНОВ О.І., ІЩЕНКО О.О., КУРДЮКОВА І.В., ВЛАСЮК В.М., КОСТИЛЬОВ В.П., БІЛОУС А.Г. Органо-неорганічний перовскит CH₃NH₃PbI₃: морфологічні, структурні та фотоелектрофізичні властивості 31
- МАЛЬОВАННИЙ С.М. Катодні матеріали для натрій-йонних вторинних джерел струму зі структурами, похідними від структури кам'яної солі 44
- ВОРОБЕЦЬ В.С., ФОМАНЮК С.С., КОЛБАСОВ Г.Я., СМІРНОВА Н.П., ЛІННІК О.П. Визначення концентрації Cu(II) у водному середовищі з використанням інверсійного електрохімічного методу 58

Содержание

Неорганическая химия

- ХОМА Р.Е., ЕННАН А.А.-А., ЧЕБОТАРЕВ А.Н., ВОДЗИНСКИЙ С.В. Аминометансульфонатная и алкиламинметансульфонатные буферные системы 3
- ТИМАШКОВ И.П., ШЛАПА Ю.Ю., СОЛОПАН С.А. Синтез и кристаллохимические свойства церий-замещенных наночастиц манганита (La,Sr)MnO₃ 17
- МАНЯКО М.Б., КОВАЛЬСКА Д., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Исследование структуры соединения YbAl₂ методом монокристалла 25

Физическая химия

- ТОРЧИНЮК П.В., В'ЮНОВ О.И., ИЩЕНКО А.А., КУРДЮКОВА И.В., ВЛАСЮК В.Н., КОСТЫЛЕВ В.П., БЕЛОУС А.Г. Органо-неорганический перовскит CH₃NH₃PbI₃: морфологические, структурные и фотоэлектрофизические свойства. 31

МАЛЕВАНЬ С.М. Катодные материалы для натрий-ионных вторичных источников тока со структурами, производными от структуры каменной соли	44
ВОРОБЕЦ В.С., ФОМАНЮК С.С., КОЛБАСОВ Г.Я., СМIRHOBA H.П., ЛИННИК О.П. Определение концентрации Cu(II) в водной среде с использованием инверсионного электрохимического метода	58

Contents

Inorganic Chemistry

KHOMA R.E., ENNAN A.A.-A., CHEBOTAREV A.N., VODZINSKII S.V. Aminomethanesulfonic and alkylaminomethanesulfonic buffer systems	3
TIMASHKOV I.P., SHLAPA Yu.Yu., SOLOPAN S.O., BELOUS A.G. Synthesis and crystallo-chemical properties of manganite (La,Sr)MnO ₃	17
MANYAKO M.B., KOWALSKA D., BELAN B.D., GLADYSHEVSKII R.E. Single crystal investigation of the YbAl ₂ compound	25

Physical Chemistry

TORCHYNIUK P.V., VYUNOV O.I., ISHCHEKHO O.O., KURDYUKOVA I.V., VLASYUK V.M., KOSTYLOV V.P., BELOUS A.G. Organic-inorganic perovskite CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : morphological, structural and photoelectrophysical properties	31
MALOVANYI S.M. Cathode materials of rock salt derivative structures for sodium-ion secondary power sources	44
VOROBETS V.S., FOMANYUK S.S., KOLBASOV G.Ya. SMIRNOVA N.P., LINNIK O.P. Determination of Cu(II) concentration in aqueous medium using inversion electrochemical method	58

Р.Е.Хома^{1,2*}, А.А.-А.Еннан¹, А.Н.Чеботарев², С.В.Водзинский^{1,2}**АМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНАЯ И АЛКИЛАМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНЫЕ БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ**¹ Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

² Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

* e-mail: rek@onu.edu.ua

Проведено рН-метрическое исследование взаимодействия в системах $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}-\text{YNH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCH}_2\text{CH}_2, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) в интервале температур 293–313 К. Определены границы рН буферного действия и произведена оценка буферной емкости указанных систем. Установлено, что зоны эффективного буферного действия водных растворов *n*-пропил и *n*-бутиламинометансульфонокислоты позволяют поддерживать кислотность в области физиологических значений рН во всем интервале исследованных температур.

К л ю ч е в ы е с л о в а: аминометансульфонокислоты, буферные растворы, буферная емкость, липофильность.

ВВЕДЕНИЕ. Аминометансульфонокислоты $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (YAMSA) и их соли — важный в прикладном отношении класс N,S-содержащих органических соединений. Обладая специфическими физико-химическими свойствами и широким спектром биологической активности, они находят применение как компоненты буферных растворов Н.Гуда в биологических и биохимических исследованиях, изучаются как потенциальные лекарственные препараты с противоопухолевым, противовирусным, антибактериальным, антимикотическим, цитостатическим, бактерицидным эффектами [1–8]. Кроме того, аминометансульфонаты являются перспективными промоторами, которые могут улучшать кинетические и защитные свойства хемосорбентов кислых газов (CO_2 и SO_2), подобно аминоксидатам и таурату [9, 10].

Буферные свойства растворов авторы работ [2, 3, 5] характеризуют с помощью электрохимических методов.

Ранее нами были определены значения pK_a , температурные зависимости термодинамических функций диссоциации и молярной электропроводности аминометансульфонокислоты (AMSA) и ее алкил (метил (MeAMSA), N-(2-гидроксиэтил) (HEAMSA), *n*-пропил (*n*-PrAMSA), *n*-бутил (*n*-BtAMSA), *tert*-бутил (*t*-BtAMSA), *n*-гептил (*n*-HpAMSA) и бензил (BzAMSA)) производных при 293–313 К, а также границы рН буферного действия и буферная ёмкость растворов при 293 К [6, 11–13]. Однако в литературе нет данных о температурных зависимостях буферной ёмкости и границах рН буферного действия указанных растворов.

С целью определения факторов, влияю-

ших на буферную емкость и границы pH буферного действия растворов аминометансульфонокислота–аминометансульфонат калия (YAMSK)–вода было проведено pH-метрическое исследование их поведения в интервале температур 293–313 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В исследованиях использовали AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA, синтезированные по оригинальным методикам [8, 14–17].

Для приготовления исследуемых растворов брали дистиллированную воду. Чтобы получить водные растворы, не содержащие растворенный молекулярный кислород и оксид углерода (IV), при подготовке дистиллята через него продували азот (предварительно очищенный пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция).

Потенциометрические измерения проводили при помощи иономера универсального ЭВ-74 и pH-метра типа pH-150M. Точность измерения pH составляла ± 0.05 единиц (ЭВ-74).

Для определения границ pH буферного действия и буферной емкости систем YAMSA–YAMSK–H₂O через каждые пять градусов при 293–313 К осуществлено pH-метрическое титрование 0.001M (0.01M) растворов YAMSA (AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA) водными 0.01M (0.1M) растворами KOH. На рис. 1–4 приведены кривые pH-метрического титрования водных 0.001M (0.01M) растворов ами-

нометансульфонокислот (AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA) водными 0.001M (0.01 M) растворами KOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По экспериментальным данным (рис. 1–4) с использованием математической модели, учитывающей закон действующих масс (1), (2),

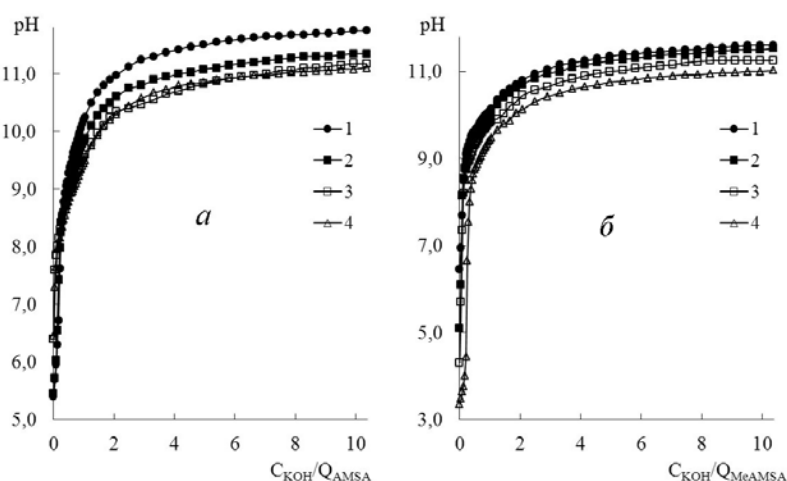


Рис. 1. pH-метрические кривые титрования водных растворов AMSA (а) и MeAMSA (б) водным раствором KOH. $V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0.001$ M, $C_{KOH}^0 = 0.01$ M. T , К: 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313.

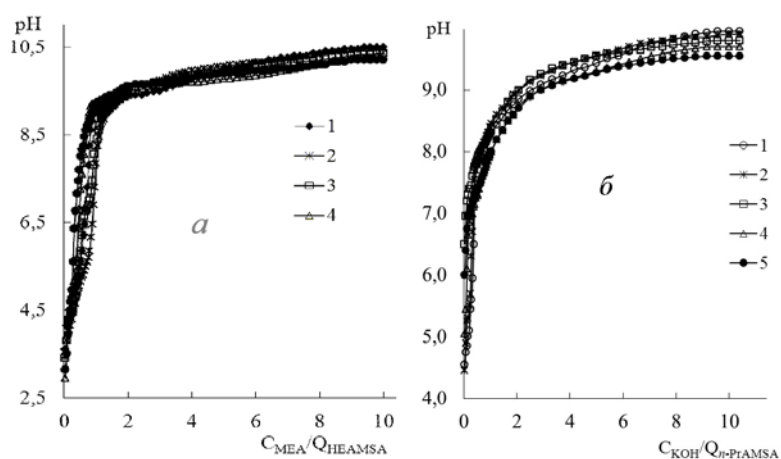


Рис. 2. pH-метрические кривые титрования водных растворов HEAMSA (а) и *n*-PrAMSA (б) водным раствором KOH. T , К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313 (б). $V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0.001$, $C_{KOH}^0 = 0.01$ M.

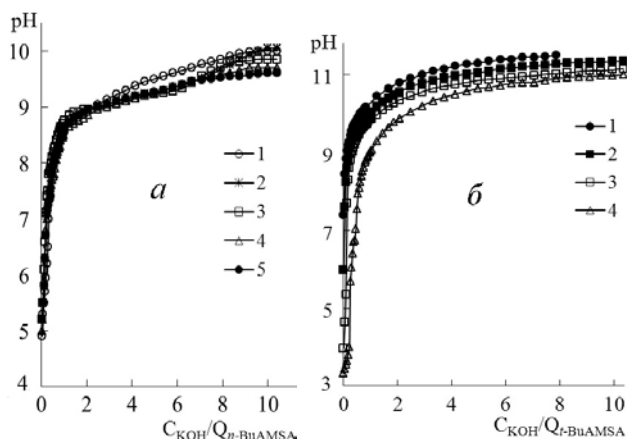


Рис. 3. pH-метрические кривые титрования водных растворов *n*-BuAMSA (а) и *t*-BuAMSA (б) водным раствором КОН. Т, К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313 (а); 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313 (б). $V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0.001$, $C_{KOH}^0 = 0.01M$.

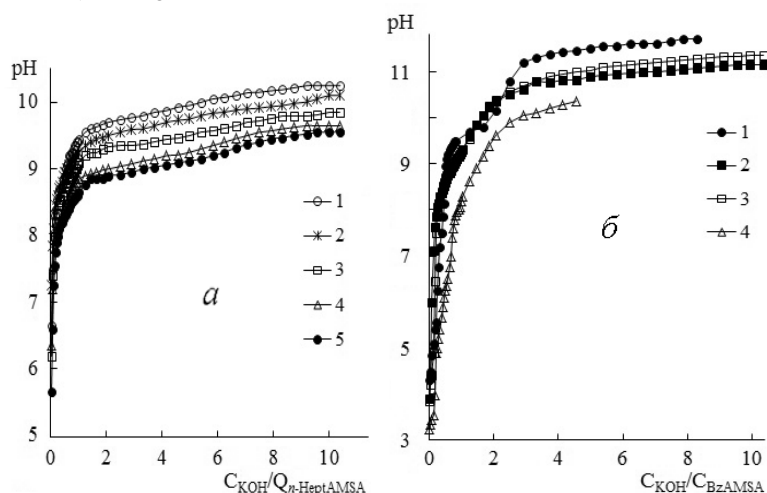


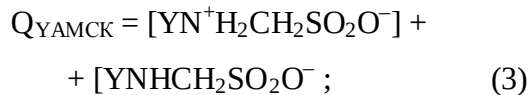
Рис. 4. pH-Метрические кривые титрования водных растворов HnAMSA (а) и BzAMSA (б) водным раствором КОН. Т, К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313 (а); 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313 (б). $V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0.001$, $C_{KOH}^0 = 0.01M$.

материальный баланс по YAMSA (3) и условие электронейтральности (4), рассчитан ион-молекулярный состав систем YAMSA–YAMSK–H₂O (рис. 5):



где Y = H, CH₃, HOCH₂CH₂, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉,

(CH₃)₃C, *n*-C₇H₁₅ и C₆H₅CH₂;



Согласно полученным данным (рис. 5), AMSA и его N-производные в водных растворах существуют при $C_{KOH}/Q_{YAMSA} \ll 0.5$ преимущественно в форме цвиттер-иона (кривая 2) [11, 13]. Содержание аниона YNHCH₂SO₂O[–] (кривая 1) прямо пропорционально соотношению C_{KOH}/Q_{YAMSA} , соответственно уравнению:

$$N_1 = A_i + B_i C_{KOH}/Q_{YAMSA}. \quad (5)$$

Зона эффективного буферного действия раствора (pH_{буф}) лежит в области pH, в которой $0.1 \leq$

$$\frac{[YNHCH_2SO_2O^-]}{[YN^+H_2CH_2SO_2O^-]} \leq \frac{10}{1} \quad [18] \text{ (табл. 1).}$$

На основе оценки границ pH буфер-

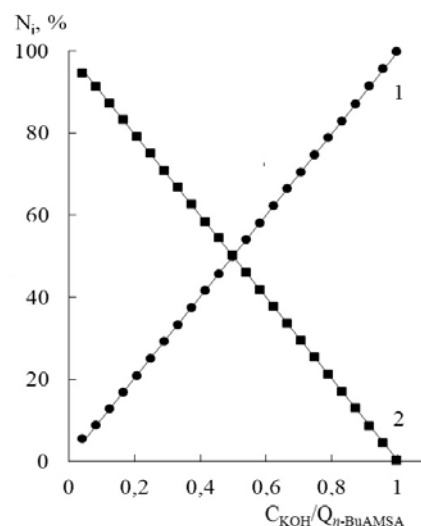


Рис. 5. Соотношение разных форм компонентов в системе *n*-BuAMSA–*n*-BuAMSK–H₂O в зависимости от $C_{KOH}/Q_{n-BuAMSA}$ при 293 К. N_i – мольная доля: $N_1 = [n - C_4H_9NHCH_2SO_2O^-]/Q_{YAMSA}$; $N_2 = [n - C_4H_9N^+H_2CH_2SO_2O^-]/Q_{YAMSA}$.

Т а б л и ц а 1

Значения электроотрицательности (χ_Y), границ рН буферного действия, параметров уравнений (8) и (9) для системы YAMSA–YAMSK–H₂O ($0.2 \leq C_{\text{KOH}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$)

$T, \text{ K}$	$\text{pH}_{\text{буф}}$	Уравнение (8)			Уравнение (9)		
		A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
AMSA ($\chi_Y = 1.89$ [19])							
298	5.95–10.05	–1.3497	1.4521	0.9948	–3.3887	0.3332	0.9970
303	6.03–9.75	–0.9650	1.0003	0.9997	–3.7721	0.3851	0.9952
308	7.85–9.45	–0.9906	1.0095	0.9999	–5.2588	0.5551	0.9863
313	7.95–9.35	–0.9933	1.0076	0.9999	–4.7891	0.5099	0.9898
MeAMSA ($\chi_Y = 1.81$ [19])							
298	7.70–10.05	–0.8167	0.9954	0.9996	–6.6079	0.6544	0.9889
303	8.15–9.95	–0.9161	1.0179	0.9996	–0.9161	1.0179	0.9996
308	8.20–9.75	–0.9565	1.0135	0.9997	–5.7424	0.5849	0.9938
313	3.65–9.35	–0.9777	0.9966	0.9998	–3.7803	0.3999	0.9877
HEAMSA ($\chi_Y = 1.787$ [19])							
293	7.93–9.91	–0.9137	1.0042	0.9998	–5.4231	0.5490	0.9982
298	7.50–9.75	–0.9837	1.0077	0.9996	–6.4482	0.6925	0.9941
303	7.70–9.45	–0.9913	1.0139	0.9999	–6.3246	0.6674	0.9905
308	6.40–9.50	–0.9769	0.9990	0.9999	–3.7998	0.3975	0.9893
313	3.75–8.70	–0.9892	0.9966	0.9997	–3.1447	0.3563	0.9919
n -PrAMSA ($\chi_Y = 1.751$ [19])							
293	4.90–8.30	–0.9483	0.9685	0.9997	–6.4752	0.7832	0.9731
298	4.90–8.25	–0.9259	0.9591	0.9995	–3.7898	0.4505	0.9609
303	6.95–8.25	–0.9995	1.0008	0.9998	–5.5237	0.6683	0.9624
308	6.10–7.85	–0.9979	0.9990	0.9997	–4.0683	0.5145	0.9866
313	6.10–7.85	–0.9486	0.9797	0.9999	–4.6478	0.5878	0.9803
n -BuAMSA ($\chi_Y = 1.750$ [19])							
293	5.30–8.50	–0.9793	0.9893	0.9999	–4.2612	0.4979	0.9967
298	5.50–8.55	–0.9799	0.9904	0.9999	–3.0267	0.3500	0.9864
303	5.50–8.65	–0.9959	1.0000	0.9998	–3.8038	0.4333	0.9894
308	5.70–8.45	–0.9837	0.9922	0.9982	–3.1025	0.3630	0.9876
313	5.70–8.45	–0.9974	0.9997	0.9997	–3.1595	0.3664	0.9814
t -BuAMSA ($\chi_Y = 1.658$ [19])							
293	8.40–10.30	–0.7693	1.0433	0.9999	–6.5593	0.6377	0.9982
298	8.40–10.30	–0.7875	1.0752	0.9998	–7.3625	0.7158	0.9962
303	8.25–9.90	–0.9436	1.0399	0.9986	–6.4067	0.6383	0.9988
308	5.35–9.80	–0.9250	1.0018	0.9995	–5.5890	0.5650	0.9964
313	3.55–8.95	–0.9831	0.9913	0.9987	–3.8614	0.4258	0.9935
n -HpAMSA ($\chi_Y \approx 1.748$ [19])							
203	6.50–9.35	–0.9778	1.0072	0.9991	–6.2671	0.6650	0.9840
298	7.85–9.20	–0.9899	1.0107	0.9993	–7.6694	0.8276	0.9922

Продолжение табл. 1

T, K	pH _{буф}	Уравнение (8)			Уравнение (9)		
		A _i	B _i	R ²	A _i	B _i	R ²
303	7.40–9.00	–1.0022	1.0100	0.9995	–7.8962	0.8744	0.9908
308	7.20–8.75	–1.0002	1.0050	0.9997	–6.5642	0.7462	0.9936
313	6.60–8.60	–0.9985	1.0026	0.9996	–7.5198	0.8715	0.9882
BzAMSA ($\chi_Y = 1.675$ [19])							
293	7.66–9.23	–0.9897	1.0081	0.9994	–6.6774	0.7252	0.9869
298	4.85–9.50	–0.8867	0.9615	0.9999	–	–	–
303	6.00–9.50	–0.9852	1.0008	0.9996	–4.6905	0.5094	0.9990
308	4.40–9.15	–0.9796	0.9973	0.9998	–4.6613	0.5037	0.9906
313	3.45–8.00	–0.9060	0.9406	0.9988	–	–	–

ного действия аминосульфокислот (табл. 1) обнаружено, что при помощи *n*-пропильного и *n*-бутильного производных можно поддерживать кислотность среды в области физиологических значений pH (6.8–7.8) во всем интервале исследуемых температур (293–313 K): бензильного производного — в области 298–313 K; гидроксиэтильного и *трет*-бутильного производных — в более узком интервале температур (308–313 K); *n*-гептильного производного — только при 293 и 313 K. Сама AMSA и ее метильное производное для указанных целей могут использоваться только при 293 и 313 K соответственно.

С повышением температуры значения pH нижней границы буферного действия для систем с AMSA и *n*-BuAMSA растут, а HEAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA — уменьшаются. Значения pH верхней границы буферного действия для всех исследованных систем уменьшаются при нагревании. При увеличении электронодонорных свойств заместителя в ряду AMSA–MeAMSA–HEAMSA–*t*-BuAMSA значения их электроотрицательностей (χ_Y) уменьшаются, что приводит к понижению значений pH нижней границы буферного действия для указанных систем.

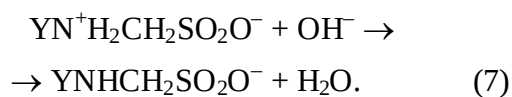
Для более липофильных N-заместителей (*n*-бутил, *n*-гептил и бензил) указанная закономерность не характерна.

С повышением концентраций аминосульфокислоты (например, HEAMSA) и KOH (табл. 2) граница pH буферного действия системы $YN^+H_2CH_2SO_2O^- / YNHCH_2SO_2O^-$ сдвигается в кислую область. Это приводит к тому, что водные растворы, полученные при смешивании 0.1M растворов HEAMSA и KOH, можно использовать для поддержания pH в области физиологических значений.

Буферная емкость раствора (π , M) определяется числом эквивалентов сильного основания или сильной кислоты, которые необходимо добавить, чтобы изменить pH на единицу [18]:

$$\pi = dC/dpH, \quad (6)$$

где dC — число молей добавленного основания (OH^-), которое вызвало численно равное увеличение концентрации основания ($YNH-CH_2SO_2O^-$) за счет присутствующей в растворе сопряженной кислоты ($YN^+H_2CH_2SO_2O^-$):



Т а б л и ц а 2

Значения параметров уравнений (8) и (9) для системы HEAMSA–HEAMSK–H₂O ($T = 293 \text{ K}$; $0.2 \leq C_{\text{KOH}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$)

pH _{буф}	Уравнение (8)			Уравнение (9)		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
0.001 М HEAMSA; 0.01 М KOH						
7.93–9.91	–0.9137	1.0042	0.9998	–5.4231	0.5490	0.9982
0.01 М HEAMSA; 0.1 М KOH						
7.13–8.81	–0.9993	1.0000	0.9998	–5.0538	0.5769	0.9888
0.1 М HEAMSA; 0.1 М KOH						
6.69–8.41	–0.9999	1.0000	0.9999	–6.2426	0.7906	0.9832

Согласно полученным данным (например, рис. 6), концентрационные зависимости $[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] = f(Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}})$ описываются уравнением вида (8). В свою очередь, после обработки экспериментальных данных (рис. 1–4) установлено, что зависимости $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} = f(\text{pH})$ описываются уравнением вида (9). Параметры уравнений (8) и (9) приведены в табл. 1 и 2:

$$[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] = A_i + B_i \cdot Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}}; \quad (8)$$

$$\lg(C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}}) = A_i + B_i \cdot \text{pH}. \quad (9)$$

Величины достоверности аппроксимации ($R^2 \geq 0.98$) свидетельствуют об удовлетворительном характере корреляции по уравнениям (8) и (9). Значения свободного члена (A_i) уравнения (8) для всех исследованных систем приблизительно одинаковы и в большинстве случаев ≈ -1 (табл. 1 и 2). Значения множителя при pH (B_i) также приблизительно одинаковы и $\approx +1$. Это означает, что при уменьшении соотношения $Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}}$ аминосульфокислоты из цвиттер-ионной формы переходят в аннионную (в виде соли) и при $Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}} = 1$ почти на 100 % существуют именно в ней (рис. 5).

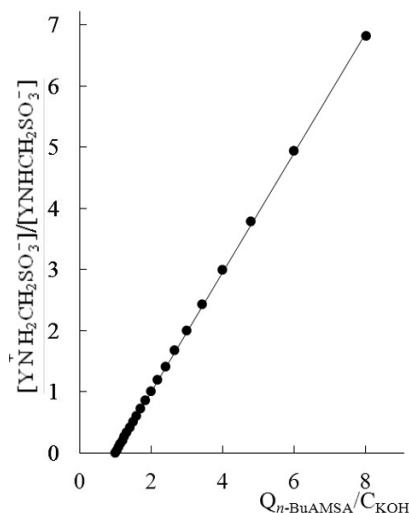


Рис. 6. Соотношение разных форм компонентов в системе *n*-BuAMSA–BuAMSK–H₂O в зависимости от $Q_{n\text{-BuAMSA}}/C_{\text{KOH}}$ при 293 К.

Четкой температурной зависимости коэффициентов A_i и B_i уравнения (9) не наблюдается, очевидно, из-за сложной концентрационной (рис. 7) и температурной зависимости констант диссоциации аминосульфокислот, отмеченных в предыдущих исследованиях [6 11, 13]. Следует отметить, что коэффициенты уравнения (9) A_i и B_i связаны друг с другом зависимостями вида (10), параметры которых приведены в табл. 3.

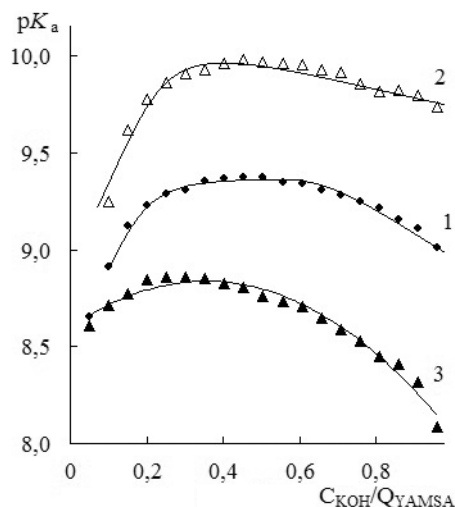


Рис. 7. Концентрационные зависимости pK_a для YAMSA при 293 К: HEAMSA (1); *t*-BuAMSA (2); BzAMSA (3).

$$B_i = \alpha_i + \beta_i A_i. \quad (10)$$

Согласно данным рис. 1–4, зависимости $C_{\text{кон}} = f(\text{pH})$ описываются уравнением вида (11), параметры которого представлены в табл. 4 и 5:

$$C_{\text{кон}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2. \quad (11)$$

В соответствии с табл. 4 для изученных кислот (в области $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$) константы уравнения (11) A_i , B_i и C_i связаны друг с другом прямо пропорциональными зависимостями:

$$B_i = -5.2922 + -0.2098 \cdot A_i; \quad (12)$$

$$R^2 = 0.9944; \quad n = 36;$$

$$C_i = 0.3629 + -0.0534 \cdot B_i; \quad (13)$$

$$R^2 = 0.9886; \quad n = 13.$$

Коэффициент (C_i) в уравнении (11) для систем с гидрофильными ($\lg P_{\text{ow}} < 0$) аминосульфокислотами (AMSA, MeAMSA и HEAMSA) принимает положительные значения для растворов, полученных добавлением определенного объема 0.01M водного раствора КОН к 25 мл 0.001M водного раствора одной из кислот при $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$. В случае систем с липофильными ($\lg P_{\text{ow}} > 0$)

Таблица 3

Значения параметров уравнений (10) для систем YAMSA–YAMSK–H₂O в интервале температур 298–313 К

YAMSA	α_i	β_i	R^2
AMSA	–0.0679	–0.1194	0.9976
HEAMSA	0.0211	–0.1017	0.9877
<i>n</i> -PrAMSA	0.0245	–0.1176	0.9876
<i>n</i> -BuAMSA	0.0008	–0.1156	0.9945
<i>t</i> -BuAMSA	0.1072	–0.0822	0.9977
<i>n</i> -HpAMSA	–0.0546	–0.1186	0.9071

аминосудьфокислотами (*n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA, BzAMSA) значение C_i равно 0 и зависимости $C_{\text{кон}} = f(\text{pH})$ в большинстве случаев являются прямолинейными при $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$.

