

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

# УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 86 / Vol. 86

2020

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN  
**CHEMISTRY**  
JOURNAL

## Зміст

### НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

С. С. Смола, Є. М. Фадєєв, М. Ю. Русакова, Н. П. Єфрюшина, Н. В. Русакова  
SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ксерогелі, приготовані золь-гель методом: синтез  
та люмінесцентні властивості .....3

### ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Н. І. Глоба, Т. В. Лісничка, Ю. В. Шматок, В. А. Сірош, С. О. Кириллов  
Структурні, поверхневі та електрохімічні характеристики TiO<sub>2</sub>  
для використання в літій-іонних акумуляторах .....14

Ю. С. Японцева, Т. В. Мальцева, В. С. Кублановський  
Електрокаталітичне виділення водню на суперсплавах CoRe, CoWRe,  
осаджених із цитратного електроліту .....28

Л. Ф. Косянчук, О. І. Антоненко, В. К. Грищенко, Н. А. Бусько,  
Т. Д. Ігнатова, Л. О. Воронцова  
Вплив азоініціаторів полімеризації метилметакрилату на процес утворення та мор-  
фологію поліуретан/поліметилметакрилат взаємопроникних полімерних сіток .....39

### ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

М. В. Стасевич, В. І. Зварич, В. П. Новіков, М. В. Вовк  
Синтетичний потенціал 9,10-антрахінонілдіазонієвих солей .....55

# Содержание

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                  |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| С. С. Смола, Е. Н. Фадеев, М. Ю. Русакова, Н. П. Ефрюшина, Н. В. Русакова<br>SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ксерогели, приготованные золь-гель методом: синтез и люминесцентные свойства ..... | 3 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Н. И. Глоба, Т. В. Лесничая, Ю. В. Шматок, В. А. Сирош, С. А. Кириллов<br>Структурные, поверхностные и электрохимические характеристики TiO <sub>2</sub> для использования в литий-ионных аккумуляторах. ....                                                       | 14 |
| Ю. С. Японцева, Т. В. Мальцева, В. С. Кублановский<br>Электрокатализ реакции выделения водорода на суперсплавах CoRe, CoWRe, осажденных из цитратного электролита .....                                                                                             | 28 |
| Л. Ф. Косянчук, О. И. Антоненко, В. К. Грищенко, Н. А. Бусько, Т. Д. Игнатова, Л. А. Воронцова<br>Влияние азоинициаторов полимеризации метилметакрилата на процесс образования и морфологию полиуретан/полиметилметакрилат взаимопроникающих полимерных сеток ..... | 39 |

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| М. В. Стасевич, В. И. Зварич, В. П. Новиков, М. В. Вовк<br>Синтетический потенциал 9,10-антрахинонилдiazониевых солей. .... | 55 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

# Contents

## INORGANIC CHEMISTRY

|                                                                                                                                                                                                          |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| S. S. Smola, Ye. N. Fadiev, M. Yu. Rusakova, N. P. Efryushina, N. V. Rusakova<br>Sol-gel processed SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> xerogels: synthesis and luminescent properties ..... | 3 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

## PHYSICAL CHEMISTRY

|                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| N. I. Globa, T. V. Lisnych, Yu. V. Shmatok, V. A. Sirosh, S. A. Kirillov<br>Structural, surface and electrochemical characteristics of TiO <sub>2</sub> for application in lithium-ion batteries. ....                                                                                        | 14 |
| Yu. S. Yapontseva, T. V. Maltseva, V. S. Kublanovsky<br>Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction on CoRe, CoWRe superalloys deposited from citrate electrolyte .....                                                                                                               | 28 |
| L. F. Kosyanchuk, O. I. Antonenko, V. K. Grishchenko, N. A. Busko, T. D. Ignatova, L. O. Vorontsova<br>Effect of azoinitiators of methyl methacrylate polymerization on the formation process and morphology of polyurethane /poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks ... | 39 |

## ORGANIC CHEMISTRY

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| M. V. Stasevych, V. I. Zvarych, V. P. Novikov, M. V. Vovk<br>Synthetic potential of 9,10-anthraquinonyldiazonium salts ..... | 55 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

# SOL-GEL PROCESSED $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ XEROGELS: SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES

S. S. Smola<sup>1</sup>, Ye. N. Fadieiev<sup>1</sup>, M. Yu. Rusakova<sup>2</sup>, N. P. Efryushina<sup>1</sup>, N. V. Rusakova<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine; 86 Lyust-dorfskaya doroga, Odessa 65080, Ukraine

<sup>2</sup> I. I. Mechnikov Odessa National University; 2 Dvoryanskaya str., Odessa 65082, Ukraine

\*e-mail: natavrusakova@gmail.com

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  xerogels with various Si : Al ratios were synthesized via sol-gel method (two kinds of synthetic procedures were used) and characterized by means of elemental analysis, XRD, thermogravimetry and IR spectroscopy. No losses of precursors were found during the synthesis and the introduced components are quantitatively transferred from the initial mixture to the composition of the formed samples. The position of the luminescence band in the 300–500 nm region depends on the wavelength of the exciting light, time of gel maturation and the drying temperature, which is the manifestation of the influence of the structure of units in xerogels on the luminescent properties.

**Key words:** sol-gel method, silica, alumina, photoluminescence.

**INTRODUCTION.** Silicon oxide is widely used in the production of materials by the sol-gel method. Besides silica one of the most commonly used carriers as a basis for the creation of lasers, optical waveguides, chemical sensors and molecular thermometers is aluminum oxide [1–3]. The sol-gel method for the synthesis of materials based on it with controlled nanoarchitecture and ease of composition adjustment has a number of advantages. It is the ability to control the properties of materials in the process of their synthesis, including the specific surface area and porosity, changing the pH, type of precursor, temperature, solvent. The resulting materials are characterized by a

specific surface area less than 300 m<sup>2</sup>/g and a wide pore size distribution with a maximum in the range of 2–20 nm. However, it is hard to obtain alumina hybrid materials with encapsulated organic molecules and metal complexes by the classical sol-gel method, as a wide number of the organic components in hybrid materials begin to break down at a temperature > 250 °C [4, 5].

Therefore, hybrid materials obtained by a combination of several inorganic matrices - oxides of silicon, aluminum, titanium, etc. are often used (“mixed matrices”) [6–9]. Depending on the mixing sequence of the components, both microheterogeneous and homogeneous

samples can be obtained. The formation of homogeneous materials is achieved by simultaneous mixing of all precursors with the formation of interpenetrating networks of two or more inorganic matrices, including the formation of bonds of the Si-O-Al (Si-O-Ti) type [10–12]. In such systems, phase separation processes do not occur, but this is quite difficult to achieve due to the limited solubility of some precursors in the sol-gel process media or due to the increased tendency of one of the precursors to premature polycondensation.

In this regard, the aim of this work was, first, to obtain mixed matrices of silica-alumina, by hydrolysis of their alkoxides mixed in different ratios. Second, the investigation of luminescent properties in relation to their composition and structure for understanding the possibility of anchoring luminescent lanthanide complexes and obtaining highly luminescent lanthanide-containing hybrid materials

*EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS.* All reagents and solvents purchased from commercial suppliers had the analytical-grade and used without further purification.

Elemental analysis for silicon and aluminum content was carried out by atomic absorption on a Shimadzu A7000 spectrometer using flame atomization. Samples were fused in platinum cups with a mixture of tetraborate-lithium fluoride at 950°C, the fusion product was dissolved in a mixture of hydrochloric and tartaric acids.

IR spectra (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) were registered on a Perkin-Elmer Frontier FTIR spectrometer in KBr pellets.

X-ray diffraction analysis was performed on a Supernova diffractometer (Agilent Technologies). Diffraction spectra were obtained in filtered copper radiation (Cu  $K\alpha$ , anode

voltage 30 kV, current strength 20 mA, initial slits 2.4 mm, slit on the detector 0.1 mm). Diffraction patterns were recorded in a discrete mode: scanning step 0.05°, exposure time at each point 4 s. The range of angles of the diffraction spectra ( $2\theta$ ) was 10–90°.

Thermogravimetric curves (DTA, DTG, TG) were recorded on a Q-1500D thermogravimetric analyzing system (Paulik-Paulik-Erdey) in air. Samples weighing about 400 mg were heated at a rate 5 deg/min in the temperature range 20–600°C, calcinated aluminum oxide served as a standard.

The luminescence excitation and emission spectra were recorded on a Fluorolog FL 3–22 spectrofluorimeter, Horiba Jobin Yvon (Xe lamp 450 W), equipped for measurements both at room temperature and at 77 K (PMT R928P for the visible region).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  xerogels were obtained by two methods. The first was the mixing of tetraethoxysilane and aluminum isopropoxide in an ethanol-water-ammonia system. The samples were kept for 24 hours at room temperature, dried for two weeks, with a gradual increase in temperature to 120°C. Materials with a molar fraction of aluminum from 0 to 20% were obtained by this method (further increase in the proportion of aluminum could not be achieved).

The second approach is based on the use of liquid aluminum alkoxide (sec-butoxide). A mixture of silicon and aluminum alkoxides in a certain ratio was placed in a desiccator containing 25% ammonia solution, and left for two weeks at  $T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$ . As a result of diffusion of water and ammonia vapors into the liquid, hydrolysis and polycondensation of alkoxides occur, which is significantly slowed down compared to the classi-

cal sol-gel process. The samples were dried at 120°C. It is worth noting that with the use of this approach samples with Al content higher than 20% mol can be obtained, but they are not considered in this work. Samples with  $\mu(\text{Si}) = 100\%$  (or  $\mu(\text{Al}) = 0\%$ ) and  $\mu(\text{Al}) = 100\%$  were also obtained for comparison from pure tetraethoxysilane and sec-butoxide aluminum, respectively.

The concentration of silicon and aluminum was determined by atomic absorption spectroscopy. As can be seen from table 1, the mass fraction of aluminum is 0–5.4 mass %. The proportion of silicon decreases from 41.6 to 32.7% with increasing aluminum concentration. The table also shows the calculated pro-

portions of aluminum and silicon, which are close to the stoichiometric ratio used during the synthesis. It can be assumed that during the synthesis there are no losses of precursors and the introduced components are quantitatively transferred from the initial mixture to the composition of the formed samples. Based on the conditional formula of materials  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , the amount of water was calculated. An increase in the concentration of alumina leads to an increase in the amount of water in the materials from 10.8 to 14.6%, which is due to its increased affinity for water. The water content data obtained by elemental analysis agree well with the thermogravimetry data.

Table 1

### Elemental and thermogravimetric analyzes data of xerogels

| Calculated                     |       | Found                          |       |                                   |      |                                                       |                       |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|-----------------------------------|------|-------------------------------------------------------|-----------------------|
| Mole fractions<br>( $\mu$ ), % |       | Mole fractions<br>( $\mu$ ), % |       | Mass fractions<br>( $\omega$ ), % |      | Mass fractions<br>( $\omega \text{ H}_2\text{O}$ ), % |                       |
|                                |       |                                |       |                                   |      | Elemental<br>analysis*                                | Thermo-<br>gravimetry |
| Al                             | Si    | Al                             | Si    | Al                                | Si   | H <sub>2</sub> O                                      | H <sub>2</sub> O      |
| 0,0                            | 100,0 | 0,0                            | 100,0 | 0,0                               | 41,6 | 10,8                                                  | 11,2                  |
| 2,5                            | 97,5  | 2,3                            | 97,7  | 0,9                               | 39,8 | 12,2                                                  | 12,5                  |
| 5,0                            | 95,0  | 4,8                            | 95,2  | 1,8                               | 38,4 | 12,5                                                  | 12,7                  |
| 7,5                            | 92,5  | 7,2                            | 92,8  | 2,8                               | 36,9 | 13,1                                                  | 13,0                  |
| 10,0                           | 90,0  | 9,6                            | 90,4  | 3,6                               | 35,5 | 13,5                                                  | 13,3                  |
| 12,5                           | 87,5  | 12,1                           | 87,9  | 4,5                               | 34,1 | 14,1                                                  | 13,7                  |
| 15,0                           | 85,0  | 14,6                           | 85,4  | 5,4                               | 32,7 | 14,6                                                  | 14,2                  |
| 20,0                           | 80,0  | 19,5                           | 80,5  | 7,2                               | 43,6 | 15,5                                                  | 15,3                  |

\*Content of water molecules was calculated from the amount of H, % obtained from the CHN-analyzer.

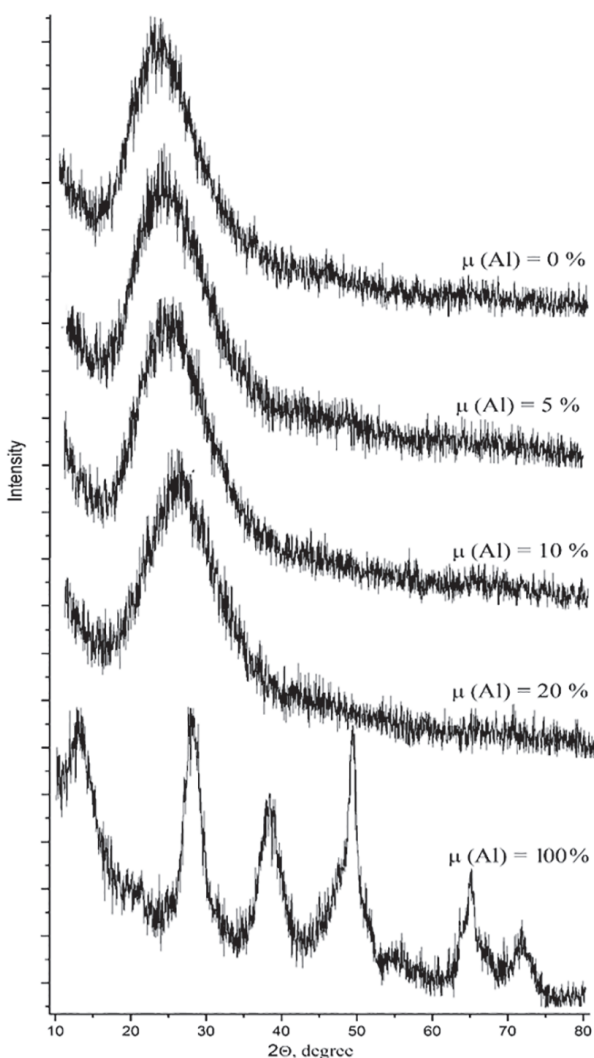


Fig.1. XRD patterns of xerogels synthesized from tetraethoxysilane and aluminum isopropoxide at various ratios

XRD patterns of the materials (Fig. 1) indicate that the samples are X-ray amorphous in the range  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . All diffraction patterns exhibit broadened signals at  $22\text{--}25^\circ$ , which are characteristic of amorphous silicon dioxide. It is known that halo-like reflections can be caused by both amorphous and nanocrystalline states of the samples [14]. The dif-

fraction spectrum of the nanocrystalline state is a superposition of broad reflections from all possible crystallographic planes. The half-width of such scattering crystallites depends on their size according to the Selyakov – Scherrer formula [15]. However, diffraction patterns of materials with different concentrations of aluminum are characterized by the same half-width of the band at  $2\theta \approx 23^\circ$ . Consequently, the diffraction patterns of the samples indicate their amorphousness. In accordance with the literature data [16, 17] for amorphous powders, the position of the first signal in the diffractogram corresponds to the distance between structural units ( $d$ ) in accordance with Bragg's law ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ). Based on the  $\theta$  values obtained, this distance is approximately  $4.30 \text{ \AA}$ , which is close to the value obtained for pure (undoped) silicon dioxide ( $4.20 \text{ \AA}$ ), and probably corresponds to the distance between  $\text{SiO}_4$  tetrahedra.

For comparison, the figure also shows an XRD pattern of a sample obtained by hydrolysis of pure aluminum isopropoxide. The position of the reflections at  $2\theta \approx 13, 28, 38, 49, 65, 71^\circ$  corresponds to the diffractogram of boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) obtained by the sol-gel method earlier [18]. None of these reflections are observed in samples based on mixed matrices, which indicates the absence of the formation of a boehmite phase in mixed systems.

In the IR spectrum of silicon dioxide obtained by the method used for mixed xerogels the following bands are present (Fig. 2). Deformation vibrations of the O-Si-O and Si-O-Si bonds appear as signals at  $468$  and  $799 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. Symmetric and asymmetric vibrations of Si-O-Si bonds are at  $970$  and  $1088 \text{ cm}^{-1}$ . In addition, the hydroxyl groups

remaining in the silica gel structure, which have not been dehydrated for steric reasons, result in a band at  $1639\text{ cm}^{-1}$  (Si-OH plane-strain vibrations) and a broad band at  $3459\text{ cm}^{-1}$  (valent O-H vibrations). With increasing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content the maximum of the  $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  band shifts to higher energies and the relative intensity decrease, which is typical for such systems [19]. In the sample with  $\mu(\text{Al}) = 100\%$  this band is located at  $478.5\text{ cm}^{-1}$  and the peak at  $611\text{ nm}$  appears.

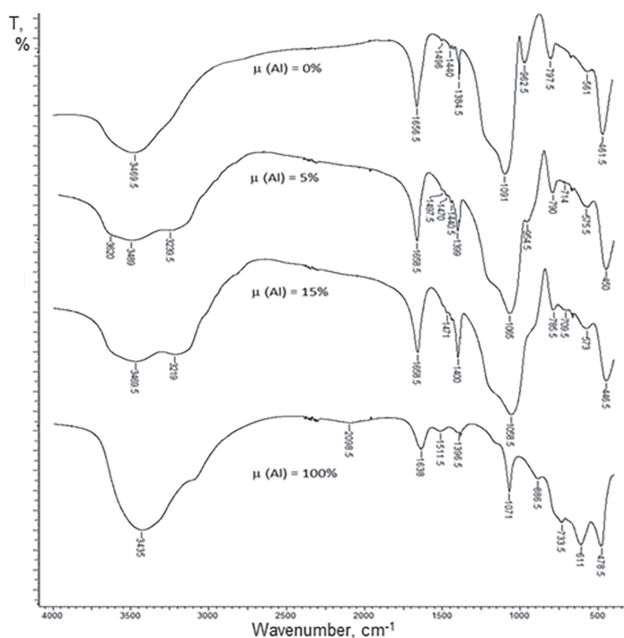


Fig. 2. IR spectra of xerogels derived from tetraethoxysilane and aluminum isopropoxide in different ratios

Thermal decomposition of silica-alumina materials (Fig. 3) is similar to pure silicon oxide obtained by the sol-gel method. The predominant process responsible for weight loss is dehydration. For the obtained materials, the separation of water molecules was observed in two stages: in the temperature range of  $50\text{--}120^\circ\text{C}$  (about 8–12%) and  $120\text{--}600^\circ\text{C}$ . It is

known that there are two types of adsorbed water on the surface of silica, the first one is desorbed at  $25\text{--}105^\circ\text{C}$ , and the second one - at  $105\text{--}180^\circ\text{C}$  [20]. The first type is physically adsorbed water while the second is water molecules bound by hydrogen bonds.

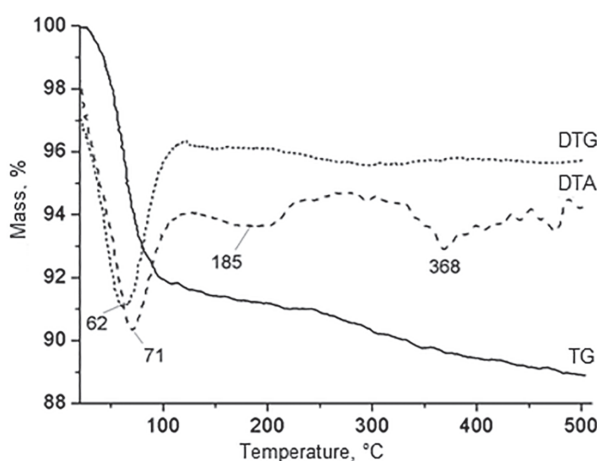


Fig. 3. Thermogravimetric analysis curves of xerogel with  $\mu(\text{Al}) = 15\%$

According to [21], in order to remove the physically adsorbed water molecules activation energy of 6.6–8.2 kcal/mol is required, while the removal of the second type of water requires 10 kcal/mol. As a rule, the initial concentration of silanol groups on the surface of silica is 5 OH groups/ $\text{nm}^2$  at  $150^\circ\text{C}$ . OH-groups/ $\text{nm}^2$  of silanol begin to condense and then they are largely removed in the form of water only above  $170^\circ\text{C}$ . At  $400^\circ\text{C}$ , about half of the hydroxyl groups of the surface are removed. Above  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ , most of them have already been removed from the surface and extensive siloxane areas appear, which can no longer adsorb water, and at  $750^\circ\text{C}$  only single Si-OH free groups with a concentration of about 1.3 groups/ $\text{nm}^2$  are present on the surface [22].

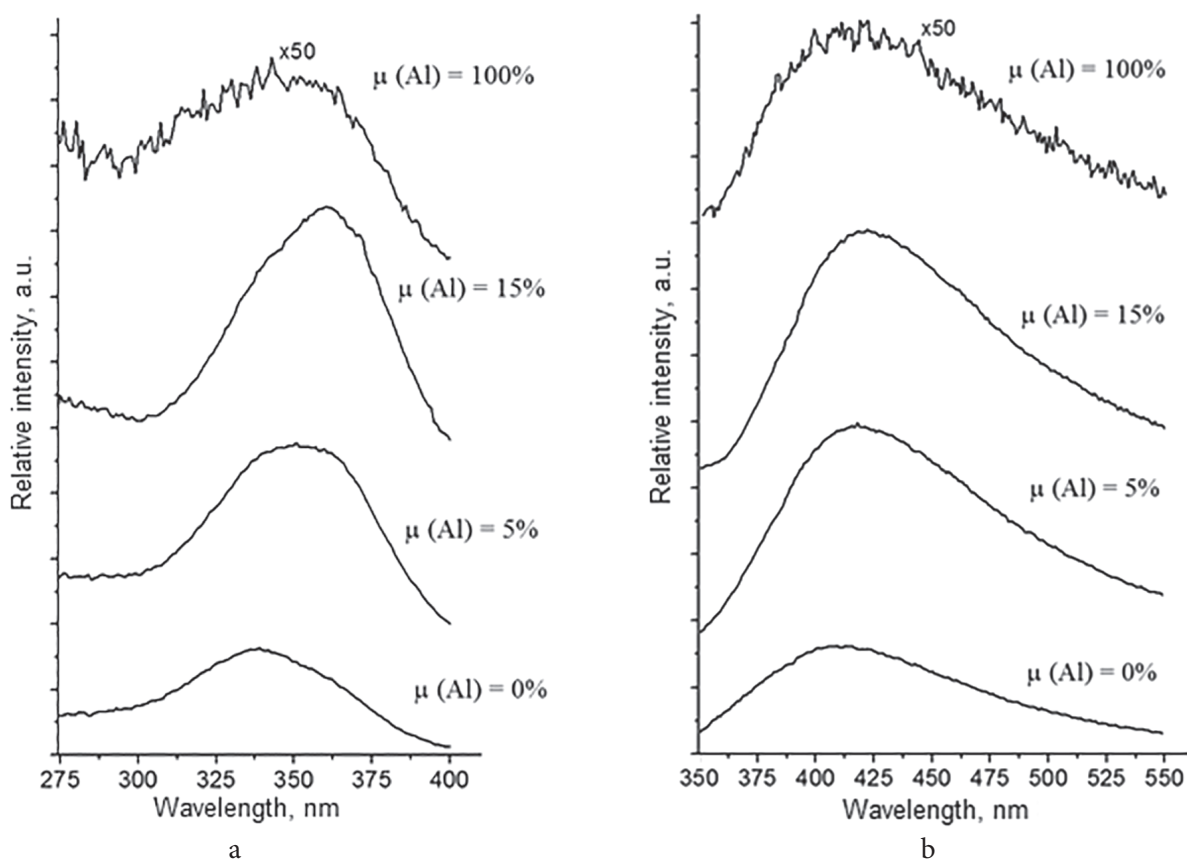


Fig. 4. Excitation (a) and luminescence (b) spectra of xerogels with different Si/Al ratios in comparison with pure alumina

Fig. 4 shows the excitation and luminescence spectra of the obtained xerogels, as well as pure aluminum hydroxide obtained by hydrolysis of aluminum isopropoxyl and pure silicon oxide obtained by hydrolysis of tetraethoxysilane.

In samples obtained by the sol-gel method from silicon alkoxides, an emission band in the region of 300–500 nm is often observed. Its nature was studied in most detail in [23–25], where the authors analyzed a large number of different processes, including “oxygen excess-related defects” or “oxygen deficiency-related defects”. However, in this study at least three different bands were observed in the range of 250–750

nm, while for amorphous silicon dioxide obtained by the sol-gel method, as a rule, one band is characteristic. The most intense fluorescence is observed in samples containing amino groups and amide fragments. The nature of this band has been studied by fluorescence, UV, visible, and IR spectroscopy, small-angle X-ray scattering spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR in literature and may be caused by oxygen defects of the  $\bullet\text{O-O-Si}(\equiv\text{O}_2\text{C})$  type arising in silica nanodomains [26–29]. Among other reasons causing it, the processes of charge transfer Si-O [30, 31], carbon, nitrogen and oxygen-containing impurities and accompanying defects [32, 33] are also indicated.

The position of the emission band in the luminescence spectra of xerogels depends on the wavelength of the exciting light. For example, in the case of pure (undoped) silica gel obtained with the same technique with increasing of the excitation wavelength, a bathochromic shift of the maxima is observed in both fluorescence and phosphorescence spectra (Fig. 5).

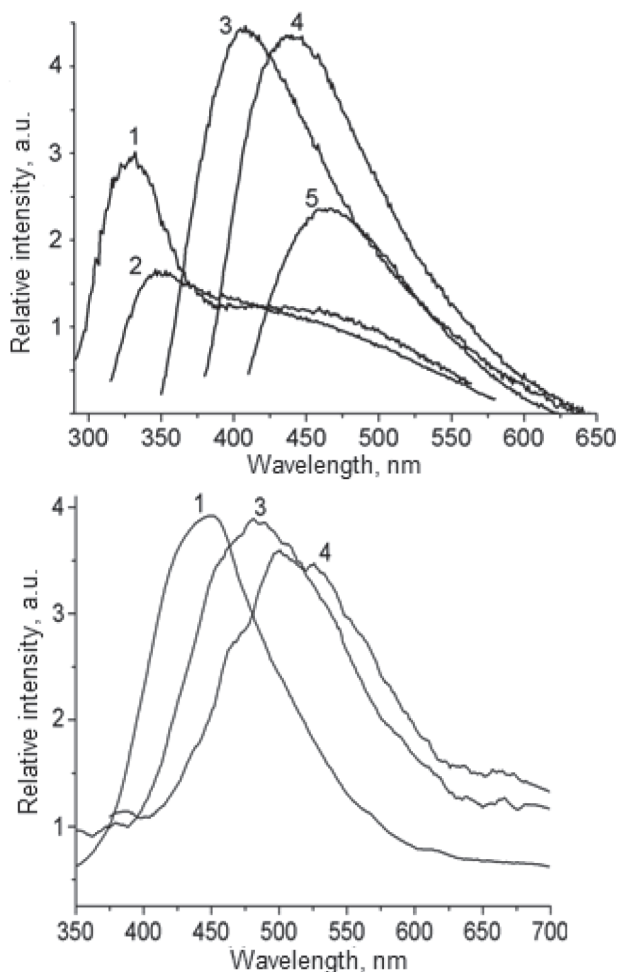


Fig. 5. Fluorescence (top) and phosphorescence (bottom) spectra of xerogel with  $\mu(\text{Al}) = 15\%$  at different excitation wavelengths (280 nm (1), 300 nm (2), 330 nm (3), 370 nm (4), 395 nm (5))

This phenomenon is explained in [33] as follows. The resulting nanoclusters and domains have different sizes. High energy light quanta excite primarily domains with minimal sizes. Their subsequent relaxation through the electron-hole recombination mechanism leads to the emission of shorter-wavelength light. As the energy decreases, larger and larger domains are excited and emission is observed in the longer wavelength (visible) region. This can be confirmed by the red shift of the fluorescence maximum depending on the time of gel maturation, as well as the drying temperature (Fig. 6). Silica gel that has been dried at a higher temperature appears to emit in a longer wavelength range of the spectrum, since it is composed of larger nanoclusters.

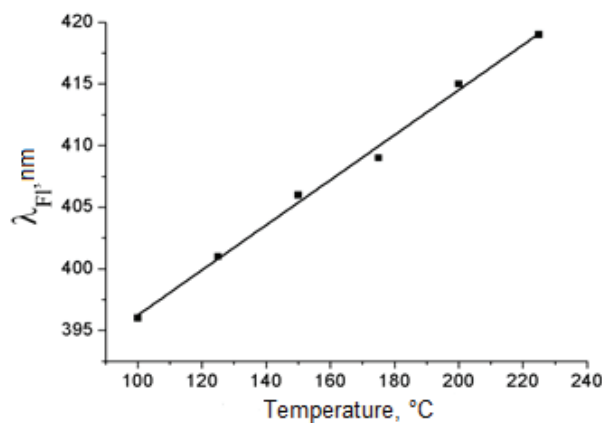


Fig. 6. Plot of the fluorescence maxima vs temperature of drying of xerogel with  $\mu(\text{Al}) = 15\%$

The luminescence decay studies of obtained xerogels were also performed. It was found that luminescence decay of the pure silica gel is characterized by two-exponential function revealing two emitting states with lifetimes 5.7 and 17.7 ns. The addition of 5% aluminum led to a decrease of lifetimes - 3.8 ns and 11.0 ns. A further increase in the

aluminum concentration did not lead to a change in the decay kinetics up to 20% of alumina. It can be assumed that the appearance of aluminum atoms in the material matrix does not lead to the appearance of a new type of emitting centers, but affects the population of the already existing excited states. This fact may be caused by an increase of OH-oscillators due to higher water content as well as changes of the matrix polarizability, but it requires further studying.