Дифференцированием уравнения (11) получили выражения для определения буферной емкости в системах YAMSA–YAMSK–H₂O:

$$\pi = dC_{\text{кон}} / d\text{pH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot \text{pH}. \quad (14)$$

Результаты для систем с AMSA, MeAMSA, HEAMSA и *n*-PrAMSA представлены на рис. 8, 9.

Из рисунков следует, что с увеличением соотношения $C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}}$ буферная емкость систем YAMSA–YAMSK–H₂O с гидрофильными аминосульфокислотами ($Y = \text{H}$, CH_3 и HOCH_2CH_2) возрастает. В случае систем с липофильными *n*-PrAMSA, *t*-BuAMSA их буферная емкость неизменна на участке $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$ и повышается при дальнейшем увеличении концентрационного соотношения $C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}}$ вплоть до 10 (в “псевдобуферной” области [20]). В случае *n*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA буферная емкость систем неизменна на участках $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$ и $1.0 < C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 10$; причем значения π на втором участке боль-

Т а б л и ц а 4

Значения параметров уравнения (11) для системы YAMSA–YAMSK–H₂O и липофильности (lgP_{ow}) аминотансульфокислот

T, K	0.4 ≤ C _{KOH} /Q _{YAMSA} ≤ 1.0				1.0 < C _{KOH} /Q _{YAMSA} ≤ 10			
	A _i · 10 ⁴	B _i · 10 ⁴	C _i · 10 ⁴	R ²	A _i · 10 ⁴	B _i · 10 ⁴	C _i · 10 ⁴	R ²
AMSA (lgP _{ow} = –0.67 [6])								
298	74.182	–18.61	1.1998	0.9993	3668.9	–685.21	32.101	0.9896
303	72.122	–19.114	1.2926	0.9981	3025.2	–590.42	28.924	0.9962
308	68.812	–20.016	1.4420	0.9979	2038.2	–415.01	21.244	0.9951
313	68.064	–19.914	1.4480	0.9969	2245.1	–455.21	23.181	0.9773
MeAMSA (lgP _{ow} = –0.27 [6])								
298	336.87	–76.36	4.3477	0.9964	2614.1	–503.09	24.307	0.9901
303	257.96	–60.255	3.5373	0.9965	2398.5	–467.30	22.864	0.9930
308	190.12	–46.276	2.8338	0.9977	2219.0	–440.21	21.965	0.9966
313	144.62	–36.357	2.3307	0.9958	1998.4	–410.48	21.198	0.9881
HEAMSA (lgP _{ow} = –0.71 [6])								
293	188.44	–45.335	2.7499	0.9988	100.71	–25.49	1.6419	0.9966
298	178.26	–46.144	2.9981	0.9976	1347.7	–264.75	13.110	0.9837
303	148.14	–38.894	2.5520	0.9946	1852.0	–365.31	18.134	0.9915
308	139.20	–33.423	2.0682	0.9783	175.2	–344.96	17.071	0.9829
313	110.49	–30.376	2.1436	0.9979	1474.4	–308.14	16.251	0.9904
n-PrAMSA (lgP _{ow} = 0.55 [13])								
293	–78.693	10.586	0	0.9598	555.95	–140.40	8.9968	0.9894
298	–47.129	6.6712	0	0.9457	1223.8	–288.61	17.166	0.9929
303	–54.689	7.6540	0	0.973	1516.7	–355.90	21.032	0.9918
308	–40.583	6.2294	0	0.996	838.54	–207.82	13.034	0.9962
313	–48.716	7.2640	0	0.995	1271.4	–308.89	18.924	0.9859
n-BuAMSA (lgP _{ow} = 0.94 [13])								
293	–48.771	6.7302	0	0.9832	–246.88	29.627	0	0.9948
298	–32.067	4.7323	0	0.9424	–266.77	32.103	0	0.9553
303	–45.156	6.1659	0	0.9680	–492.66	57.048	0	0.9781
308	–32.970	4.9028	0	0.9825	–306.69	36.726	0	0.9923
313	–39.756	5.6580	0	0.9943	–413.50	48.254	0	0.9931
t-BuAMSA (lgP _{ow} = 0.57 [6])								
293	412.64	–90.064	4.9418	0.9972	–	–	–	–
298	–79.842	8.5868	0	0.9900	2911.9	–555.97	26.659	0.9918

T, K	$0.4 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$				$1.0 < C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 10$			
	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2
303	-78.827	-8.7364	0	0.9824	2416.9	-477.70	23.711	0.9966
308	-68.454	-7.8148	0	0.9808	2470.8	-498.34	25.238	0.9973
313	-61.518	-16.312	1.1595	0.9883	1274.7	-268.79	14.312	0.9936
<i>n</i> -HpAMSA ($\lg P_{\text{ow}} = 1.34$ [13])								
293	-63.869	7.6955	0	0.9519	-508.46	54.474	0	0.9895
298	-107.10	12545	0	0.9595	-509.12	55.616	0	0.9892
303	-89.570	10.883	0	0.9762	-548.05	60.960	0	0.9817
308	-80.923	10.204	0	0.9895	-414.38	48.113	0	0.9818
313	-94.833	12.022	0	0.9781	-419.91	49.326	0	0.9786
BzAMSA ($\lg P_{\text{ow}} = 1.51$ [6])								
$3.0 \leq C_{\text{KOH}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 10$								
293	-65.509	8.0339	0	0.9900	—	—	—	—
298	—	—	—	—	-521.48	48.369	0	0.9619
303	-51.303	6.5137	0	0.9930	-669.91	64.613	0	0.9820
308	-58.833	7.3268	0	0.9838	-505.95	48.939	0	0.9830

Таблица 5

Параметры уравнения (11) для системы HEAMSA-HEAMSK-H₂O при 293 K

$0.4 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$				$1.0 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 10$			
$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2
0.001 M HEAMSA; 0.01 M KOH							
188.44	-45.335	2.7499	0.9988	100.71	-25.49	1.6419	0.9966
0.01 M HEAMSA; 0.1 M KOH							
-375.61	51.894	0	0.9885	-1038.1	126.77	0	0.9935
0.1 M HEAMSA; 0.1 M KOH							
-5321.7	1261.2	-6.017	0.9997	—	—	—	—

ше, чем на первом. Четкой температурной зависимости π для исследованных систем не наблюдается из-за сложной зависимости pK_a

$= f(T)$ [11, 17] и $[YN^+H_2CH_2SO_3^-]/[YNHCH_2SO_3^-] = f(pH, T)$ для аминосульфокислот. Зависимость $[YN^+H_2CH_2SO_3^-]/[YNHCH_2SO_3^-] =$

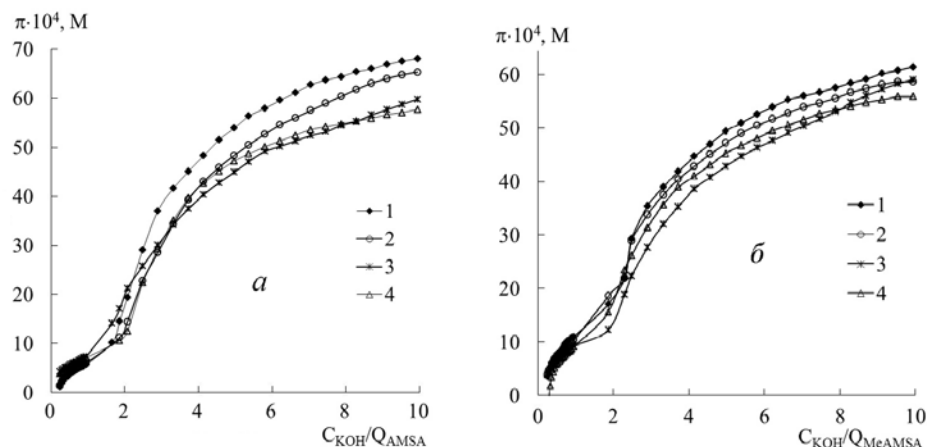


Рис. 8. Концентрационные зависимости буферной ёмкости в системах AMSA-AMSK- H_2O (а) и MeAMSA-MeAMSK- H_2O (б) при T, K : 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313.

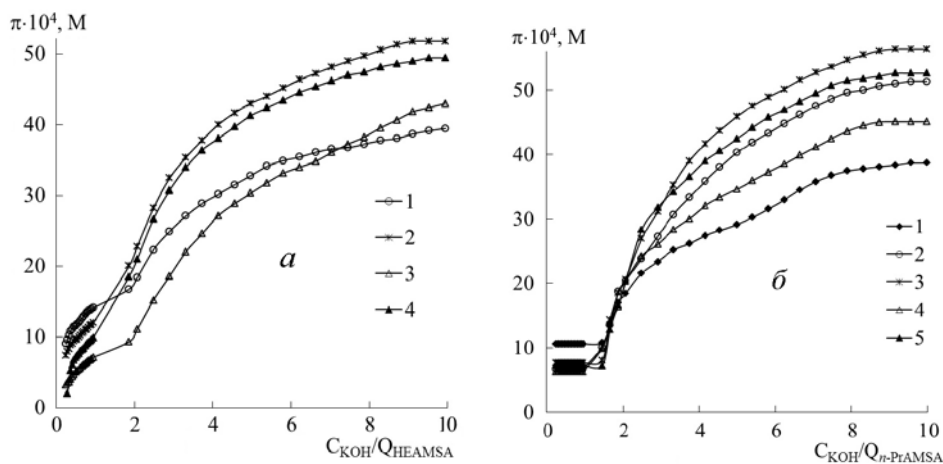
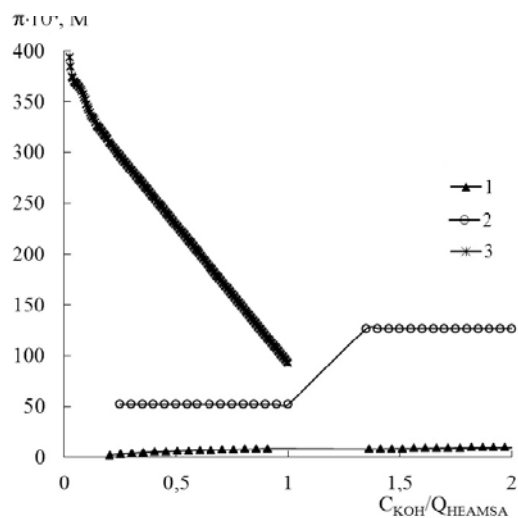


Рис. 9. Концентрационные зависимости буферной ёмкости в системах HEAMSA-HEAMSK- H_2O (а) и HEAMSA-HEAMSK- H_2O (б) при T, K : 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313.



$= f(pH)$ можно получить путем комбинации линейного (8) и логарифмического (9) уравнений, описанных выше.

Анализ данных, приведенных на рис. 8 и в табл. 3 и 4, показывает, что буферную ёмкость систем YAMSA-YAMSK- H_2O (полученных смешиванием водных 0.001 М растворов YAMSA и KOH) можно изменять в пределах $1.25 \cdot 10^{-4}$ – $6.50 \cdot 10^{-3}$ М, изменяя со-

Рис. 10. Концентрационные зависимости буферной ёмкости в системе HEAMSA-HEAMSK- H_2O при 293 К. C_{YAMSA}^0, M : 1 – 0.001; 2 – 0.01; 3 – 0.1. C, M : 1 – 0.01; 2, 3 – 0.1.

отношение $C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}}$ и температуру. На примере буферных систем на основе HE-MSA показано (рис. 10), что одновременное увеличение концентраций $[\text{YN}^+-\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$ и $[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-]$ приводит к росту значений π в 6–25 раз (в зависимости от соотношения $[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-]$).

Таким образом, на основании данных pH-метрического титрования установлены температурные и концентрационные зависимости границ pH буферного действия и буферной ёмкости систем YAMSA–YAMSK–H₂O в области температур 293–313 К; определен компонентный состав систем YAMSA–YAMSK–H₂O при 293–313 К. Выявлено влияние электронодонорных свойств N-заместителя в аминметансульфонокислотах и их липофильно-гидрофильных свойств на границу pH буферного действия и буферную ёмкость систем YAMSA–YAMSK–H₂O. Установлено, что зоны эффективного буферного действия водных растворов аминметансульфонокислот позволяют поддерживать кислотность, совместимую с жизнью, при 293–313 К.

АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНА ТА АЛКІЛ-АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНІ БУФЕРНІ СИСТЕМИ

Р.Є Хома^{1,2*}, А.А.-А.Еннан¹, О.М. Чеботарьов², С.В. Водзінський^{1,2}

¹ Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

² Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Досліджено кислотно-основну взаємодію у системах аминметансульфонокислота (AMSA)–аминметансульфонат калію–вода, а також алкіламинметансульфонокислота–алкіламинметансульфонат калію–вода (алкіл: метил (MeAMSA), (2-гідроксietил) (HEAMSA), *n*-пропіл (*n*-PrAMSA), *n*-бутил (*n*-BuAMSA), *tert*-бутил (*t*-Bu-

AMSA), *n*-гептил (*n*-HpAMSA) та бензил (BzAMSA)) в інтервалі температур 293–313 К. Визначено границі pH буферної дії та зроблено оцінку буферної ємності вказаних систем. На основі оцінки границь pH буферної дії аминметансульфонокислот виявлено, що за допомогою *n*-PrAMSA та *n*-BuAMSA можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень pH у всьому діапазоні досліджених температур.

З підвищенням температури значення pH нижньої границі буферної дії для систем з AMSA та *n*-BuAMSA зростають, а для HEAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA і BzAMSA зменшуються. Значення pH верхньої границі буферної дії для всіх досліджених систем зменшуються при їх нагріванні. Зі збільшенням електронодонорних властивостей N-замісника у ряді AMSA–MeAMSA–HEAMSA–*t*-BuAMSA значення їхніх електрононегативностей зменшуються, що спричинює зниження значень pH нижньої границі буферної дії вказаних систем. Для більш ліпофільних N-замісників (*n*-C₄H₉, *n*-C₇H₁₅ та C₆H₅CH₂) вказана закономірність не є характерною.

Встановлено, що зі збільшенням концентраційного співвідношення $C_{\text{YAMSK}}/C_{\text{YAMSA}}$ буферна ємність систем YNHCH₂SO₃H–YNHCH₂–SO₃K–H₂O з гідрофільними аминметансульфонокислотами (Y = H, CH₃ та HOCH₂CH₂) зростає. Для систем із ліпофільними *n*-PrAMSA та *t*-BuAMSA їхня буферна ємність незмінна на ділянці $0.4 \leq Q_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$.

Отримані дані щодо буферної ємності вивчених систем рекомендується використовувати у хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях.

К л ю ч о в і с л о в а: аминметансульфонокислоти, буферні розчини, буферна ємність, ліпофільність.

AMINOMETHANSULFONIC AND ALKYLAMINOMETHANSULFONIC BUFFER SYSTEMS

R.E.Khoma^{1,2*}, A.A.-A. Ennan¹, A.N.Chebotaev², S.V.Vodzinskii^{1,2}

¹ Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, 3 Preobrazhenskaya Str.,

Odessa, 65082, Ukraine

² Odessa I.I. Mechnikov National University,

2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine

* e-mail: rek@onu.edu.ua

The investigations of acid-base interactions in aminomethanesulfonic acid (AMSA)–potassium aminomethanesulfonate–water and alkylaminomethanesulfonic acid–potassium alkylaminomethanesulfonate–water systems, where alkyl are methyl (MeAMSA), N-(2-hydroxyethyl) (HEAMSA), *n*-propyl (*n*-PrAMSA), *n*-butyl (*n*-BuAMSA), *tert*-butyl (*t*-BuAMSA), *n*-heptyl (*n*-HpAMSA) and benzyl (BzAMSA) were performed in temperature range 293–313 K. Buffer action pH limits were determined and the buffer capacity of these systems was estimated.

Based on the evaluation of buffer action pH limits of aminomethanesulfonic acids, it has been found that with the help of *n*-PrAMSA and *n*-BuAMSA, it was possible to maintain the medium acidity in the range of physiological pH values throughout the range of investigated temperatures.

As the temperature rises, the pH of the lower buffer limit increases for AMSA and *n*-BuAMSA systems, while for HEAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA and BzAMSA decreases. The value of the pH of the upper buffer threshold for all tested systems decreases during their heating. With the increase of the electron-donor properties of the N-substituent in the AMSA–MeAMSA–HEAMSA–*t*-BuAMSA series, the value of their electronegativity decreases to result in lowering of the pH values of the lower buffering action limit of these systems. For the more lipophilic N-substituents (*n*-C₄H₉, *n*-C₇H₁₅ and C₆H₅CH₂), this regularity is not typical.

It has been established that with increasing the C_{YAMSK}/C_{YAMSA} concentration ratio, the buffer capacity of YNHCH₂SO₃H–YNHCH₂SO₃K–H₂O systems with hydrophilic aminomethanesulfonic acids (Y = H, CH₃ and HOCH₂CH₂) increases. For systems with lipophilic *n*-PrAMSA and *t*-BuAMSA, their buffer capacity doesn't change at $0.4 \leq Q_{KOH}/Q_{YAMSA} \leq 1.0$.

The obtained data on the buffer capacity of the investigated systems is recommended for use in chemical analysis, microbiological and biochemical studies.

Key words: aminomethanesulfonic acids, buffer

solutions, buffer capacity, lipophilicity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds // *Tetrahedron*. -2018. -**74**, № 13. -P. 1355–1421. doi: 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid // *Can. J. Chem.* -1988. -**66**, № 12. -P. 3038–3043. doi: 10.1139/v88-470
3. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. Avoiding Interferences from Good's Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11 // *Analyt. Biochem.* -1997. -**253**, № 1. -P. 50–56. doi: 10.1006/abio.1997.2349
4. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review // *RSC Adv.* -2015. -**5**, № 39. -P. 30989–31003. doi: 10.1039/c4ra15453c.
5. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A. et al. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series // *Beilstein J. Org. Chem.* -2010. -**6**, № 31. doi: 10.3762/bjoc.6.31.
6. Хома P.E. Термодинамика диссоциации аминометансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 K // *Журн. физ. химии*. -2017. -**91**, № 1. -С. 79–82.
7. Гридіна Т.Л., Хома Р.Є., Еннан А.А.-А. та ін. Дослідження протимікробної активності аминометансульфокислот щодо штамів *Staphylococcus aureus* із різним рівнем чутливості до антибіотиків // *Запорозж. мед. журн.* -2019. -**21**, № 2 -С. 234–239.
8. Хома P.E., Эннан А.А., Гридина Т.Л. и др. Синтез, антиоксидантная и противогриппозная активность аминометансульфокислот // *Хим.-фарм. журн.* -2019. -**53**, № 5. -С. 28–31. doi: 10.30906/0023-1134-2019-53-5-28-31
9. Sodiq A., Rayer A.V., Olanrewaju A.A., Abu Zahra M.R. Reaction kinetics of carbon dioxide (CO₂) absorption in sodium salts of taurine and proline

- using a stopped-flow technique // *Int. J. Chem. Kinet.* -2014. -**46**. -Р. 730–745.
10. *Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas–Liquid Absorption. Compounds, Blends and Advanced Solvent Systems* / Ed. by Budzianowski W.M. -Springer, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-47262-1
 11. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. Аминометансульфонокислота и ее N-производные — компоненты буферных растворов Н.Гуда // *Вісн. ОНУ. Хімія.* -2015. -**20**, № 3. -С. 66 –75. doi: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005
 12. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Калараи К.Н., Осадчий Л.Т. Электропроводность водных растворов N-алкилированных производных аминометансульфонокислоты // *Вісн. ОНУ. Хімія.* -2018. -**23**, № 3. -С. 16–28. doi: 10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798
 13. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Осадчий Л.Т. и др. Кислотно-основные свойства N-н-пропил, N-н-бутил и N-н-гептил производных аминометансульфонокислоты // *Вісн. ОНУ. Хімія.* -2019. -**24**, № 1. -С. 122–136. doi: 10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502
 14. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. Amino-sulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylaminomethanesulfonic acid, MeNHCH₂-SO₃H, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, MeN(CH₂SO₃Na)₂·2H₂O // *Canadian J. Chem.* -1984. -**62**, № 3. -Р. 540–548. doi:10.1139/v84-090
 15. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В. и др. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV)–гексаметилентетрамин–вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод // *Журн. общ. химии.* -2011. -**81**, № 3. -С. 525–526.
 16. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В. и др. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфонокислоты // *Журн. общ. химии.* – 2013. – **83**, № 5. – С. 834836.
 17. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А. и др. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)-аминометансульфонокислоты // Там же. -2015. -**85**, № 10. -С. 1650–1652.
 18. Вережагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. -М.: Наука, 1988.
 19. Asuero A. Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria // *Critical Rev. Anal. Chem.* -2007. -**37**, № 4. -Р. 269–301. doi: 10.1080/10408340701266238.
 20. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and Metal Ion Control. -London: Springer, 1974.

REFERENCES

1. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. *Tetrahedron*. 2018. **74** (13): 1355. doi: 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid. *Can. J. Chem.* 1988. **66** (12): 3038. doi: 10.1139/v88-470
3. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. Avoiding Interferences from Good's Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11. *Analyt. Biochem.* 1997. **253** (1): 50. doi: 10.1006/abio.1997.2349.
4. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. *RSC Adv.* 2015. **5** (39): 30989. doi: 10.1039/c4ra15453c.
5. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series. *Beilstein J. Org. Chem.* 2010. **6** (31). doi: 10.3762/bjoc.6.31.
6. Khoma R.E. Thermodynamics of the dissociation of aminomethanesulfonic acid and its N-substituent derivatives at 293–313 K. *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. **91** (1): 76. doi: 10.1134/S0036024417010125.
7. Hrydina T.L., Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Fed-

- chuk A.S., Hruzevskiy O.A. Investigations of the antimicrobial activity of aminomethanesulfonic acids against strains of *Staphylococcus aureus* with different antimicrobial susceptibility. *Zaporozhye Med. J.* 2019. **21** (2): 234. [in Ukrainian].
8. Khoma R.E., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. Synthesis, Antioxidant and Anti-Influenza Activity of Aminomethanesulphonic Acids. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurn.* 2019. **53** (5): 28. doi: 10.30906/0023-1134-2019-53-5-28-31. [in Russian].
9. Sodiq A., Rayer A.V., Olanrewaju A.A., Abu Zahra M.R. Reaction kinetics of carbon dioxide (CO₂) absorption in sodium salts of taurine and proline using a stopped-flow technique. *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. **46**: 730.
10. Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas–Liquid Absorption. Compounds, Blends and Advanced Solvent Systems. Ed. by Budzianowski W.M. (Springer, 2017). doi: 10.1007/978-3-319-47262-1.
11. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovskiy R.M. Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2015. **20** (3): 66. doi: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005. [in Russian].
12. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Kalarash K.N., Osadchiy L.T. Conductivity of aminomethanesulphonic acids N-derivatives aqueous solutions. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2018. **23** (3): 16. doi: 10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798. [in Russian].
13. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Osadchiy L.T., Vodzinskiy S.V., Toporov S.V. Acid-base properties of aminomethanesulphonic acid *N-n*-propyl, *N-n*-butyl and *N-n*-heptyl derivatives. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2019. **24** (1): 122. doi: 10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502. [in Russian].
14. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. Amino-sulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylaminomethanesulfonic acid, MeNHCH₂SO₃H, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, MeN(CH₂SO₃Na)₂·2H₂O. *Canadian J. Chem.* 1984. **62** (3): 540. doi: 10.1139/v84-090.
15. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylene-tetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. **81** (3): 620. doi: 10.1134/S1070363211030352.
16. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(Hydroxyethyl)aminomethanesulfonic acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. **83** (5): 969. doi: 10.1134/S1070363213050149.
17. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(tert-butyl)aminomethanesulfonic acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. **85** (10): 2282. doi: 10.1134/S1070363215100102.
18. Vereshchagin A.N. Inductive Effect. Constants of Substituents for Correlation Analysis. (Moscow: Science, 1988). [in Russian].
19. Asuero A. Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria. *Critical Rev. Anal. Chem.* 2007. **37** (4): 269. doi: 10.1080/10408340701266238.
20. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and Metal Ion Control. (London: Springer, 1974).

Поступила 05.07.2019

І.П. Тімашков*, Ю.Ю. Шлапа, С.О. Солопан, А.Г. Білоус

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕРІЙ-ЗАМІЩЕНИХ НАНОЧАСТИНОК МАНГАНІТУ $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: timashkov.chem@gmail.com

Наночастинки церій-заміщеного лантану-стронцію $\text{La}_{0.7-x}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.2$) синтезовано золь-гель методом. За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що неперервний ряд твердих розчинів із структурою перовськіту утворюється при заміщенні іонів лантану на іони церію в концентраційному діапазоні до 5 % мол. церію. Показано, що отримані наночастинки ефективно нагріваються при дії зовнішнього змінного магнітного поля до 43–45 °С, що робить їх перспективними для подальших досліджень у ролі індукторів магнітної гіпертермії.

К л ю ч о в і с л о в а: манганіт, перовськіт, твердий розчин, кристалохімічні властивості, магнітна рідина, питомі втрати потужності.

ВСТУП. На сьогоднішній день наночастинки (НЧ) є перспективними для застосування в різних галузях як промисловості, так і медицини [1–4]. В медицині вони можуть використовуватись для доставки ліків [3, 5, 6], у магнітно-резонансній томографії (МРТ) [6, 7], для терапії онкологічних пухлин [7], як біологічні маркери [8] тощо.

Одним із цікавих напрямків використання НЧ у медицині є магнітна гіпертермія (МГ) — локальний нагрів онкологічних пухлин до температури 43–45 °С [9] з попередньо введеними магнітними НЧ, при дії змінного магнітного поля. Відомо [10], що магнітні наночастинки сприяють пришвидшенню загоєння ран, при локальній гіпертермії в температурному інтервалі 43–45 °С та здійснюють стабільну бактеріостатичну дію [11].

Серед перспективних матеріалів, що досліджуються в цьому напрямку, є манганіти лантану-стронцію $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO) зі структурою перовськіту [12, 13]. Основною перевагою цього матеріалу є можливість плавного контролю точки Кюрі — температури переходу з магнітного в немагнітний стан — за рахунок часткової зміни хімічного складу в широкому діапазоні [14, 15]. Це може забезпечити рівномірний самоконтрольований нагрів пухлин до заданої температури (43–45 °С), уникаючи перегріву здорових тканин.

Однак як при магнітній гіпертермії, так і внаслідок ряду інших шкідливих чинників, наприклад радіаційного опромінення, в організмі може спостерігатися неконтрольоване утворення вільних радикалів оксигену чи нітрогену (оксидативний стрес), що згубно

** Роботу виконано за підтримки наукового проекту № 0118U002326 у рамках цільової програми НАН України «Гранти Національної академії наук України для дослідницьких лабораторій/груп молодих вчених НАН України».

впливає на організм [16]. Тому важливо створювати мультифункціональні наноматеріали, які, окрім здатності нагріватися в змінному магнітному полі, могли б проявляти додаткову антиоксидантну активність. Дослідження авторів роботи [17] показують, що НЧ LSMO характеризуються слабкою антиоксидантною активністю, що унеможлиблює використання цього матеріалу як антиоксиданту.

Одним із відомих матеріалів, що проявляє антиоксидантну активність, є нанорозмірний CeO_2 [18–20]. Він має значний фармакологічний потенціал і є перспективним для боротьби з активними формами кисню і нітрогену [21], для лікування нейродегенеративних захворювань (хвороба Альцгеймера тощо) [22]. Існують відомості [23], що нанорозмірний CeO_2 може використовуватись для зменшення променевого навантаження у пацієнтів, що піддаються радіоізотопному опроміненню.

Цікавою науковою задачею є синтез НЧ на основі LSMO, в яких іони лантану частково заміщені на іони церію, з метою об'єднання в одному матеріалі здатності нагріватися в змінному магнітному полі до контрольованих температур і проявляти антиоксидантну активність. Такий матеріал може бути перспективним при дослідженні в терапії променевої хвороби, радіаційних опіків повної та неповної глибини тощо. Однак часткове заміщення іонів лантану на іони церію може суттєво знизити рівень магнітних властивостей та здатність ефективно нагріватися при дії змінного магнітного поля до 43–45 °С. Подібні дослідження в літературі відсутні, тому на першому етапі важливо дослідити можливість синтезу таких НЧ та вплив іонів церію на структурні властивості та здатність нагріватися при дії змінного магнітного поля.