Authors are grateful to the National Academy of Sciences of Ukraine for the financial support of this work.

**CONCLUSIONS.** In this work we investigated the synthetic conditions for obtaining  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  materials with various Si : Al ratios via sol-gel method. Samples were characterized by means of elemental analysis, XRD, thermogravimetry and IR spectroscopy. It can be assumed that the introduced reagents are quantitatively transferred from the initial mixture to the composition of the formed samples. Fluorescence spectra of samples were analyzed. All samples shows fluorescence in the 300–500 nm region. The position of the emission band in the luminescence spectra depends on the wavelength of the exciting light, time of gel maturation and the drying temperature, which is the manifestation of the influence of the structure of units in xerogels on the luminescent properties. It can be concluded that  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mixed matrix can serve as the inorganic host for luminescent lanthanide complexes which is the further development of this work.

## $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ КСЕРОГЕЛІ, ПРИГОТОВАНІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ: СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

С. С. Смола<sup>1</sup>, Є. М. Фадєєв<sup>1</sup>,  
М. Ю. Русакова<sup>2</sup>, Н. П. Єфрюшина<sup>1</sup>,  
Н. В. Русакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна

<sup>2</sup>Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна

\*e-mail: natavrusakova@gmail.com

Ксерогелі  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  з різними співвідношеннями Si : Al були синтезовані золь-гель методом (використовували два види синтетичних процедур) та охарактеризували за допомогою елементного аналізу, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Під час синтезу втрат прекурсорів не виявлено, а введені компоненти кількісно переносяться від вихідної суміші до складу сформованих зразків. Положення смуги люмінесценції в області 300–500 нм залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, часу дозрівання гелю та температури висихання, що є проявом впливу структурних одиниць у ксерогелях на люмінесцентні властивості.

**Ключові слова:** золь-гель метод, діоксид кремнію, оксид алюмінію, фотолюмінесценція.

## SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КСЕРОГЕЛИ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

С. С. Смола<sup>1</sup>, Е. Н. Фадеев<sup>1</sup>,  
М. Ю. Русакова<sup>2</sup>, Н. П. Ефрюшина,  
Н. В. Русакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт им.  
А. В. Богатского НАН Украины, Лют-  
дорфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина

<sup>2</sup>Одесский национальный университет  
им. И. И. Мечникова, Дворянская, 2, Одесса  
65082, Украина

\*e-mail: natavrusakova@gmail.com

Ксерогели SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением Si: Al были синтезированы золь-гель методом (использовались два вида синтетических процедур) и охарактеризованы с помощью элементного анализа, рентгенофазового анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Во время синтеза потерь прекурсоров не обнаружено, а введенные компоненты количественно переносятся из исходной смеси в состав сформированных образцов. Положение полосы люминесценции в области 300–500 нм зависит от длины волны возбуждающего света, времени созревания геля и температуры высыхания, что является проявлением влияния структурных единиц ксерогеля на люминесцентные свойства.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, диоксид кремния, оксид алюминия, фотолюминесценция.

## REFERENCES

1. Brinker C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Brinker C. J., Scherer G.W. – London: Academic Press, 1990. – 908 p.
2. Dhatarwal P., Sengwa R.J. Structural and dielectric characterization of (PVP/PEO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites for biodegradable nanodielectric applications. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s42114-020-00168-y>.
3. Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications / ed. By Kickelbick G. – Wiley, 2007. – 516 p.
4. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*. 2009. **109**: 4283.
5. Yan B. Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials. *RSC Advances*. 2012. **2**: 9304.
6. Yatluk Yu.G., Zhuravlev N.A., Koryakova O.V., Neudachina L.K., Skorik Yu.A. New hybrid chelating sorbents with grafted 3-aminopropionate groups based on mixed silicon, aluminum, titanium, or zirconium oxides. *Russian Chemical Bulletin*. 2005. **54**: 1836.
7. Pang X., Zhang H., Yu X., Wang T., Geng L., Wang Y., Li Y. Synthesis and characterization of novel luminescent europium(III) hybrid materials with a host based on titania-mesoporous silica or alumina-mesoporous silica. *RSC Advances*. 2015. **5**: 84790.
8. Guo L., Yan B. Photoluminescent rare earth inorganic-organic hybrid systems with different metallic alkoxide components through 2-pyrazinecarboxylate linkage.

- Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011. **224**: 141.
9. Yan B. Novel photofunctional hybrid materials (alumina and titania) functionalized with both MOF and lanthanide complexes through coordination bonds. *RSC Advances*. 2014. **4**: 38761.
  10. Kysil D.V., Vasin A.V., Sevostianov S.V., Degoda V.Ya, Strelchuk V.V., Naseka V.M., Piryatinski Yu.P., Tertykh V.A., Nazarov A.N., Lysenko V.S. Formation and luminescent properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiOC}$  nanocomposites on the base of alumina nanoparticles modified by phenyltrimethoxysilane. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12**: 477.
  11. Romero R., Santoyo V. R., Moncada Sánchez C. D., Rosales M. M. Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by hydrolysis/precipitation method. *Nova Scientia*. 2018. **10**: 83.
  12. Nampi P., Moothetty P., Berry F.J., Mortimer M., Warrier K. Aluminosilicates with varying alumina-silica ratios: synthesis via a hybrid sol-gel route and structural characterisation. *Dalton Transactions*. 2010. **39**: 5101.
  13. Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Zhukov V.P., Medvedeva N.I., Tyutyunnik A.P., Samigullina R.F., Gyrdasova O.I., Melkozerova M.A. The luminescence properties of  $\text{g-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  produced by precursor method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. **698**: 1102.
  14. Kudrenko E.A., Shmyt'ko I.M., Strukova G.K. Structure of precursors of complex oxides of rare-earth elements prepared by solvent thermolysis. *Physics of the Solid State*. 2008. **50**: 924.
  15. James R.W. The Optical Principles of the Diffraction of X-rays. The Crystalline state – Vol II. London: G. Bell and Sons Limited, 1962. – 664 p.
  16. Carlos L.D., Bermudez V.D., Ferreira R.A. Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 2. Blue-light emission. *Chemistry of Materials*. 1999. **11**: 581.
  17. Physics of disorder materials. ed. by D. Adler, H. Fritzche, S. Ovshinsky. – New York: Plenum Press, 1985. – 850 p.
  18. Yu Z., Wang C., Gu X., Li C. Photoluminescent properties of boehmite whisker prepared by sol-gel process. *Journal of Luminescence*. 2004. **106**: 153.
  19. Okuno M., Zotov N., Schmücker M., Schneider H. Structure of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. **351**: 1032.
  20. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. – Wiley, 1979. – 866 p.
  21. Lange K.R. The characterization of molecular water on silica surfaces. *Journal of Colloid Science*. 1965. **20**: 231.
  22. Armistead C.G., Hockey J.A. Reactions of chloromethyl silanes with hydrated Aerosil silicas. *Transactions of the Faraday Society*. 1967. **63**: 2549.
  23. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. **239**: 16.
  24. Trukhin A., Poumellec B. Photosensitivity of silica glass with germanium studied by photoinduced of thermally stimulated luminescence with vacuum ultraviolet radiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. **324**: 21.

25. Cannas M., Agnello S., Boscaino R. Ultraviolet emission lifetime in Si and Ge oxygen deficient centers in silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. **322**: 129.
26. Fitting H. How to make silica luminescent? *Journal of Luminescence*. 2009. **129**: 1488.
27. Carlos L.D., Ferreira R.A., Pereira R.N. White-light emission of amine-functionalized organic/inorganic hybrids: emitting centers and recombination mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. **108**: 14924.
28. Fu L., Sa Ferreira R.A., Silva N.J.O. Photoluminescence and quantum yields of urea and urethane cross-linked nanohybrids derived from carboxylic acid solvolysis. *Chemistry of Materials*. 2004. **16**: 1507.
29. Nobre S.S., Lima P.P., Mafra L. Energy transfer and emission quantum yields of organic-inorganic hybrids lacking metal activator centers. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. **111**: 3275.
30. Yoldas B.E. Photoluminescence in chemically polymerized  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems. *Journal of Materials Research*. 1990. **5**: 1157.
31. Garcia J., Mondragon M., Tellez C. Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels. *Materials Chemistry and Physics*. 1995. **41**: 15.
32. Green W.H., Le K.P., Grey J. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions. *Science*. 1997. **276**: 1826.
33. Brankova T., Bekiari V., Lianos P. Photoluminescence from sol-gel organic/inorganic hybrid gels obtained through carboxylic acid solvolysis. *Chemistry of Materials*. 2003. **15**: 1855.

Стаття надійшла 10.09.2020

# STRUCTURAL, SURFACE AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF $\text{TiO}_2$ FOR LITHIUM-ION BATTERIES

N. I. Globa\*, T. V. Lisnych, Yu. V. Shmatok, V. A. Sirosh, S. A. Kirillov

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems of NAS of Ukraine, 38A Vernadsky Ave., Kyiv 03680, Ukraine*

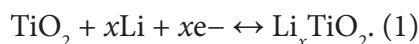
*\*e-mail: gnl-n@ukr.net*

The paper presents structural, surface, thermodynamic and kinetic characteristics of titanium dioxide samples obtained by means of alkaline hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$  by  $\text{LiOH}$  solutions and further heat treatment.  $\text{TiO}_2$  samples have the anatase structure with crystallite size of 7–10 nm. An increase in the heat treatment temperature from 150 °C to 470 °C leads to a decrease in the specific surface area from 404 to 80  $\text{m}^2/\text{g}$  and the total pore volume from 0.340 to 0.152  $\text{cm}^3/\text{g}$ . The influence of electrolyte composition and surface properties of  $\text{TiO}_2$  on its behavior in cells with lithium anode investigated by means of galvanostatic cycling and impedance spectroscopy is discussed.

**Key words:** titanium dioxide, surface properties, electrolyte, solid electrolyte interface, quasi-equilibrium voltage

**INTRODUCTION.** Titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  is a well-studied electrode material for lithium-ion batteries. Among known  $\text{TiO}_2$  structural modifications, titanium dioxide with anatase structure is characterized by high specific capacity and its stability during the long-term cycling.

The process of lithium intercalation-deintercalation in the structure of  $\text{TiO}_2$  proceeds in accordance with reaction 1, which corresponds to the theoretical specific capacity of 335  $\text{mAh/g}$  (for  $x = 1$ )



However, the experimentally obtained specific capacity, as a rule, does not exceed 200  $\text{mAh/g}$  and corresponds to ~0.6 moles of lithium ions reversibly intercalating into the structure of  $\text{TiO}_2$ . Higher values of discharge capacity are realized at higher temperatures [1] or for  $\text{TiO}_2$  nanoparticles of less than 7 nm [2].

There are also publications in the literature with comparatively higher values of specific capacity obtained by cycling of  $\text{TiO}_2$  in cells with lithium anode. Specific capacities of 276  $\text{mAh/g}$  at the first cycle and 218  $\text{mAh/g}$  upon cycling with a coulombic efficiency of 79 % were obtained by the authors [3] for

electrodes consisting of mesoporous  $\text{TiO}_2$  spheres / graphene composite.

The influence of particle size, structural and surface characteristics of  $\text{TiO}_2$  on its specific capacity and stability cycling are studied in detail [4–12]. It has been noted that a decrease in particle size and an increase in the specific surface of  $\text{TiO}_2$  improve its capacity and cycling properties.

It is known that the discharge of  $\text{TiO}_2$  with the formation of  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  compound is thermodynamically possible [13]. However, experimental specific capacities close to theoretical values are not achieved as a result of kinetic difficulties caused by a decrease of diffusion coefficient of lithium at  $x > 0.5$ .

The reason of the increase in the diffusion coefficient is the formation of  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  that complicates the access of lithium cations to the surface of  $\text{TiO}_2$  particles. At the voltage value of  $\sim 1.75$  V, the discharge proceeds in the conditions of simultaneous presence of two phases, namely  $\text{TiO}_2$  phase and rhombic  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  formed as a result of intercalation of lithium. An increase in the thickness of the  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  layer leads to a change in the kinetics of intercalation-deintercalation of lithium, changing the nature of discharge-charge curves that turn into a sloping curve with a relatively small plateau at the voltage of  $\sim 1.45$  V.

In accordance with the results given in Ref. [14], the quasi-equilibrium voltage on the discharge curve at the voltage region of  $\sim 1.75$  V depends on the size of  $\text{TiO}_2$  particles, and their increase from 15 nm to 300 nm leads to increasing the quasi-equilibrium voltage from 1.802 V to 1.811 V. The authors explain this effect by the difference in the surface energy of the compounds formed upon discharge. The surface energy of  $\beta\text{-LiTiO}_2$  phase is larger in

comparison with the  $\alpha\text{-Li}_x\text{TiO}_2$  phase, which leads to a higher value of the quasi-equilibrium voltage. It is also noted that the dependence of the values of quasi-equilibrium voltage on the particle size may arise from capillary effects affecting the chemical potential of crystallites. The particle size reduction contributes to increasing the chemical potential of crystallite and thereby reduces the quasi-equilibrium voltage of  $\text{TiO}_2$  vs.  $\text{Li/Li}^+$  [14].

In addition to dimensional effects and structural properties of  $\text{TiO}_2$ , specific and kinetic characteristics of lithium intercalation-deintercalation reaction also depend on the electrolyte composition. This is due to the fact that electrical conductivity and the range of electrochemical stability potentials of electrolyte determine the resistance at the phase boundary and in the porous structure of electrode. The effect of electrolyte composition is manifested especially at low voltage discharge. This is due to processes of electrolyte decomposition and solid electrolyte film formation showing up in this voltage region.

The purpose of this work is to determine the effect of annealing conditions of  $\text{TiO}_2$  on its physico-chemical parameters, thermodynamic and kinetic characteristics in lithium cells with different electrolyte composition.

**EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS.**  $\text{TiO}_2$  samples were synthesized by means of alkaline hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$  by  $\text{LiOH}$  solutions. Precipitates obtained were washed with distilled water until pH 7 was reached, dried at 150 °C for 10 h in air, and subjected to further thermal treatment at 350–470 °C with total duration up to 46 h (350 °C – 4 h, 350 °C – 26 h, 350 °C – 40 h, 350 °C – 40 h + 470 °C – 6 h).

The phase composition of the samples was studied by means of X-ray diffraction (XRD) on

a DRON 4-07 diffractometer (LOMO, Russia) with  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation. The crystallite size was calculated by the Scherrer equation from the broadening of the (101) peak. The morphology and particle size were determined by scanning electron microscopy (SEM) on a JEOL JSM 6700F microscope (Japan). The pore size and porosity were found by the BET method on a Micrometrics ASAP 2000 device (USA) using  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms at 77 K.

Electrochemical properties of the materials in question were investigated in CR2016 coin cells with a lithium electrode. The working electrodes consisted of 85 % of  $\text{TiO}_2$ , 10 % of Timcal Super P carbon black and 5 % of a poly(vinylidenedifluoride) binder (PVDF, Solef 6020, Solvay). A dry mixture of  $\text{TiO}_2$  and carbon black was gradually added to a solution of PVDF in N-methyl-pyrrolidone (99 %, Aldrich) and stirred under the rotation speed of ~2500 rpm. The resulting slurry was cast onto the surface of 50  $\mu\text{m}$  thick aluminum foil using a doctor blade. The cathode tape was dried at 60 °C until complete removal of the solvent and then rolled. Finally, cathodes cut in the form of disks with the area of 2  $\text{cm}^2$  were dried in vacuum at 120 °C for 6–7 h directly before assembling the cells. The active material load was  $\approx 5.5 \text{ mg/cm}^2$ . Celgard 2400 polypropylene film was used as a separator.

Electrolytes were prepared using a mixture of ethylene carbonate (EC, 98%, Aldrich) and dimethyl carbonate (DMC, 99%, Aldrich) taken in the volume ratio of 1:1.  $\text{LiClO}_4$  (Synbias, Ukraine) was additionally recrystallized and dried in vacuum at 170 °C for 14 h.  $\text{LiPF}_6$  (99.9%, Gelon) and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (LiTFSI, 99%, Aldrich) were also dried in vacuum before the preparation of solutions. The lithium salt concentration in electrolyte

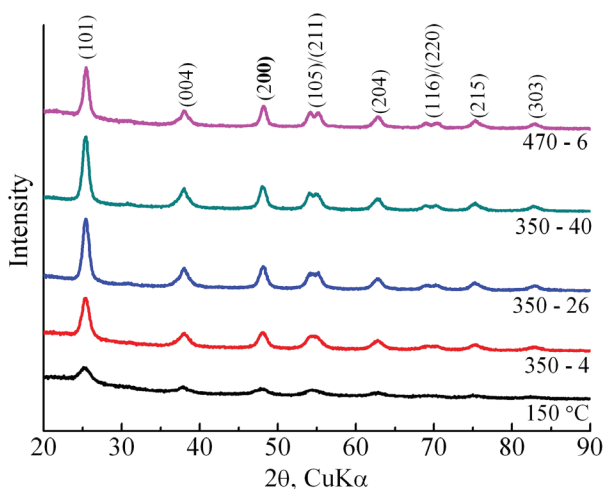
solution was 1 mol/L. All works on electrolyte preparation and cell assembling were carried out in dry glove boxes.

The electrical conductivity of the electrolytes was determined in the temperature range of 15–50 °C and calculated on the basis of impedance spectra (Z2000 impedancemeter, Elins, Russia), obtained in the 100–1 kHz frequency range in glass cells with plane-parallel platinum electrodes.

Galvanostatic cycling was carried out at the constant temperature of  $25 \pm 1$  °C on a Neware Battery Testing System (China). Charge/discharge investigations were performed in the voltage ranges of 1.5–2.75 V and 1.0–2.75 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  at different current densities, expressed in C units (1 C = 335 mA/g).

*Physico-chemical characterization of  $\text{TiO}_2$ .* According to the XRD data (Fig. 1), all  $\text{TiO}_2$  samples have the anatase structure. In all cases, no impurity peaks have been detected. The sample dried at 150 °C is of low crystallinity, as indicated by weak peaks in the respective XRD pattern. Total crystallinity increases with increasing temperature and duration of heating. The crystallite sizes  $d_{(101)}$  calculated using the width of the (101) reflections are presented in Table 1. Their values change twice from 5 nm for the dried sample to ~10 nm for the sample treated at 470 °C.

As can be seen from the SEM micrographs (Fig. 2),  $\text{TiO}_2$  samples consist of highly aggregated, irregularly shaped nanoparticles. The size of the particles depends on the thermal annealing conditions (temperature and duration) and varies in the range of ~40–80 nm. The particle sizes exceed the crystallite sizes, which means that each particle consists of up to ten crystallites as the result of aggregation of nanoscale crystallites upon heating.

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  samples

According to the IUPAC classification, nitrogen adsorption-desorption isotherms for the samples can be attributed to type IV isotherms with capillary condensation in mesopores. The calculated values of the specific surface area ( $S_{sp}$ ) and total pore volume ( $V_p$ ) of

$\text{TiO}_2$  samples greatly depend on the treatment conditions (Table 1). After drying at 150 °C, the specific surface area is 404  $\text{m}^2/\text{g}$  and the pore volume is 0.34  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Heat treatment at temperatures up to 470 °C leads to a decrease in the specific surface area and the pore volume to 80  $\text{m}^2/\text{g}$  and 0.152  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectively. At the same time, the pore size increases from 1.7 to 2.75 nm.

Table 1.

### Crystallite size and surface properties of $\text{TiO}_2$ samples

| Sample        | $d_{(101)}$ ,<br>nm | $S_{sp}$ ,<br>$\text{m}^2/\text{g}$ | $V_p$ ,<br>$\text{cm}^3/\text{g}$ | $R_p$ ,<br>nm |
|---------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 150 °C – 10 h | 5.0                 | 404                                 | 0.340                             | 1.7           |
| 350 °C – 4 h  | 7.0                 | 174                                 | 0.264                             | 2.2           |
| 350 °C – 26 h | 8.5                 | 125                                 | 0.230                             | 2.65          |
| 350 °C – 40 h | 8.8                 | 113                                 | 0.225                             | 2.7           |
| 470 °C – 6 h  | 9.8                 | 80                                  | 0.152                             | 2.75          |

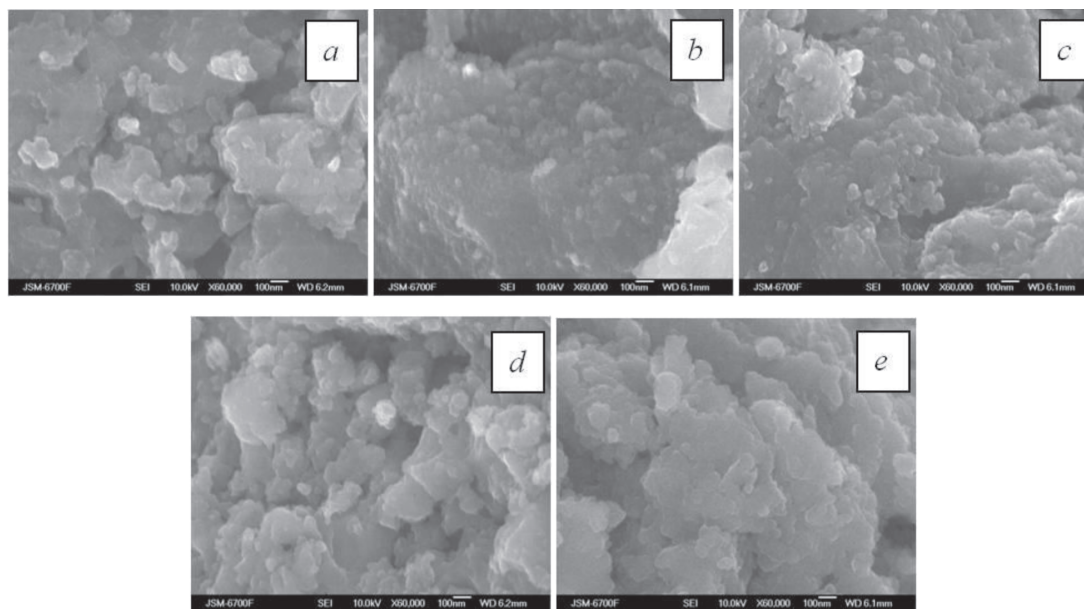


Fig. 2 SEM micrographs of  $\text{TiO}_2$  powders thermally treated at 150 °C (a), 350 °C – 4h (b), 350 °C – 26h (c), 350 °C – 40h (d), 470 °C – 6h (e)

*Effect of electrolyte composition on electrochemical properties of  $\text{TiO}_2$ .* Electrochemical investigations were made for  $\text{TiO}_2$  samples thermally treated at 350 °C and 470 °C. The compositions of electrolytes and their specific conductivities are presented in Table 2.

In the first discharge cycles, process of lithium intercalation into the  $\text{TiO}_2$  structure are complicated by the electrolyte decomposition and formation of a solid electrolyte interface (SEI). The contribution of side (secondary) reactions depends on the electrolyte composition, cycling voltage range, as well as the surface and structural properties of the electrodes. The quantitative contribution of the side processes to the overall electrochemical process

can be determined based on the ratio of the discharge and charge capacities of the first two cycles. The results given in Table 3 demonstrate how the electrolyte composition and the conditions of thermal annealing of  $\text{TiO}_2$  affect the ratio of the discharge capacities of the first (Q1) and second (Q2) cycles. The Q1/Q2 ratio in the case of 1M  $\text{LiClO}_4$  – EC:DMC electrolyte decreases with an increase in temperature and time of annealing of  $\text{TiO}_2$ . The maximum value of Q1/Q2 is characteristic of the sample 350-4. At the same time, the Q1/Q2 ratios obtained with the 1M  $\text{LiPF}_6$  – EC:DMC and 1M  $\text{LiTFSI}$  – EC:DMC electrolytes are significantly lower and practically independent of the heat treatment conditions of  $\text{TiO}_2$ .

Table 2

**Composition and conductivity of electrolytes**

| No | Electrolyte composition      | Specific conductivity, mSm/cm |       |       |       |
|----|------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
|    |                              | 15 °C                         | 25 °C | 40 °C | 50 °C |
| 1  | 1M $\text{LiPF}_6$ – EC:DMC  | 9.8                           | 12.1  | 15.4  | 17.5  |
| 2  | 1M $\text{LiClO}_4$ – EC:DMC | 7.7                           | 9.4   | 12.0  | 13.6  |
| 3  | 1M $\text{LiTFSI}$ – EC:DMC  | 7.5                           | 9.2   | 11.7  | 13.5  |

Table 3.

**Effect of electrolyte composition and thermal annealing conditions on the specific capacity of the first and second cycle**

| Sample                                 | Electrolyte composition      | Q1, mAh/g | Q2, mAh/g | Q1/Q2 |
|----------------------------------------|------------------------------|-----------|-----------|-------|
| At cycling voltage range of 2.75–1.5 V |                              |           |           |       |
| 350 °C – 4 h                           | 1M $\text{LiClO}_4$ – EC:DMC | 186       | 109       | 1.7   |
| 470 °C – 6 h                           | 1M $\text{LiClO}_4$ – EC:DMC | 163       | 144       | 1.13  |
| 350 °C – 4 h                           | 1M $\text{LiPF}_6$ – EC:DMC  | 172       | 163       | 1.05  |
| 350 °C – 4 h                           | 1M $\text{LiTFSI}$ – EC:DMC  | 160       | 150       | 1.07  |
| At cycling voltage range of 2.75–1.0 V |                              |           |           |       |
| 350 °C – 4 h                           | 1M $\text{LiClO}_4$ – EC:DMC | 290       | 206       | 1.41  |
| 350 °C – 4 h                           | 1M $\text{LiPF}_6$ – EC:DMC  | 266       | 224       | 1.19  |
| 470 °C – 6 h                           | 1M $\text{LiPF}_6$ – EC:DMC  | 246       | 219       | 1.12  |

The charge-discharge curves of the 10<sup>th</sup> cycle registered in different electrolytes are shown in Fig. 3. The points on the curves corresponding to quasi-equilibrium voltage obtained after 2 hours of relaxation, represent open circuit voltage (OCV). The curves have three main parts corresponding to different stages of lithium intercalation [5, 8, 15, 16].

The first part of the discharge curve (before a plateau at ~1.75 V) is associated with the formation of SEI. It is assumed that in this voltage range, there is no formation of new phases and the  $x$  value in  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  compound is less than 0.028 [14]. In accordance with our results, the value of  $x$  does not exceed 0.03.

The plateau on the discharge curve at the voltage of ~1.75 V corresponds to the formation of a  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  compound (where  $x < 0.5$ ) with the theoretical specific capacity of 167.5 mAh/g. However, practically, the value of  $x$  depends on the morphology and structural characteristics of  $\text{TiO}_2$  particles and, as a rule, does not exceed ~0.4 [14]. The authors [14] suggest that the discharge in this voltage region is determined by the simultaneous presence of the initial  $\text{TiO}_2$  phase and an orthorhombic  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  phase formed during discharge. The process limiting the kinetics of the discharge is associated with the limited access of lithium ions to the surface of  $\text{TiO}_2$  as a result of formation of  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  structure. Therefore, a decrease in the particle size of  $\text{TiO}_2$  is considered as the main factor contributing to an increase in the specific capacity. That is, the smaller the particle sizes, the higher the specific capacity of  $\text{TiO}_2$ . It is believed that when the  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  layer thickness is more than 3-4 nm, the discharge rate is significantly inhibited and the specific capacity decreases [14].

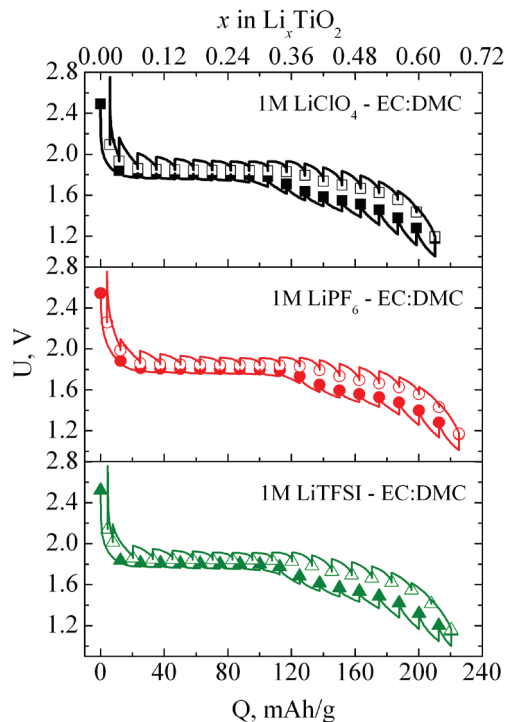


Fig. 3 Discharge-charge curves of the 10th cycle for Li-TiO<sub>2</sub> cells with different electrolytes at the current density of 40 mA/g (TiO<sub>2</sub> sample 350 °C – 4 h)

The discharge in the 1.7-1.0 V voltage range is associated with filling of remaining octahedral sites and formation of the  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $x > 0.5$ ) compound [17]. At the voltage below 1.7 V, the discharge curve represents a sloping curve without pronounced voltage plateau. The specific capacity value of  $\text{TiO}_2$  in this region is determined by both structural and surface factors (crystallite size and specific surface) and the properties of the SEI formed. The first two factors depend on the conditions of the synthesis of  $\text{TiO}_2$  and the third is determined not only by the surface and structural properties of  $\text{TiO}_2$ , but also by the properties of the electrolyte [14, 18-21].