Мета даної роботи — синтез церій-заміщених наночастинок $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0-0.2$) та дослідження їх кристалохімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для вивчення властивостей церій-заміщених наночастинок манганіту синтезували серію зразків, хімічні склади яких наведено в табл. 1. Наночастинки синтезували золь-гель методом, як описано в роботі [24]. Вихідними реагентами були водні розчини солей металів: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, гель-формуючими агентами — лимонна кислота та етиленгліколь. Їх додавали до необхідної кількості солей металів та нагрівали отриману суміш, постійно перемішуючи при 80 °С. В результаті нагрівання утворювався полімерний гель, з якого при 200 °С формувалася аморфний немагнітний прекурсор. Для одержання кристалічних наночастинок проводили додаткову термообробку при 800 °С протягом 2 годин.

Т а б л и ц я 1

Хімічні склади зразків системи LSMO–Ce

Маркування зразка	Хімічний склад
LSMO–Ce_0	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LSMO–Ce_2	$\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.02}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LSMO–Ce_3	$\text{La}_{0.67}\text{Ce}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LSMO–Ce_5	$\text{La}_{0.65}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LSMO–Ce_7	$\text{La}_{0.63}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LSMO–Ce_10	$\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LSMO–Ce_20	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Структурні властивості одержаних НЧ досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) (CuK_α -випромінювання) на дифрактометрі ДРОН-4. Методом повнопрофільного аналізу Рітвельда розраховували кристалографічні параметри елементарної комірки за допомогою пакету програм FULL PROFF.

Морфологію синтезованих наночастинок досліджували методом просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ). Обробку даних ТЕМ-мікроскопії, розрахунок розподілу наночастинок за розмірами проводили, використо-

вуючи пакети програм Image Tools та Origin 9.0.

Залежності температури нагріву від часу дії змінного магнітного поля для наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ вимірювали, використовуючи генератор змінного магнітного поля та магнітну котушку з частотою 300 кГц. Температуру нагріву вимірювали оптоволоконною термопарою OPTOCON, а одержані результати обробляли за допомогою програмного забезпечення FOTEC.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для дослідження кристалохімічних властивостей одержаних наночастинок системи LSMO–Ce було проведено рентгенофазовий аналіз, відповідні рентгенограми представлені на рис. 1. З одержаних даних видно, що при концентрації церію до 5 % мол. утворюються однофазні НЧ, що кристалізуються в структурі деформованого перовськіту. При збільшенні вмісту церію вище 5 % мол. утворюється додаткова фаза CeO_2 , що підтверджується появою нових піків (позначених *) на рентгенограмах (рис. 1). Інтенсивність додаткових піків зростає із збільшенням церію у вихідних зразках.

Для дослідження впливу температури термообробки на утворення однофазного матеріалу було проведено додаткову термообробку наночастинок із вмістом церію 20 % мол. при 1000 °С упродовж 2 год (рис.2). Як видно з рентгенограм, піки, які відповідають фазі CeO_2 (*), залишаються незмінними, що свідчить про утворення не-однофазного продукту незалежно від температури термообробки при концентрації церію вище 5 % мол.

З отриманих рентгенограм (рис. 1) розраховано параметри елементарної комірки, з урахуванням того, що наночастинки із вмістом $\text{Ce} \geq 5\%$

містять додаткову фазу CeO_2 . Відповідні дані зведено до табл. 2.

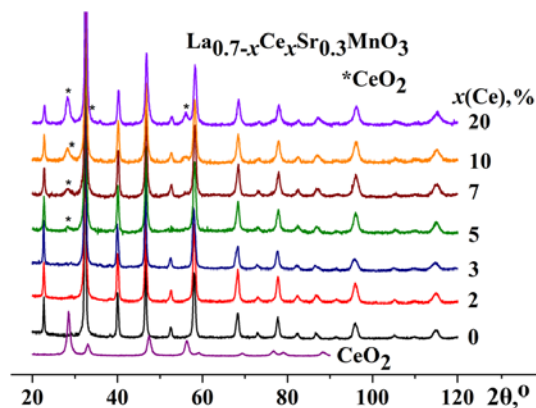


Рис. 1. Рентгенограми наночастинок системи LSMO–Ce, одержаних золь-гель методом та після термообробки при 800 °С.

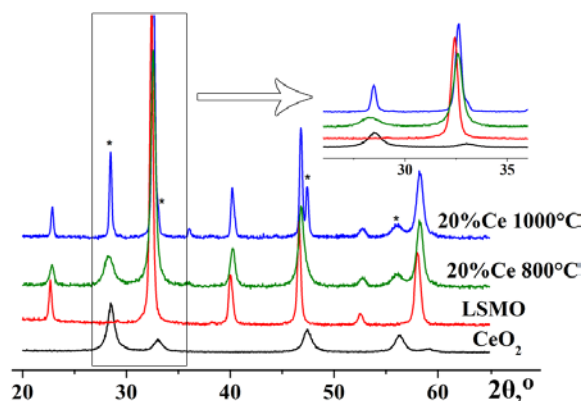


Рис. 2. Рентгенограми наночастинок LSMO–Ce₂₀ після термообробки при 800 та 1000 °С; врізка: збільшена область графіка від 25 – 35 2θ.

Т а б л и ц я 2

Кристалографічні параметри наночастинок системи LSMO–Ce

Зразок	a , Å	c , Å	V , Å ³	R_f *, %	R_B **, %
LSMO–Ce ₀	5.512(1)	13.52(2)	355.8(6)	7.02	10.8
LSMO–Ce ₂	5.507(1)	13.53(6)	355.4(2)	5.68	9.42
LSMO–Ce ₃	5.482(1)	13.44(5)	350.0(1)	4.20	6.02
LSMO–Ce ₅	5.468(1)	13.44(3)	348.2(1)	6.21	8.91
LSMO–Ce ₇	5.469(1)	13.44(4)	348.2(1)	3.55	3.72
LSMO–Ce ₁₀	5.465(1)	13.45(3)	348.1(1)	3.29	5.34
LSMO–Ce ₂₀	5.459(1)	13.47(4)	347.7(1)	2.82	5.22

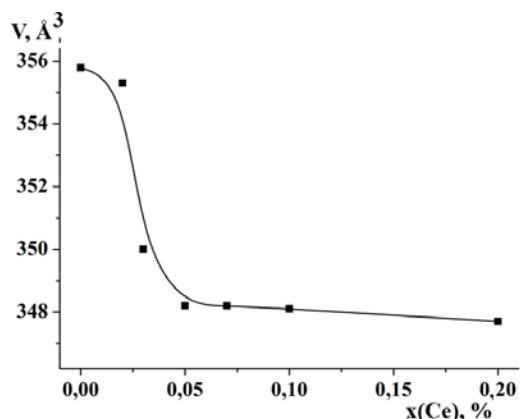


Рис. 3. Залежність об'єму елементарної комірки наночастинок від концентрації іонів церію.

Із залежності, наведеної на рис. 3, видно, що у вузькому діапазоні концентрацій (до 5 % мол.) церію об'єм елементарної комірки лінійно зменшується, а при більших концентраціях залишається незмінним в межах похибки. Це узгоджується із законом Vegard і свідчить про утворення безперервного ряду твердих розчинів у діапазоні до 5 % мол. церію, вказуючи на те, що в структуру перовськіту входить до 5 % мол. церію, а решта утворює кристалічну фазу CeO_2 .

Розміри наночастинок розраховували за даними ТЕМ-мікроскопії, відповідні репрезентативні ТЕМ-зображення наведено на рис. 4. Як видно з одержаних результатів, середні розміри наночастинок становили 30–40 нм.

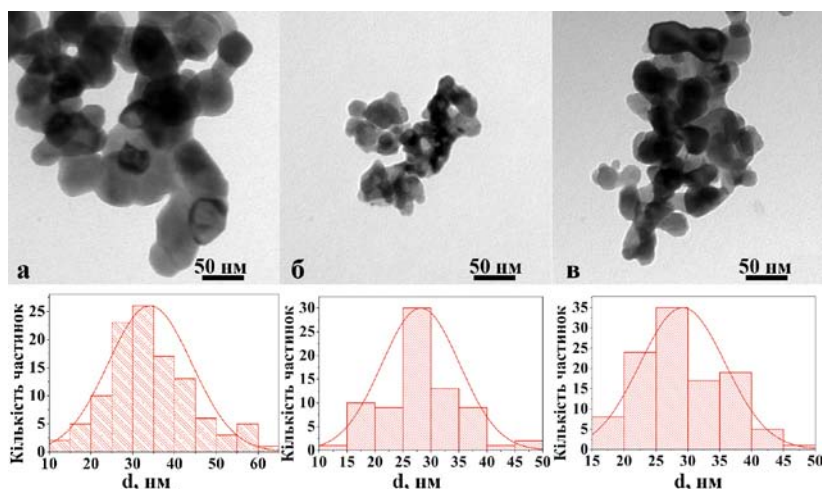


Рис. 4. Репрезентативні ТЕМ-зображення та розподіл за розмірами для наночастинок системи LSMO–Ce з концентрацією церію 0 (а), 10 (б), 20 % (в).

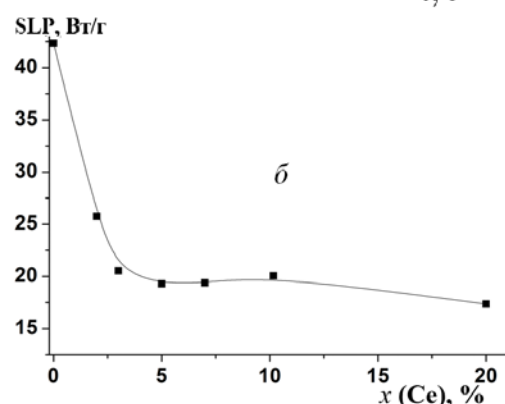
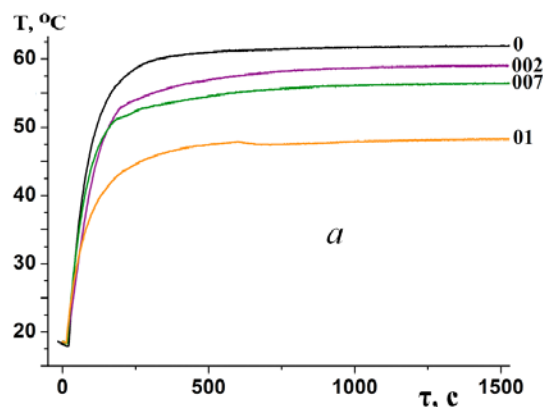


Рис. 5. Залежність питомих втрат потужності (а) для одержаних зразків наночастинок LSMO–Ce та зміни температури нагрівання із часом (б).

Числовим показником ефективності нагріву НЧ є значення питомих втрат потужності (SLP), що вимірюється у Вт/г. Для дослідження ефективності нагріву наночастинок у змінному магнітному полі розроблено ряд магнітних рідин на основі водного розчину декстрану. Виміряно зміну температури нагріву наночастинок у змінному магнітному полі в залежності від часу і розраховано значення SLP для наночастинок. Як показали одержані результати, усі

магнітні рідини ефективно нагріваються при дії змінного магнітного поля до температури 43–45 °С, а максимальна температура нагріву зменшується зі збільшенням концентрації церію. З концентраційної залежності SLP, наведеної на рис. 5, б, видно, що зміна ефективності нагріву наночастинок корелює із зміною кристалографічних параметрів наночастинок: у діапазоні концентрацій церію до 5 % ефективність нагріву монотонно зменшується, а при концентраціях церію вище 5 % вона практично не змінюється.

ВИСНОВКИ. Золь-гель методом синтезовано серію церій-заміщених манганітів лантану-стронцію із вмістом церію в діапазоні 0–20 % мол. За даними РФА встановлено, що заміщення іонів лантану на іони церію в кристалічній структурі проходить лише до 5 % мол. церію незалежно від температури термообробки, а при вищих концентраціях утворюється додаткова фаза CeO_2 . За даними ТЕМ-мікроскопії розраховано, що середні розміри наночастинок становлять 30–40 нм. На основі синтезованих наночастинок розроблено серію магнітних рідин і показано, що вони ефективно та контрольовано нагріваються до необхідних температур у змінному магнітному полі, а ефективність нагріву прямо пропорційно змінюється зі збільшенням вмісту церію. За результатами проведених комплексних досліджень показано можливість синтезу однофазних церій-заміщених наночастинок манганіту зі структурою перовськіту та встановлено, що церій несуттєво впливає на зміну магнітних властивостей наночастинок і вони є перспективними для подальших досліджень у ролі індукторів магнітної гіпертермії, а також для проведення біологічних випробувань.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАНГАНИТА $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$

И.П. Тимашков*, Ю.Ю. Шлапа, С.А. Солопан, А.Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

*e-mail: timashkov.chem@gmail.com

Наночастицы церий-замещенного лантана-стронция $\text{La}_{0.7-x}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.2$) синтезированы золь-гель методом. По данным рентгенофазового анализа установлено, что непрерывный ряд твердых растворов со структурой перовскита образуется при замещении ионов лантана на ионы церия в концентрационном диапазоне до 5 % мол. церия. Показано, что синтезированные наночастицы эффективно нагреваются при воздействии внешнего переменного магнитного поля до 43–45 °С, что делает их перспективными для дальнейших исследований в роли индукторов магнитной гипертермии.

К л ю ч е в ы е с л о в а: манганит, перовскит, твердый раствор, кристаллохимические свойства, магнитная жидкость, удельные потери мощности.

SYNTHESIS AND CRYSTALLOCHEMICAL PROPERTIES OF Ce-SUBSTITUTED NANOPARTICLES OF MANGANITE $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$

I.P.Timashkov*, Yu.Yu.Shlapa, S.O.Solopan, A.G.Belous

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: timashkov.chem@gmail.com

Serious of Ce-substituted lanthanum-strontium manganites $\text{La}_{0.7-x}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.2$) nanoparticles were synthesized by sol-gel method with further heat treatment of precursors at 800 °C. Crystallographic properties of obtained nanoparticles were investigated by X-ray diffraction method. According to XRD data, it was established that the substitution of lanthanum ions by cerium in the crystalline structure and formation of single-phased nanoparticles occurs

only up to 5 % mol. of Ce regardless of the heating temperature. Linear decreasing the cell volume of nanoparticles in this concentration range of Ce satisfies the Vegard law and indicates on the formation of a continuous series of solid solutions with the distorted perovskite up to 5 % of Ce. At higher concentrations of Ce there are additional peaks on the XRD patterns, which point on the formation of an additional phase of CeO₂. According to TEM studies, it was calculated that the average size of was 30–40 nm. To estimate heating efficiency of synthesized nanoparticles in the alternating magnetic field, magnetic fluids based on the synthesized nanoparticles and aqueous dextran solution were prepared. It was shown that they effectively heated up to controlled temperatures in an alternating magnetic field, and their heating efficiency was directly proportional to the increase of the concentration of cerium. According to the results of the complex studies, it was shown the possibility to synthesize single-phase Ce-substituted nanoparticles of manganite with a perovskite structure. It was established that cerium does not significantly influence on the change of magnetic properties of such nanoparticles and they are promising for further investigations as the inducers of magnetic hyperthermia, as well as for the biological tests.

Key words: manganite, perovskite, solid solution, crystallochemical properties, magnetic fluid, specific losses of power.

ЛІТЕРАТУРА

1. Qiu J.-D., Xiong M., Liang R.-P. *et al.* Synthesis and characterization of ferrocene modified Fe₃O₄/Au magnetic nanoparticles and its application // *J. Biosen. and Bioelec.* -2009. -**24**. -P. 2649–2653.
2. Xie L., Jiang R., Zhu F. *et al.* Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *J. Anal. Bioanal. Chem.* DOI 10.1007/s00216-013-7302-6
3. Arruebo M., Fernández-Pacheco R., Ibarra M. R., Santamaría J. Magnetic nanoparticles for drug delivery // *J. Nanotoday.* -2007. -**2**. -P. 3.
4. Jun B.-H., Noh M. S., Kim J. *et al.* Multifunctional silver-embedded magnetic nanoparticles as SERS nanoprobe and their applications // *J. Nano Small Micro.* -2010. -**6**. -P. 119–125.
5. Dobson J. Magnetic nanoparticles for drug delivery // *J. Drug Develop. Res.* -2006. -**67**. -P. 55–60.
6. Sun C., Lee J. S.H., Zhang M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery // *J. Advan. Drug Del. Rev.* -2008. -**60**. -P. 1252–1265.
7. Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T. Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles // *J. Biosci. Bioengin.* -2005. -**100**. -P. 1–11. doi: 10.1263/jbb.100.1
8. Yang C.-C., Yang S.-Y., Chieh J.-J. *et al.* Bio-functionalized magnetic nanoparticles for specifically detecting biomarkers of Alzheimer's disease in vitro // *J. ACS Chem. Neurosci.* -2011. -**2**. -P. 500–505.
9. Rosensweig R.E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // *J. Magn. Magn. Mat.* -2002. -**252**. -P. 370–374.
10. Huh A. J., Kwon Y. J. "Nanoantibiotics": a new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era // *J. Control. Rel.* -2011. -**156**. -P. 128–145.
11. He Q., Liu J., Liang J. *et al.* Synthesis and antibacterial activity of magnetic MnFe₂O₄/Ag composite particles // *J. Nanosci. Nanotech. Lett.* -2014. -**6**. -P. 385–391.
12. Jadhav S.V., Nikam D. S., Khot V. M. *et al.* Studies on colloidal stability of PVP-coated LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia // *New J. Chem.* doi: 10.1039/c3nj00554b
13. Jadhava S.V., Nikama D.S., Khota V.M. *et al.* PVA and PEG functionalized LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application // *J. Mat. Charact.* doi: 10.1016/j.matchar.2015.03.001
14. Shlapa Y., Kulyk M., Kalita V. *et al.* Iron Doped (La,Sr)MnO₃ manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia // *J. Nanoscale Res. Lett.* -2016. -**11**. -P.1–8.
15. Shlapa Yu., Solopan S., Bodnaruk A. *et al.* Lanthanum-strontium manganites for magnetic nanohyperthermia: fine tuning of parameters by substitutions in the lanthanum sublattice // *J. Alloys Compd.* -2017. -**702**. -P. 31–37.

16. Valko M., Leibfritz D., Moncola J. et al. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease // *The Internat. J. Biochem. & Cell Bio.* -2007. -**39**. -P. 44–84.
17. Shydlovska O., Zholobak N., Dybkova S. et al. Synthesis and comparative characteristics of biological activities of (La,Sr)MnO₃ and Fe₃O₄ nanoparticles // *Eur. J. Nanomed.* -2017. -**9**, № 1. -P. 33–43.
18. Alaraby M., Herná'ndez A., Annangi B. et al. Antioxidant and antigenotoxic properties of CeO₂ NPs and cerium sulphate: studies with *Drosophila melanogaster* as a promising in vivo model // *J. Nanotox.* doi: 10.3109/17435390. 2014. 976284
19. Karakoti A.S., Monteiro-Riviere N.A., Aggarwal R. et al. Nanoceria as antioxidant: synthesis and biomedical applications // *J. Bio.Mat. Sci.* -2008. -**1**. -P. 33–37.
20. Shlapa Y., Sarnatskaya V., Timashkov I. et al. Synthesis of CeO₂ nanoparticles by precipitation in reversal microemulsions and their physical–chemical and biological properties // *J. Appl. Phys.* -2019. -**125**. -P. 412.
21. Tsekhmistrenko O.S., Tsekhmistrenko S.I., Bityutskyy V.S. et al. Biomimetic and antioxidant activity of nanocrystalline cerium dioxide // *J. World of Med. and Bio.* -2018. -**63**. -P. 196–201.
22. D'Angelo B., Santucci S., Benedetti E. et al. Cerium oxide nanoparticles trigger neuronal survival in a human Alzheimer disease model by modulating BDNF pathway // *J. Current Nanosci.* -2009. -**5**. -P.167–176.
23. Colon J., Herrera L., Smith J. et al. Protection from radiation-induced pneumonitis using cerium oxide nanoparticles // *J. Nanomed.: Nanotech., Biology, and Med.* -2009. -**5**. -P.225–231.
24. Shlapa Y., Solopan S., Belous A. Effect of mechano-chemical processing in the synthesis of weakly agglomerated ferromagnetic La_{1-x}Sr_xMnO₃ nanoparticles on their properties // 2015 IEEE 35th Int. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). -Kyiv, 2015. -P. 282–286.

REFERENCES

1. Qiu J.-D., Xiong M., Liang R.-P., Peng H.-P., Liu F. Synthesis and characterization of ferrocene modified Fe₃O₄/Au magnetic nanoparticles and its application. *J. Biosens. and Bioelec.* 2009. **24**: 2649.
2. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. *J. Anal. Bioanal. Chem.* doi 10.1007/s00216-013-7302-6
3. Arruebo M., Fernández-Pacheco R., Ibarra M. R., Santamaría J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *J. Nanotoday* . 2007. **2**: 3.
4. Jun B.-H., Noh M. S., Kim J., Kim G., Kang H., Kim M.-S. Multifunctional silver-embedded magnetic nanoparticles as SERS nanoprobe and their applications. *J. Nano Small Micro.* 2010. **6**: 119.
5. Dobson J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *J. Drug Develop. Res.* 2006. **67**: 55.
6. Sun C., Lee J.S.H., Zhang M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *J. Advan. Drug Del. Rev.* 2008. **60**: 1252.
7. Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T. Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles. *J. Biosci. Bioengin.* 2005. **100**: 1. doi: 10.1263/jbb.100.1
8. Yang C.-C., Yang S.-Y., Chieh J.-J., Horng H.-E., Hong C.-Y., Yang H.-C., Chen K.H., Shih B.Y., Chen T.-F., Chiu M.-J. Biofunctionalized magnetic nanoparticles for specifically detecting biomarkers of alzheimer's disease in vitro. *J. ACS Chem. Neurosci.* 2011. **2**: 500.
9. Rosensweig R.E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *J. Magne. Magne. Mat.* 2002. **252**: 370.
10. Huh A.J., Kwon Y.J. "Nanoantibiotics": a new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *J. Control. Rel.* 2011. **156**: 128.
11. He Q., Liu J., Liang J., Huang C., Li W. Synthesis and antibacterial activity of magnetic MnFe₂O₄/Ag composite particles. *J. Nanosci. Nanotech. Lett.* 2014. **6**: 385.

12. Jadhav S.V., Nikam D.S., Khot V.M., Thorat N.D., Phadatare M.R., Ningthoujam R.S., Salunkhe A.B., Pawar S.H. Studies on colloidal stability of PVP-coated LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. *New J. Chem.* doi: 10.1039/c3nj00554b
13. Jadhava S.V., Nikama D.S., Khota V.M., Maliband S.S., Pawara S.H. PVA and PEG functionalised LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application. *J. Mat. Charact.* doi: 10.1016/j.matchar.2015.03.001
14. Shlapa Y., Kulyk M., Kalita V., Polek T., Tovstolytkin A., Greneche J.-M., Solopan S., Belous A. Iron Doped (La,Sr)MnO₃ Manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia. *J. Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11**: 1.
15. Shlapa Yu., Solopan S., Bodnaruk A., Kulyk M., Kalita V., Tykhonenko-Polishchuk Yu., Tovstolytkin A., Zinchenko V., Belous A. Lanthanum-strontium manganites for magnetic nanohyperthermia: fine tuning of parameters by substitutions in the lanthanum sublattice. *J. of Alloys Compd.* 2017. **702**: 31.
16. Valko M., Leibfrizb D., Moncola J., Croninc M.T.D., Mazura M., Telser J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The Internat. J. of Biochem. & Cell Bio.* 2007. **39**: 44.
17. Shydlovska O., Zholobak N., Dybkova S., Osinsky S., Bubnovskaya L., Yelenich O., Solopan S., Belous A. Synthesis and comparative characteristics of biological activities of (La,Sr)MnO₃ and Fe₃O₄ nanoparticles. *Eur. J. Nanomed.* 2017. **9** (1): 33.
18. Alaraby M., Hernandez A., Annangi B., Demir E., Bach J., Rubio L., Creus A., Marcos R. Antioxidant and antigenotoxic properties of CeO₂ NPs and cerium sulphate: studies with drosophila melanogaster as a promising in vivo model. *J. Nanotox.* doi: 10.3109/17435390.2014.976284
19. Karakoti A.S., Monteiro-Riviere N.A., Aggarwal R., Davis J.P., Narayan R.J., Self W.T., McGinnis J., Seal S. Nanoceria as antioxidant: synthesis and biomedical applications. *J. Bio.Mat. Sci.* 2008. **1**: 33.
20. Shlapa Y., Sarnatskaya V., Timashkov I., Yushko L., Antal I., Gerashchenko B., Nychyporenko I., Belous A., Nikolaev V., Timko M. Synthesis of CeO₂ nanoparticles by precipitation in reversal microemulsions and their physical-chemical and biological properties. *J. Applied Phys.* 2019. **125**: 412.
21. Tsekhmistrenko O.S., Tsekhmistrenko S.I., Bityutskyy V.S., Melnichenko O.M., Oleshko O.A. Biomimetic and antioxidant activity of nanocrystalline cerium dioxide. *J. World Med. Bio.* 2018. **63**: 196.
22. D'Angelo B., Santucci S., Benedetti E., Di Loreto S., Phani R., Falone S. Cerium oxide nanoparticles trigger neuronal survival in a human Alzheimer disease model by modulating BDNF pathway. *J. Current Nanosci.* 2009. **5**: 167.
23. Colon J., Herrera L., Smith J., Patil S., Komanski C., Kupelian P., Seal S., Jenkins D.W., Baker C.H. Protection from radiation-induced pneumonitis using ceriumoxide nanoparticles. *J. Nanomed.: Nanotech., Biology, and Med.* 2009. **5**: 225.
24. Shlapa Y., Solopan S., Belous A. Effect of mechano-chemical processing in the synthesis of weakly agglomerated ferromagnetic La_{1-x}Sr_xMnO₃ nanoparticles on their properties. 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). -Kyiv, 2015. 282.

Надійшла 27.09.2019

М.Б. Маняко¹, Д. Ковальська², Б.Д. Белан^{1*}, Р.Є. Гладішевський¹ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ YbAl₂ МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛУ¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна² Інститут низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тішебятівські, Польська академія наук, вул. Окульна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща* e-mail: bohdanabelan@gmail.com

Рентгенівським методом монокристалу підтверджено приналежність кристалічної структури ітербій діалюмініду YbAl₂ до типу фази Лавеса MgCu₂: просторова група *Fd-3m*; символ Пірсона *cF24*; $a = 7,7011(4) \text{ \AA}$, $V = 456,73(7) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; Yb в $8a \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$, $U_{\text{екв}} = 0,0095(5) \text{ \AA}^2$; Al в $16d \frac{0}{0} \frac{0}{0} \frac{0}{0}$, $U_{\text{екв}} = 0,006(1) \text{ \AA}^2$; $R = 0,0261$, $wR = 0,0747$. Масив рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі Xcalibur Atlas CCD (проміння MoK α). Склад монокристалу підтверджено за допомогою EDAX-аналізу.

Ключові слова: ітербій діалюмінід, кристалічна структура, рентгенівський метод монокристалу.