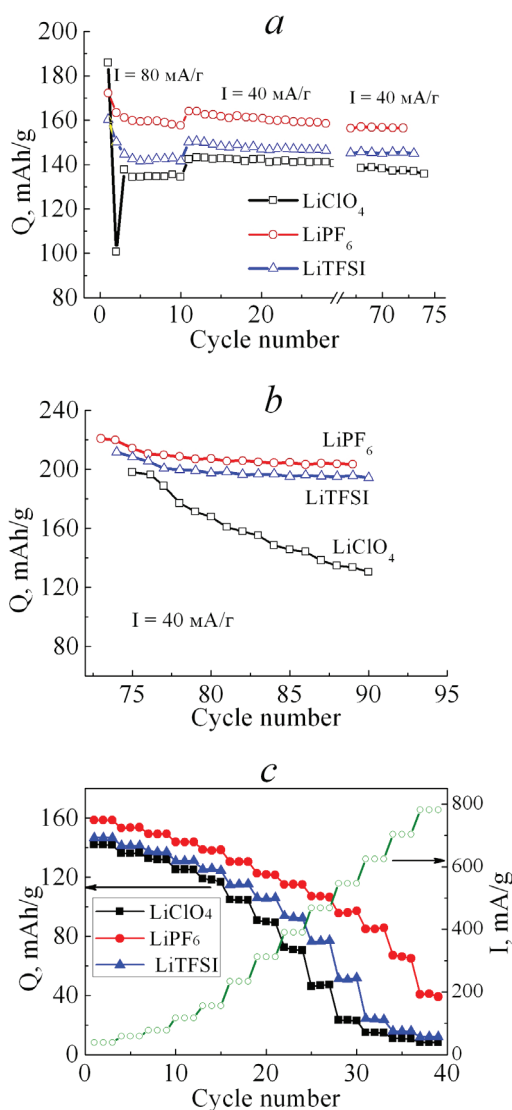


Fig. 4. Cycling performance of 350-4  $\text{TiO}_2$  sample with the different electrolyte solutions in the voltage ranges of 1.5–2.75 V (a) and 1.0–2.75 V (b) and the effect of the discharge current density on the specific capacity in the cycling voltage range of 1.5–2.75 V (c).

The hysteresis existing between the corresponding charge and discharge curves slightly depends on the electrolyte composition. In all cases, when the concentration of lithium

ions in  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  increases from  $\sim 0.36$  to  $\sim 0.6$ , the magnitude of hysteresis also increases. Depending on the electrolyte composition, the difference in the values of quasi-equilibrium voltage in the lithium concentration range of 0.03–0.36 is no more than 6 mV.

The 350-4  $\text{TiO}_2$  samples have higher sensitivity to the  $\text{LiClO}_4$ -containing electrolyte manifesting a significant decrease of the specific capacity at the second cycle in comparison with the first cycle, even at the relatively low current density (40 mA/g), Table 3.

The decrease in capacity is due to a significant increase in cell internal resistance, which was determined by software for cycling, according to the voltage drop when the discharge current was turned on. So, on cycling in the voltage range of 1.5–2.75 V, the cell resistance values at the first and second cycles for different samples changed from 178 to 293 Ohm for 350-4 sample, from 150 to 216 Ohm for 350-26 sample, from 150 to 208 Ohm for 350-40 sample and from 95 to 131 Ohm for 470-6 sample. After approximately 5–6 cycles, the cell resistance decreases up to 120–140 Ohm and is very close for all the studied samples. As a result, the specific capacity increases and remains stable during further cycling. Similar results have been published previously by two of us [12].

In more detail, the effect of the electrolyte composition on the change of specific capacity from the cycle number and current density is shown in Fig. 4. In the cycling voltages range of 1.5–2.75 V (Fig. 4a), the specific capacity remains stable for all electrolyte compositions. However, when the discharge voltage decreases to 1.0 V, the specific capacity decreases noticeably faster in the case of  $\text{LiClO}_4$ -containing electrolyte (Fig. 4b). The dependence of the

specific capacity on the discharge current density is shown in Fig. 4c. The minimum capacity loss with a change of current density from 40 to 400 mA/g is obtained in 1M  $\text{LiPF}_6$  – EC:DMC whose specific conductivity is the highest (Table 2).

*Quasi-equilibrium voltage and kinetic characteristics of  $\text{TiO}_2$ .* Fig. 5 shows the discharge-charge curves and the values of the

quasi-equilibrium voltage obtained for 350–4 and 470–6 samples in different electrolytes. These curves do not differ from those discussed previously (Fig. 2). However, the specific capacity of 470–6 sample obtained on the voltage plateau of 1.75 V is approximately 10% higher than that of the sample 350–4, and the difference in the values of quasi-equilibrium voltages is not more than 6 mV.

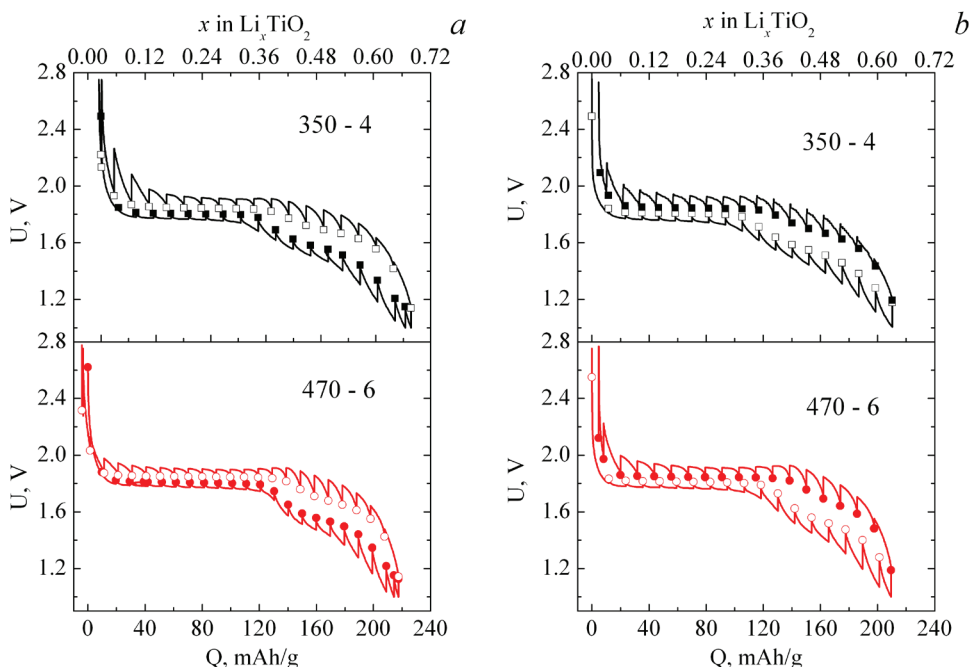


Fig. 5. Discharge-charge curves of 350-4 and 470-6  $\text{TiO}_2$  samples at the current density of 40 mA/g in electrolytes (a) 1M  $\text{LiPF}_6$  – EC:DMC and (b) 1M  $\text{LiClO}_4$  – EC:DMC. Points indicate quasi-equilibrium voltage values.

Fig. 6 shows the dependences of specific capacity of  $\text{TiO}_2$  on cycle number and discharge current density obtained in 1M  $\text{LiClO}_4$  – EC:DMC electrolyte upon cycling in different voltage ranges. The specific capacity during cycling in the voltage range of 2.75–1.5 V is quite stable for all  $\text{TiO}_2$  samples. When the discharge voltage decreases to 1.0 V, the specific capaci-

ty of the 350-4 sample decreases more significantly (Fig. 6 c).

When samples are cycled within a voltage range of 1–2.75 V at the current density of 40 mA/g, the specific capacity is practically independent of the conditions of thermal annealing of  $\text{TiO}_2$  (Fig. 7a). However, at current density of 400 mA/g, the specific capacity of 350–4

and 470–6 samples decreases by 50 and 25 %, respectively. We suppose that this may be due to the difference in the resistance of SEI, whose properties affect the charge transfer resistance.

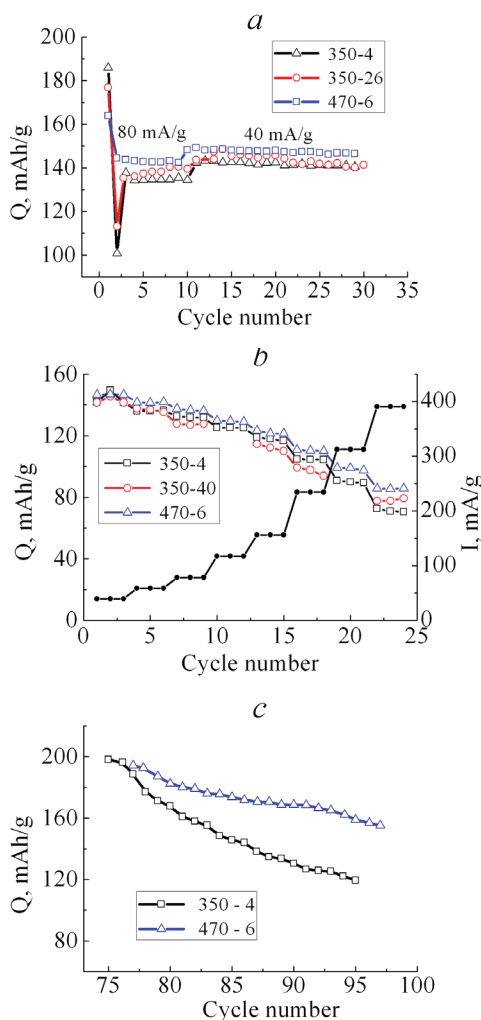


Fig. 6. Dependences of specific capacity of different  $\text{TiO}_2$  samples on the cycle number (a) and discharge current density (b) during the cycling in the voltage range of 1.5–2.75 V and (c) on the cycle number during the cycling in the voltage range of 1.0–2.75 V. Electrolyte – 1M  $\text{LiClO}_4$  – EC:DMC

*Impedance spectroscopy of Li- $\text{TiO}_2$  cells.* In order to determine a relationship between

the thermal annealing conditions of  $\text{TiO}_2$  and the resistance occurring in Li- $\text{TiO}_2$  cells, we have analyzed the impedance spectra obtained at the resistance occurring in Li- $\text{TiO}_2$  cells, we have analyzed the impedance spectra obtained at the various stages of discharge. To this end,  $\text{TiO}_2$  samples have been taken with maximum and minimum specific surface area, 350–4 and 470–6, respectively. Fig. 8 shows the impedance hodographs in the Nyquist coordinates obtained at the various stages of discharge of Li- $\text{TiO}_2$  cells with 1M  $\text{LiPF}_6$  – EC:DMC electrolyte. The impedance spectra for almost all discharge stages consist of two incomplete semicircles at high and medium frequencies and an almost straight line at low-frequencies. The presence of two semicircles in the high-frequency region indicates the formation of inhomogeneous layers with different conductivities or diffusion rates. The radii of semicircles, which are responsible for the resistance of the real and imaginary parts of the impedance for samples 350–4 and 470–6 are significantly different.

The resistance  $R_{\min}$  is basically equal to the sum of the resistances of the electrolyte layer, separator and the interface between the porous electrode and current collector. The  $R_{\min}$  value obtained for two samples do not differ significantly and are practically constant over the whole discharge process. The authors [22] believe that the semicircle obtained in the high-frequency region corresponds to a parallel combination of resistance and capacity of the SEI and determine the migration rate of lithium ions in its surface layer. Thus, it can be assumed that the difference in the resistance of the semicircles in the high-frequency region may be ascribed to differences in the structure of the SEI whose properties depend on the surface properties of the samples.

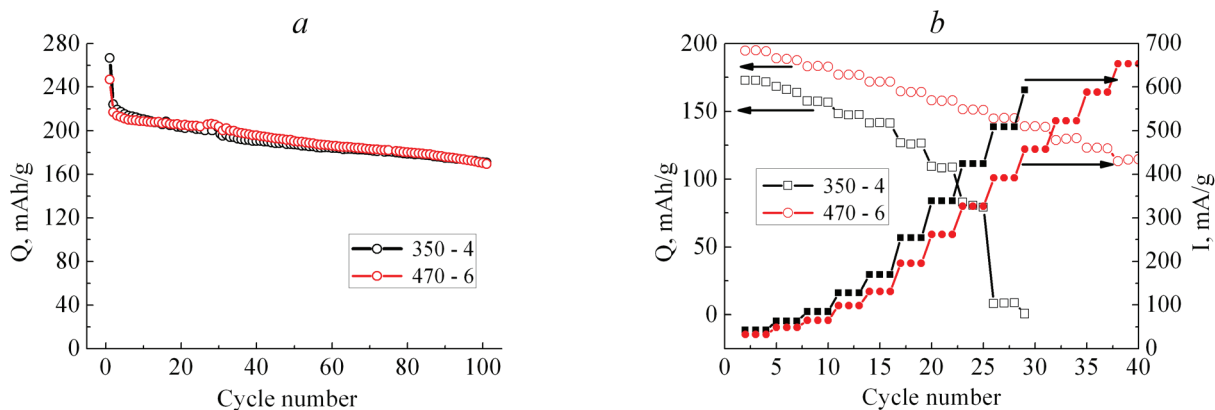


Fig. 7. Dependences of specific capacity of different  $\text{TiO}_2$  samples on the cycle number (a) and discharge current density (b) during the cycling in the voltage range of 1.0-2.75 V. Electrolyte – 1M  $\text{LiPF}_6$  – EC:DMC.

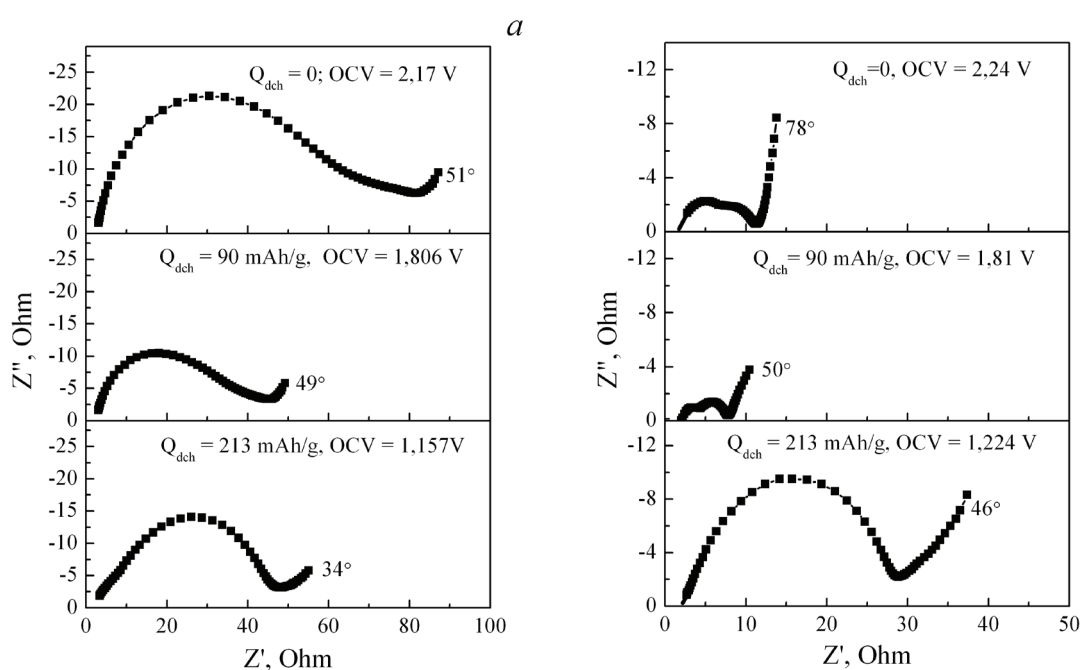


Fig. 8 Impedance spectra of Li- $\text{TiO}_2$  cells at the various stages of discharge with  $\text{TiO}_2$  samples 350-4 (a) and 470-6 (b). Electrolyte – 1M  $\text{LiPF}_6$  – EC:DMC.

The dependence of the resistance of the active part of impedance and OCV on the state of discharge is shown in Fig. 9. The resistance values were determined at the frequency of 0.1

Hz. The greatest difference of the resistance obtained for fully charged cells ( $Q_{\text{dch}} = 0$ ) and in a case of 350-4 sample its value is about 5 times higher than for 470-6 sample, where-

in the OCV values practically do not differ. However, after discharge to the capacity of 40 mAh/g, the resistance of both cells decreases and then does not change significantly within the discharge plate of 1.75 V. The closest both in character and resistance are the spectra obtained after the formation of  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $x > 0.5$ ), suggesting that the diffusion rate at the end of the discharge is determined by the conductivity of  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  phase.

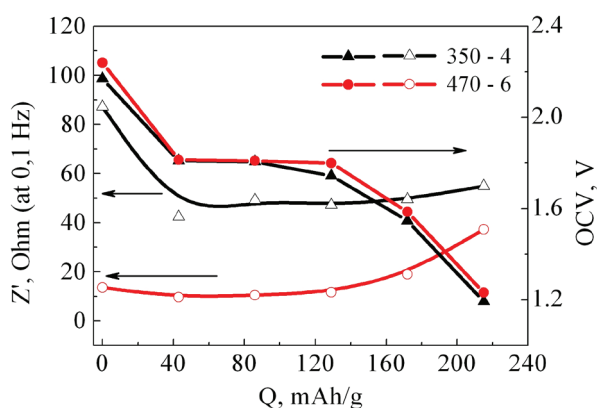


Fig. 9. Dependences of the resistance of the active part of impedance and OCV at different stages of discharge

**CONCLUSIONS.** In this paper, results of the investigation of structural, surface, thermodynamic and kinetic characteristics of titanium dioxide obtained by alkaline hydrolysis are presented. According to XRD and SEM data,  $\text{TiO}_2$  samples have the anatase structure and consist of highly aggregated, irregularly shaped nanoparticles of 40–80 nm. The specific surface area of the dried  $\text{TiO}_2$  sample is 404  $\text{m}^2/\text{g}$  and farther heat treatment at 350–470  $^{\circ}\text{C}$  with different duration leads to a gradual decrease in the specific surface area to 80  $\text{m}^2/\text{g}$ .

The thermodynamics and kinetics of lithium intercalation-deintercalation process in

$\text{TiO}_2$  have been studied in a wide range of current densities at different cycling voltage conditions. The specific capacity and its stability upon cycling at different current loads depend on the electrolyte composition and thermal annealing conditions of  $\text{TiO}_2$  samples. It is shown that at low current densities, the structural and surface properties almost do not affect the specific capacity of  $\text{TiO}_2$ . The maximum specific capacity upon cycling in the voltage range of 1.0–2.75 V and at the current density of 40 mA/g obtained in 1M  $\text{LiPF}_6$  – EC:DMC electrolyte is ~ 210 mAh/g for both 350–4 and 470–6  $\text{TiO}_2$  samples, while the decrease in capacity after 100 cycles is ~ 18%. The kinetics of the discharge process at high current densities is limited by charge transfer in the solid electrolyte interface, whose resistance depends on the specific surface area of  $\text{TiO}_2$ . A decrease in the specific surface of  $\text{TiO}_2$  promotes the decrease in the charge transfer resistance and results in the increase in specific capacity. At the current density of 400 mA/g, the specific capacities of 145 mAh/g and 80 mAh/g are obtained for  $\text{TiO}_2$  samples with the specific surface of 80  $\text{m}^2/\text{g}$  (sample 470–6) and 175  $\text{m}^2/\text{g}$  (sample 350–4), respectively.

**Acknowledgement.** The authors are grateful to National Academy of Sciences of Ukraine for financial and technical support of research.

**СТРУКТУРНІ, ПОВЕРХНЕВІ  
ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЛІТІЙ-ІОННИХ  
АКУМУЛЯТОРАХ**

**Н. І. Глоба\*, Т. В. Лісничка, Ю. В. Шматок,  
В. А. Сірош, С. О. Кириллов**

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 38а, Київ 03680, Україна*

*\*e-mail: gnl-n@ukr.net*

У роботі подано результати дослідження структурних, поверхневих, термодинамічних та кінетичних характеристик зразків діоксиду титану, отриманих методом лужного гідролізу з розчинів  $\text{TiCl}_4$  і  $\text{LiOH}$  із наступним термообробленням за різних умов. Показано, що зразки  $\text{TiO}_2$  мають структуру анатазу з розмірами кристалітів 5–10 нм. Підвищення температури термооброблення зі 150 °С до 470 °С призводить до зменшення питомої площі поверхні  $\text{TiO}_2$  з 404 до 80 м<sup>2</sup>/г та загального об'єму пор з 0,340 до 0,152 см<sup>3</sup>/г. Методами гальваностатичного циклування та імпедансної спектроскопії досліджено вплив складу електроліту та поверхневих властивостей зразків  $\text{TiO}_2$  на їхні питомі, термодинамічні та кінетичні характеристики в комітках з літєвим анодом.

**Ключові слова:** діоксид титану, питома поверхня, електроліт, твердоелектролітна плівка, квазі-рівноважний потенціал.

**СТРУКТУРНЫЕ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛИТИЙ-  
ИОННЫХ АКУМУЛЯТОРАХ**

**Н. И. Глоба\*, Т. В. Лесничая, Ю. В. Шматок,  
В. А. Сирош, С. А. Кириллов**

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульвар Академika Вернадского, 38а, Киев 03680, Украина*

*\*e-mail: gnl-n@ukr.net*

В работе представлены результаты исследования структурных, поверхностных, термодинамических и кинетических характеристик образцов диоксида титана, полученных методом щелочного гидролиза из растворов  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{LiOH}$  с последующей термообработкой при разных условиях. Показано, что образцы  $\text{TiO}_2$  имеют структуру анатаза с размерами кристаллитов 5–10 нм. Повышение температуры термообработки со 150 °С до 470 °С приводит к уменьшению удельной площади поверхности  $\text{TiO}_2$  со 404 до 80 м<sup>2</sup>/г и общего объема пор с 0,340 до 0,152 см<sup>3</sup>/г. Методом гальваностатического циклирования и импедансной спектроскопии исследовано влияние состава электролита и поверхностных свойств образцов  $\text{TiO}_2$  на их удельные, термодинамические и кинетические характеристики в ячейках с литиевым анодом.

**Ключевые слова:** диоксид титана, удельная поверхность, электролит, твердоелектролитная пленка, квази-равновесный потенциал.

## REFERENCES

1. Macklin W.J., Neat R.J. Performance of titanium dioxide-based cathodes in a lithium polymer electrolyte cell. *Solid State Ionics*. 1992. **53**: 694.
2. Lafont U., Carta D., Mountjoy G., Chadwick A.V., Kelder E.M. In situ structural changes upon electrochemical lithium insertion in nanosized anatase  $\text{TiO}_2$ . *Physical Chemistry C*. 2010. **114**: 1372.
3. Du T., Zhang W., Peng H., Jain G. Mesoporous  $\text{TiO}_2$  spheres/graphene composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*. 2018. **13**: 6229.
4. Madian M., Eychemüller A., Giebel L. Current advances in  $\text{TiO}_2$ -based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries. *Batteries*. 2018. **4**: 7.
5. Wagemaker M., Borghols W.J., Mulder F.M. Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ . *Journal of the American Chemical Society*. 2007. **129**: 4323.
6. Jiang C., Wei M., Qi Z., Kudo T., Honma I., Zhou H. Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase  $\text{TiO}_2$  electrode. *Journal of Power Sources*. 2007. **166**: 239.
7. Wagemaker M., Borghols W.J., van Eck E.R., Kentgens A.P., Kearley G.J., Mulder F.M. The influence of size on phase morphology and Li-ion mobility in nanosized lithiated anatase  $\text{TiO}_2$ . *Chemistry—A European Journal*. 2007. **13**: 2023.
8. Sudant G., Baudrin E., Larcher D., Tarascon J.M. Electrochemical lithium reactivity with nanotextured anatase-type  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Materials Chemistry*. 2005. **15**: 1263.
9. Hu Y.-S., Kienle L., Guo Y.G., Maier J. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile  $\text{TiO}_2$ . *Advanced Materials*. 2006. **18**: 1421.
10. Kavan L., Kalbac M., Zukalova M., Exnar I., Lorenzen V., Nesper R., Graetzel M. Lithium storage in nanostructured  $\text{TiO}_2$  made by hydrothermal growth. *Chemistry of Materials*. 2004. **16**: 477.
11. El-Deen S.S., Hashem A.M., Ghany A.A., Indris S., Ehrenberg H., Mauger A., Julien C.M. Anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for lithium-ion batteries. *Ionics*. 2018. **24**: 2925.
12. Kirillov S.A., Lisnych T.V., Chernukhin S.I. Precipitated nanosized titanium dioxide for electrochemical applications. *Journal of Power Sources*. 2011. **196**: 2221.
13. Belak A.A., Wang Y., Van der Ven A. Kinetics of anatase electrodes: the role on ordering, anisotropy, and shape memory effects. *Chemistry of Materials*. 2012. **24**: 2894.
14. Shen K., Chen H., Klaver F., Mulder F.M., Wagemaker M. Impact of particle size on the non-equilibrium phase transition of lithium-inserted anatase  $\text{TiO}_2$ . *Chemistry of Materials*. 2014. **26**: 1608.
15. Gentili V., Brutti S., Hardwick L.J., Armstrong A.R., Panero S., Bruce P.G. Lithium insertion into anatase nanotubes. *Chemistry of Materials*. 2012. **24**: 4468.
16. Rai A.K., Anh L.T., Gim J., Mathew V., Kang J., Paul B.J., Song J., Kim J. Simple synthesis and particle size effects of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle anodes for rechargeable lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2013. **90**: 112.
17. Morgan B.J., Watson G.W. Role of lithium ordering in the  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  anatase  $\rightarrow$  titanate

- phase transition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. **2**: 1657.
18. Lafont U., Carta D., Mountjoy G., Chadwick A.V., Kelder E.M. In situ structural changes upon electrochemical lithium insertion in nanosized anatase  $\text{TiO}_2$ . *Physical Chemistry C*. 2010. **114**: 1372.
19. Singh D. P., George A., Kumar R.V., ten Elshof J.E., Wagemaker M. Nanostructured  $\text{TiO}_2$  anatase micropatterned three-dimensional electrodes for high-performance Li-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. **117**: 19809.
20. Søndergaard M., Shen Y., Mamakhel A., Marinaro M., Wohlfahrt-Mehrens M., Wonsyld K., Dahl S., Iversen B.B.  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for Li-ion battery anodes: mitigation of growth and irreversible capacity using LiOH and NaOH. *Chemistry of Materials*. 2015. **27**: 119.
21. Madej E., Ventosa E., Klink S., Schuhmann W., La Mantia F. Aging effects of anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in Li-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. **16**: 7939.
22. Auer A., Portenkirchner E., Götsch T., Valero-Vidal C., Penner S., Kunze-Liebhäuser J. Preferentially oriented  $\text{TiO}_2$  nanotubes as anode material for Li-ion batteries: insight into Li-ion storage and lithiation kinetics. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. **9**: 36828.

Стаття надійшла 30.09.2020.

## ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА СУПЕРСПЛАВАХ CoRe, CoWRe, ОСАДЖЕНИХ ІЗ ЦИТРАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Ю. С. Японцева\*, Т. В. Мальцева, В. С. Кублановський

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

\*e-mail: juliya\_yar@ukr.net

Методом стаціонарної вольтамперометрії досліджено реакцію електровідновлення іонів водню на бінарних (CoRe) та тернарних (CoWRe) сплавах, що електроосаджені з цитратного електроліту із різною кількістю перренату калію (0.01 та 0.05 моль·л<sup>-1</sup>) залежно від густини струму осадження (5–40 мА·см<sup>-2</sup>). Розраховано кінетичні параметри реакції та показано, що використання тернарних сплавів дозволяє збільшити майже на порядок величину густини струму обміну та суттєво зменшити перенапругу водню порівняно з кобальтом. Показано, що найкращими електрокаталізаторами відновлення водню у лужному розчині можуть бути покриття тернарними сплавами CoWRe із вмістом ренію 15–20 ат. %.