ВСТУП. У системі Yb–Al, згідно з базою даних [1], утворюються дві сполуки — YbAl₃ та YbAl₂. Остання кристалізується зі структурою типу MgCu₂ і параметри її структури були визначені рентгенівським дифракційним методом порошку [2–12]. Ми повідомляємо про уточнення кристалічної структури сполуки YbAl₂ методом монокристалу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Під час дослідження фазового складу сплавів системи Yb–Co–Al зі сплаву складу Yb_{33.3}Al_{66.7} масою ~2 г, отриманого сплавлянням шихти з компактних металів (Yb > 98.9 % мас., Al > 99.999 % мас.) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону та гомогенізованого при 500 °C впродовж одного місяця в евакуйованій кварцовій ампулі, відібрано монокристал розміром 0.054×0.045×0.026 мм³, придатний для рентгеноструктурного дослідження. Склад монокристалу підтвердже-

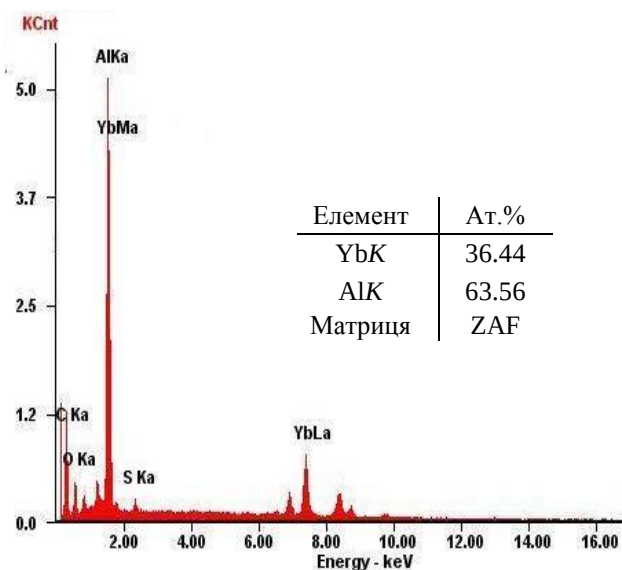


Рис. 1. Результати EDAX-аналізу монокристалу, відібраного зі сплаву складу Yb_{33.3}Al_{66.7}.

но за допомогою EDAX-аналізу (FEINovaNano SEM 230, рис. 1).

Т а б л и ц я 1

Експериментальні умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури моно-кристалу сполуки YbAl_2

Параметри	YbAl_2
Відносна маса формульної одиниці	$M_r = 226.98$
Структурний тип	MgCu_2
Символ Пірсона	$cF24$
Просторова група	$Fd-3m$
Параметри елементарної комірки	$a = 7.7011(4) \text{ \AA}$
Об'єм	$V = 456.73(7) \text{ \AA}^3$
Кількість формульних одиниць	$Z = 8$
Густина	$D_x = 6.602 \text{ г/см}^3$
$F(000)$	768
Дифрактометр	<i>Xcalibur Atlas CCD</i>
Проміння, довжина хвилі	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Температура	$T = 295 \text{ К}$
Коефіцієнт абсорбції	$\mu = 41.264 \text{ мм}^{-1}$
Форма кристалу	Призма
Розміри кристалу	$0.054 \times 0.045 \times 0.026 \text{ мм}$
Колір	Чорний
Кількість відбить, використаних для визначення параметрів комірки	42
Метод сканування	ω -Сканування
Абсорбція	Аналітичний метод
Кількість відбить заміряних незалежних	473
із $F > 2\sigma(F)$	47
Фактор достовірності усереднення	42
	$R_{\text{int}} = 0.0912$
Інтервал	$-6 \leq h \leq 10, -9 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 8$ $4.584^\circ \leq \theta \leq 29.801^\circ$
Програма	SHELXL-97
Уточнення на основі	F^2
Фактори достовірності	$R = 0.0261(0.0324), (R_{\text{для всіх відбить}})$ $wR = 0.0726 (0.0747) (wR_{\text{для всіх відбить}}),$ $S = 1.211$
Кількість відбить, використаних для уточнення	42(47)
Кількість уточнених параметрів	4
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0290P)^2 + 64.7080P],$ де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3'$

Масив рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі Xcalibur Atlas CCD (проміння MoK_α). Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SHELXL [13].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Підтверджено, що структура ітербій діалюмініду YbAl_2 належить до типу фази Лавеса MgCu_2 . У табл. 1 подано деталі експерименту та уточнення структури монокристалу YbAl_2 . У табл. 2 наведені координати та параметри теплового зміщення атомів.

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів ($\text{\AA}^2$) у структурі YbAl_2

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}}$
Yb	$8a$	$1/8$	$1/8$	$1/8$	0.0095(5)
Al	$16d$	0	0	0	0.006(1)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Yb	0.0095(5)	0.0095(5)	0.0095(5)
Al	0.006(1)	0.006(1)	0.006(1)

Атом	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Yb	0	0	0
Al	0.001(2)	-0.001(2)	0.001(2)

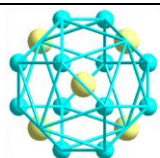
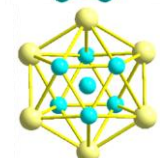
Проекція структури монокристалу YbAl_2 на площину ab показана на рис. 2, міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів у структурі — в табл. 3.

Координаційними многогранниками атомів алюмінію є ікосаедри (координаційне число 12), атомів ітербію — Франк-Касперівські 16-вершинники. Треба зазначити, що в усіх випадках міжатомні віддалі менші суми атомних радіусів.

За даними роботи [14] в усіх системах $\{\text{Y, La-Nd, Sm-Lu}\}-\text{Al}$ утворюються сполуки

Таблиця 3

Міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів у структурі YbAl_2

Атоми	δ ($\text{\AA}$)	Многогранник
Yb 12 Al	3.1927	
4 Yb	3.3347	
Al 6 Al	2.7227	
6 Yb	3.1927	

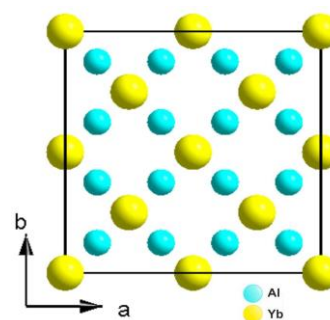


Рис. 2. Проекція структури монокристалу YbAl_2 на площину ab .

зі структурою типу MgCu_2 . Зміна об'єму елементарної комірки в залежності від порядкового номеру рідкісноземельного металу показана на рис. 3.

Об'єм елементарних комірок сполук RAl_2 зменшується зі зростанням порядкового номеру R компоненту, що узгоджується з ефектом лантаноїдного стиску. Виключення складають сполуки Eu та Yb . Зазвичай рідкісноземельні метали виявляють ступінь окиснення +3. У деяких випадках церій проявляє ступінь окиснення +4, а європей і ітербій — +2. Більші значення об'єму в сполуках EuAl_2 та YbAl_2 свідчать, що ступінь окиснення цих рідкісноземельних металів, від-

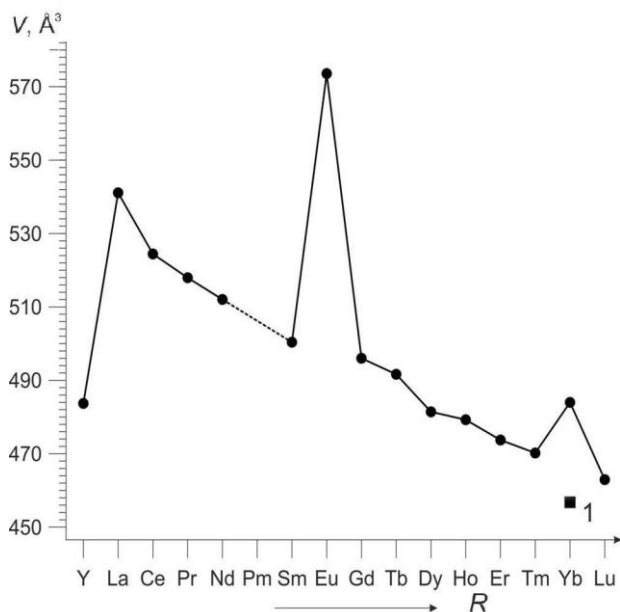


Рис. 3. Зміна об'єму елементарної комірки сполук зі структурою типу MgCu_2 у залежності від порядкового номеру рідкісноземельного металу за даними роботи [14]; 1 (■) — результати нашої роботи.

мінний від +3. На-приклад, в роботі [11] повідомляється, що в сполуці YbAl_2 спостерігається проміжна валентність ітербію.

Отримані в нашій праці значення a та V ($a = 7.7011(4) \text{ Å}$, $V = 456.73(7) \text{ Å}^3$) суттєво відрізняються від літературних, наприклад, від значень в роботі [12] ($a = 7.881 \text{ Å}$, $V = 489.49 \text{ Å}^3$), це можна пояснити відмінністю методу дослідження (монокристалу у нашому дослідженні та порошку у [12]). Слід зазначити, що значення періоду ґратки та об'єму елементарної комірки для сполуки YbAl_2 , наведені в літературі, лежать в межах від $a = 7.85 \text{ Å}$, $V = 783.74 \text{ Å}^3$ у роботі [7] до $a = 7.8866 \text{ Å}$, $V = 490.53 \text{ Å}^3$ у [11] і, як зазначено вище, більші за значення, отримані в даній праці.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ YbAl_2 МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛЛА

Н.Б. Маняко¹, Д. Ковальска², Б.Д. Белан^{1*}, Р.Е. Гладышевский¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, ул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

² Інститут низких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятковського, Польська академія наук, ул. Окульна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща

* e-mail: bohdanabelan@gmail.com

Рентгеновським методом монокристалла підтверджена належність кристалічної структури ітербій діалюмініда YbAl_2 к типу фази Лавеса MgCu_2 : просторова група $Fd-3m$; символ Пирсона $cF24$; $a = 7.7011(4) \text{ Å}$, $V = 56.73(7) \text{ Å}^3$; $Z = 8$; Yb в $8a \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$, $U_{\text{эКВ}} = 0.0095(5) \text{ Å}^2$; Al в $16d \ 0 \ 0 \ 0$, $U_{\text{эКВ}} = 0.006(1) \text{ Å}^2$; $R = 0.0261$, $wR = 0.0747$. Массив рентгеновських дифракційних даних отриман на дифрактометре Xcalibur Atlas CCD (ізлучення MoK_α). Состав монокристалла підтверджено методом EDAX-аналіза.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ітербій діалюмінід, кристалічна структура, рентгеновський метод монокристалла.

SINGLE CRYSTAL INVESTIGATION OF THE YbAl_2 COMPOUND

M.B. Manyako¹, D. Kowalska², B.D. Belan^{1*}, R.E. Gladyshevskii¹

¹ Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla i Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

² Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

* e-mail: bohdanabelan@gmail.com

A sample of nominal composition $\text{Yb}_{33.3}\text{Al}_{66.7}$ was synthesized from high-purity elements ($\text{Yb} \geq 98.9 \text{ wt. \%}$ and $\text{Al} \geq 99.999 \text{ wt. \%}$) by arc-melting under a purified argon atmosphere, using Ti as a getter and a tungsten electrode. To achieve high efficiency of the interaction between the components, the sample was melted twice. The ingot was annealed at 500°C in an evacuated quartz ampoule for 720 h and subsequently quenched in cold water. The

weight loss during the preparation of the sample was less than 1 % of the total mass, which was 2 g. The chemical composition of the selected crystals was checked with a field-emission scanning electron microscope (FEINovaNanoSEM 230) equipped with an EDS analyzer.

Laue and rotation diffraction patterns of selected single crystals showed cubic symmetry. Integrated intensities measured with graphite-monochromatized $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) on an Xcalibur Atlas CCD diffractometer confirmed the cubic lattice. The structure type MgCu_2 was assigned and the structure was refined using the program SHELXL (full-matrix least-squares refinement on F^2) with anisotropic displacement parameters for all of the atoms: Pearson symbol $cF24$, space group $Fd-3m$, $a = 7.7011(4) \text{ \AA}$, $V = 456.73(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $R = 0.0261$, $R_w = 0.0726$ for 42 reflections.

It is well-known that the trivalent state is usual one for the rare earth metals. The dependence of the mean atomic volume of the RAl_2 binary showed of the so-called "valence" fluctuation state for Eu and Yb.

Key words: X-ray single crystal investigation, crystal structure, ytterbium, aluminum, ytterbium dyaluminide.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pauling File*. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition / Ed by Villars P., Cenzual K., Daams J.L. et al. -Materials Park (OH): ASM International, 2002.
2. Iandelli A. MX_2 -Verbindungen der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Gallium, Indium und Thallium // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -1964. -**330**. -S. 221–232.
3. Palenzona A. The ytterbium-aluminum system // *J. Less-Common Met.* -1972. -**29**, № 3. -P. 289–292.
4. Iandelli A., Palenzona A. Magnetic susceptibility and expansion coefficient of the intermetallic compounds YbAl_2 and YbAl_3 // *J. Less-Common Met.* -1972. -**29**, № 3. -P. 293–297.
5. Havinga E.E., Buschow K.H.J., van Daal H.J. The ambivalence of Yb in YbAl_2 and YbAl_3 //

Solid State Commun. -1973. -**13**, № 5. -P. 621–627.

6. Percheron-Guegan A., Achard J.-C., Gorochoy O. et al. Valence de l'ytterbium dans certains composés cubiques // *J. Less-Common Met.* -1974. -**37**. -P. 1–8.
7. Bartholin H., Waintal A., Parisot G. et al. Effect of Pressure on the Crystal Lattice Parameters of CeAl_2 , PrAl_2 , YbAl_2 , and CeS // *Phys. Stat. Solidi A*. -1980. -**61**. -P. K87–K90.
8. Schuster J.C. Über die Verbreitung ternärer Komplexnitride mit Perowskitstruktur in SE–Al–N-Systemen (SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // *J. Less-Common Met.* -1985. -**105**. -P. 327–332.
9. Beck L., Girgis K. Crystallographic studies of the system $\text{YbAl}_x\text{Ga}_{2-x}$ ($0 < x < 2$) // *J. Less-Common Met.* -1985. -**109**. -P. 275–278.
10. Iandelli A. Crystallographic studies of the systems $\text{MA}_{1-x}\text{MGa}_x$ ($M \equiv \text{Yb, Ca, Eu, Sr}$) // *J. Less-Common Met.* -1987. -**135**. -P. 195–198.
11. Appa Rao B., Kistaiah P., Satyanarayana Murthy K. Anomalous thermal expansion of YbAl_2 // *Mater. Lett.* -1990. -**9**. -P. 410–412.
12. Borzone G., Cardinale A.M., Parodi N., Cacciamani G. Aluminium compounds of the rare earths: enthalpies of formation of Yb–Al and La–Al alloys // *J. Alloys Compd.* -1997. -**247**. -P. 141–147.
13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* -2015. -**C 71**. -P. 3–8.
14. Villars P., Cenzual K. (Eds.) *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. -Materials Park, OH: ASM International, Park, release 2017/18.

REFERENCES

1. *Pauling File*. *Inorganic Materials Database and Design System*. Binaries Edition. Ed. by Villars P., Cenzual K., Daams J. L.C., Hulliger F., Massalski T.B., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Berndt M., Branderburg K., Putz H., Iwata S. (Materials Park (OH): ASM International, 2002).

2. Iandelli A. MX_2 -Verbindungen der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Gallium, Indium und Thallium *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1964. **330**: 221.
3. Palenzona A. The ytterbium-aluminum system *J. Less-Common Met.* 1972. **29**(3): 289.
4. Iandelli A., Palenzona A. Magnetic susceptibility and expansion coefficient of the intermetallic compounds YbAl_2 and YbAl_3 . *J. Less-Common Met.* 1972. **29**(3): 293.
5. Havinga E.E., Buschow K.H.J., van Daal H.J. The ambivalence of Yb in YbAl_2 and YbAl_3 . *Solid State Commun.* 1973. **13**(5): 621.
6. Percheron-Guegan A., Achard J.-C., Gorochoff O., Gonzalez-Jimenez F., Imbert P. Valence de l'ytterbium dans certains composés cubiques *J. Less-Common Met.* 1974. **37**: 1.
7. Bartholin H., Waintal A., Parisot G., Kervella F., Senateur J.P. Effect of Pressure on the Crystal Lattice Parameters of CeAl_2 , PrAl_2 , YbAl_2 , and CeS . *Phys. Stat. Solidi A.* 1980. **61**: K87.
8. Schuster J.C. Über die Verbreitung ternärer Komplexnitride mit Perowskitstruktur in SE–Al–N-Systemen (SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). *J. Less-Common Met.* 1985. **105**: 327.
9. Beck L., Girgis K. Crystallographic studies of the system $\text{YbAl}_x\text{Ga}_{2-x}$ ($0 < x < 2$). *J. Less-Common Met.* 1985. **109**: 275.
10. Iandelli A. Crystallographic studies of the systems $\text{MA1}_2\text{–MGa}_2$ ($\text{M} \equiv \text{Yb, Ca, Eu, Sr}$). *J. Less-Common Met.* 1987. **135**: 195.
11. Appa Rao B., Kistaiah P., Satyanarayana Murthy K. Anomalous thermal expansion of YbAl_2 . *Mater. Lett.* 1990. **9**: 410.
12. Borzone G., Cardinale A. M., Parodi N., Cacciamani G. Aluminium compounds of the rare earths: enthalpies of formation of Yb–Al and La–Al alloys. *J. Alloys Compd.* 1997. **247**: 141.
13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* 2015. **C 71**: 3.
14. Villars P., Cenzual K. (Eds.). *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. (Materials Park, OH: ASM International, release 2017/18).

Надійшла 17.09.2019

П.В. Торчинюк ^{*1}, О.І. В'юнов ¹, О.О. Іщенко ², І.В. Курдюкова ²,
В.М. Власюк ³, В.П. Костильов ³, А.Г. Білоус ¹

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИЙ ПЕРОВСКІТ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: МОРФОЛОГІЧНІ, СТРУКТУРНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ **

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

³ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна

* e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

Синтезовано та досліджено властивості плівок органо-неорганічного перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих з розчинів із різним співвідношенням вихідних реагентів ($\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2 \text{ та } 1:3$). Встановлено, що незалежно від співвідношення вихідних реагентів утворюється органо-неорганічний перовскит однакового хімічного складу, але з різною морфологією. Утворення перовскиту відбувається за різними схемами з проміжними сполуками $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$. Досліджено стійкість плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методами рентгенофазового аналізу, флуоресцентної спектроскопії та безконтактними оптичними методами. Виявлено, що стійкість плівок підвищується при використанні полімеру — полівінілбутиралу. Для отриманих плівок оцінено довжину дифузії неосновних носіїв заряду.

Ключевые слова: органо-неорганічний перовскит, рентгенофазовий аналіз, мікроструктура, безконтактні оптичні методи.

ВСТУП. Збільшення попиту на енергію, екологічні проблеми та обмеженість запасів викопних речовин вимагає проведення досліджень щодо отримання стабільних та відновлюваних джерел енергії. Сонячна енергія є одним з найбільш перспективних джерел відновлюваної енергії протягом останніх кількох десятиліть. Крім існуючих матеріалів, для перетворення сонячної енергії проводя-

ться пошуки нових високоефективних матеріалів, але з простішою технологією їх отримання.

Останнім часом органо-неорганічні перовскити $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ привернули значну увагу як світлопоглинаючі шари для виготовлення недорогих і високоефективних сонячних елементів [1], що обумовлено відносно легким синтезом цих сполук, високим коефі-

** Роботу виконано за фінансової підтримки науково-дослідної програми НАН України «Фундаментальні питання створення нових наноматеріалів і нанотехнологій».

© П.В. Торчинюк, О.І. В'юнов, О.О. Іщенко, І.В. Курдюкова, В.М. Власюк, В.П. Костильов, А.Г. Білоус, 2019

цієнтом поглинання світла в діапазоні видимого спектру, великою довжиною дифузії носіїв заряду, низькою швидкістю їх рекомбінації [2, 3].

Поширеними методами отримання плівкових органо-неорганічних перовскитів є так звані одностадійні процеси нанесення розчину, при яких всі компоненти розчиняються в органічному розчиннику, наносяться на підкладку і згодом проходять термообробку [4, 5]. Для отримання плівок органо-неорганічного перовскиту використовують велику кількість методів нанесення, таких як метод spin-coating [6], нанесення зануренням у розчин [7], литтям плівок [8], розпиленням [9], вакуумним осадженням [10].

Для отримання органо-неорганічних перовскитів можна використовувати різні розчинники, наприклад диметилсульфоксид, диметилформамід, γ -бутиролактон. У залежності від методу нанесення, а також від розчинників, які значно впливають на процеси кристалізації, плівки органо-неорганічного перовскиту можуть характеризуватися різною морфологією (формою та розміром зерен) та, відповідно, різними дефектами кристалічної структури.

Сонячні елементи на основі органо-неорганічних перовскитів можуть зайняти провідні позиції в фотоелектричних технологіях, проте для комерційного використання необхідно підвищити їх стійкість. Органо-неорганічні перовскити є нестійкими матеріалами, які під дією зовнішніх чинників (вологи, температури, УФ-випромінювання) деградують, розкладаючись на PbI_2 та інші продукти [11].

Існує невелика кількість робіт, в яких досліджується стійкість органо-неорганічного перовскиту, зокрема, при використанні полімерів, які безпосередньо вносили в розчин прекурсорів [12] та наносили на поверхню органо-неорганічного перовскиту [13]. Авто-

ри роботи [12] для підвищення стійкості органо-неорганічного перовскиту використовували крохмаль, який вносили у розчин вихідних реагентів. Це покращувало електрофізичні властивості перовскиту, але значного підвищення стійкості, за даними РФА, не спостерігалось. У роботі [13] для вивчення стійкості органо-неорганічного перовскиту застосовували полімери поліметилметакрилат, полівінілпіралідон, полівініловий спирт та натрій поліакрилат. При використанні цих полімерів, крім поліметилметакрилату, не спостерігалось значного підвищення стійкості органо-неорганічного перовскиту, відбувалася його деградація з появою піків PbI_2 на рентгенограмах вже через 48 годин. Поліметилметакрилат значно підвищив стійкість органо-неорганічного перовскиту. Поява фази PbI_2 не спостерігалася протягом 72 годин. Однак, зважаючи на деякі властивості даного полімеру (електроізоляційні та схильність до поверхневих пошкоджень), нами для підвищення стійкості плівок органо-неорганічного перовскиту був запропонований полівінілбутираль. Цей полімер характеризується високою адгезією до різних поверхонь, відмінними оптичними і плівкоутворюючими та хорошими фізико-механічними властивостями (еластичність, ударна міцність і зносостійкість), атмосферо-, морозо- і світлостійкістю, стійкістю до впливу O_2 і O_3 . Тому дослідження властивостей та пошук шляхів підвищення стійкості органо-неорганічних перовскитів на сьогодні є актуальними.

Метою даної роботи є синтез та вивчення властивостей плівок органо-неорганічного перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, пошук шляхів підвищення стійкості плівок.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Методика синтезу. Для синтезу органо-неорганічних перовскитів як вихідні реагенти використовували йодид свинцю (PbI_2) і попе-

редньо синтезований метиламоній йодид $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. З метою стабілізації перовскитної структури у всіх досліджуваних зразках йод частково заміщували хлором, для чого додавали хлорид метиламонію $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (марки х.ч.). Розчинник — осушений диметилформамід (ДМФА, х.ч.).

З метою отримання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у співвідношеннях 1:1, 1:2, 1:3 розчиняли у ДМФА і перемішували при 70 °С протягом 1 години. Кристалічні плівки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ формували в сухому боксі. Попередньо одержаний прозорий розчин наносився на очищені підкладки зі скла та на FTO (Fluorine doped tin oxide) та ITO (Indium doped tin oxide) підкладки з покриттям методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Термічну обробку плівок проводили на завчасно нагрітій гарячій пічці при температурах від 70 до 180 °С протягом 30 хв.

Мікроструктуру плівок вихідних реагентів (PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) і органо-неорганічних перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при різних співвідношеннях PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, досліджували на скануючому електронному мікроскопі SEC miniSEM SNE 4500MB. Елементний склад плівок вивчали з допомогою спектрометра EDAX Element PV6500/00 F, який входить у комплект цього мікроскопа.

Сформовані плівки перовскитів ідентифікували рентгенографічним методом по дифрактограмах порошків, знятих на установці ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання, 40 кВ, 18 мА). Спектри для 2Θ кутів реєстрували в діапазоні від 5 до 20° з кроком в 0.04°, час експозиції складав 4 с.

Для дослідження стійкості плівки органо-неорганічного перовскиту з полімерним шаром і без нього витримувалися протягом різного часу на повітрі, вологість якого становила 55–65 %.

Методика вимірювань фізичних характеристик. Спектральні залежності поверх-

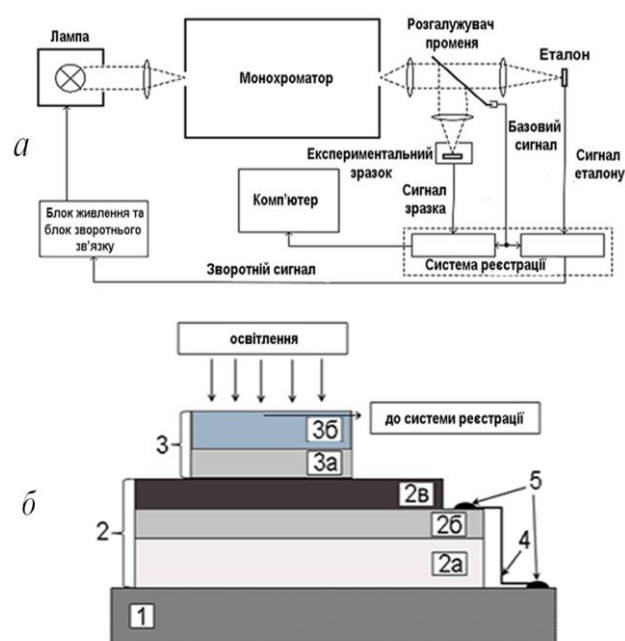


Рис. 1. Схематичне зображення методики (а) та оснастки (б) для вимірювання поверхневої фотонапруги досліджуваного зразка: 1 – контактний столик; 2 – досліджуваний зразок, 2а – скляна підкладка, 2б – ІТО, 2в – плівка перовскиту; 3 – прозорий притискний електрод, 3а – слюда, 3б – ІТО; 4 – мідний провідник; 5 – омичні контакти.

невої фотонапруги плівок перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, нанесених на скло з шаром ІТО, вивчали в діапазоні довжин хвиль $\Delta\lambda = 400\text{--}900$ нм. Вимірювання проводили в режимі автоматичної підтримки постійного рівня потоку квантів монохроматичного світла. Поверхнева фотонапруга, отримана з цих вимірювань, пропорційна зовнішньому квантовому виходу фотоструму. Схема експериментальної установки для вимірювань поверхневої фотонапруги показана на рис. 1, а. Світло від галогенової лампи проходить через монохроматор і систему розділення пучка і спрямовується на експериментальний зразок та еталонний фотоприймач. Поверхневу фотонапругу вимірювали неруйнівним методом за допомогою притискного ІТО-електрода площею $\sim 7 \times 7$ мм², нанесеного на слюду товщиною ~ 5 мкм (рис. 1, б). Спектральні вимірювання здійснювали згідно зі стандартами

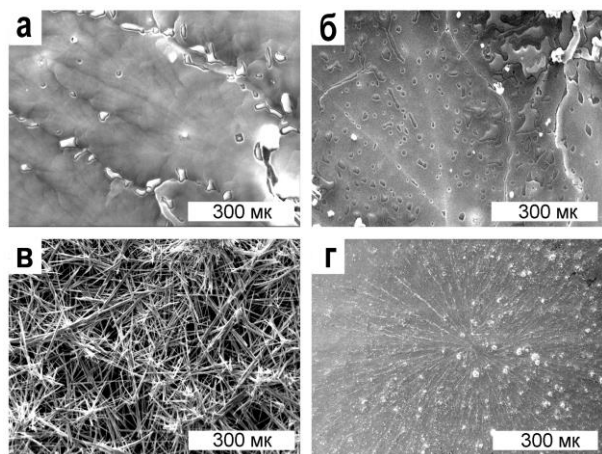


Рис. 2. Фотографії плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (а, б) і PbI_2 (в, г) без нагріву (а, в) і після термообробки при $90\text{ }^\circ\text{C}$ (б, г), нанесених на скляні підкладки.

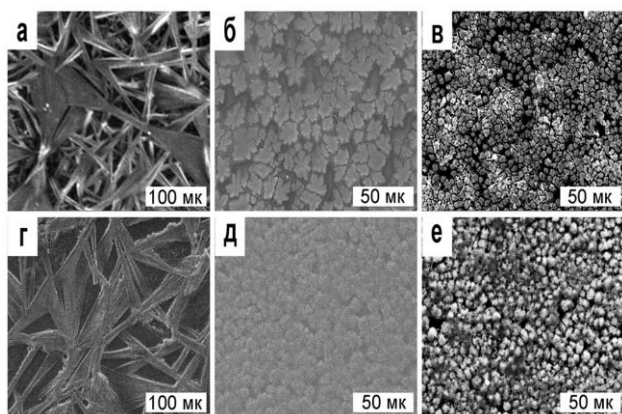


Рис. 3. Фотографії плівок органо-неорганічних перовскитів, нанесених на скляні підкладки (а–в) і FTO/скло (г–е) та отриманих при різному співвідношенні вихідних реагентів: 1:1 (а, г); 1:2 (б, д); 1:3 (в, е).

ASTM [14]. Виміри виконували на установці для визначення спектральних характеристик фотоперетворювачів у Центрі тестування фотоперетворювачів та фотоелектричних батарей Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України [15].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Мікроструктура та фазові перетворення при синтезі органо-неорганічного перовскиту. На рис. 2 наведені фотографії плівок вихідних

реагентів, нанесених на поверхню скляних підкладок. Мікроструктура плівки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ нагадує скло, на поверхні якого спостерігаються невеликі краплі, які мають певну форму (рис. 2, а). Утворення таких областей пов'язане зі швидким випаровуванням розчинника з плівки. Це підтверджується тим фактом, що при підвищенні температури до $90\text{ }^\circ\text{C}$ кількість таких включень значно зростає (рис. 2, б).

Мікроструктура плівки PbI_2 за відсутності нагріву представлена анізотропною формою часток (голки), які ростуть у будь-яких напрямках (рис. 2, в). При нагріванні до $90\text{ }^\circ\text{C}$ ріст часток відбувається з незначної кількості центрів кристалізації по радіусам, як видно на рис. 2, г.

На рис. 3 показані плівки органо-неорганічних перовскитів, які були нанесені на скляні підкладки і FTO/скло. При співвідношенні вихідних реагентів ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} : \text{PbI}_2$) 1:1 (рис. 3, а, г) мікроструктура плівки органо-неорганічного перовскиту, нанесеного на скляну підкладку і FTO/скло, практично не відрізняється: структуровані (голкоподібні) плівки зі значною анізотропією форми частинок. При збільшенні співвідношення вихідних реагентів 1:2 (рис. 3, б, д) мікроструктура плівки органо-неорганічного перовскиту змінюється. Мікроструктура плівки представлена частинками в формі кленового листка. В той же час при нанесенні плівки на поверхню FTO/скло частки набувають більш ізотропної форми. При співвідношенні вихідних реагентів 1:3 (рис. 3, в, е) розміри часток суттєво зменшуються і утворюється більш щільна плівка.

Зміна мікроструктури плівок органо-неорганічних перовскитів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ пов'язана з переважаючим впливом одного з вихідних реагентів. Зокрема, для зразка 1:1 мікроструктура плівки перовскиту подібна до мікроструктури плівки PbI_2 , де спостеріга-

ється ріст анізотропних часток. При підвищенні вмісту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в складі вихідного розчину вплив PbI_2 на мікроструктуру поступово зменшується. Форма часток органо-неорганічного перовскиту стає округлою, меншою за розмірами, більш ізотропною.

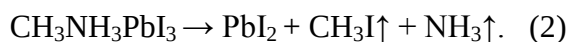
За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) встановлено, що утворення органо-неорганічного перовскиту при співвідношенні вихідних реагентів 1:1, 1:2, 1:3 відбувається за різними схемами [16]. Дослідження можливого входження розчинника в структуру перовскиту методом РФА не проводилося.

При синтезі органо-неорганічного перовскиту з розчину із співвідношенням вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:1$ встановлено, що однофазна перовскитна структура формується при 70–80 °С за реакцією:



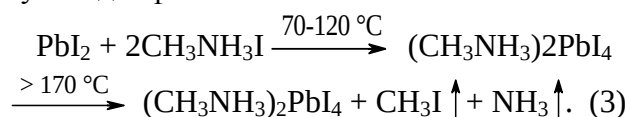
Відомо, що при синтезі органо-неорганічних перовскитів у вологій атмосфері можливе утворення сполук моногідрату ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та дигідрату ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [17, 18]. Оскільки синтез проводився в сухій атмосфері, утворення цих сполук не спостерігалось.

При вищих температурах (> 80 °С) спостерігається поява фази PbI_2 ($2\theta = 12.8^\circ$), що пояснюється частковим розкладом утвореного перовскиту. Продуктами розкладу перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, крім фази PbI_2 , можуть бути CH_3NH_2 і HI [17, 19] або CH_3I та NH_3 [20]. Утворення продуктів CH_3I та NH_3 підтверджується результатами Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). На спектрах плівок продукту є смуги, які вказують на наявність зв'язку C–I [15]. Тому реакцію розкладу фази перовскиту можна записати:

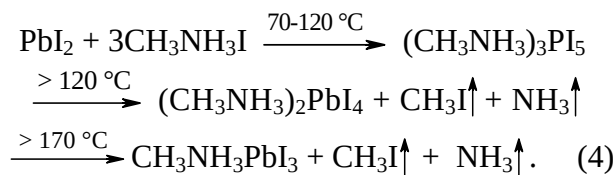


При збільшенні співвідношення вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ до 1:2 встанов-

лено, що синтез органо-неорганічного перовскиту відбувається через проміжну сполуку $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, яка утворюється після випаровування розчинника [21]. При збільшенні температури термообробки до 170 °С у зразках спостерігалось зменшення інтенсивності піку проміжної фази і при 170 °С плівка була однофазною:



При співвідношенні вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}=1:3$ утворення органо-неорганічного перовскиту відбувається через дві проміжні фази — $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$ [22]; однофазний продукт утворюється при температурі 175 °С:



У зразках плівок, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів 1:2 та 1:3, при збільшенні температури термообробки до 180 °С починається термічна деструкція перовскиту згідно з хімічною реакцією (2), що супроводжується появою на рентгенограмі додаткових піків від PbI_2 (рис. 4).

Методом EDX-аналізу плівок органо-неорганічного перовскиту встановлено, що при зміні співвідношення вихідних реагентів утворюється органо-неорганічний перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ однакового хімічного складу (рис. 5). З рисунку видно, що співвідношення інтенсивностей піків Pb і I є сталим для зразків з різними співвідношеннями PbI_2 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. У спектрі спостерігаються піки елементів, що містяться в скляній підкладці складу $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [23]. Таким чином, елементний склад отриманих плівок перовскиту не змінюється у випадку надлишку $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у вихідному розчині.

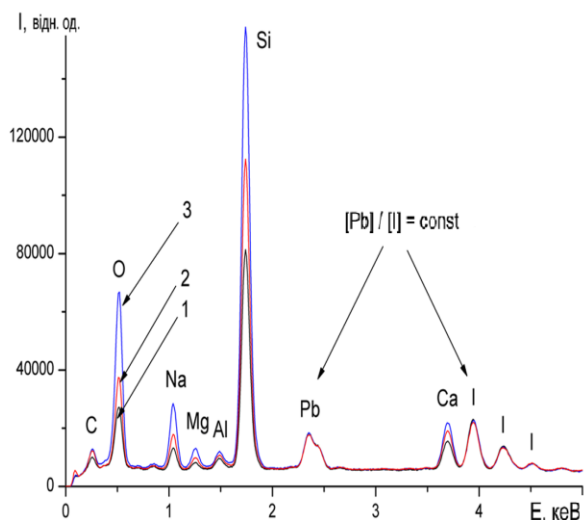


Рис. 4. Спектри EDX однофазних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при мольних співвідношеннях вихідних реагентів $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, рівних 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3).

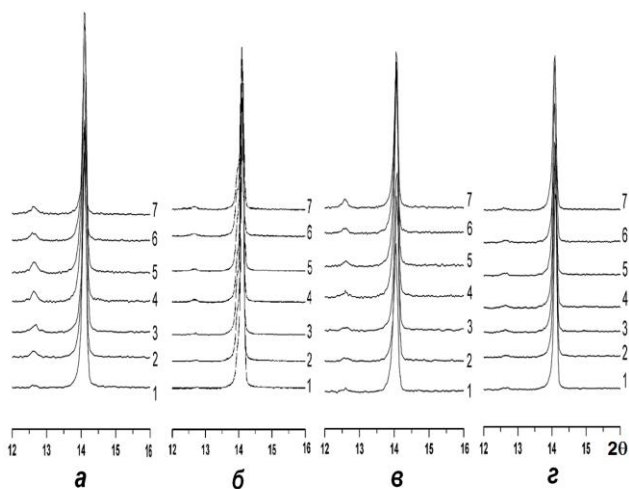


Рис. 5. Рентгенограми плівок органо-неорганічного перовскиту без домішок (а, б) та з додаванням 5 % полімеру (в, г), синтезованих зі співвідношенням вихідних реагентів 1:1 (а, в) та 1:3 (б, г): 1 — після синтезу; 2–7 — відповідно через 2, 5, 8, 10, 20, 55 днів.

Дослідження стійкості плівок та пошук шляхів її підвищення. На перший погляд проблему стабільності перовскиту можна вирішувати, як для типових органо-неорганічних матеріалів, шляхом модифікації їх хімі-

чної будови. Однак фотовольтаїчні властивості перовскиту визначаються, в першу чергу, особливостями його кристалічної ґратки, в якій надзвичайно високо упорядковані атоми один по відношенню до другого, що відповідає принципу «толерантності» [24]. Саме кристалічна упаковка, побудована по такому принципу, забезпечує ефективну генерацію і транспорт екситонів у кристалі. Будь-яка модифікація хімічної будови органо-неорганічного перовскиту (заміна металу або галогену, або вуглеводневого радикалу) приводить до порушення «толерантності» у розташуванні атомів в упаковці, а відповідно, до погіршення фотовольтаїчних властивостей.

Стійкість плівок органо-неорганічного перовскиту по відношенню до вологи визначали методом РФА. Рентгенограми досліджуваних плівок були зняті через певні проміжки часу протягом 55 днів (рис. 5, а,б). Стійкість плівок оцінювали за вмістом фази PbI_2 , яка утворюється в результаті деградації плівки органо-неорганічного перовскиту. Вміст фази PbI_2 визначали за формулою:

$$w(\text{PbI}_2) = \frac{S_P}{S_P + S_{\Pi}} \cdot 100\%$$

де S_P — площа піку PbI_2 , S_{Π} — піку перовскиту.

Плівки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отримані з розчинів із різним співвідношенням вихідних реагентів (1:1, 1:3), проявляють різну стійкість до дії вологи: найстійкішими є плівки зі співвідношенням реагентів 1:3 (рис. 6, а).

Для підвищення стійкості плівок органо-неорганічного перовскиту ми вирішили створити захисний полімерний шар. Як полімер використали полівінілбутираль. Це аморфний безбарвний полімер, стійкий до дії вологи, світла, кисню та озону, який успішно застосовується при створенні забарвлених функціональних матеріалів для перетворення світлової енергії [25]. Полімер наносили на плівки у вигляді розчину в хлороформі та вису-

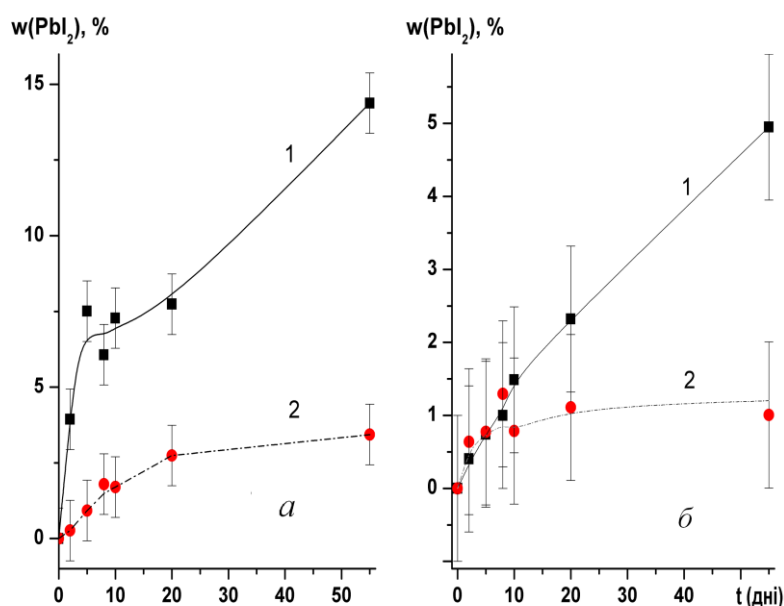


Рис. 6. Залежність вмісту фази PbI_2 , яка утворюється при розкладі перовскиту без домішок (а) та з додаванням 5 % полімеру (б), з різним співвідношенням вихідних реагентів: 1 – 1:1; 2 – 1:3.

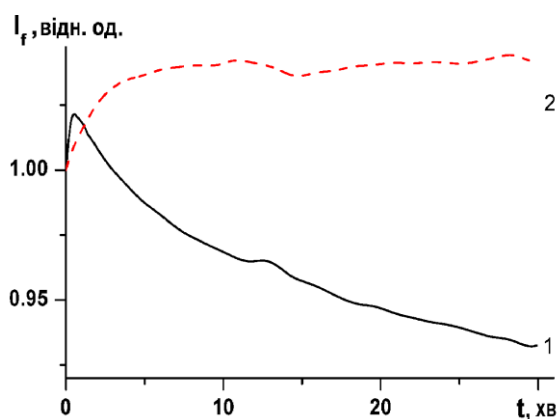


Рис. 7. Залежність інтенсивності флуоресценції I_f плівки органо-неорганічного перовскиту без полімеру (1) та з ним (2) від часу опромінення.

шували при 85°C протягом 15 хв. На основі РФА, який знімали через певні проміжки часу протягом 55 днів, встановили, що плівки, на які був нанесений полімер, характеризуються значною стійкістю в порівнянні з плівками без полімеру (рис. 5, в, г, рис. 6).

З таким висновком узгоджуються й да-

ні кінетики гасіння флуоресценції з часом. Кінетика флуоресценції досліджувалася на спектрофлуориметрі СМ 2203 (Білорусь) при збудженні випромінюванням довжиною хвилі 470 нм у смузі поглинання перовскиту і реєстрації інтенсивності флуоресценції в області максимуму його випромінювання (780 нм). Для зручності порівняння точки кожної з кінетичних кривих нормувалися шляхом ділення на початкове значення інтенсивності. З рис. 7 видно, що опромінення плівки перовскиту без полімеру приводить до поступового гасіння флуоресценції з часом, що свідчить про її деструкцію. У той же час, в аналогічних умовах у відповідної плівки, покритої шаром полівінілбутиралу, інтенсивність флуоресценції практично не змінюється.

Зазначимо, що також проводяться дослідження перовскитів у полімерних матрицях [26–30]. Од-нак як матриці переважно використовуються фотопровідні полімери. Основна мета цих робіт — підвищення коефіцієнту корисної дії (ККД) гібридного матеріалу за рахунок тандемного ефекту перовскиту і органічного полімерного напівпровідника. Іноді останній також розширює спектральну зону чутливості перовскиту [31]. Однак як захисні шари такі полімери мало перспективні, оскільки їх π -система може виявитись фотохімічно акти-вною до молекул допантів матеріалу [32]. Крім того, вони значно дорожчі, ніж полівінілбутираль.

Дослідження електрофізичних властивостей плівок. Для вивчення властивостей плівок використовували безконтактний метод — спектральних залежностей малосигнальної поверхневої фотонапруги, який дозволяє розрахувати зовнішній квантовий вихід та довжину дифузії неосновних носіїв у досліджуваних плівках органо-неорганічного перовскиту.

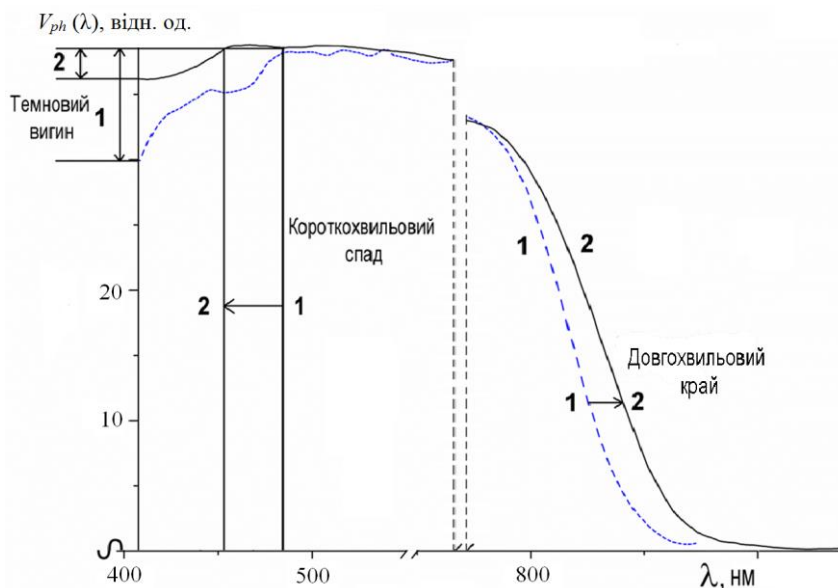


Рис. 8. Спектральні залежності поверхневої фотонапруги $V_{ph}(\lambda)$, одержаної в режимі автоматичного підтримання постійного потоку квантів для зразка перовскитної плівки без полімеру (1) та з ним (2). Значення спектральної чутливості для зразка з полімером (2) домножено на нормувальний коефіцієнт 2.1.

На рис. 8 представлено порівняльні залежності спектрів поверхневої фотонапруги зразків органо-неорганічного перовскиту із захисним полімерним шаром та без нього. Слід зазначити, що спектри поверхневої фотонапруги на зразку з полімерним шаром характеризуються вдвічі меншою амплітудою поверхневої фотонапруги, в порівнянні зі спектрами поверхневої фотонапруги для зразка без полімерної плівки, що свідчить про менший початковий темновий вигин поверхневих зон. Це обумовлено підвищенням стабільності досліджуваних зразків при нанесенні полімеру, оскільки при деградації перовскитної плівки відбувається збільшення темнового вигину поверхневих зон і підвищення амплітуди сигналу поверхневої фотонапруги. Крім того, зразки з полімерним шаром характеризуються меншим короткохвильовим спадом поверхневої фотонапруги у порівнянні зі зразками без полімерної плів-

ки, що свідчить про меншу швидкість поверхневої рекомбінації. Це також може бути пов'язано з підвищенням стабільності досліджуваних зразків при нанесенні полімерної плівки.

Детальний аналіз довгохвильового краю спектрів поверхневої фотонапруги в роботі [33] показав, що довжина дифузії неосновних носіїв заряду в синтезованих плівках MAPbI_3 без полімерного стабілізуючого покриття суттєво перевищує товщину плівки 400 нм. У даній роботі досліджена довжина дифузії неосновних носіїв заряду для зразка з полімерним шаром. Визначено, що зразок органо-неорганічного перовскиту з полімерним ша-

ром характеризується меншим значенням довжини дифузії неосновних носіїв заряду, ніж зразок без полімерного шару, досліджений у роботі [33], оскільки у нього довгохвильовий край поверхневої фотонапруги більш пологий. Зміна довжини дифузії неосновних носіїв заряду для органо-неорганічного перовскиту складає близько 10 %. Цей висновок є оціночним і потребує додаткових детальних досліджень.

ВИСНОВКИ. Таким чином, змінюючи співвідношення вихідних сполук PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у розчиннику ДМФА, можна керуваним чином впливати на морфологію, структурні та оптичні властивості плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Встановлено, що утворення органо-неорганічного перовскиту відбувається за різними схемами. Показано, що плівки, отримані з розчинів із різним співвідношенням вихідних реагентів, характеризуються різною морфологією. При співвідношенні 1:1 утво-

рюются голчасті частинки, при 1:2 — частинки у формі кленового листка, при 1:3 — округлі частинки. Для підвищення стійкості плівок використовували полімер полівінілбутираль. Дослідження стійкості плівок органо-неорганического перовскита з полімером та без нього визначали методом РФА, флуоресцентної спектроскопії та безконтактними оптичними методами. Встановлено, що присутність полімерного шару призводить до покращення стабільності досліджуваних зразків.

Вивчено спектри поверхневої фотонапруги та оцінено довжину дифузії неосновних носіїв заряду плівок органо-неорганического перовскита з полімерним шаром. Проведено порівняння спектрів поверхневої фотонапруги та довжини дифузії неосновних носіїв заряду зразків органо-неорганического перовскита з полімерним шаром із літературними даними для зразків без полімерного шару. Встановлено, що об'ємні характеристики зразків дещо погіршуються при нанесенні полімерного шару, про що свідчить якісна оцінка значень довжини дифузії неосновних носіїв заряду на зразках органо-неорганического перовскита з полімерним шаром і без нього. Визначено, що зразок органо-неорганического перовскита з полімерним шаром характеризується меншими значеннями довжини дифузії неосновних носіїв заряду. Отримані плівки є перспективними для розробки на їх основі ефективних сонячних елементів.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОВСКИТ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

П.В. Торчинюк, О.И. Вьюнов, А.А. Ищенко, И.В. Курдюкова, В.Н. Власюк, В.П. Костылев, А.Г. Белоус

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

²Институт органической химии НАН Украины,

ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина

³Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, просп. Науки, 41, Киев, 03028, Украина

* e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

Синтезированы пленки органо-неорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученные из растворов с различным соотношением исходных реагентов ($\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2 \text{ и } 1:3$). Независимо от соотношения исходных реагентов образуется органо-неорганический перовскит одинакового химического состава, но с разной морфологией. Формирование перовскита происходит согласно разным схемам с промежуточными соединениями $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{PbI}_5$. Исследована устойчивость пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методами рентгенофазового анализа, флуоресцентной спектроскопии и бесконтактными оптическими методами. Установлено, что устойчивость пленок повышается при использовании полимера — поливинилбутираля. Для полученных пленок оценена длина диффузии неосновных носителей заряда.

К л ю ч е в ы е с л о в а: органо-неорганический перовскит, рентгенофазовый анализ, микроструктура.

ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND PHOTO-ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

P.V. Torchyniuk * ¹, O.I. Vyunov ¹, O.O. Ishchenko ², I.V. Kurdyukova ², V.M. Vlasjuk ³, V.P. Kostylov ³, A.G. Belous ¹

¹V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

²Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanskaya Str., Kyiv, 02660, Ukraine

³V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauki Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

* e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

The organic-inorganic perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ were synthesized from solutions with differ-

ent ratios of initial reagents (PbI_2 to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) were taken in the ratio 1:1, 1:2 and 1:3). To deposit films of organic-inorganic perovskite, solutions with different ratio of initial reagents were applied to the substrates by the spin-coating method. The organic-inorganic perovskites synthesized were of one chemical composition in spite of the fact that different chemical reactions proceeded during the synthesis. It was found that the formation of perovskite occurs according to different schemes depending on the ratio of PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$: without the formation of intermediate compounds (at ratio 1:1) and with the formation of one (CH_3NH_3) $_2\text{PbI}_4$ (1:2) and two intermediate compounds (CH_3NH_3) $_3\text{PbI}_5$, (CH_3NH_3) $_2\text{PbI}_4$ (1:3).

It was established that regardless of the ratio of the initial reagents, organic-inorganic perovskites with different morphology are formed. At the ratio of the initial reagents 1:1, needle particles formed, and at the ratio of 1:2 and 1:3, particles have the form of a maple leaf and round shape, respectively.

To improve the film stability, polyvinyl butyral polymer was used. It is an amorphous colorless polymer which is characterized by high optical properties, environmental (in particular, H_2O , O_2 and O_3) and light resistance. The stability of films of organic-inorganic perovskite without and with a polymer were investigated by XRD, fluorescence spectroscopy and non-contact optical methods. The stability of the films was evaluated by the content of the additional phase of PbI_2 , which is formed due to the degradation of the organic-inorganic perovskite film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. It was established that the presence of a polymer layer results in improved stability of samples and decrease the rate of surface recombination velocity compared to samples without a polymer layer.

The diffusion length of minority charge carriers of the organic-inorganic perovskite films with the polymeric layer was estimated by the method of spectral dependences of the surface photovoltage. The spectra of surface photovoltage and the diffusion length of minority charge carriers of organic-inorganic perovskites with a polymer layer were compared with the literature data for samples without a polymer layer. This comparison shown that the characteristics of the samples with polymer layer are somewhat worse. It is determined that the organic-inorganic perovskite with the polymer layer is characterized by a smaller diffusion length (by 10%) of

the minority charge carriers. The prepared perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ are promising for the development of effective solar cells.

К е у о р д с: organic-inorganic perovskite, X-ray diffraction analysis, microstructure.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Correa-Baena J.-P., Abate A., Saliba M. et al.* The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* -2017. -**10**, № 3. -P. 710–727.
2. *Chen Q., De Marco N., Yang Y.M. et al.* Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications // *Nano Today.* -2015. -**10**, № 3. -P. 355–396.
3. *Zhao W., Yang D., Liu S.F.* Organic–inorganic hybrid perovskite with controlled dopant modification and application in photovoltaic device // *Small.* -2017. -**13**, № 25. -P. 1604153.
4. *Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T. et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // *Science.* -2012. -**338**, № 2. -P. 643–647.
5. *Cohen B.-E., Gamliel S., Etgar L.* Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells // *APL materials.* -2014. -**2**, № 8. -P. 081502 (1–8).
6. *Im J.-H., Jang I.-H., Pellet N. et al.* Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells // *Nat. Nanotechnol.* -2014. -**9**, № 11. -P. 927–932.
7. *Burschka J., Pellet N., Moon S.-J. et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // *Nature.* -2013. -**499**, № 7458. -P. 316–320.
8. *Kim J.-H., Williams S.T., Cho N. et al.* Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating // *Adv. Energy Mater.* -2014. -**5**, № 4. -P. 1401229 (1–6).
9. *Ahmadian-Yazdi M.-R., Eslamian M.* Fabrication of semiconducting methylammonium lead halide perovskite particles by spray technology // *Nanoscale res. lett.* -2018. -**13**, № 1. -P. 6.