**Ключові слова:** сплав, кобальт, реній, вольфрам, електрокаталіз

**ВСТУП.** Суперсплави – це сплави тугоплавких металів (Mo, W, Re) з металами групи заліза (Fe, Co, Ni), які отримали свою назву завдяки широкому спектру цінних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей, таких як: висока корозійна стійкість, зносостійкість, твердість, жароміцність [1]. Відомо, що суперсплави є одними з кращих електрокаталізаторів (що не містять платинові метали) окислення/виділення водню, причому електрокаталітичний ефект зберігається досить тривалий час, тобто такі покриття практично не отруюють інші субстрати, що важливо для практичного використання [2–5]. Однак покриття часто виходять напруженими,

тріщиноподібними та при наводнюванні розтріскуються і охрупчуються, що робить їх непридатними для практичного застосування. Загальновідомим є явище, яке отримало назву «ренієвого ефекту», суть якого полягає у тому, що легування, наприклад, молібдену ренієм підвищує не тільки характеристики міцності, але й покращує низькотемпературну пластичність. Тому для дослідження електрокаталізу реакції виділення водню (РВВ) нами було обрано сплави кобальту з ренієм. Для сплавів із ренієм є характерними висока міцність і жароміцність у поєднанні з високою пластичністю і технологічністю, добра зварюваність, збереження пластичності після

рекристалізації, високі емісійні характеристики, підвищений омичний опір та знижений температурний коефіцієнт електричного опору [6–8]. З іншої сторони, сплав *CoRe* містить різні за своєю природою каталітичні центри, включені в одну структуру і тому може діяти як біфункціональний каталізатор. За умови різної природи центрів (один центр повинен мати нуклеофільність, а інший – електрофільну природу), певне просторове розташування їх один щодо іншого створює умови для селективності та ефективності таких електрокаталізаторів. Вважають, що їхня висока електрокаталітична активність у РВВ зумовлена електронною взаємодією між *d*-орбіталями металу групи заліза та тугоплавкого металу [9]. Електроосадження дозволяє отримувати покриття сплавами, які містять метали, що не виділяються на катоді в чистому вигляді або виділяються з дуже низьким виходом за струмом. Для осадження таких багатокомпонентних покриттів вже традиційно застосовують, серед інших, цитратні електроліти, які є екологічно прийнятними та дозволяють одержувати сплави бажаної структури та морфології [10, 11]. Електроформування дозволяє осаджувати тонкі плівки керованого складу, на поверхні яких за рахунок синергетичного ефекту компонентів та взаємного розташування атомів металів може реалізовуватися прискорена поверхнева дифузія адатомів водню [12]. До завдання дослідження входили: розрахунок із вольтамперних (ВА) залежностей показників електрокаталітичної активності покриттів сплавами *CoRe* та *CoWRe* у лужному середовищі і визначення впливу хімічного складу покриттів на електрокаталітичну активність.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Електроосадження покриттів проводили в термостатованій комірці у гальваностатичному режимі за допомогою джерела постійного струму «ЛИПС-35» в умовах примусової конвекції за швидкості обертання магнітної мішалки 300 об·мін<sup>-1</sup>. Густина струму осадження змінювали в діапазоні від 5 до 40 мА·см<sup>-2</sup>. Як робочий електрод використовували мідну пластинку площею 0.5 см<sup>2</sup>, анодом слугував платиновий дріт. Склад електролітів для електроосадження покриттів, моль·л<sup>-1</sup>:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0.1;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  – 0.2;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 0.3;  $\text{KReO}_4$  – 0.01 та 0.05. Сплави, що отримані з цих розчинів, у роботі позначено як *CoRe-1* та *CoRe-2*. Цитратні електроліти розрізняють за вмістом перренату калію для дослідження впливу кількості ренію у електроліті та сплавів на показники електрокаталітичної активності бінарного сплаву *CoRe*. Для електроосадження сплавів *CoWRe* у розчин, що містить 0.01 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{KReO}_4$ , додали 0.2 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Значення величини рН усіх електролітів осадження складає 3.5. Хімічний склад зразків вивчали за допомогою емісійного скануючого електронного мікроскопа «JSM-6700F», який обладнано енергодисперсійним спектрометром «JED-2300». Робочі умови були наступними: прискорююча напруга – 20 кВ, струм пучка – 0.75 нА, розмір пучка – 1 мкм. Час розрахунку для аналізів ЕЦП становив 60 с. Чисті метали W та Re було використано як стандарти. Вихідні значення було скориговано для матричних ефектів за допомогою алгоритму ZAF, реалізованого JEOL. Вольтамперометричні вимірювання

проводили у розчині  $1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KOH}$  за умов природної конвекції, з розділеними катодним і анодним відділеннями комірки за температури  $20^\circ\text{C}$ . Для отримання вольтамперних (ВА) залежностей густини струму  $j$  від потенціалу  $E$  використовували: (1) потенціостат «ПІ-50-1.1» та програматор «ПР-8»; (2) гальваностат/потенціостат «AUTOLAB» у поєднанні з програмним забезпеченням GPES4.7 (General purpose electrochemical system). Насичений електрод Ag/AgCl слугував електродом порівняння. Всі значення потенціалу наведено відносно насиченого водневого електроду. Для розрахунку показників електрокаталітичної активності покриттів сплавами CoRe та CoWRe результати вольтамперометричних досліджень було представлено у напівлогарифмічних координатах  $\lg j - \Delta E$ , з яких після виділення лінійних ділянок розраховували коефіцієнти рівняння Тафеля, логарифм струму обміну водню та перенапругу реакції електровідновлення водню за обраної густини струму. Коефіцієнти рівняння Тафеля  $a = \frac{RT}{\alpha n F} \lg j_0$  і  $b = \frac{RT}{\alpha n F}$  розраховано за співвідношенням:

$$\Delta E = a + b \cdot \lg j \quad (1).$$

Значення перенапруги виділення водню  $\Delta E_{j=10}$  за густини струму реакції  $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  розраховували для відповідного значення абсциси ( $\lg j = -2.0$ ).

На рис. 1 представлено вміст ренію у покриттях бінарними сплавами CoRe та тернарними сплавами CoWRe залежно від густини струму осадження.

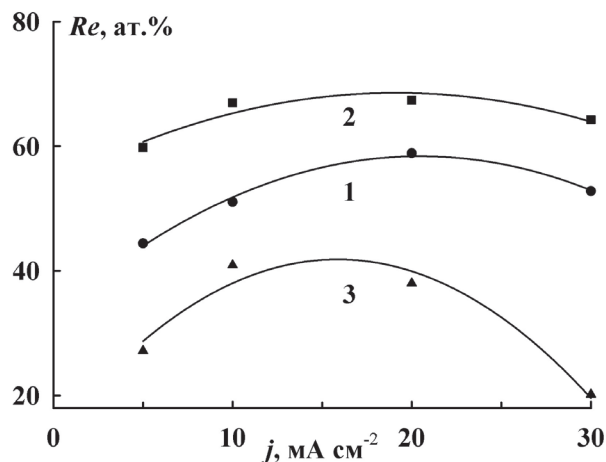


Рис. 1. Залежності вмісту ренію у покриттях сплавами CoRe, осаджених з електролітів, які містили  $1-0.01, 2-0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KReO}_4$ , та сплавом CoWRe-3 від густини струму осадження.

Як видно з представлених результатів, реній, який практично не відновлюється на катоді до металу з індивідуального розчину, при утворенні електролітичного сплаву з кобальтом здатен відновлюватися у великій кількості. Незважаючи на те, що концентрації іонів металів у розчині відносяться, як  $[\text{Co}^{2+}]:[\text{ReO}_4^-] = 10:1$ , у сплаві співвідношення кількості металів складає  $\text{Co}:\text{Re} \approx 1:1$ . Вміст ренію у покриттях має максимальне значення за густини струму  $10-20 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ , при цьому кількість ренію у покритті зростає зі збільшенням концентрації перренату калію у розчині, але не пропорційно. З підвищенням концентрації  $\text{KReO}_4$  у п'ять разів максимальний вміст ренію за умов експерименту збільшується з 59 до 67 ат.%. У випадку утворення тернарного сплаву CoWRe спостерігають зменшення кількості ренію у сплаві порівняно зі сплавом CoRe-1 (за однакової концентрації  $\text{KReO}_4$ ). Кількість вольфраму у спла-

ві є незначною – 4–5 ат.% та практично не змінюється за усіх значень густини струму осадження. Це пояснюється особливостями співосадження теранарних сплавів CoWRe [13], одним з яких може бути конкуренція між іонами, які містять реній та вольфрам, за утворення біметалічних аніонних комплексів із кобальтом у розчині, а також за адсорбцію та подальший розряд цих комплексів на активних адатомах кобальту та водню на поверхні. Наслідком цього є відповідне уповільнення осадження ренію [14].

На рис. 2 представлено ВА залежності, одержані на зразках покриттів бінарним сплавом CoRe, – вихідні та у напівлогарифмічних координатах. Значення поляризації було розраховано, виходячи з потенціалу пари  $H^+/H_2$ , який у 1 М-розчині КОН при рН 13.75 дорівнює -0.81В.

Для демонстрації впливу тугоплавких металів на електрокаталітичну активність на рисунку 2 також приведено ВА залежність, яку отримали на поверхні чистого електролітичного кобальту, що був осаджений з кислого сульфатного електроліту за густини струму  $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Для цього покриття показники, які було розраховано, мають значення:  $a - 0.49 \text{ В}$ ,  $b - 0.120 \text{ В}$ ,  $-\lg j_0 - 4.08 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\Delta E_{j=10} - 0.250 \text{ В}$ .

На рис. 2 а видно, що найбільший вплив на електрокаталітичні властивості покриттів має густина струму осадження. Відомо, що густина струму є сумарним фактором, який визначає не тільки хімічний, але й фазовий склад сплавів, їхню структуру та розмір кристалітів.

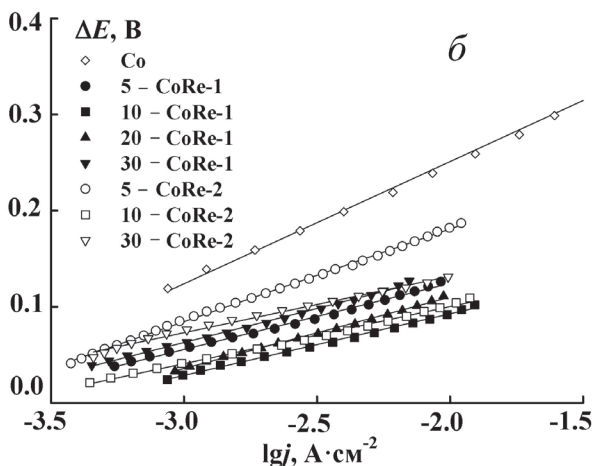
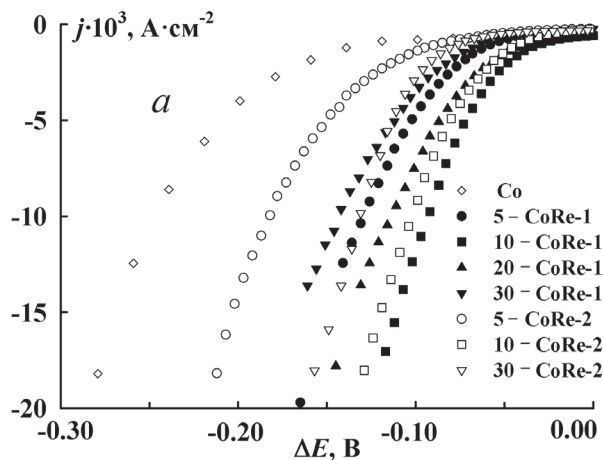


Рис. 2. Експериментальні (а) та представлені у координатах Тафеля (б) ВА залежності, зняті на покриттях бінарним сплавом CoRe (густина струму та номер електроліту осадження вказано на рисунку).

Так, найнижчу перенапругу водню демонструють сплави, які осаджено за густини струму  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Рис. 2 б показує значну відмінність тафелевських ділянок кривих для сплавів від чистого кобальту. У таблиці 1 представлено хімічний склад покриттів сплавом CoRe, значення густини струму осадження сплаву ( $j$ ,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), значення коефіцієнтів рівняння Тафеля ( $a$ ,  $b$ , В),

логарифму густини струму обміну водню ( $\log j_0$ , А·см<sup>-2</sup>) та перенапруги водню за оберної густини струму 10 мА ( $\Delta E_{j=10}$ , В), які було розраховано з представлених ВА залежностей. Коефіцієнт  $b$  у випадку виділення водню на поверхні кобальту складає 120 мВ, що відповідає лімітуючій стадії переносу заряду (реакції Фольмера). Серед неплатинових металів реній є металом, який ближче всього до платини за величиною енергії зв'язку Me-H [15] та належить до групи металів, для котрих є характерною лімітуюча стадія електрохімічної десорбції (реакція Гейровського), як і для платини [16], значення коефіцієнту  $b$  для цих металів складає 40 мВ. Для сплавів це значення є проміжним і складає 60–90 мВ. Зміна значення коефіцієнту  $b$ , як правило, свідчить про зміну механізму реакції, але у цьому випадку немає чіткого переходу між двома відомими та доведеними стадіями механізму. Треба враховувати, що поверхня сплавів зазнає значних змін після електроосадження та в процесі електровідновлення водню. Це, першою чергою, окиснення поверхні киснем з повітря впродовж зберігання з наступним відновленням

цих оксидів воднем, що утворюється, збільшення ступеня заповнення поверхні атомарним воднем та наводнювання ренію. Це може бути причиною викривлення експериментальних даних при зберіганні механізму, який є характерним для кобальту. За даними дослідників [17, 18], цьому явищу може бути ще інше пояснення – велика кількість ренію чи інших тугоплавких металів на поверхні може призвести до того, що реакції Фольмера та Гейровського можуть проходити з порівняними швидкостями, що і дає середню величину нахилу 60–80 мВ.

З експериментальних даних можна зробити висновок про те, що використання електролітичних сплавів *CoRe* дозволяє збільшити густину струму обміну водню з  $8.3 \cdot 10^{-5}$  до  $3.8 \cdot 10^{-4}$  А·см<sup>-2</sup> порівняно з кобальтом. З іншого боку, порівняння цих величин не може бути однозначним за великої різниці між коефіцієнтами  $b$ , тому найбільш точною характеристикою електрокаталітичної активності ми вважаємо перенапругу виділення водню. Використання таких сплавів може зменшити її в середньому на 110–150 мВ.

Таблиця 1

**Склад та показники електрокаталітичної активності покриттів сплавом *CoRe***

| $j$ , мА·см <sup>-2</sup>                                    | [Re], ат.% | $a$ , В | $b$ , В | $-\lg j_0$ , А·см <sup>-2</sup> | $\Delta E_{j=10}$ , В |
|--------------------------------------------------------------|------------|---------|---------|---------------------------------|-----------------------|
| <i>CoRe-1</i> (0.01 моль·л <sup>-1</sup> KReO <sub>4</sub> ) |            |         |         |                                 |                       |
| 5                                                            | 44.4       | 0.26    | 0.069   | 3.77                            | 0.127                 |
| 10                                                           | 51.1       | 0.22    | 0.064   | 3.44                            | 0.095                 |
| 20                                                           | 58.9       | 0.25    | 0.073   | 3.42                            | 0.114                 |
| 30                                                           | 52.8       | 0.27    | 0.071   | 3.80                            | 0.140                 |
| <i>CoRe-2</i> (0.05 моль·л <sup>-1</sup> KReO <sub>4</sub> ) |            |         |         |                                 |                       |
| 5                                                            | 59.8       | 0.37    | 0.096   | 3.85                            | 0.173                 |
| 10                                                           | 67.0       | 0.22    | 0.059   | 3.73                            | 0.101                 |
| 30                                                           | 64.3       | 0.25    | 0.059   | 4.24                            | 0.134                 |

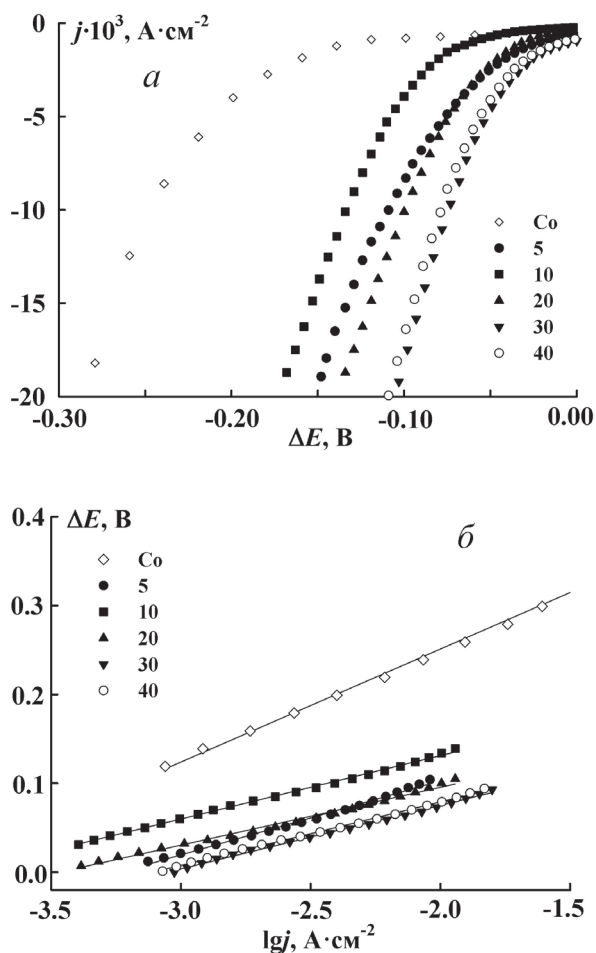


Рис. 3. Експериментальні (а) і представлені у координатах Тафеля (б) ВА залежності на покриттях сплавом *CoWRe*

Таблиця 2

**Склад та показники електрокаталітичної активності покриттів сплавом *CoWRe***

| $j$ , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $[\text{Re}(+\text{W})]$ , ат.% | $a$ , В | $b$ , В | $-\lg j_0$ , $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $\Delta E_{j=10}$ , В |
|----------------------------------------|---------------------------------|---------|---------|----------------------------------------------|-----------------------|
| 5                                      | 27.2 (+5.2)                     | 0.27    | 0.083   | 3.25                                         | 0.110                 |
| 10                                     | 40.9 (+5.3)                     | 0.27    | 0.071   | 3.80                                         | 0.135                 |
| 20                                     | 38.0 (+5.0)                     | 0.23    | 0.065   | 3.54                                         | 0.097                 |
| 30                                     | 20.2 (+3.9)                     | 0.22    | 0.072   | 3.06                                         | 0.075                 |
| 40                                     | 14.9 (+3.7)                     | 0.22    | 0.072   | 3.06                                         | 0.078                 |

Бінарні сплави металів підгрупи заліза з вольфрамом є відомими електрокаталізаторами виділення водню. Дослідження тернарного сплаву *CoWRe* є цікавим, тому що такий сплав поєднує з кобальтом два тугоплавкі метали зі своїми особливостями.

На рис. 3 представлено ВА залежності, одержані на зразках покриттів сплавом *CoWRe* – експериментальні та у напівлогарифмічних координатах, густину струму осадження вказано на рисунку. Видно, що у випадку сплавів *CoWRe* найбільш активними є покриття, які було осаджено за густини струму 30–40  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . У таблиці 2 представлено хімічний склад покриттів потрійним сплавом *CoWRe*, значення густини струму осадження сплаву, коефіцієнтів рівняння Тафеля та показників електрокаталітичної активності.

Із даних таблиці видно, що коефіцієнт  $b$  складає 65–83 мВ у тому ж діапазоні, що і для бінарних сплавів, але сплави *CoWRe* виявилися більш електрокаталітично активними та дозволяють збільшити густину струму обміну водню до  $8.70 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  та зменшити перенапругу виділення водню на 170 мВ порівняно з кобальтом.

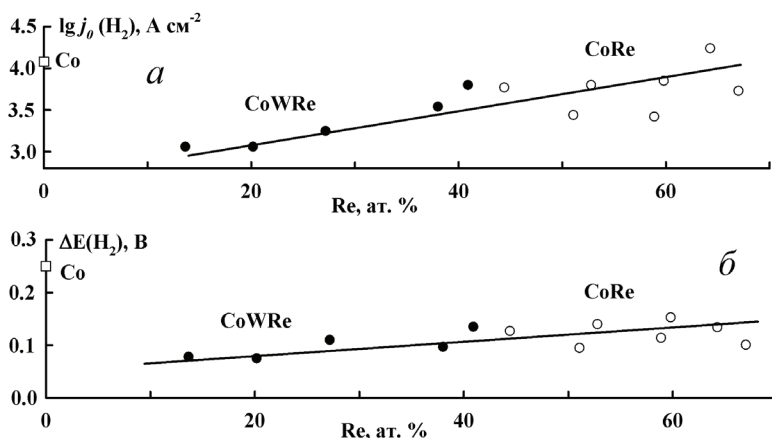


Рис. 4. Залежності логарифму струму обміну (а) та перенапруги водню  $\Delta E_{j=10}$  (б) від вмісту ренію у сплавах CoRe та CoWRe

Для більш наочної оцінки впливу хімічного складу покриттів на їхні властивості на рис. 4 наведено залежності логарифму струму обміну та перенапруги водню від вмісту ренію.

Кращу електрокаталітичну активність сплавів CoWRe, як видно з рис. 4, можна пояснити як синергетичною дією двох тугоплавких металів, так і наслідком їхнього малого вмісту у сплаві. Наявність невеликої кількості атомів тугоплавких металів дозволяє отримати такий розподіл елементів на поверхні, який забезпечує протікання поверхневої дифузії адатомів водню (спіловер-ефект) від атома ренію (чи вольфраму), де приєднання електрона відбувається швидко та зворотньо, до атому кобальту, на якому швидко проходить електрохімічна десорбція.

Цей сплав можна розглядати як перспективний для застосування у електрокаталізі реакції виділення водню. Область оптимальних значень розташована у діапазоні значень від мінімальних до 20% ренію. Отриманий результат збігається з даними наукових досліджень щодо електрокаталітичної активності у реакції відновлення водню бінарних сплавів кобальту з воль-

фрамом; згідно цих результатів оптимальна область розташована до значень відносного вмісту вольфраму 0.4 [3]. Тобто, оптимальними є значення, що відповідають лігуванню основного металу. Тернарний сплав CoWRe має перевагу перед сплавом CoW тому, що крім електрокаталітичної активності має більшу корозійну стійкість та твердість, тобто є більш придатним для практичного застосування.

**ВИСНОВКИ.** Бінарні (CoRe) та тернарні (CoWRe) електролітичні сплави проявляють електрокаталітичні властивості у реакції відновлення водню у лужному середовищі. Використання тернарних сплавів дозволяє збільшити майже на порядок величину густини струму обміну та зменшити перенапругу водню на 150–170 мВ порівняно з кобальтом. Збільшення вмісту ренію у сплавах до кількості понад 30 ат. % призводить до погіршення показників електрокаталітичної активності. За співставленням усіх отриманих значень струму обміну та перенапруги водню, найкращими електрокаталізаторами відновлення водню у лужному розчині можуть бути покриття тернарними сплавами CoWRe з кількістю ренію 15–20 ат. %.

**Подяка.** Роботу було проведено в рамках Цільової дослідницької програми НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства», проект № 28/20-Н, 2020.

Показано, что лучшими электрокатализаторами восстановления водорода в щелочном растворе могут быть покрытия тернарными сплавами *CoWRe* с количеством рения 15–20 ат. %.

**Ключевые слова:** сплав, кобальт, рений, вольфрам, электрокатализ

#### ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СУПЕРСПЛАВАХ *CoRe*, *CoWRe*, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

**Ю. С. Японцева\*, Т. В. Мальцева,  
В. С. Кублановский**

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

*\*e-mail: juliya\_yap@ukr.net*

Методом стационарной вольтамперометрии исследована реакция электровосстановления ионов водорода на бинарных *CoRe* и тернарных *CoWRe* сплавах, электроосажденных из цитратного электролита с разным количеством перрената калия (0.01 и 0.05 моль·л<sup>-1</sup>) в зависимости от плотности тока осаждения (5–40 мА·см<sup>-2</sup>). Рассчитаны кинетические параметры реакции и показано, что использование тернарных сплавов позволяет увеличить почти на порядок величину плотности тока обмена и значительно уменьшить перенапряжение водорода по сравнению с кобальтом.

#### ELECTROCATALYSIS OF THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON *CoRe*, *CoWRe* SUPERALLOYS DEPOSITED FROM CITRATE ELECTROLYTE

**Yu. S. Yarpontseva\*, T. V. Maltseva,  
V. S. Kublanovsky**

*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: juliya\_yap@ukr.net*

The reaction of electroreduction of hydrogen ions on binary *CoRe* and ternary *CoWRe* alloys electrodeposited from a citrate electrolyte with different amount of potassium perrhenate (0.01 and 0.05 mol·L<sup>-1</sup>) depending on the deposition current density (5–40 A·cm<sup>-2</sup>) has been investigated by the method of stationary voltammetry. The kinetic parameters of the reaction have been calculated, and it is shown that the use of ternary alloys allows one to increase the value of exchange current density by almost an order of magnitude and significantly reduce the overvoltage of hydrogen reduction in comparison with cobalt.

It is shown that the best electrocatalysts for the reduction of hydrogen in alkaline solution can be ternary CoWRe alloys with a rhenium content of 15–20 at. %.

**Key words:** alloy, cobalt, rhenium, tungsten, electrocatalysis.

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H. et al.* Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // *Powder Metall Met. Ceram.* – 2009. – **48**. – P. 419–428.
2. *Eliaz N., Gileadi E.* Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // *Modern Aspects of Electrochemistry*. ed. C. Vayenas et al., Springer, New York. – 2008. – V. **42**.
3. *Vernickaite E., Tsyntsaru N., Sobczak K., Cesiulis H.* Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium // *Electrochimica Acta.* – 2019. – **318**. – P. 597–606.
4. Манилевич Ф. Д., Козин Л. Ф., Машкова Н. В., Куцый А. В. Снижение перенапряжения выделения водорода на стальных катодах путем модифицирования их поверхности электролитическими сплавами // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – **2**, № 4. – С. 52–54.
5. *Vernickaite E., Bersirova O., Cesiulis H. and Tsyntsaru N.* Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath // *Coatings*. 2019. – **9**, No85. – doi:10.3390/coatings9020085.
6. Rhenium, in: *ASM Handbook*, vol. 2, 10th ed., ASM International, Ohio, 1990, p. 1150.
7. *Eliaz N., Gileadi E.* Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*. 42. – Springer, New York. – 2008. – P. 191 (Chapter 4).
8. *Naor A., Eliaz N., Gileadi E.* Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions // *J. Electrochemical Society.* – 2010. – **157**. – P. 422–427.
9. *Jaksic M.M.* Electrocatalysis of Hydrogen Evolution in the Light of the Brenner-Engel Theory for Bonding in Metals and Intermetallic Phases // *Electrochim. Acta.* – 1984. – **29**. – P. 1539–1550.
10. *Naor A., Eliaz N., Gileadi E.* Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions // *Electrochimica Acta.* – 2009. – **54**. – P. 6028–6035.
11. *Berezina S. I., Keshner T. D., Sharapova L. G.* Influence of the composition of the iron subfamily element complexes on the stimulated cathodic reduction of rhenate-ions into an alloy of citrate-glycinate electrolytes // *Elektrokhimiya.* – 1994. – **30**. – P. 174–179.
12. *Schalenbach M., Zeradjanin A., Kasian O., Cherevko S., Mayrhofer K.J.J.* A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – **13**. – P. 1173–1226.
13. *Японцева Ю. С., Мальцева Т. В., Куб-*

- лановський В. С. Особливості електроосадження сплаву кобальт-вольфрам-рентій // Укр. хім. журнал. – 2019. – 85. – С. 80–87.
14. Ермоленко И. Ю., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Каракуркчи А. В., Мирная Т. Ю. Особенности соосаждения железа (III) с молибденом из цитратных электролитов // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2015. – 6, № 104. – С. 47–54.
15. Quaino P., Juarez F., Santos E. and Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses Beilstein J. Nanotechnol. 2014. – 5 – P. 846–854.
16. Conway B. E., Tilak B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed H *Electrochimica Acta*. – 2002. – 47. – P. 3571–3594.
17. Kuznetsov V. V., Gamburg Yu. D., Zhulikov V. V., Krutskikh V. M., Filatova E. A., Trigub A. L., Belyakova O. A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta*. – 2020, DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136610.
18. Wang C., Bilan H. K., Podlaha E. J. Electrodeposited Co-Mo-TiO<sub>2</sub> Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // *J. Electrochemical Society*. – 2019. – 166, No10. – F661–F669.
2. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008. 42. ed. C. Vayenas et al., Springer, New York.
3. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2019. 318: 597.
4. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Куцый А.В. Снижение перенапряжения выделения водорода на стальных катодах путем модифицирования их поверхности электролитическими сплавами. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. 2(4): 52.
5. Vernickaite E., Bersirova O., Cesiulis H. and Tsyntsaru N. Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. 9(85). – doi:10.3390/coatings 9020085
6. Rhenium, in: ASM Handbook, vol. 2, 10th ed., ASM International, Ohio. 1990. p. 1150.
7. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*. 42. Springer, New York. 2008. P. 191 (Chapter 4).
8. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions *J. Electrochemical Society*. 2010. 157: 422.
9. Jaksic M.M. Electrocatalysis of Hydrogen

## REFERENCES

1. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H. et al. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys *Powder Metall Met. Ceram.* 2009. 48: 419.

- Evolution in the Light of the Brenner-Engel Theory for Bonding in Metals and Intermetallic Phases. *Electrochim. Acta*. 1984. **29**: 1539.
10. Naor A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 2009. **54**: 6028.
  11. Berezina S.I., Keshner T. D., Sharapova L. G. Influence of the composition of the iron subfamily element complexes on the stimulated cathodic reduction of rhenate- ions into an alloy of citrate-glycinate electrolytes *Elektrokhimiya*. 1994. **30**: 174.
  12. Schalenbach M., Zeradjanin A., Kasian O., Cherevko S., Mayrhofer K. J.J. A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2018. **13**: 1173.
  13. Японцева Ю. С., Мальцева Т. В., Кублановський В. С. Особливості електроосадження сплава кобальт – вольфрам – реній // Укр. хім. журн. 2019. **85**: 80.
  14. Ермоленко И. Ю., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Каракуркчи А. В., Мирная Т. Ю. Особенности соосаждения железа (III) с молибденом из цитратных электролитов. *Вопросы химии и химической технологии*. Днепропетровск: ГБУЗ УГХТУ. 2015. **6**(104): 47.
  15. Quaino P., Juarez F., Santos E. and Schmickler W. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses Beilstein *J. Nanotechnol*. 2014. **5**: 846.
  16. Conway B.E., Tilak B.V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed H. *Electrochimica Acta*. 2002. **47**: 3571.
  17. Kuznetsov V.V., Gamburg Yu.D., Zhulikov V.V., Krutskikh V.M., Filatova E.A., Trigub A.L., Belyakova O.A. Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction // *Electrochimica Acta*. 2020, DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136610.
  18. Wang C., Bilan H. K., Podlaha E. J. Electrodeposited Co-Mo-TiO<sub>2</sub> Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction *J. Electrochemical Society*. 2019. **166**(10): F661.

Стаття надійшла 12.06.19.

# ВПЛИВ АЗОІНІЦІАТОРІВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ТА МОРФОЛОГІЮ ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІМЕТИЛ-МЕТАКРИЛАТ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

Л. Ф. Косянчук\*, О. І. Антоненко, В. К. Грищенко, Н. А. Бусько, Т. Д. Ігнатова, Л. О. Воронцова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ 02160, Україна

\*e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

Досліджено кінетику утворення компонентів взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) поліуретан/поліметилметакрилат, отриманих *in situ*, та фазовий поділ, викликаний хімічними реакціями, за наявності в реакційній суміші олігоазоініціаторів полімеризації метилметакрилату, які містять фрагменти поліуретанового ланцюга. Показано, що введенням олігоазоініціаторів різної хімічної природи можливо контролювати процес формування ВПС завдяки утворенню під час синтезу блоккополімерів, які діють як компатибілізатори суміші, сповільнюючи процес фазового поділу та сприяючи утворенню більш тонкої структури ВПС.

**Ключові слова:** взаємопроникні полімерні сітки, олігоазоініціатори, хімічна кінетика, фазовий поділ, морфологія

**ВСТУП.** Взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) – суміші двох сітчастих полімерів, які утворюються водночас *in situ* з однофазних реакційних сумішей, є результатом накладання двох процесів: хімічних реакцій синтезу компонентів та індукованого ними фазового поділу, спричиненого виникненням в системі несумісності [1–3]. Утворювані гетерогенні системи часто мають незначну міжфазову адгезію, що призводить до незадовільних фізико-хімічних властивостей. Вирішити проблему підвищення сумісності компонентів можна за рахунок сповільнення процесу фазового поділу з метою одержання більш тонкої дисперсної структури сумішей. Для цього часто використовують спеціальні добавки, так звані *компатибілі-*

*затори* – сполуки, які здатні до фізичної або хімічної взаємодії з компонентами суміші на межі поділу фаз, що сприяє стабілізації системи і кращому диспергуванню одного компонента в іншому. Як макромолекулярні компатибілізатори найчастіше використовують кополімери, які вводять в суміші або в готовому вигляді, або одержують *in situ* в результаті реакцій міжланцюгового обміну, а також хімічної взаємодії функціональних груп, спеціально введених в компоненти сумішей. Докладний аналіз експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню таких систем, наведено в монографії [4]. В аналізованих роботах кополімери розглядають як компатибілізатори сумішей вже готових полімерів.

Проте ВПС і напів-ВПС, а також суміші лінійних полімерів, що формуються *in situ* з однофазних мономерних систем і зазнають у процесі їхнього утворення фазового поділу, також можна компатибілізувати введенням в такі реакційні системи кополімерів або в готовому вигляді, або отримувати їх безпосередньо *in situ* водночас із компонентами суміші. У літературі є лише кілька робіт, присвячених таким дослідженням [5, 6]. Так, в роботі [5] було показано, що додавання макромонуеру полівінілацетату (ПВА) з кінцевими метакрилатними групами в систему метилметакрилат (ММА)–кополімер етилену з вінілацетатом, що полімеризується, призводить до збільшення часу початку фазового поділу і зменшення його швидкості, при цьому формується більш стабільна структура суміші з меншими розмірами доменів. Автори роботи пояснюють це зменшенням міжфазового натягу в результаті утворення в суміші прищепленого кополімеру поліметилметакрилат (ПММА)–ПВА. Аналогічний ефект істотного сповільнення фазового поділу було виявлено і при отриманні епоксиретанових композицій при введенні в реакційну суміш епоксиретанового кополімеру, який також формувався в процесі синтезу [6]. Композиції, що містять кополімер, мали кращі механічні властивості, зокрема, більш високі значення відносного подовження і розривної міцності.

Існує ще одна можливість утворення кополімерів *in situ*, коли процес радикальної полімеризації одного з компонентів суміші ініціюється олігомерним ініціатором, молекули якого складаються з фрагментів молекул іншого компонента [7–10].

Раніше [11] було показано, що, використовуючи олігомерний азоініціатор (ОАІ)

полімеризації ММА, молекула якого містить фрагменти молекули поліуретану (ПУ) з олігоєфірним блоком на основі олігооксипропіленгліколю, можна регулювати процес формування структури в напів-ВПС на основі зшитого ПУ і лінійного ПММА. Введення такого азоініціатора у вихідну реакційну суміш приводило до утворення в системі блоккополімерів, які сповільнювали фазовий поділ і сприяли утворенню більш тонкої структури суміші з розмірами доменів в кілька разів меншими, ніж в суміші без азоініціатора. Для детальнішого вивчення перебігу процесів у такій системі важливо дослідити, яким чином на кінетику хімічних реакцій, фазовий поділ та морфологію напів-ВПС впливає введення в реакційну суміш азоініціаторів іншої хімічної природи з іншою кількістю груп, що ініціюють полімеризацію. Такі дослідження є важливими як в науковому аспекті, так і в прикладному. Вони дають нові знання про процеси утворення полімерних систем та дозволяють знаходити нові способи регулювання структури і властивостей полімерних матеріалів. У зв'язку з цим метою цієї роботи було дослідження впливу введення двох типів ОАІ, що мають різну природу олігоєфірного блоку (на основі складного (ОАІ-1) та простого (ОАІ-2) олігоєфірдіолу), на процес утворення ПУ/ПММА напів-ВПС.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Об'єктами дослідження були суміші ПУ/ПММА складу 10/90 мас. %. Сітчастий поліуретан синтезували з макродіізоціанату (МДІ) на основі олігодіетиленглікольадипінату (ОДА) з молекулярною масою (ММ) 800 і гексаметилендіізоціанату (ГМДІ), взятих у співвідношенні 1 : 2, (МДІ-1) (ММ = 1136, вміст NCO-груп – 6,29 %)

і триметилпропану як зшивача ланцюга в стехіометричній кількості до макродіізоціанату. В уретанову суміш додавали розраховану кількість ММА з розчищеною в ній сумішшю ініціаторів (азо-біс-ізобутиронітрил (ДАК) і ОАІ), загальна концентрація якої становила 0,005 моль/л. Для отримання ОАІ-1 і ОАІ-2 використовували, відповідно, два різних МДІ: МДІ-1 та МДІ-2 (ММ = 2336, вміст NCO-груп – 3,14 %) з олігооксипропіленгліколю (ОПГ)

з ММ = 2000 і ГМДІ. Співвідношення взятих олігоєфірдіолів та ГМДІ складало 1 : 2. Олігоазоініціатори синтезували на основі азо-біс-ізобутирогідразону циклогексанону (АГН-ЦГ) ( $T_{пл} = 116-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , вміст азоту – 7,2 %, газове число – 57,4 мл/г) і МДІ при мольному співвідношенні (АГН-ЦГ) : (МДІ) = 2:1. Олігоазоініціатор має будову R-X-R, де R – АГН-ЦГ, а X – блок МДІ-1 або МДІ-2. Реакцію утворення таких ОАІ наведено на прикладі ОАІ-2 (рис. 1):

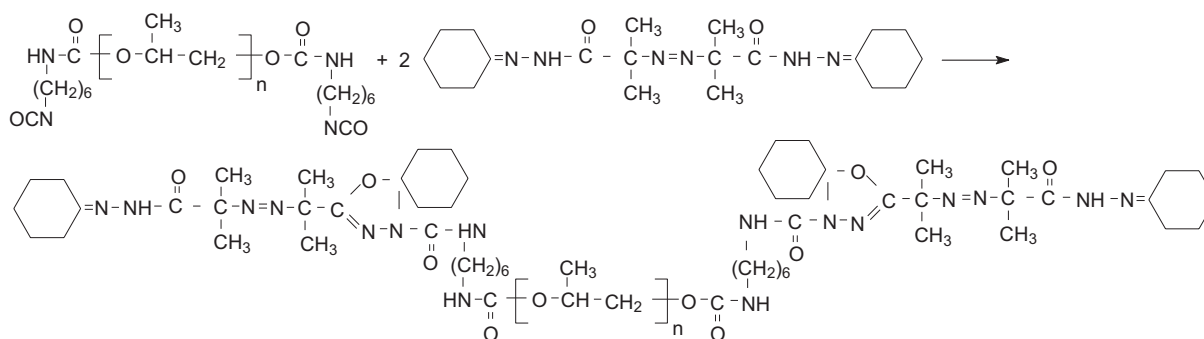


Рис. 1. Схема реакції утворення олігомерного азоініціатора на основі простого олігоєфірдіолу

При взаємодії ацилгідразонних груп з ізоціанатами утворюються оксадіазолін-карбаматні цикли [12].

Одночасні реакції утворення ПУ і ПММА за наявності в системі ОАІ й без нього проводили за  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кінетику утворення ПУ й ПММА досліджували методом ізотермічної калориметрії відповідно до методики, описаної в роботі [13].

На початку досліджень доцільно вивчити вплив вибраних ОАІ на полімеризацію індивідуального ММА. На рис. 2 наведено кінетичні криві полімеризації ММА. Видно, що зі збільшенням вмісту обох ОАІ швидкість полімеризації падає.

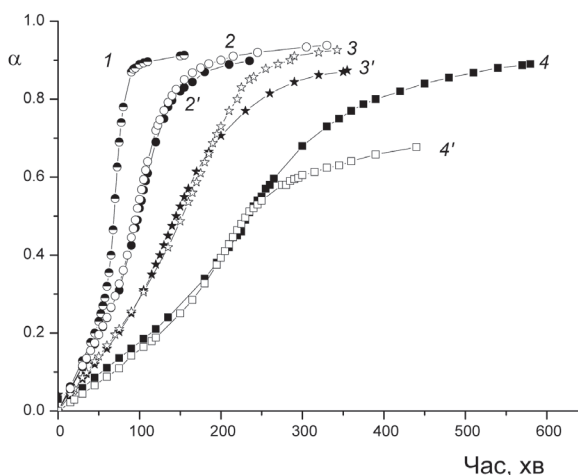


Рис. 2. Кінетичні криві утворення ПММА за концентрації ОАІ 0 (1); 0,001 (2, 2'); 0,0025 (3, 3') і 0,004 моль/л (4, 4') для ОАІ-1 (2, 3, 4) та ОАІ-2 (2', 3', 4').

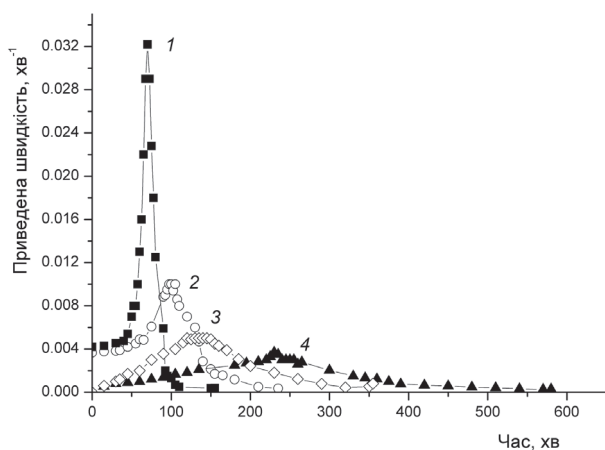


Рис. 3. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

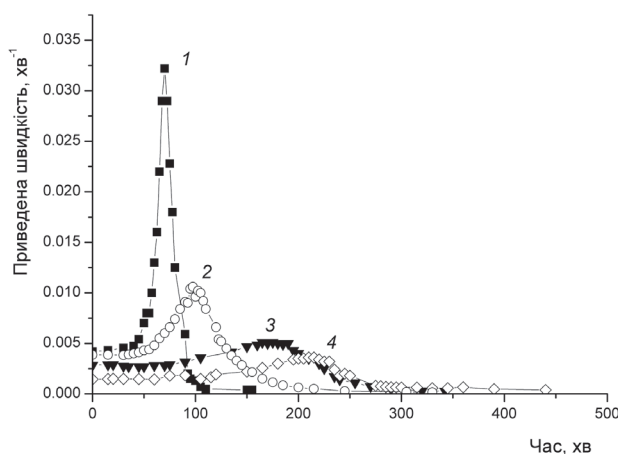


Рис. 4. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА за концентрації ОАІ-2 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакції полімеризації ММА при використанні ОАІ

| Концентрація ОАІ, моль/л | ОАІ-1                                 |                                      | ОАІ-2                                 |                                      |
|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|                          | Час досягнення $W_{\text{макс}}$ , хв | $W_{\text{макс}}$ , хв <sup>-1</sup> | Час досягнення $W_{\text{макс}}$ , хв | $W_{\text{макс}}$ , хв <sup>-1</sup> |
| 0                        | 70                                    | 0,0320                               | 70                                    | 0,0320                               |
| 0,001                    | 100                                   | 0,0100                               | 100                                   | 0,0110                               |
| 0,0025                   | 136                                   | 0,0052                               | 178                                   | 0,0051                               |
| 0,004                    | 242                                   | 0,0032                               | 217                                   | 0,0036                               |

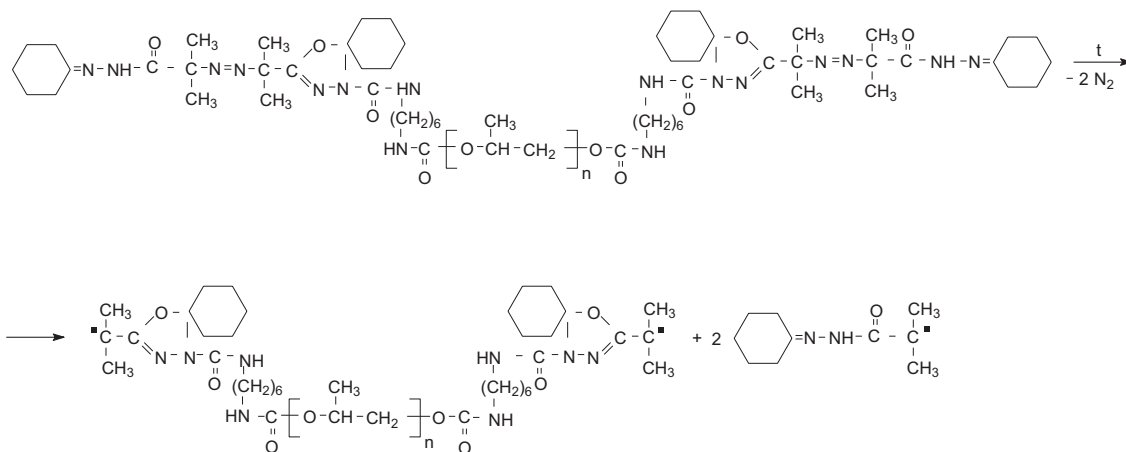


Рис. 5. Схема реакції розпаду ОАІ-2.

Це також впливає з рис. 3, 4 і таблиці 1, де показано змiну приведених швидкостей полімеризації залежно від вмісту ОАІ-1 і ОАІ-2.

Реакцію розпаду олігоазоініціатора наведено на прикладі ОАІ-2 (рис. 5).

Бірадикал ініціює утворення блоккополімеру ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА, а два інших, поряд із радикалами, які утворюються при розпаді ДАК, – полімеризацію ММА.

Аналіз отриманих результатів показує, що природа ОАІ на початкових стадіях полімеризації практично не позначається на реакції, і тільки на кінцевому етапі за великого вмісту ОАІ спостерігають зміни – реакція більш завершена при використанні ОАІ-1. Внаслідок більшої електронодонорності естерних груп в ОАІ-1 порівняно з естерними групами ОАІ-2 [14] в ОАІ-1 утворюються міцніші водневі зв'язки, що призводить до більш в'язкої системи і, відповідно, до пришвидшення полімеризації. Падіння величини приведеної швидкості зі збільшенням концентрації ОАІ обох типів зумовлено меншою константою розпаду ОАІ за 80 °С. Для ДАК вона становить  $1,36 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , а для ОАІ –  $0,81 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  [15].

Для дослідження кінетики формування напів-ВПС ПУ/ПММА за наявності в системі ОАІ різної хімічної природи вибрано суміш ПУ/ПММА складу 10/90 мас. % при використанні суміші ініціаторів із концентрацією 0,005 моль/л на відміну від раніше проведених нами досліджень [11], де було вивчено суміші з більшим вмістом ПУ і більшою концентрацією суміші ініціаторів. Цей вибір зумовлений складом олігоазоініціаторів, в яких вміст азогруп, що ініціюють полімеризацію, вдвічі перебільшує використовуваний раніше [11]. Це призводило до значного зростання швидкості полімеризації і, як наслідок, до вельми проблематичного розділення кінетичних кривих реакцій уретаноутворення і полімеризації ММА на основі отримуваних термограм.

Треба також відзначити, що картина поведінки ОАІ при формуванні суміші ПУ/ПММА складніша, ніж при полімеризації тільки ММА. Це зумовлено тим, що до складу олігомерного азоініціатора входить реакційна гідрозонна група, яка взаємодіє з МДІ-1, що призводить до утворення поліініціатора (на прикладі ОАІ-2) (рис. 6):

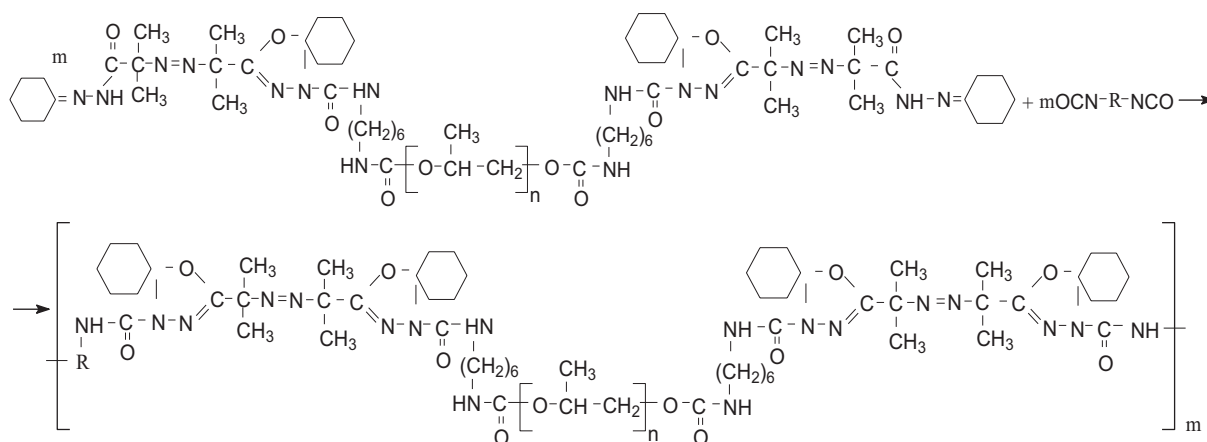


Рис. 6. Схема реакції утворення поліініціатора

Його розпад призводить до виникнення двох бірадикалів (рис. 7):

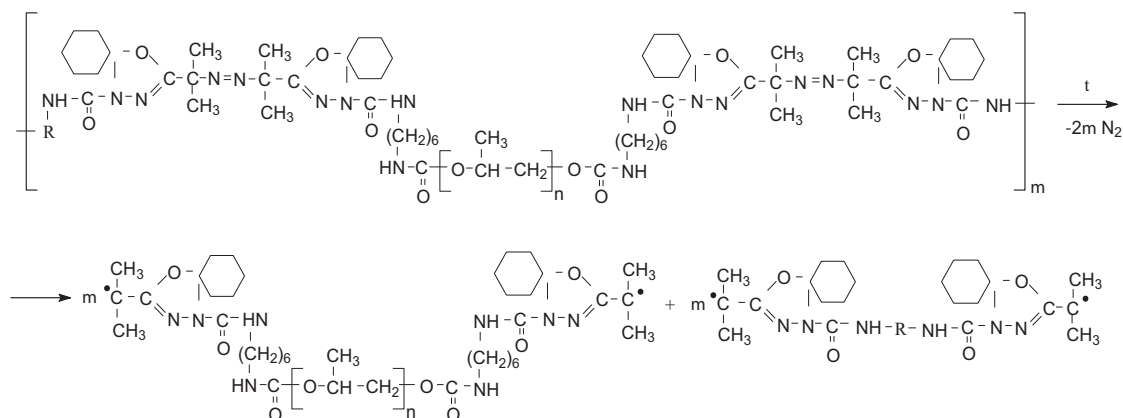


Рис. 7. Схема реакції розпаду поліініціатора

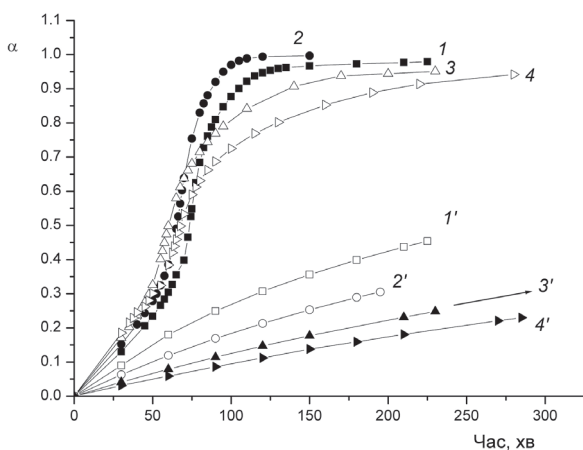


Рис. 8. Кінетичні криві утворення ПММА (1-4) і ПУ (1'-4') в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1, 1'); 0,001 (2, 2'); 0,0025 (3, 3') і 0,004 моль/л (4, 4')

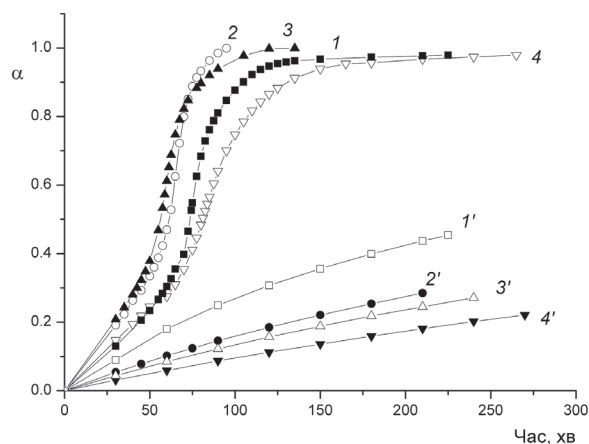


Рис. 9. Кінетичні криві утворення ПММА (1-4) і ПУ (1'-4') в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-2 0 (1, 1'); 0,001 (2, 2'); 0,0025 (3, 3') і 0,004 моль/л (4, 4')

При використанні ОАІ-1 у суміші утворюється один блоккополімер ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА, при використанні ОАІ-2 – два: ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА і ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА.

На рис. 8 і 9 наведено кінетичні криві утворення ПУ і ПММА залежно від концентрації ОАІ в системі відповідно для ОАІ-1 і ОАІ-2, а кінетичні параметри цих реакцій – в табл. 2.

Таблиця 2  
Кінетичні параметри реакцій утворення ПУ і ПММА залежно від концентрації ОАІ

| Концентрація<br>ОАІ, моль/л | ОАІ-1                                         |                                             |                                      | ОАІ-2                                         |                                             |                                      |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
|                             | $K_{\text{ПУ}} \times 10^3$ , л/<br>(хв·моль) | Час<br>досягнення<br>$W_{\text{макс}}$ , хв | $W_{\text{макс}}$ , хв <sup>-1</sup> | $K_{\text{ПУ}} \times 10^3$ , л/<br>(хв·моль) | Час<br>досягнення<br>$W_{\text{макс}}$ , хв | $W_{\text{макс}}$ , хв <sup>-1</sup> |
| 0                           | 50,01                                         | 74                                          | 0,034                                | 50,01                                         | 74                                          | 0,034                                |
| 0,001                       | 29,18                                         | 67                                          | 0,031                                | 23,85                                         | 65                                          | 0,039                                |
| 0,0025                      | 18,53                                         | 57                                          | 0,020                                | 18,85                                         | 60                                          | 0,032                                |
| 0,004                       | 13,57                                         | 66                                          | 0,016                                | 12,63                                         | 82                                          | 0,017                                |

Одразу треба відзначити, що наведені величини константи швидкості реакції утворення ПУ мають тільки оціночний характер через малий вміст уретанових компонентів в системі. З рис. 8, 9 і табл. 2 видно, що зі збільшенням вмісту як одного, так і другого ОАІ в сумішах швидкість і константа швидкості реакції утворення ПУ падає. Така тенденція спостерігалась і у разі використання ОАІ на основі олігооксипропіленгліколю, але з меншим вмістом азогруп [11]. Таке падіння можна пояснити тим, що блоккополімери, які виникають в системі, можуть утворювати водневі зв'язки з макродіізоціанатом, що призводить до зниження рухливості останнього і як результат – до зменшення швидкості утворення ПУ. При цьому природа ОАІ несуттєво позначається на зміні швидкості реакції та її константи.

Що стосується впливу вмісту ОАІ і його природи на реакцію полімеризації ММА (рис. 10 і 11), то тут спостерігають істотні зміни в характері отриманих залежностей порівняно з описаним раніше впливом ОАІ на таку ж реакцію в подібних сумішах [11].

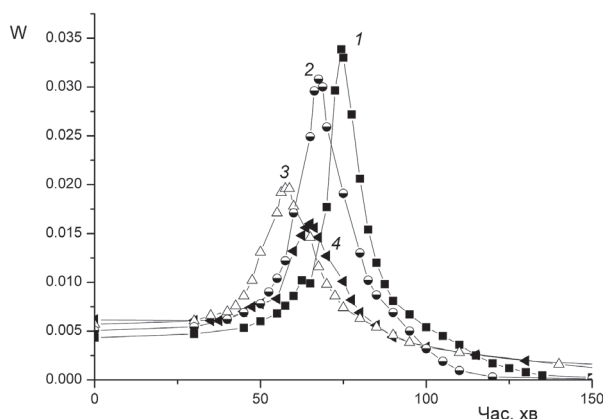


Рис. 10. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Якщо раніше спостерігали монотонне зниження швидкості полімеризації ММА, і воно було пов'язане зі зменшенням константи розпаду ОАІ порівняно з ДАК, то в цьому випадку при використанні обох ОАІ спостерігають екстремальну залежність часу досягнення максимуму приведеної швидкості від їхнього вмісту в системі: спочатку він зменшується (максимальне прискорення реакції спостерігають при

співвідношенні концентрації ОАІ : ДАК = 1 : 1), а потім збільшується (реакція полімеризації сповільнюється). Якщо можливою причиною росту приведеної швидкості при концентрації ОАІ 0,001 і 0,0025 моль/л може бути збільшення загальної кількості реакційних центрів радикальної полімеризації (окрім двох радикалів при розпаді ДАК ще і велика кількість бірадикалів при розпаді утворюваного в системі поліініціатора), то зниження приведеної швидкості полімеризації за подальшого збільшення концентрації ОАІ можна пов'язати зі зниженням його ефективності порівняно з ДАК.

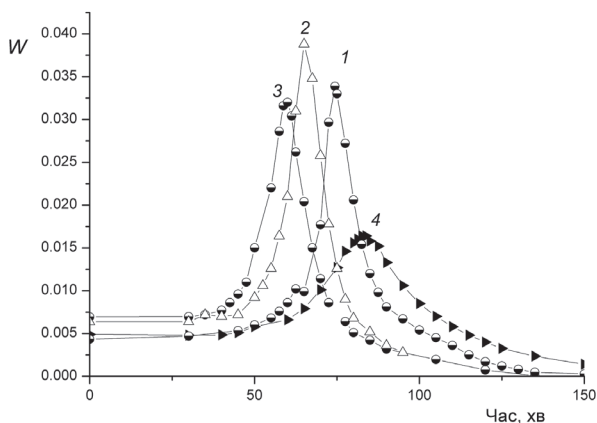


Рис. 11. Часова залежність приведеної швидкості полімеризації ММА в суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-2 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Як впливає з табл. 2, максимальне значення приведених швидкостей монотонно падає при збільшенні вмісту ОАІ в сумішах, що може бути пов'язано зі зменшенням констант його розпаду порівняно з ДАК. При цьому необхідно відмітити, що природа ініціатора не впливає на характер зміни швидкості полімеризації, а спостережуване більше сповільнення реакції за най-

більшій концентрації (0,004 моль/л) ОАІ на основі простого олігоєфірдіолу може бути, ймовірно, зумовлено тією ж причиною, що і при полімеризації чистого ММА за наявності ОАІ.