10. Borchert J., Boht H., Fränzel W. et al. Structural investigation of co-evaporated methyl ammonium lead halide perovskite films during growth and thermal decomposition using different PbX_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) precursors // *Journal of Materials Chemistry A*. -2015. -**3**, № 39. -P. 19842–19849.
11. Domanski K., Alharbi E.A., Hagfeldt A. et al. Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells // *Nature Energy*. -2018. -**3**, № 1. -P. 61.
12. Giuri A., Masi S., Listorti A. et al. Polymeric rheology modifier allows single-step coating of perovskite ink for highly efficient and stable solar cells // *Nano Energy*. -2018. -**54**. -P. 400408.
13. Messegue Z., Al Mamun A., Ava T T. et al. Characterization of perovskite ($\text{CH}_3\text{-NH}_3\text{PbI}_3$) degradation with the integration of different polymers for increased stability // *Mater. Lett.* -2019. -**236**. -P. 159–162.
14. ASTM F391-02, Standard Test Methods for Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by Measurement of Steady-State Surface Photovoltage. Annual book of ASTM standards 10.05. -West Conshohocken, PA: 2002.
15. Свідоцтво № ПТ-432/14 про атестацію Центра випробувань фотоперетворювачів та батарей фотоелектричних ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Видане 08.12.2014р. ДП «Укр-метртестстандарт». 2014. Дія продовжена рішенням Держспоживстандарту України в 2018 р.
16. Belous A., Kobylanska S., V'yunov O. et al. Effect of non-stoichiometry of initial reagents on morphological and structural properties of perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Nanoscale Res. Lett.* -2019. -**14**, № 4. -P. 1–9.
17. Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G. et al. Critical role of water in defect aggregation and chemical degradation of perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* -2018. -**9**, № 9. -P. 2196–2201.
18. Vincent B.R., Robertson K N., Cameron T.S. et al. Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Can. J. Chem.* -1987. -**65**, № 5. -P. 1042–1046.
19. Rajagopal A., Yao K., Jen A.K.Y. Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering // *Adv. Mater.* -2018. -**30**, № 32. -P. 1800455.
20. Chen X., Cao H., Yu H. et al. Large-area, high-quality organic–inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor–solid reaction // *J. Mater. Chem. A*. -2016. -**4**, № 23. -P. 9124–9132.
21. Roghabadi F. A., Ahmadi V., Aghmiuni K. O. Organic–Inorganic Halide Perovskite Formation: In Situ Dissociation of Cation Halide and Metal Halide Complexes during Crystal Formation // *J. Phys. Chem. C*. -2017. -**121**, № 25. -P. 13532–13538.
22. Petrov A A., Sokolova I.P., Belich N A. et al. Crystal structure of DMF-intermediate phases uncovers the link between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ morphology and precursor stoichiometry // *J. Phys. Chem. C*. -2017. -**121**, № 38. -P. 20739–20743.
23. Barbieri L., Ferrari A.M., Lancellotti I. et al. Crystallization of $(\text{Na}_2\text{O-MgO})\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glassy systems formulated from waste products // *J. Amer. Ceram. Soc.* -2000. -**83**, № 10. -P. 2515–2520.
24. Saliba M., Correa-Baena J. P., Grätzel M. et al. Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2018. -**57**, № 10. -P. 2554–2569.
25. Ishchenko A. A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials // *Pure Appl. Chem.* -2008. -**80**, № 7. -P. 1525–1538.
26. Jung E. H., Jeon N. J., Park E. Y. et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3-hexylthiophene) // *Nature*. -2019. -**567**, № 7749. -P. 511.
27. Han T.-H., Lee J.-W., Choi C. et al. Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells // *Nature commun.* -2019. -**10**, № 1. -P. 520.
28. Park D.Y., Byun H.R., Kim H. et al. Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells using Organosilane-treated Double Polymer Passivation Layers // *J. Korean Phys. Soc.* -2018. -**73**, № 11. -P. 1787–1793.

29. Valero S., Collavini S., Volker S.F. et al. Dopant-free hole-transporting polymers for efficient and stable perovskite solar cells // *Macromolecules*. - 2019. - **52**, № 6. -P. 2243–2254.
30. Li W., Mori T., Michinobu T. Perovskite solar cells based on hole-transporting conjugated polymers by direct arylation polycondensation // *MRS Communications*. -2018. -**8**, № 3. -P. 1244–1253.
31. Bella F., Griffini G., Correa-Baena J-P. et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers // *Sciences*. -2016.-**354**, № 6309. -P. 203 – 206.
32. Hou W., Xiao Y., Han G. et al. The applications of polymers in solar cells: A review // *Polymers*. -2019. -**11**, № 1. -P. 143.
33. Kostylyov V.P., Sachenko A.V., Vlasiuk V.M. et al. Synthesis and investigation of the properties of organic-inorganic perovskite films with non-contact optical methods // arXiv preprint arXiv: 1901.07853. -2019.
- N.-G. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat. Nanotechnol.* 2014. **9** (11): 927.
7. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*. 2013. **499** (7458): 316.
8. Kim J.H., Williams S. T., Cho N., Chueh C.C., Jen A.K.Y. Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating. *Advanced Energy Materials*. 2014. **5** (4): 1401229.
9. Ahmadian-Yazdi M.-R., Eslamian M. Fabrication of semiconducting methylammonium lead halide perovskite particles by spray technology. *Nanoscale research letters*. 2018. **13** (1): 6.
10. Borchert J., Boht H., Fränzel W., Csuk R., Scherer R., Pistor P. Structural investigation of co-evaporated methyl ammonium lead halide perovskite films during growth and thermal decomposition using different PbX_2 (X = I, Cl) precursors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3** (39): 19842.
11. Domanski K., Alharbi E.A., Hagfeldt A., Grätzel M., Tress W. Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells. *Nature Energy*. 2018. **3** (1): 61.
12. Giuri A., Masi S., Listorti A., Gigli G., Colella S., Corcione C.E., Rizzo A. Polymeric rheology modifier allows single-step coating of perovskite ink for highly efficient and stable solar cells. *Nano Energy*. 2018. **54**: 400.
13. Messegee Z., Al Mamun A., Ava T.T., Namkong G., Abdel-Fattah T.M. Characterization of perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) degradation with the integration of different polymers for increased stability. *Mater. Lett.* 2019. **236**: 159.
14. ASTM F391-02, Standard Test Methods for Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by Measurement of Steady-State Surface Photovoltage. Annual book of ASTM standards 10.05. (West Conshohocken, PA: 2002).
15. Certificate No. PT-432/14 on the attestation of the Center for testing photocurrent and photovoltaic IFN batteries V.E. Lashkarev National Aca-

REFERENCES

- demy of Sciences of Ukraine. Issued on 08/12/2014 State Enterprise "Ukrmetrteststandard". 2014. The action was prolonged by the decision of the Derzhspozhyvstandart of Ukraine in 2018. [in Ukrainian]
16. Belous A., Kobylanska S., V'yunov O., Torchyniuk P., Yukhymchuk V., Hreshchuk O. Effect of non-stoichiometry of initial reagents on morphological and structural properties of perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Nanoscale Res. Lett.* 2019. **14** (4): 1.
 17. Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G., Chen Y., Walsh A. Critical role of water in defect aggregation and chemical degradation of perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. **9** (9): 2196.
 18. Vincent B.R., Robertson K.N., Cameron T.S., Knop O. Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Can. J. Chem.* 1987. **65** (5): 1042.
 19. Rajagopal A., Yao K., Jen A.K.Y. Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering. *Adv. Mater.* 2018. **30** (32): 1800455.
 20. Chen X., Cao H., Yu H., Zhu H., Zhou H., Yang L., Yin S. Large-area, high-quality organic-inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor-solid reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. **4** (23): 9124.
 21. Roghabadi F.A., Ahmadi V., Aghmiuni K.O. Organic-Inorganic Halide Perovskite Formation: In Situ Dissociation of Cation Halide and Metal Halide Complexes during Crystal Formation. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121** (25): 13532.
 22. Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A., Peters G.S., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Petrov A.V., Grätzel M., Goodilin E.A. Crystal structure of DMF-intermediate phases uncovers the link between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ morphology and precursor stoichiometry. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121** (38): 20739.
 23. Barbieri L., Ferrari A.M., Lancellotti I., Leonelli C., Rincón J.M., Romero M. Crystallization of $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glassy systems formulated from waste products. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. **83** (10): 2515.
 24. Saliba M., Correa-Baena J.P., Grätzel M., Hagfeldt A., Abate A. Perovskite solar cells: from the atomic level to film quality and device performance. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. **57** (10): 2554.
 25. Ishchenko A.A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80** (7): 1525.
 26. Jung E.H., Jeon N.J., Park E.Y., Moon C.S., Shin T.J., Yang T.-Y., Noh J.H., Seo J. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*. 2019. **567** (7749): 511.
 27. Han T.-H., Lee J.-W., Choi C., Tan S., Lee C., Zhao Y., Dai Z., De Marco N., Lee S.-J., Bae S.-H. Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells. *Nature communications*. 2019. **10** (1): 520.
 28. Park D.Y., Byun H.R., Kim H., Kim B., Jeong M.S. Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells using Organosilane-treated Double Polymer Passivation Layers. *J. Korean Phys. Soc.* 2018. **73** (11): 1787.
 29. Valero S., Collavini S., Völker S.F., Saliba M., Tress W.R., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Delgado J.L. Dopant-free hole-transporting polymers for efficient and stable perovskite solar cells. *Macromolecules*. 2019. **52** (6): 2243.
 30. Li W., Mori T., Michinobu T. Perovskite solar cells based on hole-transporting conjugated polymers by direct arylation polycondensation. *MRS Communications*. 2018. **8** (3): 1244.
 31. Bella F., Griffini G., Correa-Baena J.-P. et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. *Sciences*. 2016. **354** (6309): 203.
 32. Hou W., Xiao Y., Han G., Lin J.-Y. The applications of polymers in solar cells: A review. *Polymers*. 2019. **11** (1): 143.
 33. Kostylyov V.P., Sachenko A.V., Vlasniuk V.M., Sokolovskyi I.O., Kobylanska S.D., Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Belous A.G. Synthesis and investigation of the properties of organic-inorganic perovskite films with non-contact optical methods. *arXiv preprint arXiv:1901.07853*. 2019.

Надійшла 03.07.2019

С.М. Мальований

КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАТРІЙ-ЙОННИХ ВТОРИННИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ ЗІ СТРУКТУРАМИ, ПОХІДНИМИ ВІД СТРУКТУРИ КАМ'ЯНОЇ СОЛІ

¹*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: msergii@ukr.net*

Розглянуто сучасний стан досліджень в області розробки та вдосконалення катодних матеріалів із шаруватими структурами, похідними від структури кам'яної солі, для натрієвих вторинних джерел струму. Сформульовано основні критерії актуальності та перспективності розробки та застосування натрій-йонних акумуляторів. Основну увагу сфокусовано на структурному аспекті стійкості матеріалів при циклюванні, застосуванні різних типів фаз шаруватих оксидів, фазовим переходам при деінтеркаляції та електрохімічним властивостям відомих катодів.

К л ю ч о в і с л о в а: натрій-йонні акумулятори, інтеркаляція натрію, шаруваті оксидні структури, катодні матеріали.

ВСТУП. На сьогодні найбільшим енергетичним ресурсом, що використовується у світі, є викопне паливо. Така ситуація викликає занепокоєння світової спільноти через негативний вплив на навколишнє середовище, глобальне потепління та нерівномірний доступ до таких ресурсів різних країн. У зв'язку з чим різноманітні джерела відновлюваної та чистої енергії набувають популярності в наші дні. Цьому, безумовно, сприяє і тарифна політика урядів багатьох країн, зокрема України. Для виробників чистої та відновлюваної енергії діють так звані "зелені тарифи", які сприяють інвестиціям в цей сегмент економіки. Проте слід зазначити, що основні джерела відновлюваної енергії, а для України це насамперед сонячна енергетика та значно меншою мірою вітрова, мають періодичний чи переривчастий характер виробництва та передачі електроенергії в мережу. Так, сонячні електростанції максимально продуктивні в середині світлового дня влітку,

коли споживання електроенергії низьке — в години пік, увечері та ранком виробництво електроенергії мізерне, вночі його немає взагалі. Крім того, в наших широтах незначне виробництво електроенергії сонячними електростанціями в зимовий період, коли енергія користується більшим попитом — в Україні СЕС у січні виробляє близько 4 % електроенергії від виробництва у липні. Тому введення в експлуатацію нових вітрових та, особливо, сонячних електростанцій приводить до дестабілізації роботи електромереж. У південних регіонах України, де СЕС відносно багато, ситуація зі стійкістю електромереж набуває загрозливого характеру. Таким чином, надзвичайно важливо стабілізувати мережу шляхом перерозподілу енергії у часі — енерго-резервуючі пристрої та системи мають стати ключовими елементами для згладжування пікових навантажень та пікового виробництва. Серед усіх видів накопичення електроенергії використання великих ста-

ціонарних вторинних батарей є дуже перспективним [1].

Найбільш успішним видом акумуляторів є літій-йонні джерела струму. Проте постійно зростаючий попит на літій, через його широке застосування в мобільних електронних пристроях та електромобілях, привів до того, що його ціна росте з року в рік [2]. Згідно з даними Dalhman Rose, запаси літію в земній корі на чотири порядки менші запасів натрію. При поточному рівні використання літію його запасів вистачить менш ніж на 150 років. А світові ціни на карбонат літію вже сьогодні майже у 30 разів перевищують ціни на карбонат натрію [3].

Натрій-йонні акумулятори є одними з найбільш перспективних кандидатів на заміну літій-йонних акумуляторів, особливо у великих батареях. Принцип їх роботи аналогічний: при заряді такої батареї йони натрію деінтеркалюють з матеріалу катода та впроваджуються в матеріал анода. Однак натрій-йонна система має ряд недоліків у порівнянні з літійовою: радіус катіона Na^+ складає 1.02 Å, що значно більше ніж радіус катіона Li^+ (0.76 Å), крім того, окисно-відновний потенціал натрію (–2.71 В відносно стандартного водневого електрода) вищий за потенціал літію (–3.02 В). Ці параметри позначаються на величині щільності закумуляованої енергії та швидкості процесів заряду–розряду у натрій-йонних акумуляторах. Тобто, з теоретичної точки зору, натрій-йонні акумулятори напевно не досягнуть таких щільностей енергії та такої швидкості заряду–розряду, яких досягли літійові батареї, і не зможуть зайняти нішу портативних електронних пристроїв. Однак натрієві батареї незамінні для великих акумуляторів, які обслуговують електричні мережі, оскільки кінетика електрохімічних процесів менш важлива, а критичним параметром є ціна акумулятора — чинником є не тільки вартість катодного чи анодного

матеріалу, при синтезі якого використовують дешевший натрій, але і вартість струмовідводів, адже для натрієвих анодів є можливість замінити цінну мідь на значно дешевшу алюмінієву фольгу [4].

Катодні матеріали з шаруватою структурою. Для забезпечення високої щільності енергії вторинної батареї та кінетики процесів заряду і розряду важливу роль відіграє матеріал катода. Серед багатьох кандидатів на роль основного катодного матеріалу для натрієвих вторинних джерел струму особливу увагу привертають шаруваті оксиди Na_xMO_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ чи суміш кількох елементів), через високу ємність і щільність енергії, стабільність при циклюванні, простоту структури та способів приготування. Натрійовмісні шаруваті оксиди мають вищу стійкість структури, ніж літійові аналоги [5], тому демонструють високу ємність, що в свою чергу обумовлює для таких катодних матеріалів еквівалентну чи навіть вищу щільність енергії у порівнянні з літійовими шаруватими оксидами [6].

Шаруваті оксиди загальною формулою Na_xMO_2 складені з шарів MO_6 , де атом 3d-елемента знаходиться в октаедричному оточенні, та шарів катіонів натрію, що розміщуються між шарами MO_6 . Натрієві шаруваті оксиди можуть бути синтезовані у вигляді фаз O_3 , P_2 чи P_3 в залежності від того, яке оточення у катіона натрію та скільки оксидних шарів входять до елементарної комірки [7]. Буква вказує на просторову будову порожнечи, утвореної атомами кисню, яку займає Na: O — октаедр, P — тригональна призма, а цифра — на кількість неповторних за будовою шарів, розміщених між оксидними шарами MO_6 . Для шаруватих натрієвих складних оксидів Na_xMO_2 фаза O_3 , як правило, спостерігається для складів, де x знаходиться в межах $0.7 \leq x \leq 1.0$, оксидні шари MO_6 вкладаються згідно з моделлю ABCABC, а

катіон натрію орієнтований до однієї грані та одного ребра (рис. 1). Фаза P2 в основному характерна для $x \approx 0.67$, оксидні шари складені відповідно до конфігурації АВАВ, а катіон натрію орієнтований виключно на грані чи тільки на ребра. Що стосується фази P3, характерної для складів, де $x \approx 0.5$, тут оксидні шари впорядковані згідно з моделлю АВВССА, а катіон натрію орієнтований на одну грань октаедра MO_6 та на три грані трьох октаедрів з протилежного оксидного шару.

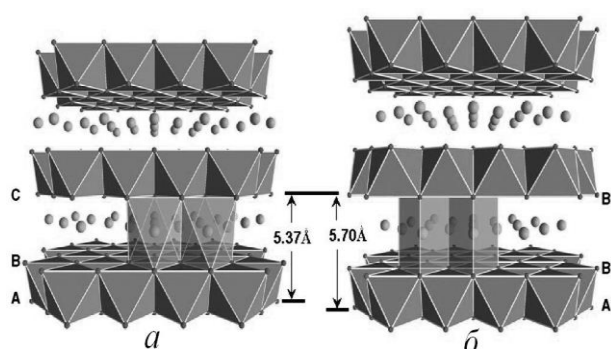


Рис. 1. Структура шаруватих оксидів: *a* — NaVO_2 (ОЗ-фаза); *б* — $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ (P2-фаза). Відмічено порядок розташування аніонних шарів (кулі) та міжшарова відстань [12].

Електрохімічна поведінка таких матеріалів сильно залежить від структури фази, не тільки через кількість натрію в вихідному матеріалі, але також визначається стабільністю кожного шару структури та кінетикою, обумовленою оточенням катіону натрію. Наприклад, фаза ОЗ зазвичай зазнає серії фазових перетворень через ковзання шарів під час електрохімічного циклювання [31]. Не дивлячись на те, що ОЗ-фаза демонструє значно вищу ємність першого заряду через суттєво вищий вміст катіонів натрію у вихідному матеріалі, в цілому, кращі загальні електрохімічні характеристики при тривалому циклюванні отримані саме для матеріалів зі структурою фази P2 у зв'язку з меншим бар'єром дифузії катіонів натрію та вищою йонною

провідністю [8–10]. Транспортні властивості сильно залежать від природи $3d$ -елемента M для Na_xMO_2 . Так, сполуки марганцю та хрому проявляють властивості напівпровідника, а кобальту — металічні властивості [11]. Крім того, фаза P2 вважається структурно більш стабільною, ніж фаза ОЗ, яка зазнає серію фазових перетворень при деінтеркаляції/інтеркаляції катіонів натрію при кімнатній температурі.

Електродні матеріали на основі Na_xVO_2 . Катодні матеріали для натрієвих джерел струму на основі оксидів ванадію, безумовно, можуть мати лише науковий інтерес, оскільки жодного практичного економічно обґрунтованого застосування у великих акумуляторах бути не може через високу ціну на ванадій, яка у багато разів вища ціни на літій, і цей факт підриває саму економічну концепцію створення дешевих натрієвих батарей.

Твердофазною взаємодією вдалося отримати дві фази натрій ванадієвих оксидів NaVO_2 та $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ і вивчено їх електрохімічні властивості та структуру [12]. Встановлено, що ОЗ-фаза NaVO_2 демонструє моноклінне викривлення, а P2-фаза $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ кристалізується у гексагональній симетрії. При електрохімічному тестуванні при потенціалах 1.2–2.5 В відносно Na^+/Na струмами С/20, незважаючи на множинні фазові переходи, яким відповідають численні плато на заряд/розрядних кривих (рис. 2), обидві фази показують високооборотні електрохімічні процеси при глибині деінтеркаляції/інтеркаляції ~ 0.5 Na з тією різницею, що P2-фаза має меншу поляризацію у порівнянні з фазою ОЗ. Циклічна вольтамперометрія для обох фаз показує суттєву відмінність у вигляді кривих, що означає різні механізми деінтеркаляції/інтеркаляції катіонів натрію. Крім того, проведення *in situ* РФА-досліджень показало, що P2-фаза $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ залишається стабільною у всьому інтервалі електрохімічного циклю-

вання, зазнаючи лише комплексних змін параметрів елементарної комірки [12].

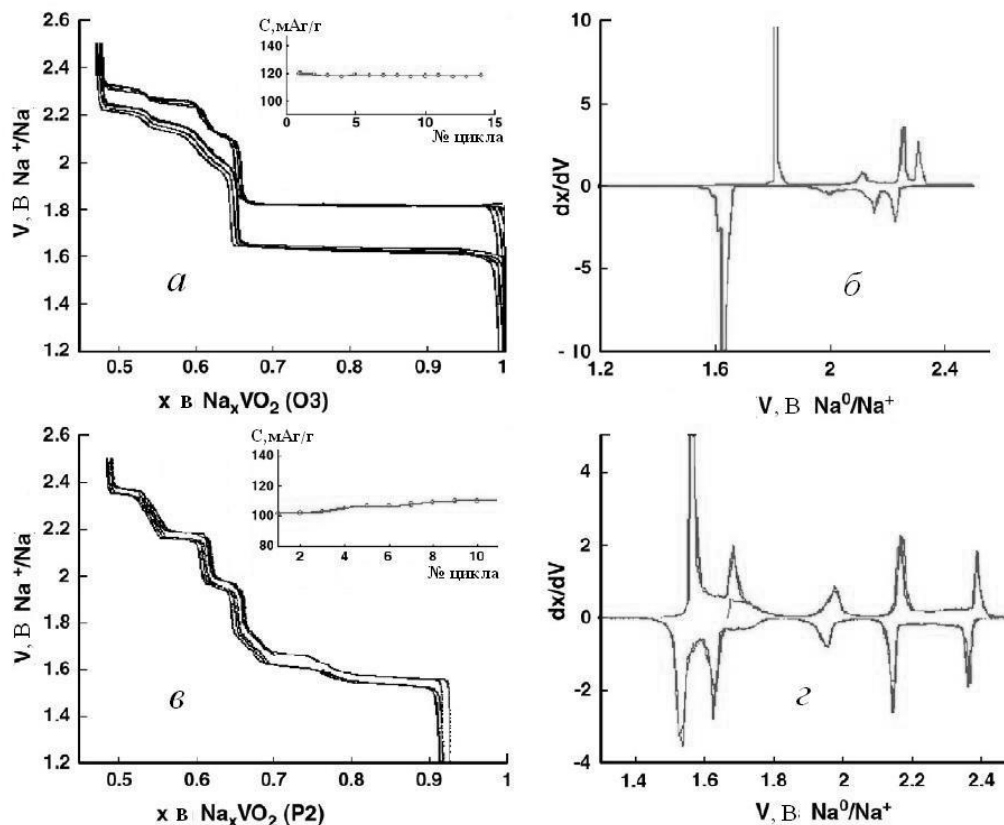


Рис. 2. Заряд-розрядні криві для NaVO₂ (O3-фаза) (а), Na_{0.7}VO₂ (P2-фаза) (б) та пов'язані з ними відповідно (б) і (в), похідні цих кривих [12].

Також фаза O3 NaVO₂ була отримана шляхом відновлення NaVO₃ в атмосфері водню [14]. Показано схожу поведінку матеріалу при фазових переходах, як і для O3-фази, отриманого твердофазною взаємодією оксидів. При електрохімічному тестуванні фази O3 виявлено сильну поляризацію, що обумовлено низькою кінетикою процесів інтеркаляції/деінтеркаляції. Значна різниця в поляризації для фаз O3 та P2 може бути пояснена різним механізмом дифузії катіонів Na у структурах. Так, у структурі типу O3 катіони натрію рухаються крізь проміжну тетраедричну пустоту, що є складним для великого катіона Na. Тоді як для випадку фази P2 катіони

натрію проходять через нижчий бар'єр дифузії. Крім того, слід враховувати, що відстань між шарами MO₆ для P2-фази значно більша, ніж у O3, що також впливає на швидкість дифузії Na⁺.

Незважаючи на те, що матеріали на основі оксидів ванадію з шаруватою структурою показують високу стабільність при електрохімічному циклюванні та мають значну оборотну ємність (~125 мАг/г), враховуючи, що більша частина цієї ємності знаходиться в області потенціалів 1.6–1.8 В, такий матеріал не можна ефективно використати ні як катод, ні як анод.

Електродні матеріали на основі Na_xCrO₂.

Ранні дослідження електрохімічної активності NaCrO_2 виявили, що ємність близько 120 мАг/г може бути досягнута, що відповідає інтеркаляції/деінтеркаляції $\sim 0.48 \text{ Na}$, і цей процес відбувається у вузькому інтервалі потенціалів близько 3 В, а заряд/розрядні криві за формою близькі до плато [15]. Матеріал демонструє також і хорошу кінетику електрохімічних процесів. Для порівняння, літєвий аналог такого матеріалу не має суттєвої оборотної ємності (менше 10 мАг/г), хіба що крім першого заряду — 55 мАг/г (рис. 3,4).

Фазові перетворення матеріалу при глибокій деінтеркаляції катіонів натрію, що призводить до повного руйнування шаруватої структури, вивчено з метою стабілізації цього процесу матеріалу при електрохімічному циклюванні [16]. За допомогою методів рентгенофазового аналізу та дифракції електронів продемонстровано, що Na_xCrO_2 ($0 \leq x \leq 1$) залишається у шаруватій структурі при деінтеркаляції катіонів натрію без міграції катіонів хрому аж до досягнення складу $\text{Na}_{0.4}\text{CrO}_2$. Подальше вилучення катіонів Na з матеріалу спричиняє перетворення Р'З-фази шаруватого $\text{Na}_{0.4}\text{CrO}_2$ у кубічну структуру CrO_2 , що є електрохімічно малоактивною. В іншій подібній роботі показано, що при досягненні зарядного потенціалу у 3.8 В у Na^+/Na відбувається різке скорочення відстані між шарами MO_6 , яке супроводжується міграцією катіонів хрому з шарів до міжшарового простору, що приводить до необоротних змін структури [17].

Для того, щоб продемонструвати можливість до застосування такого катодного матеріалу у практичних натрій-йонних акумуляторах, було досліджено реакційну стійкість Na_xCrO_2 в електролітах на органічній основі при різних температурах [18]. Встановлено відсутність екзотермічного ефекту при нагріванні системи з деінтеркальованого хроміту натрію $\text{Na}_{0.5}\text{CrO}_2$ і суміші розчинни-

ків етиленкарбонат-диетилкарбонат в інтервалі температур 50–350 °С, тоді як, наприклад, $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ проявляє хімічну активність у розчинниках при 300 °С. Автори прийш-

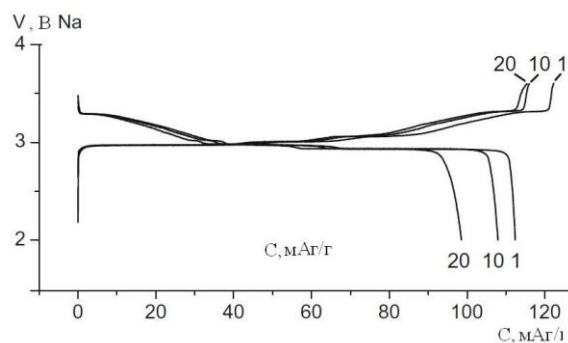


Рис. 3. Гальваностатичний заряд-розряд для комірки $\text{Na}||\text{NaCrO}_2$ між 2.0 та 3.6 В в 1М NaClO_4 у пропіленкарбонаті [15].

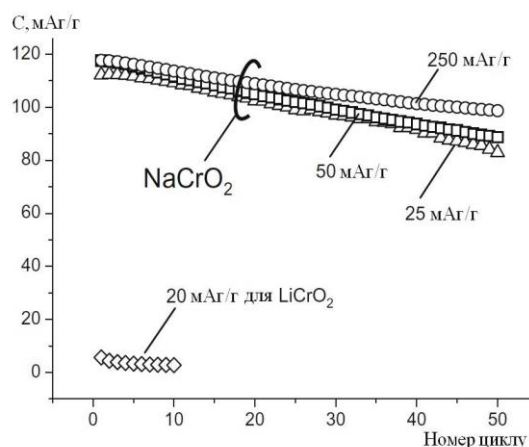


Рис. 4. Залежність ємності від номера циклу при різних зарядних струмах для комірки $\text{Na}||\text{NaCrO}_2$ між 2.0 та 3.6 В в 1М NaClO_4 у пропіленкарбонаті.

ли до висновку, що хроміт натрію є найкращим катодним матеріалом для застосування натрій-йонного акумулятора в широкому інтервалі температур.

Показано ефективне застосування катодного матеріалу Na_xCrO_2 у вторинних батареях з електролітом на основі йонної рідини при температурах до 90 °С [19], де більшість інших матеріалів є нестабільними. У цій роботі продемонстровано відмінну стабільність

матеріалу при циклюванні, коли він зберігає понад 90 % від вихідної ємності після 1000 циклів глибокого заряд/розряду та має високу ефективність відтворення енергії при заряді/розряді у 97.5 % при силі струму у C/5.

Для покращення електрохімічних властивостей NaCrO_2 як катодного матеріалу було успішно реалізовано стратегію нанесення вуглецевого покриття на зерно складного оксиду [20]. Матеріал C-NaCrO_2 показав високу ємність у 125 мАг/г, стабільність при циклюванні та неочікувано високу ємність у 99 мАг/г при надзвичайно високих струмах заряд/розряду у 150 А, що відповідає 27 секундам повного розряду.