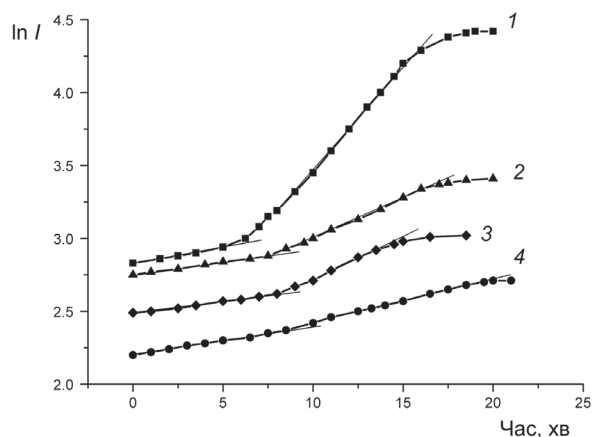


Рис. 12. Залежність  $\ln I = f(t)$  для суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

Оскільки хімічні реакції утворення компонентів суміші супроводжуються фазовим поділом, паралельно методом світлорозсіяння вивчали цей процес відповідно до методики, описаної в [16], а за допомогою оптичного мікроскопа МБІ-6 досліджували структуру отриманих сумішей.

Відомо, що незалежно від механізму фазового поділу за індукованого реакцією фазового поділу перехід системи від однофазового до двофазового стану супроводжується зломом на залежності інтенсивності світлорозсіяння  $I$  від часу реакції  $t$ . За цим зломом визначають момент початку фазового поділу. Якщо у процесі реакції фазовий поділ відбувається за механізмом спінодального розпаду, то залежність

$I = f(t)$  на його початкових стадіях описують співвідношенням [17]:

$$I = I_0 \exp[2R(q)]t, \quad (1)$$

де  $R(q)$  – фактор підсилення, що характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації за фазового поділу,  $q$  – хвильове число.

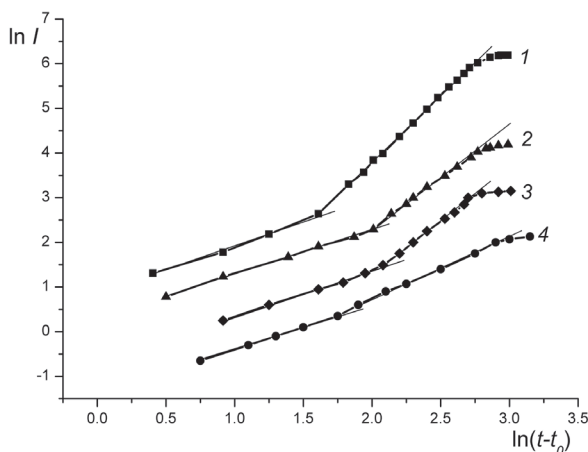


Рис. 13. Залежність  $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$  для суміші ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3) і 0,004 моль/л (4)

При механізмі нуклеації та росту, а також при спінодальному розпаді на пізніших стадіях, коли відбувається зміна розмірів структур, що розділяються, справедливим є співвідношення [5, 18]:

$$I \sim (t-t_0)^\beta, \quad (2)$$

де  $t_0$  – час початку фазового поділу.

Згідно з рівняннями (1) і (2) залежності  $\ln I = f(t)$  і  $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$  мають бути прямолінійними з нахилом  $2R(q)$  і  $\beta$  відповідно.

Для досліджуваної суміші ПУ/ПММА складу 10/90 мас. % із різною кількістю ОАІ-1 залежність  $\ln I = f(t)$  наведено на рис. 12, а залежність  $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$  – на рис. 13. Подібні залежності є типовими і для суміші ПУ/ПММА з різною кількістю іншого олігоазоініціатора (ОАІ-2), тому їх тут не наводять. Аналіз зазначених залежностей показує, що на кожній з них спостерігають, принаймні, дві прямолінійні ділянки, що свідчить про кілька стадій фазового поділу в процесі формування напів-ВПС.

Таблиця 3

Параметри фазового поділу в суміші ПУ/ПММА з ОАІ-1 і ОАІ-2

| Концентрація ОАІ, моль/л | Час початку фазового поділу, хв | Час початку 2 стадії фазового поділу, хв | Час кінця 2 стадії фазового поділу, хв | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $2R(q) \times 10^3, \text{с}^{-1}$<br>1-а ділянка | $2R(q) \times 10^3, \text{с}^{-1}$<br>2-а ділянка |
|--------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-----------|-----------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| ОАІ-1                    |                                 |                                          |                                        |           |           |                                                   |                                                   |
| 0                        | 21,5                            | 30,0                                     | 38,0                                   | 1,26      | 2,77      | 0,33                                              | 2,44                                              |
| 0,001                    | 24,0                            | 34,0                                     | 39,5                                   | 1,10      | 2,27      | 0,32                                              | 1,00                                              |
| 0,0025                   | 26,5                            | 35,0                                     | 41,5                                   | 1,00      | 2,17      | 0,31                                              | 0,87                                              |
| 0,004                    | 34,1                            | 41,6                                     | 53,1                                   | 1,00      | 1,60      | 0,30                                              | 0,60                                              |
| ОАІ-2                    |                                 |                                          |                                        |           |           |                                                   |                                                   |
| 0                        | 21,5                            | 30,0                                     | 38,0                                   | 1,26      | 2,77      | 0,33                                              | 2,44                                              |
| 0,001                    | 25,0                            | 35,0                                     | 41,0                                   | 1,05      | 2,17      | 0,31                                              | 0,97                                              |
| 0,0025                   | 28,0                            | 38,0                                     | 47,0                                   | 1,00      | 1,88      | 0,29                                              | 0,85                                              |
| 0,004                    | 36,0                            | 42,5                                     | 54,0                                   | 0,80      | 1,47      | 0,27                                              | 0,50                                              |

Крім цього видно, що зі збільшенням концентрації ОАІ-1 зменшуються нахили залежностей як  $\ln I = f(t)$ , так і  $\ln I = f[\ln(t-t_0)]$  (особливо на другій ділянці залежності  $\ln I = f(t)$ ), що вказує на уповільнення процесу фазового поділу при збільшенні вмісту ОАІ-1. (Аналогічний висновок стосується і суміші ПУ/ПММА з азоініціатором ОАІ-2).

Використовуючи дані рис. 12 і 13, ми розрахували величини  $2R(q)$  і  $\beta$ , які характеризують швидкість фазового поділу, на кожній з його стадій для суміші ПУ/ПММА з ОАІ-1. Результати цих розрахунків, а також аналогічні результати для суміші ПУ/ПММА з ОАІ-2 наведено в таблиці 3. Видно, що незалежно від природи ОАІ при збільшенні його вмісту в суміші збільшується час початку фазового поділу, час початку його другої стадії, а також час завершення другої стадії (загин на залежності  $\ln I = f(t)$ ). Швидкість фазового поділу (величини  $2R(q)$  і  $\beta$ ) при цьому зменшується. Причиною гальмування фазового поділу в сумішах з ОАІ може бути зменшення швидкості утворення ПУ, про що свідчать дані табл. 2. Окрім цього, при введенні у суміш ОАІ утворюються два блоккополімери: ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА та ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА, які діють як компатибілізатори суміші, а також виникають водневі зв'язки не тільки між утворюваними блоккополімерами і МДІ-1, а й між першими та карбонільними групами ПММА, що формується.

Наявність двох стадій фазового поділу можна пояснити таким чином. З рис. 12 і 13 випливає, що на кожній зі стадій фазового поділу виконуються критерії і нуклеаційного, і спінодального механізмів. Вочевидь, можна припустити, що реальний механізм

фазового поділу в цій системі – це накладання двох механізмів. Однак, оскільки досліджуваний склад суміші ПУ/ПММА не є критичним [16], то на першій стадії фазовий поділ відбувається, в основному, за механізмом нуклеації та росту. Коли за перебігу реакцій система попадає в нестабільну область, фазовий поділ здійснюється головним чином за спінодальним механізмом. Оскільки процес нуклеації та росту відбувається суттєво повільніше спінодального розпаду [19], швидкість наростання інтенсивності світлорозсіювання на першій стадії буде менша, ніж на другій.

Відзначимо, що експериментально дві стадії фазового поділу спостерігали автори робіт [16, 20, 21] й для інших систем. Так, наприклад, двома зламами на залежності логарифма інтенсивності світлорозсіювання від часу реакції супроводжувалося формування *in situ* суміші лінійних полімерів ПУ і ПММА різного складу при різному вмісті ініціатора [16]. Це також характерно для бінарних сумішей полікарбонату з ПММА [20], ненаповнених і наповнених сумішей ПВА із ПММА [20]. При вивченні суміші лінійних полімерів ПС і полі-2-хлорстиролу [18, 22] на часовій залежності  $\ln I$  та ступеня конверсії 2-хлорстиролу також спостерігали дві ділянки, а дослідження морфології суміші в процесі реакції показало її зміну від крапель до співнеперервних доменів.

Морфологію досліджуваних нами ПУ/ПММА напів-ВПС наведено на рис. 14 і 15, з яких випливає, що для них характерна доменна структура, яка формується на проміжних стадіях фазового поділу внаслідок того, що фазовий поділ відбувається до гелеутворення і можливий розпад взаємопов'язаних спінодальних структур з

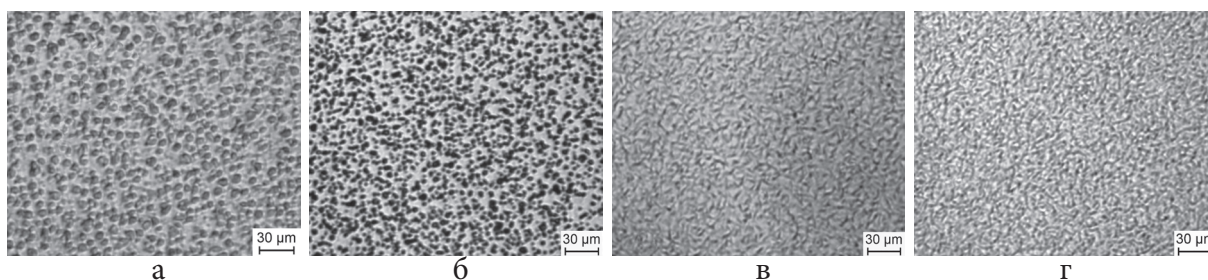


Рис. 14. Мікрофотографії сформованих in situ сумішей ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-1 0 (а); 0,001 (б); 0,0025 (в) і 0,004 моль/л (г)

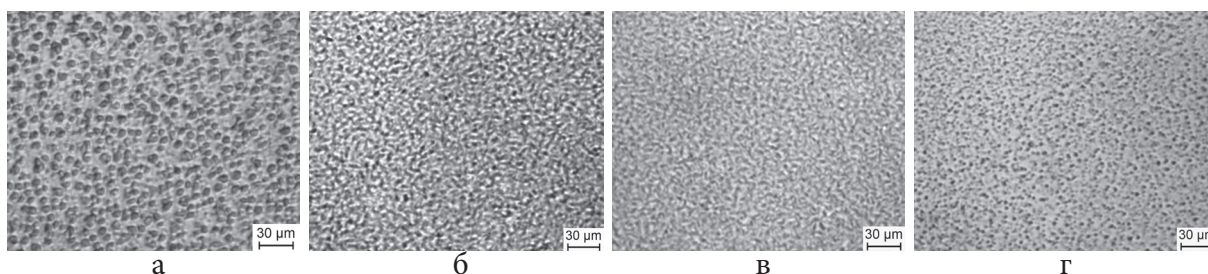


Рис. 15. Мікрофотографії сформованих in situ сумішей ПУ/ПММА за концентрації ОАІ-2 0 (а); 0,001 (б); 0,0025 (в) і 0,004 моль/л (г)

утворенням крапель [23]. При введенні олігоазоініціаторів і збільшенні їхньої концентрації розміри доменів стають меншими. Отже, наведені результати підтверджують висновок, що обидва олігоазоініціатори діють як компатибілізатори напів-ВПС. Якщо розглядати вплив природи ОАІ на морфологію отримуваних сумішей, то можна припустити, що ОАІ-2 як компатибілізатор є ефективнішим, ніж ОАІ-1, оскільки фазовий поділ у сумішах з ОАІ-2 на відміну від сумішей з ОАІ-1 відбувається повільніше, про що свідчать величини параметрів  $2R(q)$  і  $\beta$  (табл. 3), а морфологія сумішей з ОАІ-2 дрібніша, ніж з ОАІ-1.

Ймовірно, таке гальмування фазового поділу в суміші з ОАІ-2 можна пояснити тим, що при його використанні в сис-

темі утворюються два блоккополімери: ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА і ПУ(ОПГ-ГМДІ)-ПММА, а при використанні ОАІ-1 – тільки один ПУ(ОДА-ГМДІ)-ПММА.

Таким чином показано, що вводячи в реакційну суміш метилметакрилат – компоненти уретаноутворення олігоазоініціатори різної хімічної природи, які здатні утворювати блоккополімери-компатибілізатори безпосередньо під час синтезу ПУ/ПММА ВПС, можливо регулювати процес їхнього формування.

**ВИСНОВКИ.** Проведені дослідження разом із результатами роботи [11] показали, що при введенні в реакційну суміш метилметакрилат-компоненти уретаноутворення олігоазоініціаторів різної хімічної природи, під час синтезу ПУ/ПММА ВПС

утворюються блоккополімери, за рахунок чого можливо регулювати як кінетику утворення компонентів, так і процес фазового поділу та морфологію. Блоккополімери діють як компатибілізатори і сприяють утворенню більш тонкої структури ВПС порівняно з системами без азоініціаторів, що має позитивно відбиватися на певних їхніх властивостях. Треба відмітити також, що за результатами проведених досліджень показано незначний вплив природи ОАІ на процес формування ПУ/ПММА напів-ВПС та морфологію утворених систем.

реакциями, при наличии в реакционной смеси олигоазоинициаторов полимеризации метилметакрилата, содержащих фрагменты полиуретановой цепи. Показано, что введением олигоазоинициаторов различной химической природы можно контролировать процесс формирования ВПС благодаря образованию во время синтеза блоксополимеров, являющихся компатибилизаторами смеси, которые замедляют процесс фазового разделения и способствуют образованию более тонкой структуры ВПС.

**Ключевые слова:** взаимопроникающие полимерные сетки, олигоазоинициаторы, химическая кинетика, фазовое разделение, морфология

#### ВЛИЯНИЕ АЗОИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЮ ПОЛИУРЕТАН/ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

*Л. Ф. Косянчук, О. И. Антоненко,  
В. К. Грищенко, Н. А. Бусько,  
Т. Д. Игнатова, Л. А. Воронцова*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев 02160, Украина*

*\*e-mail: lkosyanchuk@ukr.net*

Исследована кинетика образования компонентов взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) полиуретан/полиметилметакрилат, полученных *in situ*, и фазовое разделение, вызванное химическими

#### EFFECT OF AZOINITIATORS OF METHYL METHACRYLATE POLYMERIZATION ON THE FORMATION PROCESS AND MORFOLOGY OF POLYURETHANE /POLY(METHYL METHACRYLATE) INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

*L. F. Kosyanchuk, O. I. Antonenko,  
V. K. Grishchenko, N. A. Busko,  
T. D. Ignatova, L. O. Vorontsova*

*Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkivs'ke sh., 48, Kyiv 02160, Ukraine*

*\*e-mail: lkosyanchuk@ukr.net*

Interpenetrating polymer networks (IPN) are mixtures of two cross-linked polymers formed as a result of chemical reactions of in situ synthesis of components from single-phase initial mixtures. As a rule, due to the incompatibility of the components, a physical process of phase separation takes place with the formation of heterogeneous systems with insignificant interphase adhesion, which can have a negative effect on the physicochemical properties. To increase the compatibility of the components and to stabilize the systems, compatibilizers are introduced into the reaction mixtures. In this work the kinetics of the in situ formation of the components of polyurethane/poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks and the phase separation induced by chemical reactions in the presence of methyl methacrylate polymerization oligoazoinitiators in the reaction mixture were studied. Oligoazoinitiators contained fragments of a polyurethane chain also. It has been shown that the introduction of oligoazoinitiators of various chemical natures can control the process of IPN formation due to the formation of block copolymers during synthesis, which are compatibilizers of the mixture. They slow down the phase separation process and favor the formation of a finer IPN structure.

**Key words:** interpenetrating polymer networks, oliazoinitiators, chemical kinetics, phase separation, morphology.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Lipatov Yu. S., Alekseeva T. T.* Phase separated interpenetrating polymer networks // *Adv. Polym. Sci.* – 2007. – **208**. – P. 1–234.
2. IPNs around the world: science and engineering / Ed. by S. C. Kim and L. H. Sperling. – New York: Wiley, 1997. – 310 p.
3. *Ignatova T. D., Kosyanchuk L. F., Todosiychuk T. T., Nesterov A. E.* Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends // *Composite Interfaces.* – 2011 – **18**, № 3. – P. 185–236.
4. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Кудрявцев Я. В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. Теория и эксперимент. – М.: Наука, 2008. – 382 с.
5. *Chen W., Kobayashi S., Inoue T., Ohnaga T., Ougizawa T.* Polymerization-induced spinodal decomposition of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/methyl methacrylate mixture and the influence of incorporation poly(vinyl acetate) macromonomer // *Polymer.* – 1994. – **35**, № 18. – P. 4015–4021.
6. *Horichko E. Y., Kuksin A. M., Horichko V. V., Nesterov A. E., Muzhev V. V., Lebedev E. V.* Kinetics of the step-growth polymerization of epoxide in the linear polyurethane. Effect of the phase separation of components // *React. Funct. Polym.* – 1997. – **33**, № 2–3. – P. 351–357.
7. *Ueda A., Agari Y., Nagai S., Minamii N.* Synthesis of new macro-azo-initiators for block copolymerization // *Chem. Express.* – 1989. – **4**, № 3. – P. 193–196.
8. *Wei R., Wang X., He Y.* Synthesis of side-on liquid crystalline diblock copolymers through macromolecular azo coupling

- reaction // *Europ. Polym. J.* – 2015. – **69**. – P. 584–591.
9. *Harikrishna R., Ponrathnam S., Rajan C. R.* Photopolymerization kinetics of bis-aromatic based urethane acrylate macromonomers in the presence of reactive diluents // *Progress in Organic Coatings.* – 2014. – **77**, № 1. – P. 225–231.
  10. *Busko N. A., Grishchenko V. K., Barantsova A. V., Babkina N. V., Silchenko Yu. A.* Physico-chemical properties of block copolymers based on polyazoinitiator and butylmethacrylate // *Kautshuk Gummi Kunststoffe.* – 2010. – № 1–2. – P. 36–39.
  11. *Kosyanchuk L. F., Ignatova T. D., Grishchenko V. K., Bus'ko N. A., Antonenko O. I., Babich O. V., Silchenko Yu. A., Maslak Yu. V., Shumskii V. F.* Features of the in situ formation of a linear poly(methyl methacrylate)–crosslinked polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator // *Polymer Science. Ser. A.* – 2014. – **56**, № 2. – P. 173–183.
  12. *Кочетов Д. П., Баранцова А. В., Грищенко В. К., Трачевский В. В., Яцимирская Т. С.* Структура продуктов взаимодействия ацилгидразонов с изоцианатами // *Укр. хим. журн.* – 1991. – **57**, № 2. – С. 215–217.
  13. *Липатов Ю. С., Алексеева Т. Т., Росовицкий В. Ф.* Кинетические особенности отверждения гибридных связующих на основе сетчатого полиуретана и полибутилметакрилата // *Докл. АН СССР.* – 1989. – **307**, № 4. С. 883–887.
  14. *Ластухін Ю. О., Воронов С. А.* Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2006. – 867 с.
  15. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. – М.: Наука, 1971. – 771 с.
  16. *Lipatov Yu. S., Kosyanchuk L. F., Nesterov A. E.* Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms // *Polym. Intern.* – 2002. – **51**, № 9. – P. 772–780.
  17. *Van Aartsen J. J., Smolders C. A.* Light scattering of polymer solutions during liquid-liquid phase separation // *Eur. Polym. J.* – 1970. – **6**, № 8. – P. 1105–1112.
  18. *Okada M., Fujimoto K., Nose T.* Phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in a polystyrene/dibutyl phthalate mixtures // *Macromolecules.* – 1995. – **28**, № 6. – P. 1795–1800.
  19. *Siggia E. D.* Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures // *Phys. Rev. A.* – 1979. – **20**, № 2. – P. 595–605.
  20. *Kyu N., Saldanha J. M.* Kinetics of phase separation by spinodal decomposition in PC/PMMA blends // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* – 1987. – **28**, № 2. – P. 124–125.
  21. *Nesterov A. E., Lipatov Yu. S., Horichko V. V., Gritsenko O. T.* Filler effects on the compatibility and phase separation kinetics of poly(vinyl acetate)–poly(methyl methacrylate) mixtures // *Polymer.* – 1992. – **33**, № 3. – P. 619–622.
  22. *Okada M., Sakaguchi T.* Thermal-history dependence of phase separation induced by radical polymerization of 2-chlorostyrene in the presence of polystyrene // *Macromolecules.* – 2001. – **34**, № 12. – P. 4027–4032.
  23. *Jyotishkumar P., Özdilek C., Moldenaers P., Sinturel C., Janke A., Pionteck J., Thomas S.* Dynamics of phase separation in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – **114**, № 42. – P. 13271–13281.

## REFERENCES

1. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. *Adv. Polym. Sci.* 2007. **208**: 1.
2. IPNs around the world: science and engineering. Eds. Kim S.C., Sperling L.H. (New York: Wiley, 1997).
3. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends. *Composite Interfaces*. 2011. **18** (3): 185.
4. Platé N.A., Litmanovich A.D., Kudryavtsev Ya.V. Macromolecules reactions in polymer melts and blends. Theory and experiment. (Moscow: Nauka, 2008). [in Russian].
5. Chen W., Kobayashi S., Inoue T., Ohnaga T., Ougizawa T. Polymerization-induced spinodal decomposition of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/methyl methacrylate mixture and the influence of incorporation poly(vinyl acetate) macromonomer. *Polymer*. 1994. **35** (18): 4015.
6. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev E.V., Kinetics of the step-growth polymerization of epoxide in the linear polyurethane. Effect of the phase separation of components. *React. Funct. Polym.* 1997. **33** (2-3): 351.
7. Ueda A., Agari Y., Nagai S., Minamii N. Synthesis of new macro-azo-initiators for block copolymerization. *Chem. Express*. 1989. **4** (3): 193.
8. Wei R., Wang X., He Y. Synthesis of side-on liquid crystalline diblock copolymers through macromolecular azo coupling reaction // *Europ. Polym. J.* 2015. **69**: 584.
9. Harikrishna R., Ponrathnam S., Rajan C.R. Photopolymerization kinetics of bis-aromatic based urethane acrylate macromonomers in the presence of reactive diluents // *Progress in Organic Coatings*. 2014. **77** (1): 225.
10. Busko N.A., Grishchenko V.K., Barantsova A.V., Babkina N.V., Silchenko Yu.A. Physico-chemical properties of block copolymers based on polyazoinitiator and butylmethacrylate. *Kautshuk Gummi Kunststoffe*. 2010. (1-2): 36.
11. Kosyanchuk L.F., Ignatova T.D., Grishchenko V.K., Bus'ko N.A., Antonenko O.I., Babich O.V., Silchenko Yu.A., Maslak Yu.V., Shumskii V.F. Features of the in situ formation of a linear poly(methyl methacrylate)-crosslinked polyurethane blend in the presence of an oligomeric initiator. *Polymer Science. Ser. A*. 2014. **56** (2): 173.
12. Kochetov D.P., Barantsova A.V., Grishchenko V.K., Trachevskii V.V., Yatsimirskaia T.S. Structure of the products of the interaction of acylhydrazones with isocyanates. *Ukrainian Chemical Journal*. 1991. **57** (2): 215. [in Russian].
13. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitskii V.F. Kinetic features of curing hybrid binders based on cross-linked polyurethane and poly(butyl methacrylate). *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1989. **307** (4): 883. [in Russian].
14. Lastukhin Yu.O., Voronov S.A. Organic chemistry. (Lviv: Tcentr Yevropy, 2006). [in Ukrainian].
15. Denisov E.T. Rate constants of homolytic liquid-phase reactions. (Moscow: Nauka, 1971). [in Russian].
16. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms // *Polym. Intern.* 2002. **51** (9): 772.

17. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. Light scattering of polymer solutions during liquid-liquid phase separation. *Eur. Polym. J.* 1970. **6** (8): 1105.
18. Okada M., Fujimoto K., Nose T. Phase separation induced by polymerization of 2-chlorostyrene in a polystyrene/dibutyl phthalate mixtures. *Macromolecules*. 1995. **28** (6): 1795.
19. Siggia E.D., Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Phys. Rev. A*. 1979. **20** (2): 595.
20. Kyu T., Saldanha J.M. Kinetics of phase separation by spinodal decomposition in PC/PMMA blends. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1987. **28** (2): 124
21. Nesterov A.E., Lipatov Yu.S., Hori-chko V.V., Gritsenko O.T. Filler effects on the compatibility and phase separation kinetics of poly(vinyl acetate)-poly(methyl methacrylate) mixtures. *Polymer*. 1992. **33** (3): 619.
22. Okada M., Sakaguchi T. Thermal-history dependence of phase separation induced by radical polymerization of 2-chlorostyrene in the presence of polystyrene. *Macromolecules*. 2001. **34** (12): 4027.
23. Jyotishkumar P., Özdilek C., Moldenaers P., Sinturel C., Janke A., Pionteck J., Thomas S. Dynamics of phase separation in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects. *J. Phys. Chem. B*. 2010. **114** (42): 13271.

Стаття надійшла 29.08.2020.

## SYNTHETIC POTENTIAL OF 9,10-ANTHRAQUINONYLDIAZONIUM SALTS

M. V. Stasevych<sup>1\*</sup>, V. I. Zvarych<sup>1</sup>, V. P. Novikov<sup>1</sup>, M. V. Vovk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Lviv Polytechnic National University, S. Bandera Str. 12, Lviv, 79013, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Murmanska Str. 5, Kyiv 02660, Ukraine

\*e-mail: maryna.v.stasevych@gmail.com

For the first time, the literature sources concerning the chemical transformations of diazonium salts of 1(2)-amino-9,10-anthracenediones are generalized and systematized. The potential of 9,10-dioxoanthracenyldiazonium salts as key substrates in the preparation of various linear-functionalized, acyclic and heterocyclic derivatives has been determined. The main synthetic transformations of diazonium salts of amino-9,10-anthracenediones, which are realized without preserving the azo function lead to the formation of reaction products of Sandmeyer, Meerwein, and Gomberg–Bachmann–Hay, are analyzed. The use of 9,10-dioxoanthracenyldiazonium salts or products of their transformations for obtaining heteryl-containing condensed and functionalized derivatives is presented.

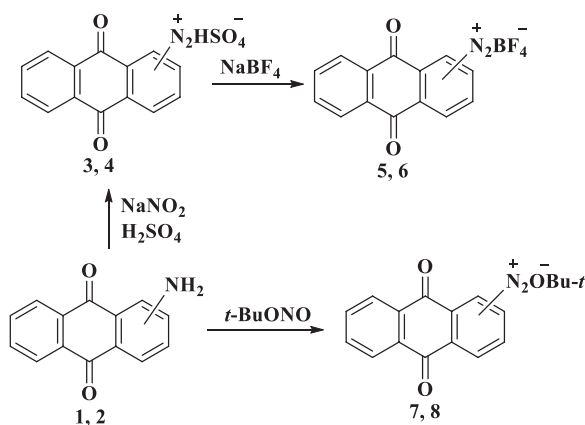
**Key words:** diazonium salts of 1(2)-amino-9,10-anthracenedione, dediazonation, azo coupling, annulation, heterylfunctionalization.

**INTRODUCTION.** In modern organic synthesis diazonium salts belong to the important classes of compounds with a powerful synthetic potential, which have not lost their relevance and importance to this day due to their easy accessibility and pronounced reactivity. Their use in various synthetic transformations opens access to new types of organic compounds. In this context, diazonium salts of amino-9,10-anthracenediones play an important role in developing approaches to the synthesis of new substances with potential biological effects. At the same time, despite the diversity of the products of the arendiazonation reaction, a relatively little arsenal of derivatives

was obtained on the basis of diazonium salts of amino-9,10-anthracenediones, among which diazo compounds and the products of the Sandmeyer and Meerwein reactions should be noted.

The formation of 9,10-anthracenediazonium salts occurs only in solutions of concentrated acids, which is due to the decreased basicity of the amino group of amino-9,10-anthracenediones [1]. Usually, 9,10-dioxoanthracenyldiazonium chloride is obtained in the presence of concentrated HCl in organic solvents [1, 2]. However, most often in diazotization reactions, hydrosulfate and tetrafluoroborate salts **3–8** are obtained, which are more

stable during storage and convenient in use. Diazonium hydrosulfates **3**, **4** are easily formed in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  under the action of sodium nitrite or nitrosyl sulfuric acid [3]. When the latter interact with sodium tetrafluoroborate, they give the corresponding salts **5** and **6** [1]. In recent years, *t*-BuONO is used as an effective diazotizing agent, which makes it possible to obtain salts **7**, **8**.



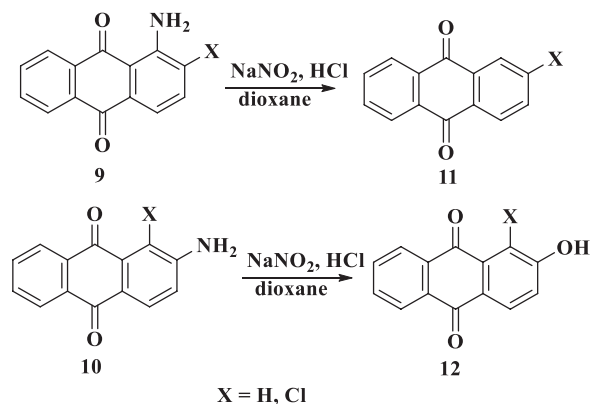
Due to the high electrophilicity of the diazonium center, which is enhanced by quinoid conjugation, salts **3**–**8** easily interact with nucleophilic reagents, which allows the introduction of new substituents into the anthracenedione ring and to obtain both dediazonation products and azo group derivatives.

This review focuses on the generalization and systematization of the results of original studies related to the transformation of diazonium salts of amino-9,10-anthracenediones, and the uses of diazotation reaction products to obtain various derivatives of 9,10-anthracenedione are presented.

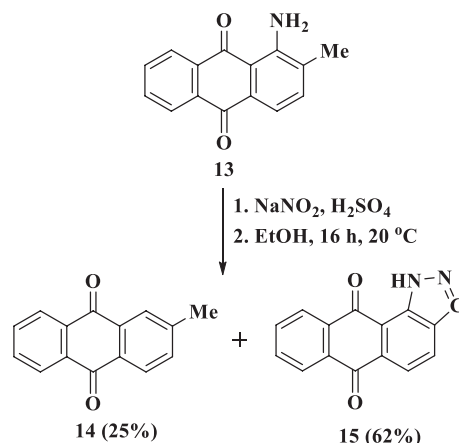
#### REACTIONS OF DEDIAZONIZATION OF 9,10-ANTHRACENYL DIAZONIUM SALTS

The authors of [3] found that the diazotization of 1(2)-aminoanthracene-9,10-diones **9**

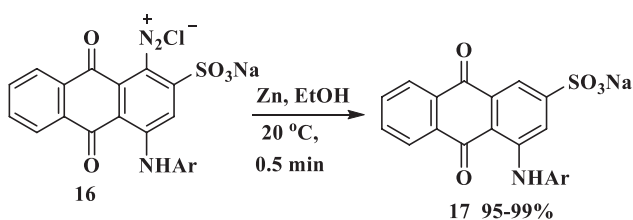
and **10** in dioxane using the  $\text{NaNO}_2$ -HCl system leads to the products of the replacement of the diazonium group with hydrogen atom **11** and OH-group **12**. The formation of the latter derivative is explained by the *peri*-effect of diazo and hydroxy groups, which causes the reduction process.



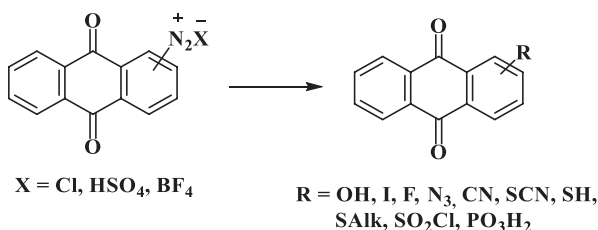
Deaminated methyl derivative **14** and pyrazoloanylelated compound **15** are the products of the conversion of diazonium hydrosulfate of 1-amino-2-methyl-9,10-anthracenedione **13** in methanol and dioxane [4].



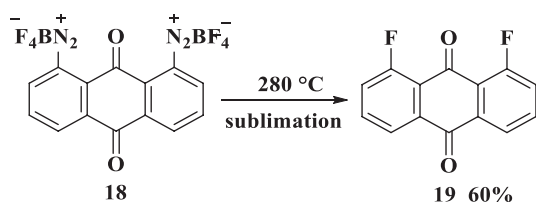
The treatment of 9,10-dioxoanthracenyl-diazonium **16** chlorides with zinc dust in ethanol solution was a convenient approach to the synthesis of reduction products **17** [4].



It should be noted that the introduction of the hydroxyl group, halogen atom, azide, nitrile, sulfur- and phosphorus-containing substituents by replacing the diazonium group of 9,10-anthracenedione is widely used in synthetic practice since the early XX century [1].



Hydroxyderivatives are easily obtained by the hydrolysis of diazonium salts of aminoanthracene-9,10-diones [3, 5, 6]. The interaction of the corresponding diazonium salt with potassium iodide at room temperature is used to obtain 1(2)-iodo-9,10-dioxoanthracene [7]. The one-step interaction of 1(2)-amino-9,10-dioxoanthracene with the diazotizing NaNO<sub>2</sub>-HI system in dimethyl sulfoxide medium allows one to obtain the target product with higher yield [8]. The corresponding 1,8-difluoro derivative **19** was obtained under the conditions of the Baltz-Schiman reaction from bis-tetrafluoroborate 9,10-dioxoanthracenyl diazonium **18**.



Nitrile-containing 9,10-dioxoanthracenes are usually obtained under the conditions of the Sandmeyer reaction in the presence of an aqueous solution of a complex salt of copper (I) cyanide and potassium/sodium cyanide [1, 9].

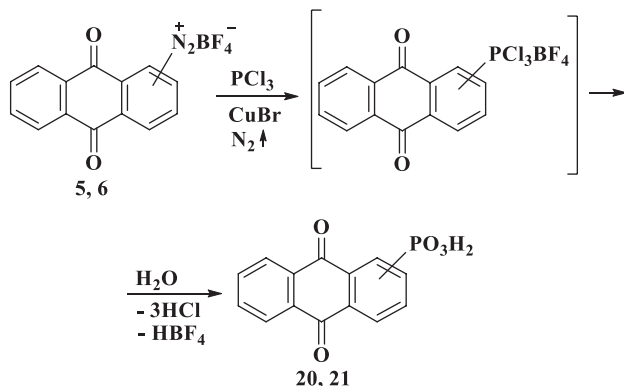
The formation of 1(2)-azido derivatives of 9,10-anthracenedione easily occurs when the corresponding diazonium salts interact with sodium azide in an aqueous medium [10-12].

The synthesis of 1-mercapto-9,10-anthracenedione involves a two-stage process, in which the first stage is carried out by the thiocyanation of the diazonium salt with potassium rhodanide, and the second stage involves alkaline hydrolysis in an aqueous-ethanolic solution [1]. An alternative method of obtaining such a compound is the interaction of 9,10-dioxoanthracenyldiazonium hydrosulfate with potassium dithiocarbonate in an aqueous medium followed by hydrolysis [13].

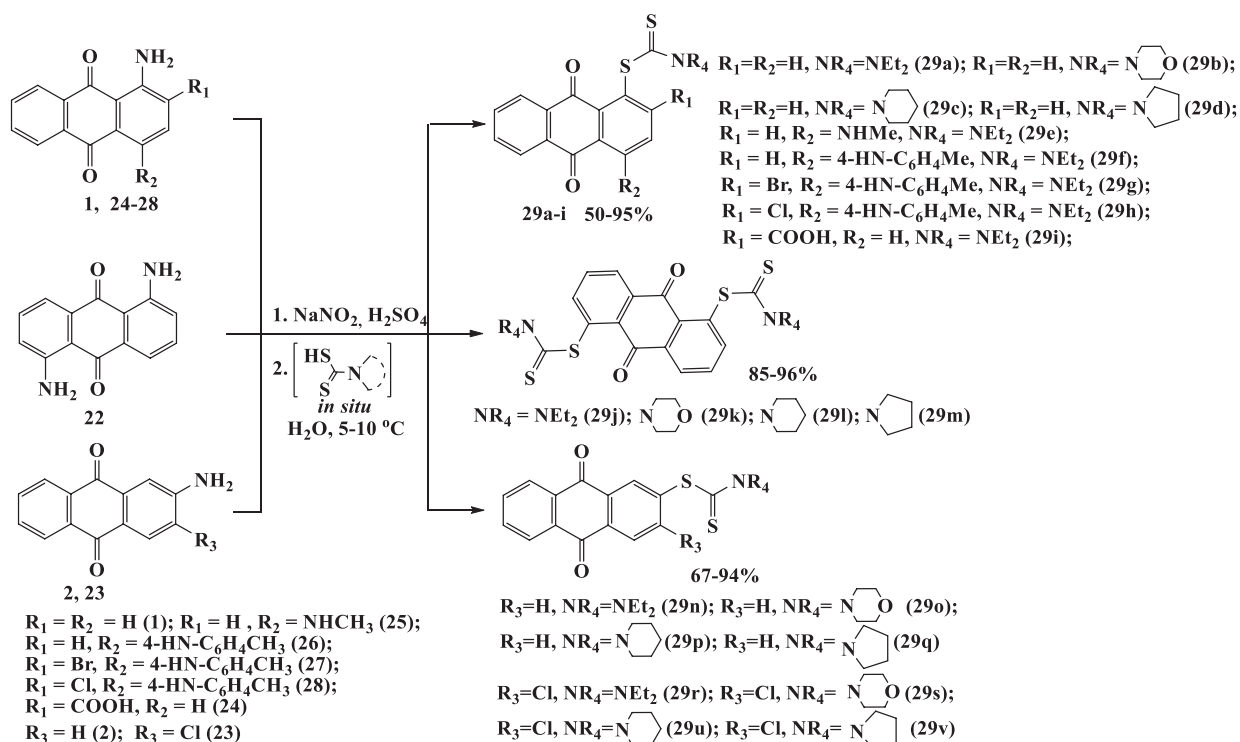
Thiocyanate derivatives were obtained by the diazotization of 1-amino- and 1,4-diamino-9,10-dioxoanthracene with sodium nitrite in sulfuric acid, followed by the action of potassium thiocyanate [14, 15].

Several studies on the synthesis of 1(2)-thio-containing 9,10-anthracenediones by the S-arylation of thioglycolic acid with diazonium salts have been described in the literature [14, 16]. 9,10-Dihydro-9,10-dioxoanthracene-2-ylsulfonyl chloride was obtained from the corresponding diazonium chloride and sulfur (IV) oxide in the presence of copper (II) chloride [17]. Phosphorus-containing derivatives based on diazonium tetrafluoroborates of 9,10-anthracenedione are represented by (9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1(2)-yl) phosphonic acids **20**, **21**, which are formed by the interaction of salts **5**, **6** with phosphorus (III) chloride in the presence of a salt of

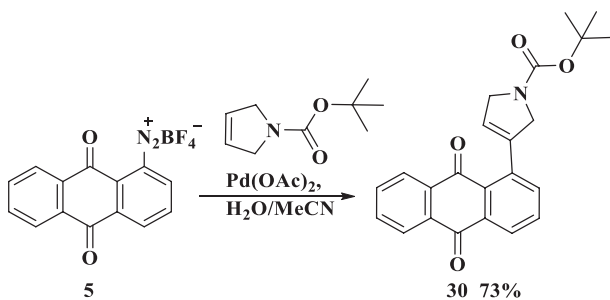
copper (I) and can be easily converted into ammonium salts [18, 19].



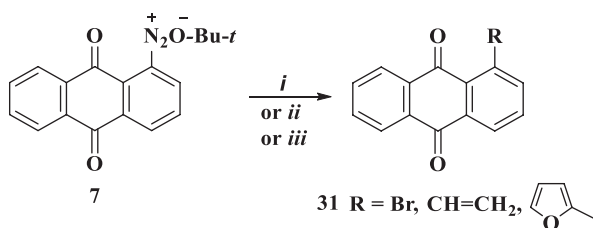
The authors of [20] proposed an effective variant for obtaining 9,10-dioxo-anthracenyldithiocarbamates under the conditions of “green” chemistry based on 9,10-dioxoanthracenyldiazonium salts. The reaction of noncatalytic arylation with freshly obtained, neutralized with sodium carbonate, diazonium hydrosulfate salts of 1(2)-amino-9,10-anthracenediones **1**, **2**, **22–28** and a series of *in situ* generated dithiocarbamic acids with fragments of diethylamine, pyrrolidine, piperidine and morpholine in an aqueous medium under mild temperature conditions led to the preparation of carbodithioates **29a–v**.



9,10-Dioxoanthracenyl-2-diazonium tetrafluoroborate **5** is a convenient reagent in the synthesis of (*N*-Boc-3-pyrrolyl)anthracene-1-yl-9,10-dioxoanthracene **30** under the conditions of Pd-catalyzed arylation of *N*-(*tert*-butoxycarbonyl) -3-pyrroline salt **5** [21].



The authors of [22-28] described the use of diazonium salt **7** to obtain functional derivatives **31** in the presence of copper (II) salts.



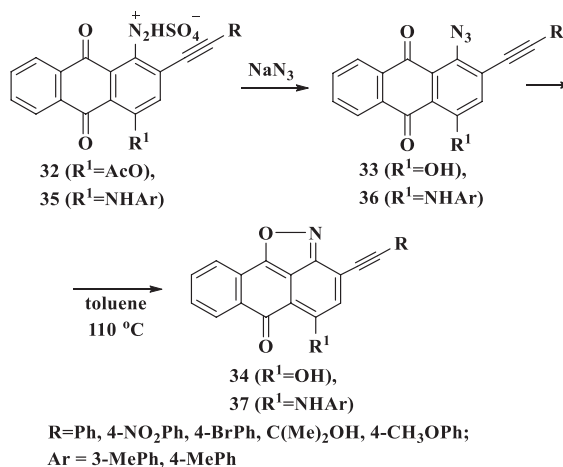
*i* - CuBr<sub>2</sub>, MeCN, 14 h, 20 °C, 70%;

*ii* - CuBr<sub>2</sub>, MeCN, 14 h, 20 °C, TBAF, Pd(dba)<sub>2</sub>, 2-(di-*tert*-butylphosphino)biphenyl, THF, 20 °C 8 h, 80 °C, 96%;

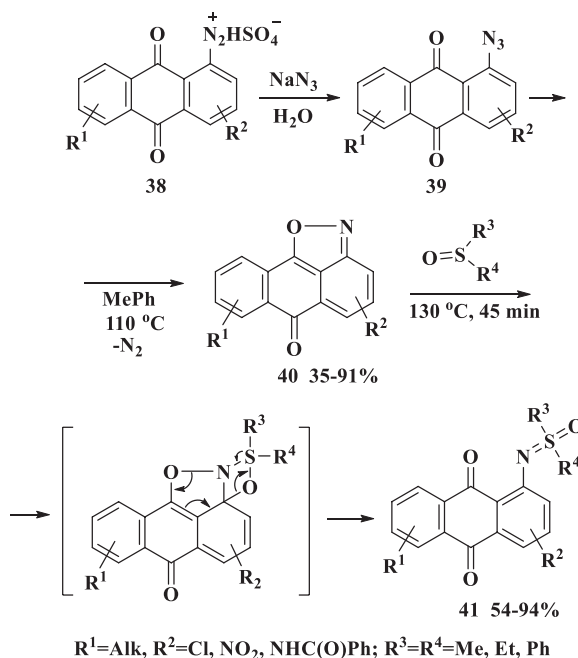
*iii* - CuBr<sub>2</sub>, MeCN, *L*-ascorbic acid, DMSO, 12 h, 20 °C 70%

The influence of electron-donor substituents in the fourth position of the 9,10-dioxoanthracene nucleus on the cyclization process of alkynyl-containing hydrosulfate diazonium salts **32**, **35** was determined [29].

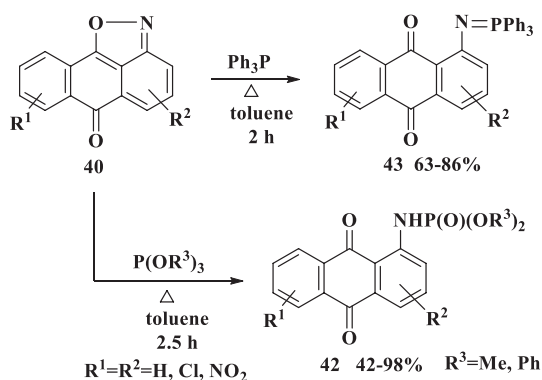
The presence of such substituents not only stabilizes the latter, but also allows the nucleophilic substitution of the diazo group with the azide anion and the conversion of compounds **33**, **36** to isoxazoles **34**, **37** without involving acetylene function.



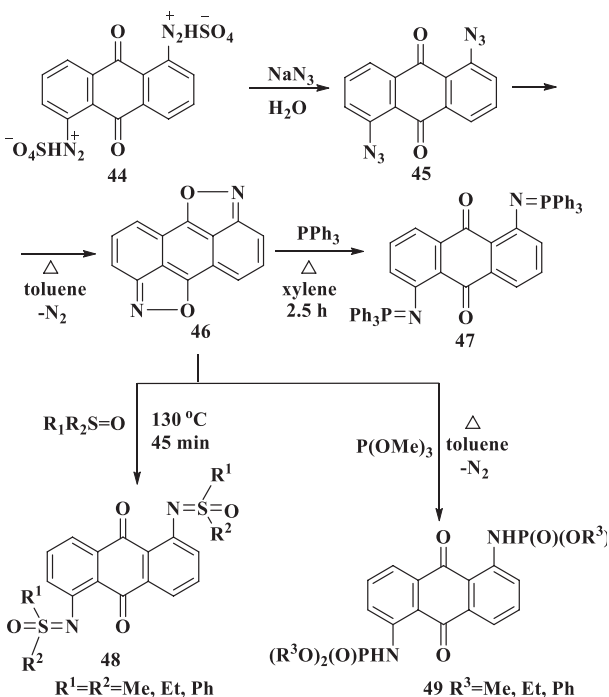
Azidoderivatives **39** under heating above 110° C were converted to compounds of isoxazole type **40**, which reacted with sulfoxide to give sulfanylideneaminoanthracene-9,10-diones **41** [30].



Isoxazole derivatives **40** can also be used to prepare phosphoamides **42** and iminophosphoranes **43** [30].

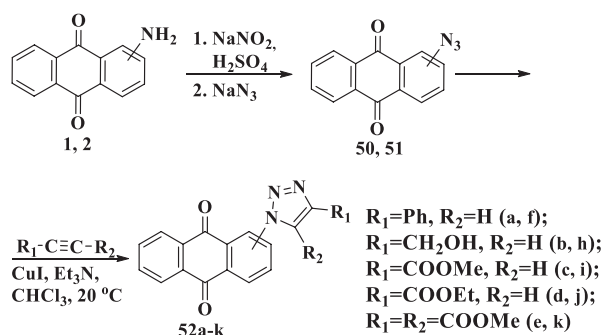


Anthra[1,9-*cd*:5,10-*c'd'*]diisoxazole **46** reacts similarly with triphenylphosphine, dimethyl(diethyl, diphenyl)sulfoxides and trialkyl(aryl)oxyphosphines with the disclosure of both isoxazole cycles and the formation of corresponding bisproducts **47–49** [30].



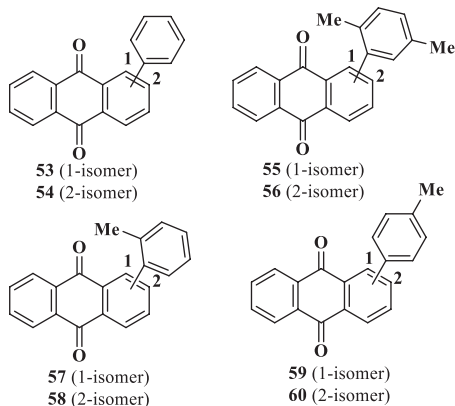
The behavior of the azides of 9,10-anthracenedione **50, 51** in the reaction of Cu-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC)

with a number of substituted alkynes was investigated [31]. It was found that the use of systems such as CuI-*L*-proline in DMSO, CuSO<sub>4</sub>-potassium ascorbate in a mixture of DMF-H<sub>2</sub>O and CuI-TEA in chloroform led to a positive result with obtaining 1,2,3-triazole derivatives **52** only in the case of the latter option [31].

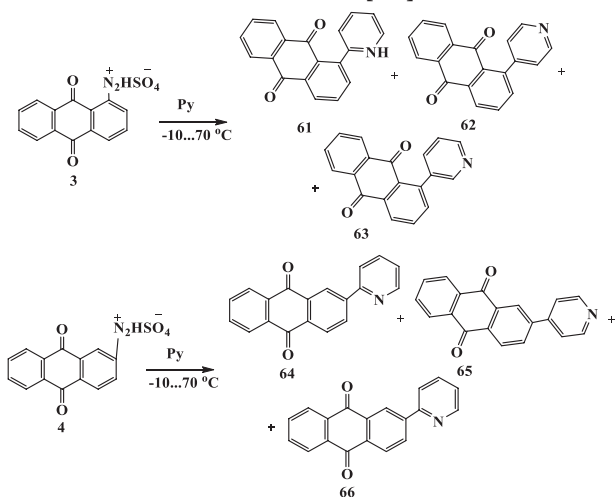


The Gomberg – Bachmann – Hay and Meerwein reactions play an important role in the transformation of the diazonium salts of 9,10-anthracenediones, since the acylation and Friedel – Crafts alkylation processes are not characteristic of 9,10-dioxoanthracene derivatives due to the effect of quinoid conjugation [32].

It was determined that the formation of the products of this reaction, aryl-9,10-dioxoanthracenes **53–60**, occurs quite easily and in high yields (40–60%). The arylation of toluene leads to the formation of 1(2)-isomers at the *ortho*- and *para*-positions to CH<sub>3</sub>-groups **57, 59** (in the case of 9,10-dioxoanthracene-1-ylidiazonium) and mixtures **58, 60** (in the case of 9,10-dioxoanthracene-2-ylidiazonium) [33].

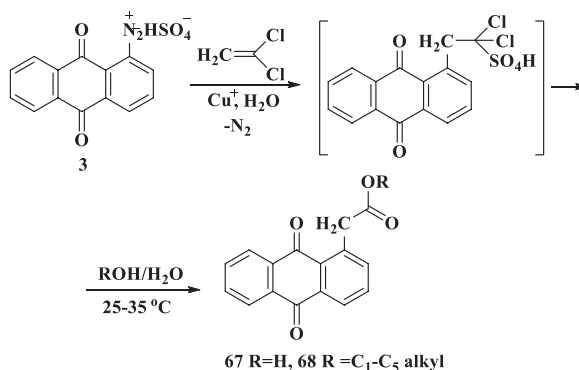


Studies of C-arylation of pyridine by diazonium salts of anthracenediones under the conditions of a modified Gomberg-Bachmann-Hay reaction at a temperature of  $-10^{\circ}\text{C}$  to  $70^{\circ}\text{C}$  in the absence of catalyst and Cu-catalysis have shown that a mixture of *ortho*-, *meta*- and *para*-products of arylation of pyridine **61-66** was the result of the interaction [34].

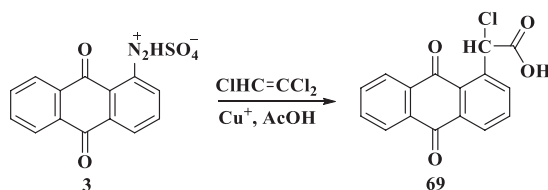


The use of Meyerwein reaction taking diazonium salts of 9,10-dioxoanthracene as an example is represented by coupling reactions with such unsaturated compounds as 1,1-dichloroethene, 1,1,2-trichloroethene, acrylic acid esters, nitrile methacrylic acid, 2,4-dicyano-1-butene in the presence of copper salts [35]. 2-(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracene-

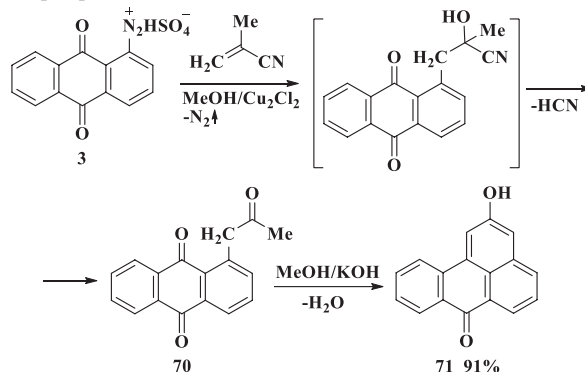
1-yl)acetic acid **67** and its esters **68** were prepared by the Cu-catalyzed coupling of diazonium salt **3** with 1,1-dichloroethene under mild conditions [36].



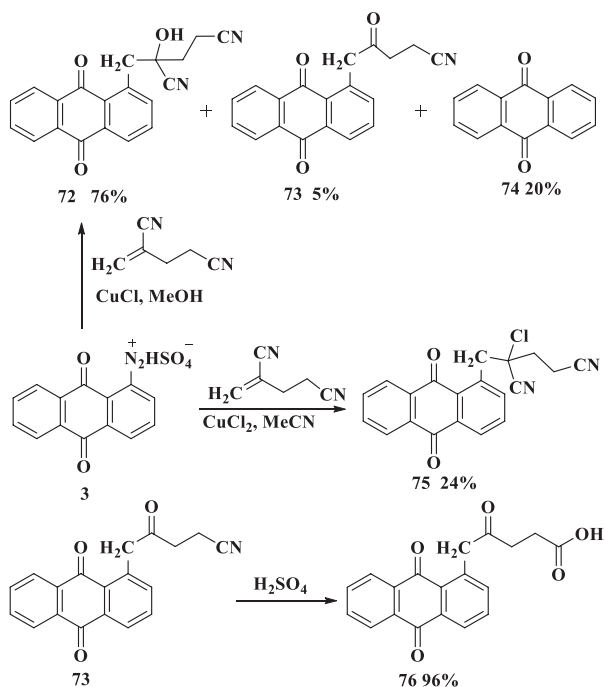
Under similar conditions, 2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1-yl)chloroacetic acid **69** was obtained in high yield from 1,1,2-trichloroethene and diazonium hydrogen sulfate **3** in acetate acid [35].



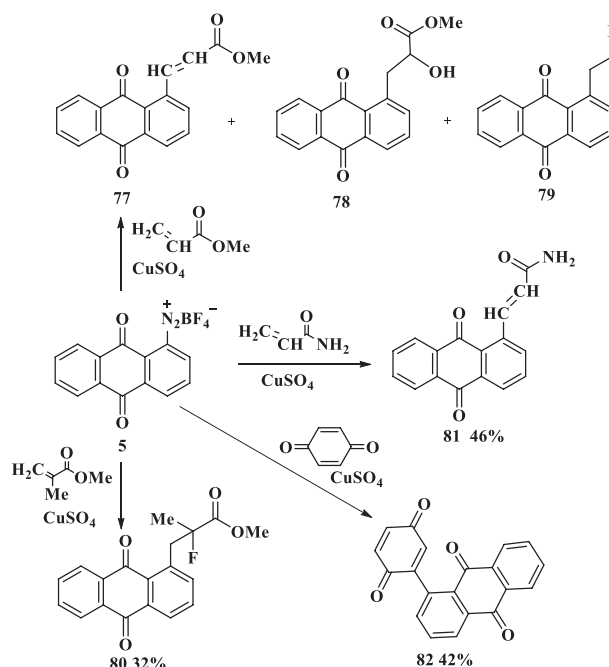
The authors of [35] suggested using methacrylonitrile in the presence of copper(I) chloride to obtain 1-(2-oxopropyl)anthracene-9,10-dione **70**, which was converted by alkaline hydrolysis to 2-hydroxy-7*H*-benzo[*de*]anthracene-7-one **71**.



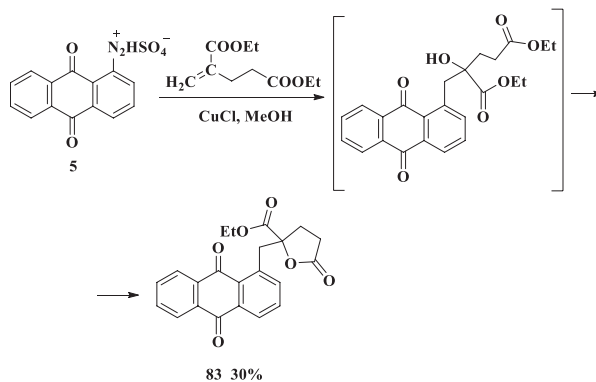
The Cu-catalyzed arylation of 2,4-dicyano-1-butene in methanol leads to the formation of a mixture of cyanohydrin **72**, cyanoketone **73**, and 9,10-dioxoanthracene **74** as a dediazonation product. 5-(9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracene-1-yl)-4-oxopentanoic acid **76** was synthesized by an acid hydrolysis of derivative **73**. When methanol was replaced by acetonitrile, the formation of 2-chloro-2-[(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracene-1-yl)methyl]pentanedinitrile **75** was observed as the main product [35].



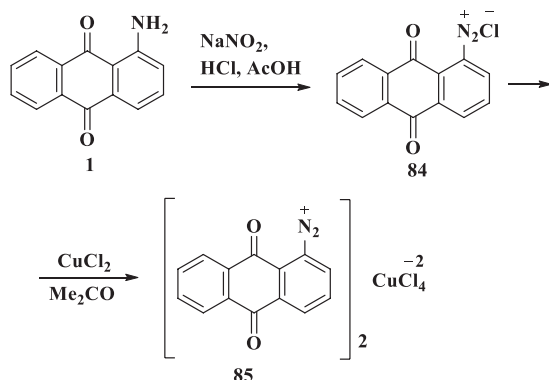
The authors of [2] observed the formation of C-C coupling products **77-82** in the study of the arylation of methyl esters of acrylic and methacrylic acids, acrylamide and 1,4-benzoquinone by 9,10-anthracenedione-1-diazonium tetrafluoroborate under the conditions of Meerwein reaction.



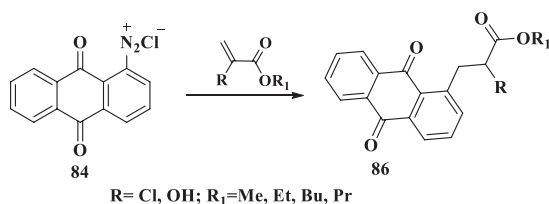
Functionalized with a methylfuran fragment, 9,10-anthracenedione derivative **83** was obtained under the conditions of Meerwein reaction by the arylation of diethyl 2-methylenepentanedioate in the presence of copper(I) chloride in methanol [35].