При дослідженні четвертинної оксидної системи Na-Cr-Ti-O в області існування шаруватих структур, похідних від структури кам'яної солі $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, було виявлено існування трьох фаз: ОЗ-фази, стійкої в інтервалі $0.8 \leq x \leq 1$ до граничного складу $\text{Na}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$; Р2-фазу складу $\text{Na}_{2/3}\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ та Р3-фазу складу $\text{Na}_{0.58}\text{Cr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_2$. Обидві, Р2 та Р3 фази, демонструють високу стабільність при циклюванні: Р2-фаза як катодний матеріал, а Р3-фаза як анодний, причому потенціал розрядної кривої Р2-фази значно вищий (на 0.5–0.7 В), ніж у ОЗ-фази NaCrO_2 [21].

Електродні матеріали на основі Na_xMnO_2 . Na_xMnO_2 — це один з перших і найбільш охарактеризованих оксидів з шаруватою структурою. В даному огляді розглядаються матеріали лише з 2D-структурою, незважаючи на те, що для цієї системи характерно і утворення значної кількості канальних 3D-структур, які теж широко досліджуються. Серед 2D-фаз виділяють три різні структури в залежності від стехіометрії та способу синтезу: Р2-фаза $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$, $\alpha\text{-NaMnO}_2$ та $\beta\text{-NaMnO}_2$. Фаза $\alpha\text{-NaMnO}_2$ має моноклінну симетрію, тоді як $\beta\text{-NaMnO}_2$ є орторомбічною фазою [22]. При електрохімічному тестуванні $\alpha\text{-NaMnO}_2$ лише 0.22 Na може бути деінтеркальовано

оборотно, а для фази $\beta\text{-NaMnO}_2$ циклюється лише 0.15 Na. Низька мобільність катіонів натрію обумовлена високою поляризацією в $\alpha\text{-NaMnO}_2$, ефект Яна–Теллера, що спостерігається при глибокій деінтеркаляції, знижує коефіцієнт дифузії Na^+ ще більше. Для Р-фази $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ усі електрохімічні дослідження були проведені для збагачених гексагональних фаз. Утворення твердих розчинів виявлено в інтервалі $0.45 \leq x \leq 0.85$ і Р2-фаза стійка в усьому інтервалі електрохімічної деінтеркаляції/інтеркаляції при потенціалі вище 2.0 В. Естафетний механізм ($\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$) є відповідальним за високу електронну провідність у Na_xMnO_2 . Далі, ефект Яна–Теллера для Mn^{3+} підвищує локалізацію електронів і зниження коефіцієнту дифузії відбувається через Na^+/e^- зв'язування [23].

Існує чіткий зв'язок між дефектною структурою $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$, електронними властивостями та електрохімічною поведінкою, що свідчить про відхилення від ідеальної стехіометрії при різних умовах синтезу, особливо, при різному парціальному тиску кисню. Навіть швидкість охолодження зразку після синтезу може мати великий ефект (рис. 5). У дослідженні [24] матеріали складу $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ демонструють ємності, що відрізняються майже у два рази в залежності від того, був зразок охолоджений повільно чи загартований.

Через присутність у структурі $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ високоспінових ян-теллерівських йонів Mn^{3+} спостерігається орторомбічне викривлення ґратки. Такі допанти як катіони літію, магнію, нікелю та кобальту, які заміщують частину катіонів мангану ефективно пригнічують ян-теллерівське викривлення структури і тому приводять до ідеальної не викривленої Р2-фази навіть при невисоких температурах синтезу. Так, при частковому заміщенні катіонів мангану на електрохімічно неактивний магній фази Р2 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$), навіть на рівні 5 % спостерігали значне по-

кращення електрохімічних властивостей і стабільності при циклюванні без суттєвої зміни ємності [25]. При збільшенні ступеня заміщення мангану на катіони Mg^{2+} заряд/розрядні профілі стають плавними без помітних стадій, оскільки магній ефективно послаб-

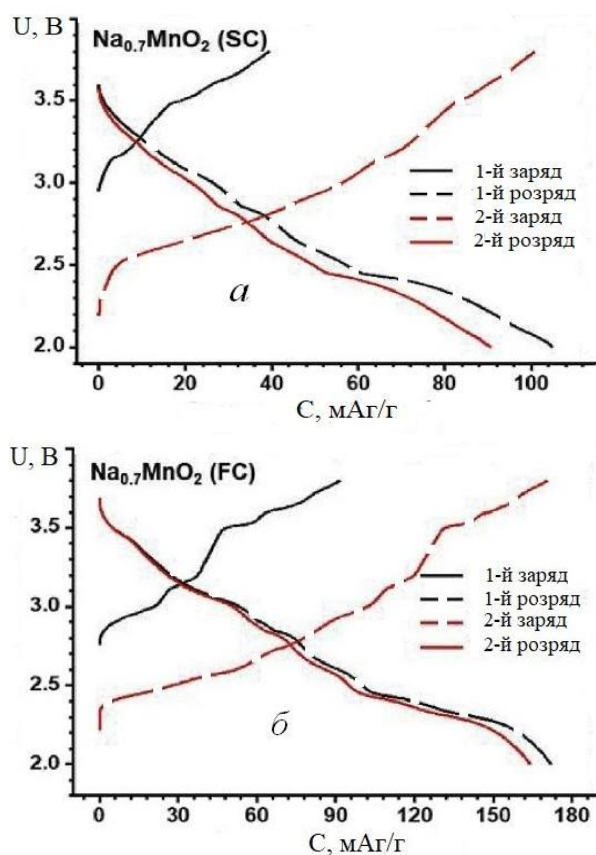


Рис. 5. Профілі гальваностатичних кривих для повільно охолодженого (SC) (а) та загартованого (FC) (б) $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ при струмах $C/10$ [21].

лює ефект Яна–Теллера, підвищуючи концентрацію іонів Mn^{4+} . При досягненні стехіометрії $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.72}\text{Mg}_{0.28}\text{O}_2$ ємність матеріалу може сягнути величини у 200 мАг/г. Така висока ємність, що виходить за межі теоретичної, яка базується на роботі $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ окисно-відновної пари, вірогідно, частково забезпечується електрохімічною участю оксидних іонів аналогічно до процесів у твердих розчинах на основі Li_2MnO_3 для літій-

йонних джерел струму [26].

Катодні матеріали на основі Na_xFeO_2 . У залежності від умов синтезу вдається отримати α - чи β - NaFeO_2 , вже добре вивчені та охарактеризовані, проте лише низькотемпературна α - NaFeO_2 -фаза проявляє електрохімічну активність. ОЗ-фаза α - NaFeO_2 була охарактеризована структурно та електрохімічно відносно недавно [27]. Вихідний матеріал при гальваностатичному заряд/розряді демонструє плоский профіль кривої, близький до плато, якщо циклюється в межах не вище 3.3 В відносно металевого натрію. Систематична зміна верхньої межі зарядного потенціалу показує різку залежність необоротних структурних змін матеріалу від граничної напруги заряду, коли ця межа починає перевищувати 3.5 В (рис. 6).

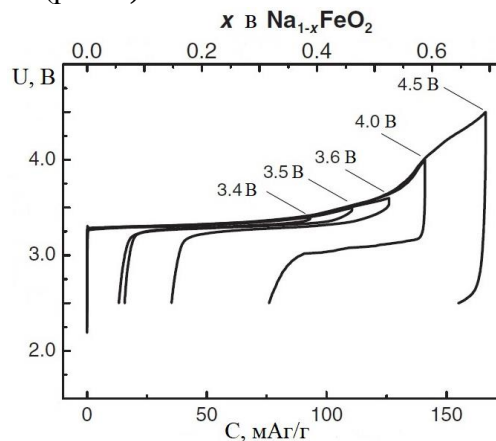


Рис. 6. Перші заряд-розрядні криві для комірки Na/NaFeO_2 з різним граничним потенціалом заряду [27].

Хоча ємність першого заряду постійно зростає по мірі підвищення напруги, так само швидко зменшується оборотність і ємність при розряді. Відмінна оборотність і незначна поляризація спостерігаються, якщо катод циклюють у межах 2.5–3.4 В, тоді оборотна ємність складає близько 100 мАг/г, що приблизно відповідає інтеркаляції/деінтеркаляції 0.3 Na. За таких умов тестування ефективність процесу заряду/розряду першого циклу становить

83 % і далі стрімко зростає до 97 % для другого та наступних циклів.

Оскільки катодні матеріали на основі оксиду заліза викликають величезний інтерес у першу чергу в зв'язку з доступністю і низькою ціною сировини, значні зусилля дослідників спрямовані на стабілізацію складних оксидів з шаруватою структурою на основі заліза шляхом отримання фаз, що містять інші 3d-елементи (Mn, Ni, Co чи інші), для того щоб суттєво збільшити ємність, стабільність при циклюванні, підвищити потенціал розряду та відповідно підвищити щільність акумульованої енергії такою комірною. Одним із найбільш вдалих поєднань є вивчення систем на основі Na_xFeO_2 з додаванням мангану. Це має драматичний вплив на покращення характеристик катодного матеріалу, а також мало підвищує ціну, зважаючи на доступність мангану. Так, P2-фаза складу $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ показує високу оборотну ємність, майже удвічі вищу за таку ж для $\alpha\text{-NaFeO}_2$ і сягає понад 180 мАг/г при середньому потенціалі розряду 3 В, демонструючи при цьому стабільність циклювання в інтервалі потенціалів 1.5–4.2 В [28]. Інші досліджувані фази, такі як P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ та P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ також мають високі ємності та стабільність при циклюванні. Порівняння електрохімічних характеристик фаз P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ та O3 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ показує, що в цілому P2-фаза має значно кращі електрохімічні характеристики і вищу ємність — до 190 мАг/г, тоді як O3-фаза досягає ємності у 110 мАг/г і циклюється гірше [29–31]. Але слід зазначити, що, хоча P2-фази $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ та $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ і показують дещо більшу ємність у порівнянні з P2-фазою складу $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, однак вони є натрій-дефіцитними, тобто для отримання максимальної ємності їм потрібна додаткова кількість натрію з аноду, що досить незручно виконати на практичному вироб-

ництві, а тому матеріали на основі фази $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ у даній системі поки поза конкуренцією.

Катодні матеріали на основі Na_xCoO_2 . Враховуючи ціну на сполуки кобальту, яка перевищує ціну сполук літію, можна з впевненістю стверджувати, що ніякого практичного застосування катодних матеріалів на базі оксиду кобальту у великих натрій-йонних акумуляторах не буде. Можливе застосування кобальту лише у вигляді міноритарної добавки за умови різкого підвищення електрохімічних характеристик катодного матеріалу. З іншого боку, катодні матеріали на основі Na_xCoO_2 , безумовно, викликають певний науковий інтерес.

O3-фаза Na_xCoO_2 може бути деінтеркальована електрохімічно до $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, зазнаючи при цьому перетворення у фазу P3, що відображається у вигляді множинних плато на гальваностатичних кривих в інтервалі $0.67 \leq x \leq 0.8$. Фазові перетворення під час деінтеркаляції/інтеркаляції детально вивчалися в електроліті 1М NaClO_4 в пропіленкарбонаті [32]. У залежності від вмісту натрію можливе отримання кількох фаз Na_xCoO_2 : O3 ($x = 1$), O'3 ($x = 0.77$), P2 ($0.64 \leq x \leq 0.77$) та P'3 ($0.55 \leq x \leq 0.60$). При деінтеркаляції вихідного NaCoO_2 матеріал проходить перетворення в перелічені фази і цим пояснюється складний вигляд кривих гальваностатичного заряду. Такі перетворення супроводжуються і значною поляризацією.

Втім, якщо вихідною взяти синтезовану P2-фазу, стійку в інтервалі вмісту натрію ($0.46 \leq x \leq 0.83$), складний вигляд зарядних кривих з багатьма плато теж присутній, що пояснюють процесами перерозподілу катіонів натрію в процесі деінтеркаляції. У цьому випадку низька поляризація та структурна стабільність обумовлюють високі характеристики при довготривалих випробуваннях. Ці перерозподілення катіонів є наслідком електростатичного відштовхування катіонів на-

трію, орієнтованого на грань октаедру CoO_6 від катіону кобальту, а також електрон-електронної взаємодії в оксидному шарі. Інколи навіть незначної зміни концентрації катіонів натрію у 1–2 % достатньо, щоб викликати таке перерозподілення [33, 34]. Звісно, наявність множинних фазових переходів, які розширюють інтервал потенціалів електрохімічних процесів до меж у 2–4 В, не покращує практичну можливість використання такого катодного матеріалу.

Електродні матеріали на основі Na_xNiO_2 . Електрохімічні властивості NaNiO_2 вивчалися багатьма дослідниками вже досить давно. ОЗ-фаза NaNiO_2 має ідеальну гексагональну симетрію при температурі вище 220 °С, яка зазнає моноклінного викривлення при охолодженні, оскільки низькоспіновий катіон Ni^{3+} обумовлює сильний ефект Яна–Теллера, що супроводжується відхиленням співвідношення параметрів елементарної комірки a/b від ідеального. За даними попередніх досліджень, лише 0.2 Na на формульну одиницю можуть бути деінтеркальовані з ОЗ NaNiO_2 , однак сучасніші дослідження [13] переглянули електрохімію цього матеріалу. При першому заряді ємність сягає 147 мАг/г, а наступний розряд показує 123 мАг/г у діапазоні потенціалів 3.75–1.25 В. Після 20 циклів заряд/розряду кулонівська ефективність процесу зростає до 99.2 %. При циклюванні в межах потенціалів 4.5–2.0 В ємність першого заряду зростає до 199 мАг/г, проте кулонівська ефективність нижча (86 %), що супроводжується швидкою втратою ємності після 20 циклів. Зарядні криві мають складний характер з численними плато, що свідчить про серію фазових перетворень NaNiO_2 під час електрохімічного процесу. Втрата ємності при глибокому розряді обумовлена неможливістю відновлення вихідної О'З-фази NaNiO_2 при повному розряді [35].

Особливого значення набувають дослідження матеріалів на основі NaNiO_2 з добав-

ками інших 3d-елементів, що дозволяє стабілізувати структуру, уникнути фазових переходів та покращити електрохімічні характеристики. Оскільки нікель цікавий тим, що має кілька ступенів окислення, що можуть бути використані в електрохімічних процесах та забезпечити високі потенціали, робіт то вивченню складних оксидів на основі оксиду нікелю в якості катодів з високою щільністю енергії є багато. Так, дослідження ОЗ-фази складу $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ методом гальваностатичного заряду-розряду показало стадійність електрохімічного процесу з наявністю 3 плато на кривих [36], в той же час Р2-фаза $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ демонструє плавні зарядні криві без чітко вираженої стадійності [37]. Структурні дослідження методом рентгенофазового аналізу показали наявність чотирьох фазових переходів для вихідних ОЗ-фаз до О'З фази, далі до РЗ, до Р'З та Р''З. При заряді вище 4.0 В відбувається фазовий перехід до О2-фази, який і обумовлює необоротність процесу та втрату ємності при розряді [38]. Початкова ємність ОЗ-фази є вищою, через більший вміст натрію на формульну одиницю, але Р2-фаза має переважаючі характеристики при тривалому циклюванні, що обумовлено вищою структурною стабільністю.

Недавнє дослідження серії матеріалів загальною формулою $\text{Na}_a\text{Ni}_{(1-x-y-z)}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_z\text{O}_2/\text{вуглець}$ [39] показало можливість отримання матеріалу з характеристиками, близькими до характеристик катодних матеріалів літій-йонних акумуляторів, що виробляються промислово.

ВИСНОВКИ. Згідно з концепцією натрієвої вторинної батареї як дешевої великої батареї, найбільш перспективними видаються катоди на основі оксидів хрому, мангану та заліза. Слід зазначити, що вже зараз створено та досліджено катодні матеріали для натрій-йонних акумуляторів, які мають ємності, порівняні з матеріалами комерціалізованих систем. Не зважаючи на помітні успіхи в

розробці таких катодів, досі є ряд суттєвих викликів, це: низькі робочі потенціали; низький вміст натрію на формульну одиницю у Р2-фазах, що зменшує теоретичну ємність матеріалів; стабільність структури катодів при тривалому циклюванні — більшість відомих катодних матеріалів зазнають фазових переходів при електрохімічному процесі, що негативно впливає на довготривалу роботу акумулятора; значна поляризація при електрохімічному процесі у натрієвих шаруватих оксидів. Ці виклики можуть бути вирішені шляхом зменшення розмірів часток матеріалу, модифікації поверхні часток провідними матеріалами, широким використанням стратегії ізовалентного та гетеровалентного заміщення у підґратці 3d-елемента.

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ ВТОРИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА СО СТРУКТУРАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ОТ СТРУКТУРЫ КАМЕННОЙ СОЛИ

С.М. Малёванный *

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: msergii@ukr.net

Рассмотрено современное состояние исследований в области разработки и усовершенствования катодных материалов со слоистыми структурами, производными от структуры каменной соли для натриевых вторичных источников тока. Сформулированы основные критерии актуальности и перспективности разработки и использования натрий-ионных аккумуляторов. Основное внимание сфокусировано на структурном аспекте стойкости материалов при циклировании, применении различных типов фаз слоистых оксидов, фазовых переходах при деинтеркаляции и электрохимических свойствах известных катодов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: натрий-ионные аккумуляторы, интеркаляция натрия, слоистые оксидные структуры, катодные материалы.

CATHODE MATERIALS OF ROCK SALT DERIVATIVE STRUCTURES FOR SODIUM-ION SECONDARY POWER SOURCES

S.M. Malovanyy*

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: msergii@ukr.net

The rechargeable lithium-ion batteries have been dominating the portable electronic market for the past two decades with high energy density and long cycle-life. However, applications of lithium-ion batteries in large-scale stationary energy storage are likely to be limited by the high cost and availability of lithium resources. The room temperature Na-ion secondary battery have received extensive investigations for large-scale energy storage systems (EESs) and smart grids lately due to similar chemistry of “rocking-chair” sodium storage mechanism, lower price and huge abundance. They are considered as an alternative to lithium-ion batteries for large-scale applications, bringing an increasing research interests in materials for sodium-ion batteries. Although there are many obstacles to overcome before the Na-ion battery becomes commercially available, recent research discoveries corroborate that some of the cathode materials for the Na-ion battery have indeed advantages over its Li-ion competitors. Layered oxides are promising cathode materials for sodium ion batteries because of their high theoretical capacities. In this publication, a review of layered oxides (Na_xMO_2 , $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, and a mixture of 2 or 3 elements) as a Na-ion battery cathode is presented. O3 and P2 layered sodium transition metal oxides Na_xMO_2 are a promising class of cathode materials for Na secondary battery applications. These materials, however, all suffer from capacity decline when the extraction of Na exceeds certain capacity limits. Understanding the causes of this capacity decay is critical to unlocking the potential of these materials for battery applications. Single layered oxide systems are well characterized not only for their electrochemical performance, but also for their structural transitions during the cycle. Binary oxides systems are investigated in order to address

issues regarding low reversible capacity, capacity retention, operating voltage, and structural stability. Some materials already have reached high energy density, which is comparable to that of LiFePO_4 . On the other hand, the carefully chosen elements in the electrodes also largely determine the cost of SIBs. Therefore, earth abundant-based compounds are ideal candidates for reducing the cost of electrodes. Among all low-cost metal elements, cathodes containing iron, chromium and manganese are the most representative ones. The aim of the article is to present the development of Na layered oxide materials in the past as well as the state of the art today.

Key words: sodium-ion batteries, sodium intercalation, layered oxide structures, cathode materials

ЛІТЕРАТУРА

1. Chou S., Yu Y. Next Generation Batteries: Aim for the Future // *Adv. Energy Mater.* -2017. -**7**. 1703223.
2. Pan H., Hu Y.-S., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage // *Energy Environ. Sci.* -2013. -**6**. -P. 2338–2360.
3. Slater M. D., Kim D., Lee E., Johnson Ch.S. Sodium-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mat.* -2013. -**23**. -P. 947–958.
4. Bin D., Wang F., Tamirat A. G. et al. Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* -2018. -**8**. 1703008
5. Sangtae K., Ma X., Ong S., Ceder G. A. Comparison of destabilization mechanisms of the layered Na_xMO_2 and Li_xMO_2 compounds upon alkali deintercalation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2012. -**14**. -P. 15571–15578.
6. Yabuuchi N., Kajiyama A., Iwatate J. et al. P2-type $\text{Na}(x)[\text{Fe}(1/2)\text{Mn}(1/2)]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries // *Nat. Mater.* -2012. -**11**. -P. 512–517.
7. Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides // *Physica B+C*. -1980. -**99**. -P. 81–85.
8. Kubota K., Yabuuchi N., Yoshida H. et al. Layered oxides as positive electrode for Na-ion batteries // *MRS Bull.* -2014. -**39**. -P. 416–422.
9. Mendiboure A., Delmas C., Hagenmuller P. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO_2 bronzes // *J. Solid State Chem.* -1985. -**57**. -P. 323–331.
10. Saadoune I., Maazaz A., M'en'etrier M., Delmas C. On the $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ System: Physical and Electrochemical Studies // *J. Solid State Chem.* -1996. -**122**. -P. 111–117.
11. Ellis B.L., Nazar L.F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* -2012. -**16**. -P. 168–177.
12. Hamani D., Ati M., Tarascon J.-M., Rozier P. Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries // *Electrochem. Commun.* -2011. -**13**. -P. 938–941.
13. Bo S., Li X., Toumar A.J., Ceder G. Layered-to-Rock-Salt Transformation in Desodiated Na_xCrO_2 ($x \leq 0.4$) // *Chem. Mater.* -2016. -**28**. -P. 1419–1429.
14. Kubota K., Ikeuchi I., Nakayama T. et al. New Insight into Structural Evolution in Layered NaCrO_2 during Electrochemical Sodium Extraction // *J. Phys. Chem. C* -2015. -**119**, № 1. -P. 166–175.
15. Xia X., Dahn J. R. NaCrO_2 is a Fundamentally Safe Positive Electrode Material for Sodium-Ion Batteries with Liquid Electrolytes // *Electrochem. Solid-State Lett.* -2011. -**15**. -P. A1–A4.
16. Fukunaga A., Nohira T., Hagiwara R. et al. Performance validation of sodium-ion batteries using an ionic liquid electrolyte // *J. Appl. Electrochem.* -2016. -**46**, № 4. -P. 487–496.
17. Yu Ch., Park J., Jung H. et al. NaCrO_2 cathode for high-rate sodium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* -2015. -**8**. -P. 2019–2026.
18. Tsuchiya Y., Yabuuchi N. P2- and P3-Type $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Layered Oxides As Bi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Sodium Batteries // *ECS Meeting Abstracts* -2016. MA 2016-02. -P. 768.
19. Parant J.-P., Olazcuaga R., Devalett M. et al. Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$) // *J. Solid State Chem.* -1971. -**3**. -P. 1–11.

20. Li X., Ma X., Su D. et al. Direct visualization of the Jahn–Teller effect coupled to Na ordering in $\text{Na}_{5/8}\text{MnO}_2$ // *Nat. Mater.* -2014. -**13**. -P. 586–592.
21. Khan M.A., Han D., Lee G. et al. P2/O3 phase-integrated $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ cathode materials for sodium-ion rechargeable batteries // *J. Alloys and Compounds*. -2019. -**771**. -P. 987–993.
22. Billaud J., Singh G., Armstrong A.R. et al. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): a high capacity cathode for sodium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* -2014. -**7**. -P. 1387–1391.
23. Yabuuchi N., Hara R., Kubota K. et al. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity // *J. Mater. Chem. A*. -2014. -**40**. -P. 16851–16855.
24. Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S. Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha- NaFeO_2 for Rechargeable Sodium Batteries // *Electrochemistry*. -2012. -**80**. -P. 716–719.
25. Zhao W., Tsuchiya Y., Yabuuchi N. Influence of Synthesis Conditions on Electrochemical Properties of P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Rechargeable Na Batteries // *Small Methods*. -2018. -1800032.
26. Zhao J., Xu J., Lee D.H. et al. Electrochemical and thermal properties of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ for Na-ion batteries // *J. Power Sources*. -2014. -**264**. -P. 235–239.
27. Dose W.M., Sharma N., Pramudita J.C. et al. Crystallographic Evolution of P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ Electrodes during Electrochemical Cycling // *Chem. Mater.* -2016. -**28**. -P. 6342–6354.
28. Mortemard de Boisse B., Carlier D., Guignard M. et al. P2- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ Phase Used as Positive Electrode in Na Batteries: Structural Changes Induced by the Electrochemical (De)intercalation Process // *Inorg. Chem.* -2014. -**53**. -P. 11197–11205.
29. Shacklette L. W., Jow T. R., Townsend L. Rechargeable Electrodes from Sodium Cobalt Bronzes // *J. Electrochem. Soc.* -1988. -**135**. -P. 2669–2674.
30. Berthelot R., Carlier D., Delmas C. Electrochemical investigation of the P2 Na_xCoO_2 phase diagram // *Nat. Mater.* -2011. -**10**. -P. 74–80.
31. Vassilaras P., Ma X., Li X., Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO_2 // *J. Electrochem. Soc.* -2013. -**160**. -P. A207–A211.
32. Ding J.J., Zhou Y. N., Sun Q. et al. Electrochemical properties of P2-phase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. -2013. -**87**. -P. 388–393.
33. Han M. H., Gonzalo E., Casas-Cabanas M., Rojo T. Structural evolution and electrochemistry of monoclinic NaNiO_2 upon the first cycling process // *J. Power Sources*. -2014. -**258**. -P. 266–271.
34. Komaba S., Yabuuchi N., Nakayama T. et al. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery // *Inorg. Chem.* -2012. -**51**. -P. 6211–6220.
35. Wang H., Yang B., Liao X.-Z. et al. Electrochemical properties of P2 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges // *Electrochim. Acta*. -2013. -**113**. -P. 200–204.
36. Lu Z., Dahn J. R. In Situ X-Ray Diffraction Study of P2 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ // *J. Electrochem. Soc.* -2001. -**148**. -P. A1225–A1229.
37. Baker J., Heap R.J., Roche N. et al. High Performance Na-ion Batteries Based on Novel O3 Layered Oxide Cathode Materials // *Int. Meeting on Lithium Batteries*, Como. Italy, 2014.
38. Didier C., Guignard M., Denage C. et al. Electrochemical Na-deintercalation from NaVO_2 // *Electrochem. Solid-State Lett.* -2011. -**14**. -P. A75–A78.
39. Komaba S., Takei C., Nakayama T. et al. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCoO_2 // *Electrochem. Commun.* -2010. -**12**. -P. 355–358.

REFERENCES

1. Chou S., Yu Y. Next Generation Batteries: Aim for the Future. *Adv. Energy Mater.* 2017. **7**: 1703223.
2. Pan H., Hu Y.-S., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric

- energy storage. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**: 2338.
3. Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson Ch.S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mat.* 2013. **23**: 947.
4. Bin D., Wang F., Tamirat A. G., Suo L., Wang Y., Wang C., Xia Y. Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2018. **8**: 1703008.
5. Sangtae K., Ma X., Ong S., Ceder G. A. Comparison of destabilization mechanisms of the layered Na_xMO_2 and Li_xMO_2 compounds upon alkali deintercalation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. **14**: 15571.
6. Yabuuchi N., Kajiyama A., Iwatate J., Nishikawa H., Hitomi S., Okuama R., Usui R., Yamada Y., Komaba S. P2-type $\text{Na}(x)[\text{Fe}(1/2)\text{Mn}(1/2)]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries *Nat. Mater.* 2012. **11**: 512.
7. Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C*. 1980. **99**: 81.
8. Kubota K., Yabuuchi N., Yoshida H., Dahbi M., Komaba S. Layered oxides as positive electrode for Na-ion batteries. *MRS Bull.* 2014. **39**: 416.
9. Mendiboure A., Delmas C., Hagenmuller P. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO_2 bronzes. *J. Solid State Chem.* 1985. **57**: 323.
10. Saadoune I., Maazaz A., M'en'etrier M., Delmas C. On the $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ System: Physical and Electrochemical Studies. *J. Solid State Chem.* 1996. **122**: 111.
11. Ellis B.L., Nazar L.F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2012. **16**: 168.
12. Hamani D., Ati M., Tarascon J.-M., Rozier P. Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2011. **13**: 938.
13. Bo S., Li X., Toumar A.J., Ceder G. Layered-to-Rock-Salt Transformation in Desodiated Na_xCrO_2 ($x \approx 0.4$) *Chem. Mater.* 2016. **28**: 1419.
14. Kubota K., Ikeuchi I., Nakayama T., Takei C., Yabuuchi N., Shiiba H., Nakayama M., Komaba S. New Insight into Structural Evolution in Layered NaCrO_2 during Electrochemical Sodium Extraction. *J. Phys. Chem C*. 2015. **119**(1): 166.
15. Xia X., Dahn J.R. NaCrO_2 is a Fundamentally Safe Positive Electrode Material for Sodium-Ion Batteries with Liquid Electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011. **15**: A1.
16. Fukunaga A., Nohira T., Hagiwara R., Numata K., Itani E., Sakai SK. Nitta. Performance validation of sodium-ion batteries using an ionic liquid electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2016. **46**(4): 487.
17. Yu Ch., Park J., Jung H., Chung K., Aurbach D., Sun Y., Myung S. NaCrO_2 cathode for high-rate sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 2015. **8**: 2019.
18. Tsuchiya Y. and Yabuuchi N. P2- and P3-Type $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Layered Oxides As Bi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Sodium Batteries. *ECS Meeting Abstracts*. 2016. MA 2016-02: 768.
19. Parant J.-P., Olazcuaga R., Devalett M., Fouassier C., Hagenmuller P. Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). *J. Solid State Chem.* 1971. **3**: 1.
20. Li X., Ma X., Su D., Liu L., Chisnell R., Ong S.P., Chen H., Toumar A., Idrobo J.-C., Lei Y., Bai J., Wang F., Lynn J.W., Lee Y.S., Ceder G. Direct visualization of the Jahn–Teller effect coupled to Na ordering in $\text{Na}_{5/8}\text{MnO}_2$. *Nat. Mater.* 2014. **13**: 586.
21. Khan M.A., Han D., Lee G., Kim Y., Kang Y. P2/O3 phase-integrated $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ cathode materials for sodium-ion rechargeable batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **771**: 987.
22. Billaud J., Singh G., Armstrong A.R., Gonzalo E., Roddatis V., Armand C., Rojo T., Bruce P.G. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): a high capacity cathode for sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7**: 1387.
23. Yabuuchi N., Hara R., Kubota K., Paulsen J., Kumakura S., Komaba S. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity. *J. Mater. Chem. A*. 2014. **40**: 16851.
24. Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S. Crystal Struc-

- tures and Electrode Performance of Alpha- NaFeO_2 for Rechargeable Sodium Batteries. *Electrochemistry*. 2012. **80**: 716.
25. Zhao W., Tsuchiya Y., Yabuuchi N. Influence of Synthesis Conditions on Electrochemical Properties of P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Rechargeable Na Batteries. *Small Methods*. 2018. 1800032.
26. Zhao J., Xu J., Lee D.H., Dimov N., Meng Y.S., Okada S. Electrochemical and thermal properties of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ for Na-ion batteries. *J. Power Sources*. 2014. **264**: 235.
27. Dose W.M., Sharma N., Pramudita J.C., Kimp-ton J.A., Gonzalo E., Han M.H., Rojo T. Crystallographic Evolution of P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ Electrodes during Electrochemical Cycling. *Chem. Mater.* 2016. **28**: 6342.
28. Mortemard de Boisse B., Carlier D., Guignard M., Bourgeois L., Delmas C. P2- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ Phase Used as Positive Electrode in Na Batteries: Structural Changes Induced by the Electrochemical (De)-intercalation Process. *Inorg. Chem.* 2014. **53**: 11197.
29. Shacklette L.W., Jow T.R., Townsend L. Rechargeable Electrodes from Sodium Cobalt Bronzes. *J. Electrochem. Soc.* 1988. **135**: 2669.
30. Berthelot R., Carlier D., Delmas C. Electrochemical investigation of the P2- Na_xCoO_2 phase diagram. *Nat. Mater.* 2011. **10**: 74.
31. Vassilaras P., Ma X., Li X., Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO_2 . *J. Electrochem. Soc.* 2013. **160**: A207.
32. Ding J.J., Zhou Y.N., Sun Q., Yu X.Q., Yang X.Q., Fu Z.W. Electrochemical properties of P2-phase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*. 2013. **87**: 388.
33. Han M.H., Gonzalo E., Casas-Cabanas M., Rojo T. Structural evolution and electrochemistry of monoclinic NaNiO_2 upon the first cycling process. *J. Power Sources*. 2014. **258**: 266.
34. Komaba S., Yabuuchi N., Nakayama T., Ogata A., Ishikawa T., Nakai I. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery. *Inorg. Chem.* 2012. **51**: 6211.
35. Wang H., Yang B., Liao X.-Z., Xu J., Yang D., Yang D., He Y.-S. and Ma Z.-F. Electrochemical properties of P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges. *Electrochim. Acta*. 2013. **113**: 200.
36. Lu Z. and Dahn J.R. In Situ X-Ray Diffraction Study of P2 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.* 2001. **148**: A1225.
37. Baker J., Heap R. J., Roche N., Tan C., Sayers R., Liu Y. High Performance Na-ion Batteries Based on Novel O3 Layered Oxide Cathode Materials. *International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy*. 2014.
38. Didier C., Guignard M., Denage C., Szajwaj O., Ito S., Saadoune I., Darriet J., Delmas C. Electrochemical Na-deintercalation from NaVO_2 . *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011. **14**: A75.
39. Komaba S., Takei C., Nakayama T., Ogata A., Yabuuchi N. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCoO_2 . *Electrochem. Commun.* 2010. **12**: 355.

Надійшла 26.06.2019

В.С. Воробець*¹, С.С. Фоманюк¹, Г.Я. Колбасов¹, Н.П. Смірнова², О.П. Ліннік²

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ Cu(II) У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНВЕРСІЙНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МЕТОДУ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17,
Київ, 03164, Україна

* e-mail: vorobetsvs@i.ua

Показано перспективність застосування інверсійного фотоелектрохімічного методу (ІФМ) для селективного визначення концентрації міді(II) в рідинах. Електродні матеріали на основі діоксиду титану, модифікованого йонами цинку та наночастинками золота, використано для визначення концентрації Cu(II) у рідинах методом інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) та інверсійним фотоелектрохімічним методом.

К л ю ч о в і с л о в а: діоксид титану, визначення міді (II), інверсійна вольтамперометрія, інверсійний фотоелектрохімічний метод.

ВСТУП. Мідь відіграє важливу роль у процесі життєдіяльності організмів. В організмі людини іони міді(II) беруть участь в окисно-відновних процесах і нестача їх ускладнює лікування і профілактику різних захворювань (хвороби Менкеса, Вільсона, Альцгеймера, Паркінсона та ін.) [1, 2]. Надлишок міді приводить до ураження шлунково-кишкового тракту, анемії, гепатиту та інших захворювань. Тому визначення концентрації міді як у питній воді, так і в організмі людини з використанням високочутливих методів є актуальною проблемою. Одним із таких є метод інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ), сутність якого полягає в концентруванні елементів на електроді у катодній області потенціалів і подальшому електророзчиненні продуктів відновлення цих елементів в анодній області [3]. Електроди для ІВАМ зазвичай виготовляють із твердих інертних (золота, платини) чи рідких (ртуть) металів або різних форм вуглецю (скловуглець, піролітичний гра-

фіт або спектральні вуглі, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди) [3–5]. Однак висока вірогідність протікання на цих електродах побічних реакцій, що створюють перешкоди для аналітичних сигналів елементів, які визначаються, та токсичність парів ртуті вимагають пошуку нових недорогих нетоксичних, хімічно інертних матеріалів із стабільними характеристиками для методу ІВАМ. У попередніх роботах нами були розроблені методи синтезу плівок на основі діоксиду титану та Zn^{2+}/TiO_2 з наночастинками (НЧ) благородних металів. Визначено режими УФ-опромінення та термообробки синтезованих темплатним золь-гель методом плівок, що дозволяють сформувати НЧ певного розміру [6]. Встановлена залежність між складом електродів, одержаних нанесенням плівок на титанові пластини, та їх активністю в реакції електрокаталітичного відновлення кисню [7].

Метою даної роботи є дослідження при-

© В.С. Воробець, С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, Н.П. Смірнова, О.П. Ліннік, 2019

датності синтезованих електродів на основі плівок модифікованого діоксиду титану для визначення концентрацій Cu(II) методом ІВАМ. Крім того, показано, що для цих цілей буде використано новий інверсійний фотоелектрохімічний (ІФЕ) метод визначення елементів, за допомогою якого можна суттєво підвищити чутливість та селективність методу ІВАМ завдяки вимірам спектрів фотоструму в анодній області для накопичених методом ІВАМ продуктів реакцій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електроди на основі плівок нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого йонами цинку та наночастинками золота, одержували за допомогою золь-гель методу [6]. Для модифікування НЧ золота до золю, що містив тетраізопропоксид титану, ацетат цинку та нейонний кополімер Pluronic P123, додавали тетрахлорауратну кислоту (3 % мол.). Золь наносили на титанові субстрати методом витягування, кожен шар висушували при 60 °C 30 хв, опромінювали УФ-світлом протягом 10 хв, потім прожарювали, поступово підвищуючи температуру ($1.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$) до 500 °C та витримували 2 години.

Таким чином, Au^{3+} -йони відновлюються в бінарному золі Zn - та Ti -металорганічних сполук. У золі відбувається часткова кристалізація TiO_2 та часткове відновлення Au^{3+} -іонів, що завершуються при термо- та УФ-обробці. Синтезовані плівки, згідно з даними КР-спектроскопії, мають структуру анатазу, НЧ золота з розмірами 3–10 нм рівномірно розподілені в плівці [6]. Для визначення Cu(II) методом ІВАМ було застосовано 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ -електроди, які мали високу активність у процесі електрокаталітичного відновлення кисню та розташування енергетичних рівнів [7], термодинамічно вигідне для перебігу процесів відновлення.

Визначення Cu(II) на 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ -електродах методом ІВАМ проводили у фонових електролітах на основі 0.4М мураши-

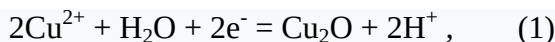
ної кислоти та ацетату амонію (рН 7.5) при наступних умовах: електрохімічне очищення індикаторного електрода при потенціалі $+(100 - 200)$ мВ протягом 20 с, накопичення міді у вигляді оксиду міді на поверхні індикаторного електрода при потенціалі -1400 мВ протягом 120 с, і наступне анодне розчинення оксиду при лінійній розгортці потенціалу від -1200 до $+200$ мВ зі швидкістю 50 мВ/с.

Досліди по виявленню іонів Cu(II) у розчинах методом ІВАМ проводили в трьохелектродній електрохімічній комірці, де в якості індикаторного електрода використовували плівки TiO_2 , модифікованого Zn^{2+} -йонами та наночастинками Au , в якості електрода порівняння — хлорсрібний електрод і допоміжного електрода — платину. Пробу кожного зразка визначали як середнє значення 3–4 вимірів. Концентрацію Cu(II) у комірці встановлювали методом добавок, для чого використовували розчини, що містять певну кількість міді, які були приготовані на основі стандартних зразків і бідистильованої води.

Фотоелектрохімічні властивості плівок TiO_2 в розчинах з вмістом іонів міді досліджували за допомогою установки, до складу якої входили: ксенонова лампа потужністю 0.5 кВт, монохроматор МДР-2 та потенціометр ЕР 21. Фотоелектрохімічний струм вимірювали в трьохелектродній комірці з кварцевим віконцем. Комірку заповнювали розчином, що містив іони міді, до якого додавали оцтовокислий амоній до концентрації 1 моль/л та 1 моль/л хлориду калію для збільшення чутливості методу. Після кожного вимірювання плівки TiO_2 виймали з розчину, промивали та протравлювали протягом 5 хвилин 1М розчином HCl для видалення Cu_2O з поверхні TiO_2 .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Встановлено, що на анодній вольт-амперній кривій фонового електроліту (0.4 моль·л⁻¹ мурашиної кислоти та/або ацетату амонію) в інтервалі потенціалів -1100 — $+100$ мВ величина електрохімічного струму не перевищувала

$1.5 \cdot 10^{-5}$ мА. На анодній кривій модельного розчину на основі мурашиної кислоти після накопичення міді у вигляді оксиду, що відбувається за реакцією [8]:



реєструється максимум струму при потенціалі ~ -50 мВ. При введенні в аналізований розчин добавки стандартного розчину міді максимум струму окиснення зростає пропорційно збільшенню концентрації іонів міді.

При використанні фонових розчинів на основі ацетату амонію після попереднього катодного накопичення міді за реакцією (1) максимум струму при анодній розгортці потенціалу реєструється при потенціалах $+(100-150)$ мВ (рис 1).

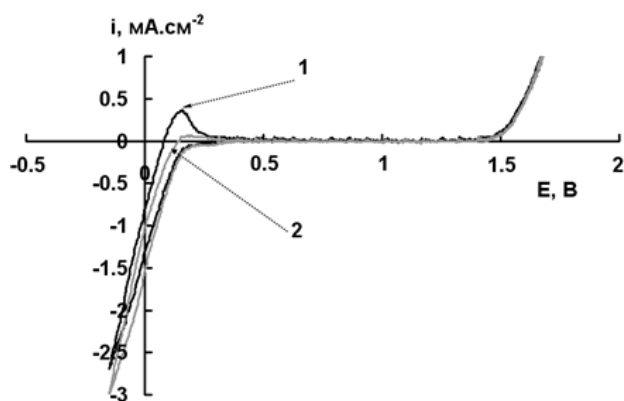


Рис. 1. Вольт-амперні залежності електрода 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ в 1М розчині ацетату амонію, рН 7.5: 1 – перший, 2 – другий цикл. Концентрація Cu(II) – 1М.

При цьому аналітичний сигнал міді в розчинах ацетату амонію був вищим, ніж у розчинах мурашиної кислоти, вірогідно, за рахунок ацетат-іонів, що сприяють утворенню одновалентної міді та формуванню Cu_2O за реакцією (1) [8].

Встановлено, що величина аналітичного сигналу міді у досліджених модельних розчинах на основі ацетату амонію та мурашиної кислоти пропорційна концентрації іонів міді у розчині (рис. 2). При цьому чутливість методу до міді(II) становила $0.3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

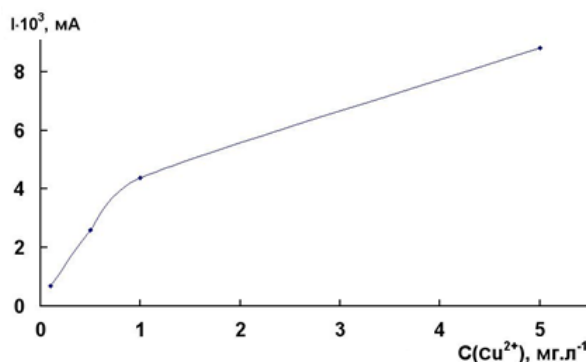


Рис. 2. Залежність величини струму електроокиснення від концентрації іонів Cu(II) у розчині 0.4 М мурашиної кислоти. $E = -0.05$ В.

Таким чином, електродні матеріали на основі нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота, можуть бути використані для визначення вмісту міді(II) в рідинах методом інверсійної вольтамперометрії. Метод дозволяє виявляти мідь у концентрації, яка нижча за рівень ГДК (для Cu(II) ГДК становить $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [9]).

Для збільшення селективності методу ІВАМ при визначенні концентрацій міді(II) у розчинах може бути використана фотоелектрохімічна методика, за якою визначаються зміни фотоструму напівпровідникового електрода в області його власного поглинання світла в залежності від концентрації міді у розчині [10–16], але при цьому неможливо встановити вміст міді у розчині, що має інші токсичні елементи. Для цього випадку нами запропоновано інверсійний фотоелектрохімічний метод, сутність якого полягає у попередньому електроконцентруванні досліджуваних елементів у катодній області потенціалів, як і в методі ІВАМ, та подальшому вимірюванні спектральних фотоелектрохімічних характеристик продуктів електроконцентрування.

Для виявлення Cu^{2+} використано електроди 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$. Оксид міді(I), що утворюється в катодній області потенціалів при потенціалі електроконцентрування, фоточут-

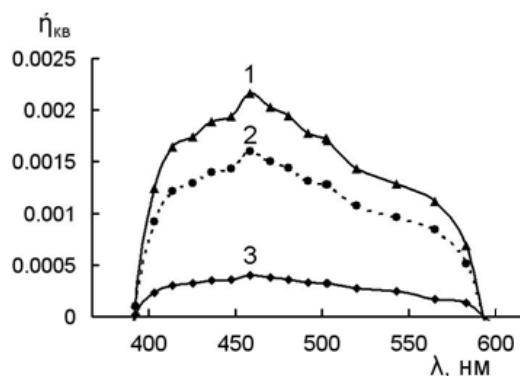


Рис. 3. Спектри квантового виходу катодного фотоструму плівок 3 % Au/Ti_{1-x}Zn_xO₂ в 1М розчинах CH₃COONH₄ з вмістом іонів міді: 1 – 3; 2 – 2; 3 – 0.3 г·л⁻¹. $E = -0.2$ В.

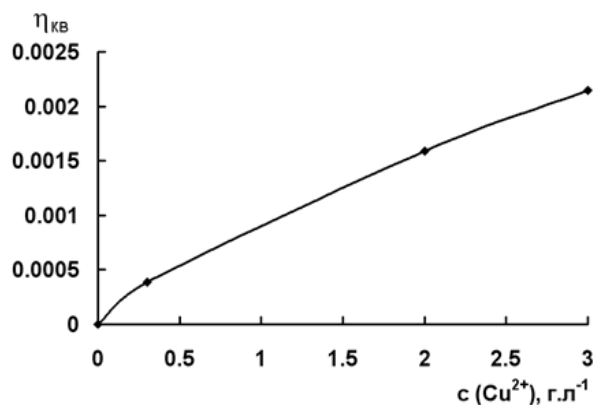


Рис. 4 Квантовий вихід фотоструму в залежності від концентрації іонів міді(II) в 1М розчинах CH₃COONH₄. $\lambda = 460$ нм.

ливий у цій області, оскільки Cu₂O є напівпровідником *p*-типу. У розчинах 1М оцтовикислого амонію, що містять іони Cu²⁺, катодна поляризація фотоелектрода на основі TiO₂ приводить до появи катодного фотоструму; із збільшенням вмісту іонів міді в розчині значення квантового виходу фотоструму зростають (рис. 3). Спектральна чутливість поверхневого шару відповідає спектру поглинання Cu₂O, ширина забороненої зони якого складає 2.1–2.2 eВ у залежності від умов одержання плівки [16].

Аналіз спектрів квантового виходу катодного фотоструму Cu₂O (рис. 3) показав, що

його максимум залежить від концентрації міді в розчині (рис. 4).

Таким чином, застосування фотоелектрохімічних вимірювань дозволяє визначати концентрацію іонів Cu²⁺ у розчинах по величині фотоелектрохімічного струму у видимій ділянці спектру за рахунок поглинання світла поверхневим шаром Cu₂O.

ВИСНОВКИ. Електродні матеріали на основі діоксиду титану, модифікованого йонами цинку та наночастинками золота, придатні для визначення концентрації Cu(II) у рідинах методами інверсійної вольтамперометрії. Чутливість методу ІВАМ до міді(II) при використанні досліджених матеріалів становила 0.3 мг·л⁻¹. Показано, що інверсійний фотоелектрохімічний метод перспективний при селективному визначенні концентрації міді(II) у рідинах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Cu(II) В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНВЕРСИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА

В.С. Воробец^{*1}, С.С. Фоманюк¹, Г.Я. Колбасов¹, Н.П. Смирнова², О.П. Линник²

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

^{*} *e-mail: vorobetsvs@i.ua*

Показана перспективность применения инверсионного фотоэлектрохимического метода (ИФМ) для селективного определения концентрации меди(II) в жидкостях. Электродные материалы на основе диоксида титана, модифицированного ионами цинка и наночастицами золота, использованы для определения концентрации Cu(II) в жидкостях методом инверсионной вольт-амперометрии (ИВАМ) и инверсионным фотоэлектрохимическим методом.

К л ю ч е в ы е с л о в а: диоксид титана, определение меди(II), инверсионная вольтамперометрия, инверсионный фотоэлектрохимический метод.

DETERMINATION OF Cu(II) CONCENTRATION IN AQUEOUS MEDIUM USING INVERSION ELECTROCHEMICAL METHOD

V.S. Vorobets, S.S. Fomanyuk, G.Ya. Kolbasov, N.P. Smirnova, O.P. Linnik

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

² Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kiev, 03164, Ukraine

* e-mail: vorobetsvs@i.ua

Electrode materials based on titanium dioxide modified with zinc ions and gold nanoparticles, synthesized by sol-gel method, were used to determine the concentration of Cu(II) in liquids by stripping voltammetry method. Determination of Cu(II) was done using background solutions based on 0.4 M formic acid and ammonium acetate buffer (pH 7.5) using the standard addition method with a potential scanning speed of 50 mV·s⁻¹. The solution was stirred during the preliminary electrolysis at a potential of -1400 mV (vs silver-chloride reference electrode) for 120 seconds and then the potential was scanned from -1200 to + 200 mV. It is shown that the background solution based on ammonium acetate buffer provides a higher sensitivity and a good selectivity of peaks for the determination of copper compared to the background solution based on formic acid. Determined that value of the analytical signal of copper in the studied model solutions based on ammonium acetate and formic acid is proportional to the concentration of copper ions in the solution. To increase the selectivity of stripping voltammetry method in determining copper concentrations in solutions, an inversion spectral photoelectrochemical method was proposed, the essence of which is preliminary electroconcentration of the elements under investigation in the cathode potential region and subsequent measurement of the spectral photoelectrochemical characteristics of electroconcentration pro-

ducts. It has been found that in solutions of 1M ammonium acetate containing Cu²⁺ ions, the cathodic polarization of TiO₂-based photoelectrode leads to the appearance of a cathode photocurrent and the values of photocurrent quantum yield increase with increasing content of copper ions in the solution. The spectral sensitivity of the surface layer corresponds to the absorption spectrum of Cu₂O. The sensitivity of stripping voltammetry method to copper Cu(II) using the materials studied was 0.3 mg·l⁻¹. It is shown that the inversion photoelectrochemical method is promising in the selective determination of copper concentration in liquids.

К е y w o r d s: titanium dioxide, determination of copper(II), stripping voltammetry, inversion spectral photoelectrochemical method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mercer J.F.B. The molecular basis of copper-transport diseases // Trends Mol. Med. -2001. -7. -P. 64-67.
2. Yin. K., Wu Y., Wang S., Chen L. A sensitive fluorescent biosensor for the detection of copper ion inspired by biological recognition element pyoverdine // Sensors and Actuators B: Chemical. -2016. -232. -P. 257-263.
3. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. -Москва: Мир, 1980.
4. Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Алешина Л.В., Липунова Г.Н. Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 10. -С. 1078-1084.
5. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M. et al. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode // Anal. Chim. Acta. -2004. -14, № 2. P. 227-234.
6. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A. Gold nanoparticles into Ti_{1-x}Zn_xO₂ films: Synthesis, structure and application // Materials Chem. and Phys. -2013. -142. -P. 318-324.
7. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O. et al. Photoelectrochemical and photocatalytic properties

- of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles // *Surf. and Interface Analysis*. -2010. -**6-7**, № 42. -P. 1205–1208.
8. Brandt I.S., Tumelero M.A., Pelegrini S. et al. Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications // *J. Solid State Electrochem.* —2017. -**21**. - P. -C. 1999–2020.
9. Дорогунцов С.І., Коценко К.Ф., Хвесик М.А. Екологія. - Київ: КНЕУ, 2005.
10. Suhaimi S., Shahimin M.M., Alahmed Z.A. et al. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application // *International Journal of Electrochemical. Science*. -2015. -**10**, № 4. -P. 2859–2871.
11. Zhao W.-W., Xu J.-J., Chen H.-Y. Photoelectrochemical DNA Biosensors // *Chem. Rev.* - 2014. -**114**, № 15. -P. 7421–7441.
12. Cooper J.A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid // *Analyt. Chemistry*. -1998 -**70**. -P. 2922–2927.
13. Dong D., Zheng D., Wang F.-Q. et al. Quantitative Photoelectrochemical Detection of Biological Affinity Reaction: Biotin–Avidin Interaction // *Analyt. Chemistry*. -2003. -**76**. -P. 499–501.
14. Sun B., Dong J., Shi W.J., Ai S.Y. A hierarchical charge transport cascade based on W-Bi₂S₃/poly(thiophenyl-3-boronic acid) hybrid for robust photoelectrochemical analysis of subgroup J of avian leukosis virus // *Sensors and Actuators B: Chemical*. -2016. -**229**. -P. 75–81.
15. Wen G., Wen X., Choi M.M.F., Shuang S. Photoelectrochemical sensor for detecting Hg²⁺ based on exciton trapping // *Sensors and Actuators B: Chemical*. -2015. -**221**. -P. 1449–1454.
16. Hsu Y.-K., Yu C.-H., Chen Y.-C., Lin Y.-G. Hierarchical Cu₂O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation // *RSC Advances*. -2012. -**2**, № 32. -P.12455–12459.
- ion inspired by biological recognition element pyoverdine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. **232**: 257.
2. Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. *Inversion voltammetry*. (Moscow : Mir, 1980). [in Russian].
3. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Aleshina L.V., Lipunova G.N. Mercury-free electrode for the de-termination of amalgam-forming elements by strip-ping voltammetry method. *Journ. Anal. Chem.* 2003. **58**(10): 1078. [in Russian].
4. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M., Inzhevatoва O.V., Kolyadina L.I. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic strip-ping voltammetry with modified thick-film electrode. *Anal. Chim. Acta*. 2004. **14**(2): 227.
5. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A. Gold nanoparticles into Ti_{1-x}Zn_xO₂ films: Synthesis, structure and application. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. **142**: 318.
6. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O., Manuilov E., Kolbasov G., Eremenko A. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles. *Surf. And Interface Analysis*. 2010. **6-7**(42): 1205.
7. Brandt I.S., Tumelero M.A., Pelegrini S., Zangari G., Pasa A.A. Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications. *J. Solid State Electr.* 2017. **21**: 1999.
8. Doroguntsov S.I., Kotsenko K.F., Khvesyk M.A. *Ecology*. (Kyiv: KNEU, 2005).
9. Suhaimi S., Shahimin M.M., Alahmed Z.A., Chysky J., Reshak A.H. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. **10**(4): 2859.
10. Zhao W.-W., Xu J.-J., Chen H.-Y. Photoelectrochemical DNA Biosensors. *Chem. Rev.* 2014. **114**(15): 7421.
11. Cooper J.A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid. *Anal. Chem.* 1998. **70**: 2922.
12. Dong D., Zheng D., Wang F.-Q., Yang X.-Q.,

REFERENCES

- Wang N., Li Y.-G., Guo L.-H., Cheng J. Quantitative Photoelectrochemical Detection of Biological Affinity Reaction: Biotin–Avidin Interaction. *Anal. Chem.* 2003. **76**: 499.
13. Sun B., Dong J., Shi W. J., Ai S. Y. A hierarchical charge transport cascade based on W-Bi₂S₃/poly(thiophenyl-3-boronic acid) hybrid for robust photoelectrochemical analysis of subgroup J of avian leukosis virus. *Sensor Actuat. B-Chem.* 2016. **229**: 75.
14. *Chem.* 2016. **229**: 75.
15. Wen G., Wen X., Choi M.M.F., Shuang S. Photoelectrochemical sensor for detecting Hg²⁺ based on exciton trapping. *Sensor Actuat. B-Chem.* 2015. **221**: 1449.
16. Hsu Y.-K., Yu C.-H., Chen Y.-C., Lin Y.-G. Hierarchical Cu₂O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation. *RSC Adv.* 2012. **2**(32): 12455.

Надійшла 15.07.2019