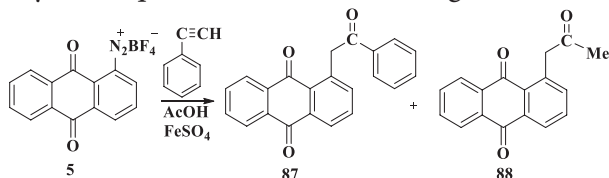
The behavior of 9,10-anthracenedione-1-diazonium chloride **84** was also studied under the conditions of the Meerwein reaction in the presence of  $\text{CuCl}_2$  in an acetone medium [37], and it was found that the product of this interaction is tetrachlorocuprate (II) **85**.



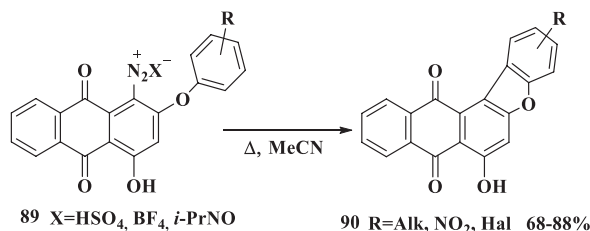
The dediazonation of tetrachlorocuprate (II) **85** in polar solvents at room temperature led to 1-chloro-9,10-anthracenediones. Instead, 9,10-anthracenedione chloro- and hydroxypropionates **86** were obtained in the presence of acrylate esters [37].



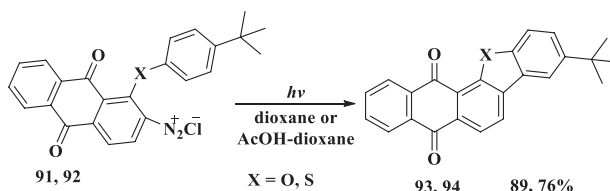
The replacement of CuCl by FeSO<sub>4</sub> leads to the formation of a mixture of ketones **87** and **88**, the yield of which is significantly affected by the sequence of addition of reagents [32].



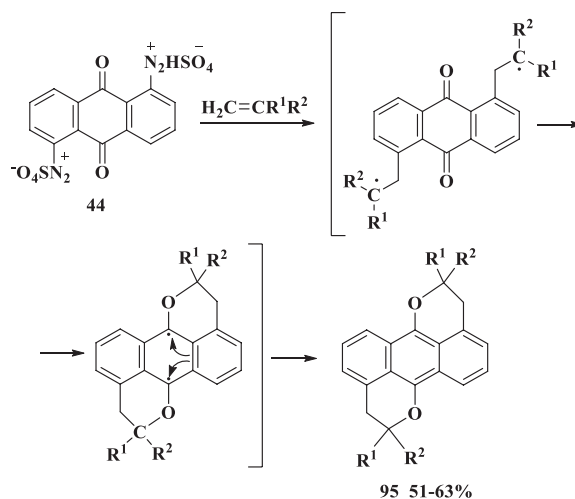
Annulated derivatives of 9,10-dioxoanthracene prepared on the basis of diazonium salts are presented in the literature by a limited number of examples. In particular, a convenient method was proposed for the preparation of benzofuran-dioxoanthracene compounds **90** by heating 4-hydroxy-9,10-dioxo-2-aryloxy-9,10-dihydroanthracene-1-diazonium salts **89** [38].



Moreover, benzofuran- **93** and benzothio-  
phenene-condensed derivatives **94** of 9,10-an-  
thracenedione were obtained by the photocycli-  
zation of 1-aryloxy(arylthio)-9,10-dioxoantra-  
cenyldiazonium chlorides **91** and **92** in dioxane  
or in a mixture of acetate acid with dioxane [39].



The preparation of condensed tetrahy-  
drodipyranium derivatives **95** was described  
in [39], where bis(hydrosulfatediazoni-  
um)9,10-dioxoanthracene **44** was used in cou-  
pling reactions with unsaturated compounds  
(nitriles of acrylic and methacrylic acids, me-  
thyl and ethyl esters of acrylic acid, styrene and  
methylstyrene) in the presence of copper(I)  
salts in a dimethylphosphite medium.

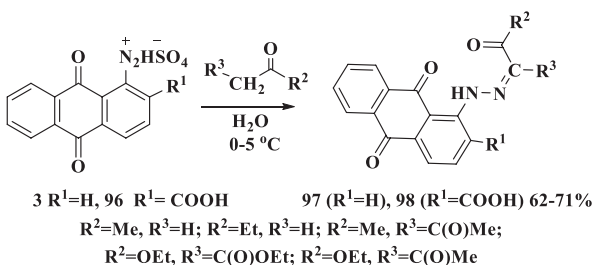


$R^1, R^2 = H, CN, (CH_2)_2, CN, COOMe, COOEt, Ph, C_6H_4Cl, COOH$

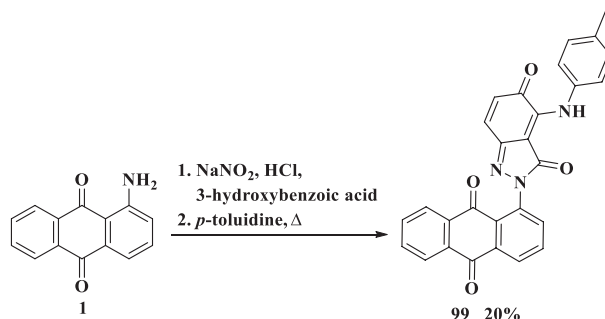
REACTIONS OF DIAZONIUM SALTS OF AMINO-9,10-ANTHRACENEDIONES WITH PRESERVATION OF THE AZO FUNCTION

The azo coupling reaction of diazonium salts of 9,10-dioxoanthracene is one of the key reactions and is widely used in the production of azo dyes [40]. The property of diazotized amino-9,10-anthracenediones to form colored azo coupling products has also been used in analytical methods, in particular for the determination of ascorbic acid [41] and isoniazid [42].

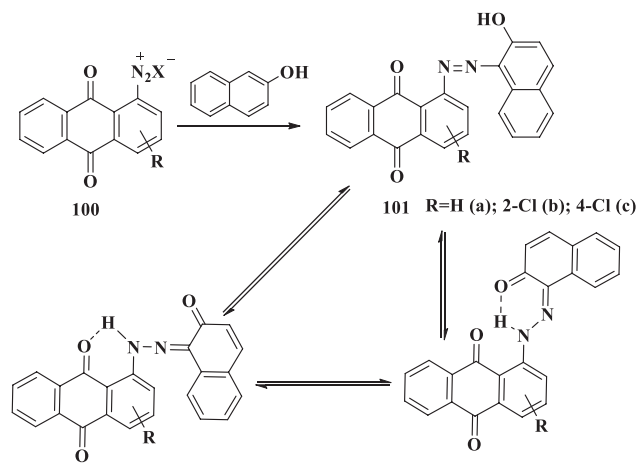
A number of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carbonyl-containing compounds were successfully used in the modified Jappa-Klingemann reaction with 9,10-dioxoanthracenyldiazonium hydrosulfates **3** and **96** to obtain hydrazone derivatives **97** and **98**, in which acyl and/or alkoxycarbonyl groups are present in the ylidene part of the hydrazone fragment [43]. Products **97** and **98** were easily formed with good yields in an aqueous medium by the arylation of carbonyl reagents with freshly prepared diazonium hydrosulfates **3** and **96** under mild temperature and non-base conditions.



The authors in [44] proposed a method for the synthesis of indazolone derivative **99**, which consisted in a sequential two-stage interaction of aminoanthracenedione **1** with 3-hydroxybenzoic acid and *p*-toluidine.

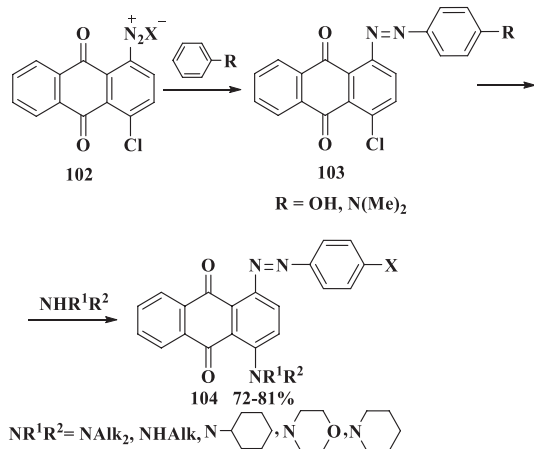


The formation of phenolic and naphthalene derivatives containing the 9,10-dioxoanthracene diazo component occurs quite easily under the conditions of azo coupling of diazonium salts with an aromatic component [45–47]. For the products of azo coupling of diazonium salts **100** with  $\beta$ -naphthol **101** in solutions of dimethyl sulfoxide or chloroform, a tendency to azo-hydrazone tautomerism was found as a result of the *peri*-effect of the carbonyl group [48].

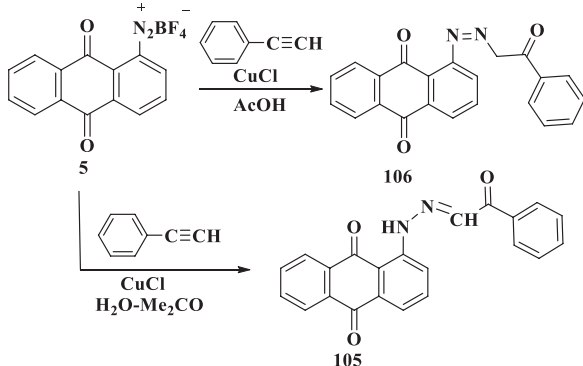


In the above mentioned work, a number of 1-arylaazo-9,10-anthracenedione derivatives **103** with aminoalkyl, aminocarbocyclic and heterocyclic moieties at the position 4 were prepared in sequential reactions of azo coupling of salt **102** and nucleophilic substitution in compounds

**103** in a medium of *N,N*-dimethylacetamide at 50–60 °C or *N,N*-dimethylformamide in the temperature range of 60–80 °C.

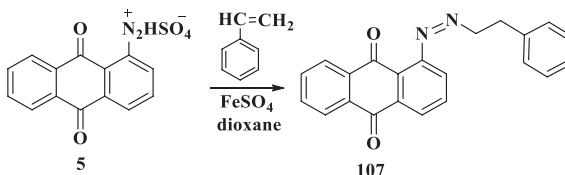


As noted above, the Cu(I)-catalyzed arylation of phenylacetylene by 9,10-dioxoanthracenyldiazonium tetrafluoroborate **5** has its own specificity and can occur with the formation of various reaction products [33]. In particular, it was established that in aqueous acetone azo couplings are realized with the formation of hydrazones of derivative **105**. Instead, isomeric 1-[(2-oxo-2-phenylethyl) diazenyl]anthracene-9,10-dione **106** is formed in the medium of acetic acid or dimethyl sulfoxide.

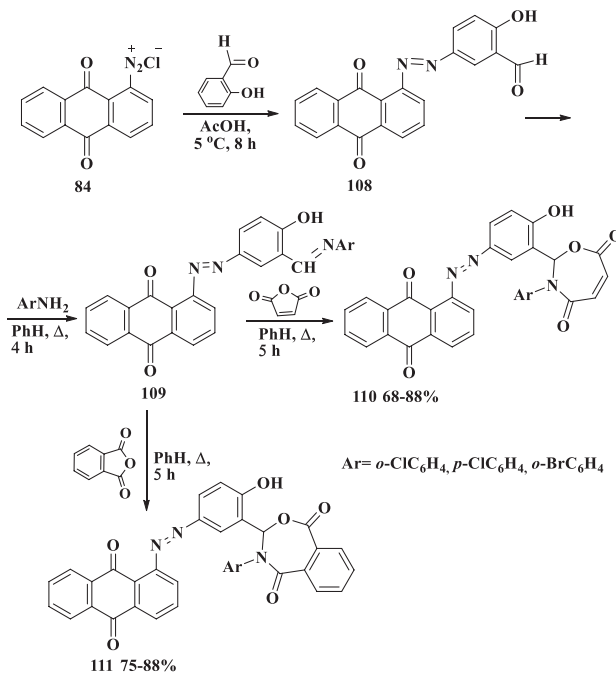


In contrast to the products of a similar reaction in DMSO [32], the arylation of styrene under conditions of a catalytic amount of iron(II)

sulfate in dioxane leads to the formation of azo product **107** [33].

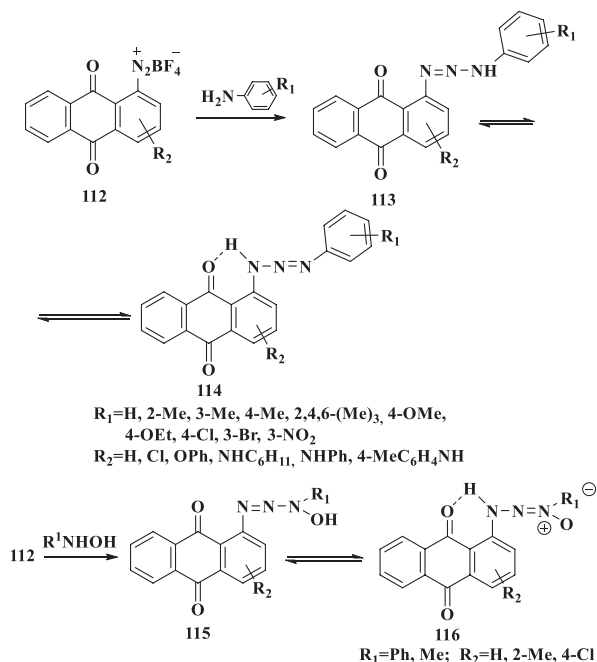


A convenient way of obtaining hybrid structures with 1,3-oxazepinedione **110** and benzo[1,3]oxazepinedione **111** cycles based on the successive transformations of azo coupling product **108** obtained with 9,10-dioxoanthracene-1-ylidiazonium **84** and salicylic aldehyde has been proposed in [49].

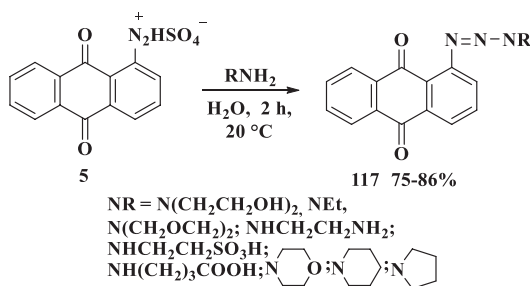


A series of 9,10-anthracenedione triazene derivatives **113** and **115** was obtained by the arylation of the corresponding arylamines and hydroxylamine substituted by salts **112** in the presence of catalytic amounts of AcONa in a DMF medium. The synthesized compounds

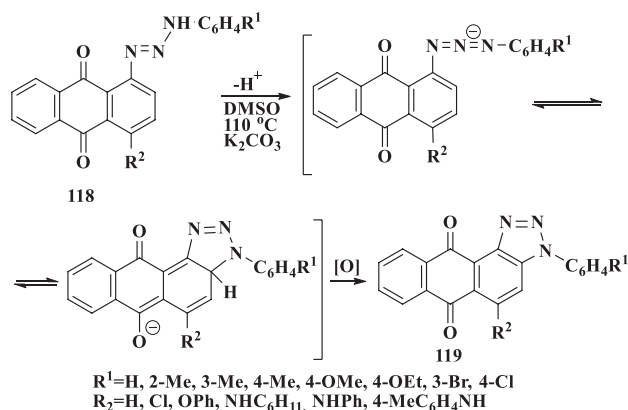
were found to be capable of azo-hydrazone tautomerism [48].



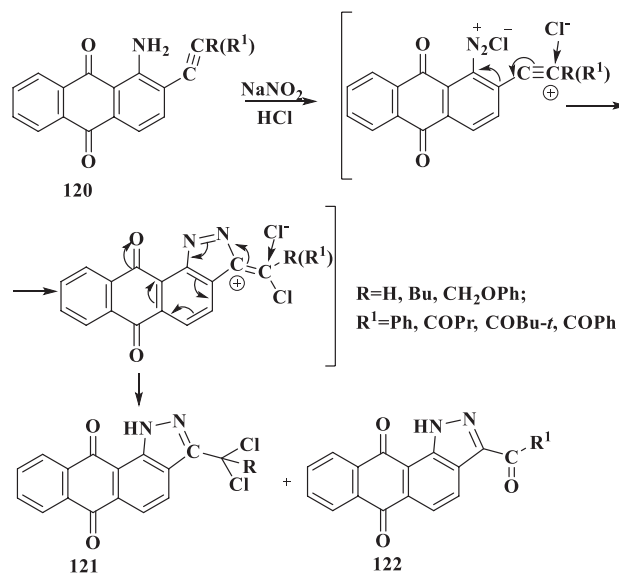
Triazene derivatives with *N*-aminoalkyl fragments **117** were obtained in high yields by the azo coupling of diazonium salt **5** with a number of aliphatic amines [10, 50, 51].



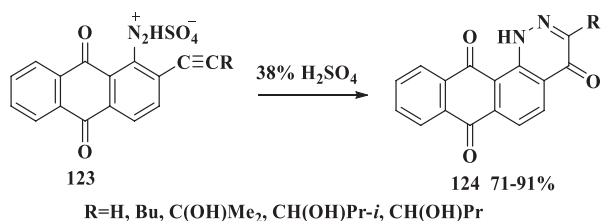
The work [48] describes the synthesis of 1-(aryltriazene)-4-substituted-9,10-dioxoanthracenes **118**, which were cyclized to triazolo-annelated derivatives **119** in dimethyl sulfoxide in the presence of catalytic amounts of potassium carbonate.



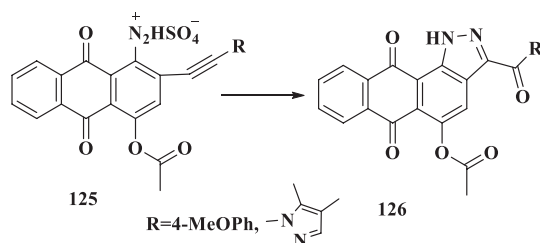
The diazotization of acetylene-containing 1-amino-9,10-anthracenediones **120** in the presence of hydrochloric acid leads to the formation of a mixture of annelated pyrazole derivatives **121** and **122**.



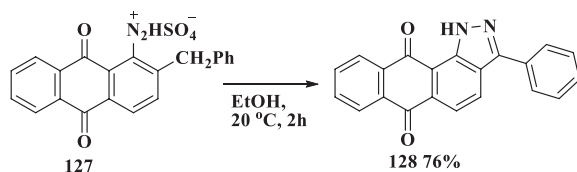
In turn, diazonium sulfates **123** intramolecularly condense under the action of sulfuric acid into naphtho[2,3-*h*]cinoline-4,7,12-triones **124** [52, 53].



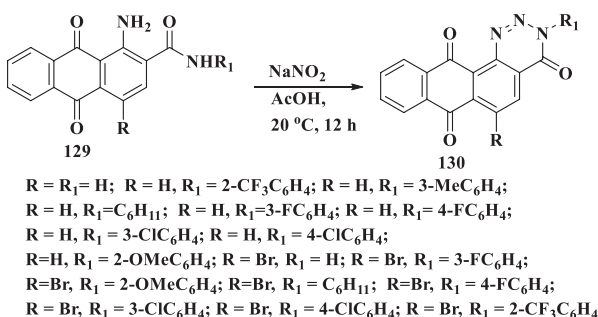
It was found that compounds **125** with the simultaneous presence of an acetyl fragment at the position 4 of the anthracenedione nucleus and of electron-donating substituents in the alkynyl fragment form cyclic derivatives **126** in excellent yields (up to 89%) [29].



3-Phenyl-1*H*-naphtho[2,3-*g*]indazole-6,11-dione **128** was formed in a fairly high yield from 1-diazonium-2-benzyl-9,10-anthracenedione sulfate **127** in ethanol [54].



An efficient synthetic approach [55] for the preparation of a number condensed derivatives of 9,10-anthracenediones, namely anthra[1,2-*d*][1,2,3]triazine-4,7,12(3*H*)-triones **130**, was proposed via the conditions of diazotization intramolecular cyclization reaction of 1-amino-9,10-dioxoanthracene-2-carboxamides **129**.



**CONCLUSIONS.** Thus, the presented generalized literature data on the known reactions of diazonium salts of 9,10-anthracenedione show their pronounced synthetic potential. Moreover, the preparation of derivatives according to the dediazonation scheme under the conditions of the Sandmeyer, Meerwein, Gomberg – Bachmann – Hay or azo coupling reactions is presented in most of the published works. In turn, the approach associated with the arylation of *S*-nucleophiles is less studied and is limited to the synthesis of only some of their representatives. The works devoted to the arylation of aryl alkynes, arylamines, and carbonyl-containing compounds by diazonium salts with the formation of hydrazone derivatives deserve special attention. The use of 9,10-anthracenyldiazonium salts is no less synthetically significant in the reactions of annelation of triazole, pyrazole, pyridazine and triazinone nucleus.

**СИНТЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ  
9,10-АНТРАХІНОНІЛДІАЗОНІЄВИХ СОЛЕЙ**

**М. В. Стасевич<sup>1\*</sup>, В. І. Зварич<sup>1</sup>,  
В. П. Новіков<sup>1</sup>, М. В. Вовк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна  
\*e-mail: maryna.v.stasevych@gmail.com

Вперше узагальнено та систематизовано літературні джерела, які стосуються хімічних перетворень діазонієвих солей 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонів. Розкрито потенціал солей 9,10-діоксоантраценілдіазонію як ключових субстратів у процесах одержання різноманітних лінійно-функціоналізованих, ациклічних та гетероциклічних похідних. Проаналізовано основні синтетичні перетворення діазонієвих солей аміно-9,10-антрацендіонів, які реалізуються без збереження азофункції і призводять до утворення продуктів реакцій Зандмеєра, Меєрвейна та Гомберга – Бахмана – Хейя. Висвітлено використання солей 9,10-діоксоантраценілдіазонію або продуктів їхніх трансформацій для одержання гетерилвмісних конденсованих та функціоналізованих похідних.

**Ключові слова:** діазонієві солі 1(2)-аміно-9,10-антрацендіонів, дедіазоніювання, азосполучення, анелювання, гетерилфункціоналізація

**СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ  
9,10-АНТРАХИНОНИЛДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

**М. В. Стасевич<sup>1\*</sup>, В. І. Зварич<sup>1</sup>,  
В. П. Новиков<sup>1</sup>, М. В. Вовк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Национальный университет «Львовська політехніка», ул. С. Бандеры, 12, Львов 79013, Украина

<sup>2</sup> Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина  
\*e-mail: maryna.v.stasevych@gmail.com

Впервые обобщены и систематизированы литературные источники, касающиеся химических превращений диазониевых солей 1(2)-амино-9,10-антрацендионов. Раскрыт потенциал солей 9,10-диоксоантраценилдиазония как ключевых субстратов в процессах получения различных линейно-функционализированных, ациклических и гетероциклических производных. Проанализированы основные синтетические преобразования диазониевых солей амино-9,10-антрацендионов, которые реализуются без сохранения азофункции и приводят к образованию продуктов реакций Зандмейера, Меервейна и Гомберга – Бахмана – Хейя. Освещено использование солей 9,10-диоксоантраценилдиазония или продуктов их трансформации для получения гетерилсодержащих конденсированных и функционализированных производных.

**Ключевые слова:** диазониевые соли 1(2)-амино-9,10-антрацендионов, дедиазонирование, азосочетание, аннелирование, гетерилфункционализация

## REFERENCES

1. Gorelik M.V. Chemistry of Anthraquinones and Their Derivatives. (Moscow: Chemistry, 1983. [in Russian].
2. Sweidan K., Zalloum H., Sabbah D. A., Idris G., Abudosh K., Mubarak M.S. Synthesis, characterization, and anticancer evaluation of some new  $N^1$ -(anthraquinon-2-yl)amidrazone derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*. 2018. **96**: 1123.
3. Denisov V.Ya., Tkachenko T.B. Investigation of the reactions of anthraquinonyl diazonium salts. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya"*. 2005. **48**: 99.
4. Baqi Y., Müller C.E. Efficient and mild deamination procedure for 1-aminoanthraquinones yielding a diverse library of novel derivatives with potential biological activity. *Tetrahedron Letters*. 2012. **53**: 6739.
5. Rochlin E., Rappoport Z. Stable simple enols. resolution of chiral 1-[9'-(2'-fluoroanthryl)]-2,2-dimesitylethenol. A different racemization mechanism for the enol and its acetate. *Journal of Organic Chemistry*. 2003. **68**: 216.
6. Proctor C.J., Kralj B., Larka E.A., Porter C.J., Maquestiau A., Beynon J.H. Studies of consecutive reactions of quinones in a reversed geometry mass spectrometer. *Organic Mass Spectrometry*. 1981. **16**: 312.
7. Shao M., Chen G., Zhao Y. Synthesis and electronic properties of a conjugated ttfq trimer and donor-acceptor ensembles of TTFAQ and anthraquinone. *Synlett*. 2008. **3**: 371.
8. Baik W., Luan W.Q., Lee H.J., Yoon C.H., Koo S., Kim B.H. Efficient one-pot transformation of aminoarenes to haloarenes using halodimethylsulfonium halides generated in situ. *Canadian Journal of Chemistry*. 2005. **83**: 213.
9. Willem F., van der Schalk U. Über anthrachinon-carbonsäure. *Chemische Berichte*. 1911. **44**: 128.
10. Iden H., Fontaine F.-G., Morin J.-F. Synthesis and complexation study of new ExTTF-based hosts for fullerenes. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2014. **12**: 4117.
11. Dyall L.K. Pyrolysis of aryl azides. IV. Neighbouring group effects by ortho carbonyl groups. *Australian Journal of Chemistry*. 1977. **30**: 2669.
12. Mullock E.B., Suschitzky H. Syntheses of heterocyclic compounds, part XXI. Oxazoles from pyrolysis of aryl and heterocyclic azides in a mixture of acetic and polyphosphoric acid. *Journal of the Chemical Society C: Organic*. 1968. **0**: 1937.
13. Verfahren zur darstellung von mercaptanen der anthrachinonreihe. German Patent DE241985, December 6, 1908.
14. Gattermann L. Die mercaptane des anthrachinons. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. 1912. **393**: 113.
15. Shah M.K., Shah M.K., Shah K.H. Thiocyanation of 1-aminoanthraquinones. *Indian Journal of Chemistry*. 1976. **14B** (8): 625.
16. Reid E.E., Mackall C.M., Miller G.E. Derivatives of anthraquinone. Aliphatic thio-ethers, dithio-ethers, and thio-ether sulfonic acids. *Journal of the American Chemical Society*. 1921. **43**: 2104.
17. Ikemoto N., Liu J.C., Brands K.M.J., McNamara J.M., Reider P.J. Practical routes to the triarylsulfonyl chloride intermediate of a  $\beta 3$  adrenergic receptor agonist. *Tetrahedron*. 2003. **59**: 1317.

18. Lukin A.M., Petrova G.S. On the synthesis of anthraquinone-1-arsonic 1-phosphonic acids by the diazomethod. *Zhurnal obshchey khimii*. **1957**, 27, 2171.
19. Sabadakh O.P., Rev'yuk A.R., Taras T.M., Bolibrukh L.D. Synthesis of Anthracenonphosphonic Acids. *Visnyk Natsional'noho universytetu «L'viv's'ka politekhnika», seriya Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*. 2008. **609**: 145.
20. Zvarych V., Stasevych M., Lunin V., Deniz N.G., Sayil C., Ozyurek M., Guclu K., Vovk M., Novikov V. Synthesis and investigation of antioxidant activity of the dithiocarbamates derivatives of 9,10-anthracenedione. *Monatshefte für Chemie*. 2016. **147**: 2093.
21. Antonio C.B., de Oca M., Correia, C.R.D. Synthesis of aryl pyrrolizidines from endocyclic enecarbamates. Novel applications of the Heck arylation of 3-pyrrolines using diazonium salts. *ARKIVOC*. 2003, x: 390.
22. Haeupler B., Burges R., Janoschka T., Jaehnert T., Wild A., Schubert U.S. PolyTCAQ in organic batteries: enhanced capacity at constant cell potential using two-electron-redox-reactions. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. **2**: 8999.
23. Coleman R.S., Mortensen M.A. Stereocontrolled synthesis of anthracene  $\beta$ -C-ribosides: fluorescent probes for photophysical studies of DNA. *Tetrahedron Letters*. 2003. **44**: 1215.
24. Phanstiel O. IV. Fluorescent cytotoxic compounds specific for the cellular polyamine transport system. U.S. Patent 8,410,311, April 2, 2013.
25. Lee K.-H., Kim M.-K., Yang G.-S. Condensed-cyclic compound and organic light emitting diode having organic layer including the same. U.S. Patent 20110031484, February 10, 2011.
26. Nomura H., Kawakami S., Ohsawa N., Suzuki T. Anthracene derivatives and light-emitting devices using the anthracene derivatives. U.S. Patent 2009004506, January 1, 2009.
27. Crisostomo F.P., Martin T., Carrillo R. Ascorbic acid as an initiator for the direct C–H arylation of (hetero)arenes with anilines nitrosated *in situ*. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. **53**: 2181.
28. Crisostomo F.P., Martin T., Carrillo R. Ascorbic acid as an initiator for the direct C–H arylation of (hetero)arenes with anilines nitrosated *in situ*. *Angewandte Chemie*. 2014. **126**: 2213.
29. Stepanov A.A., Gornostaev L.M., Vasilevsky S.F., Arnold E.V., Mamatyuk V.I., Fadeev D.S., Gold B., Alabugin I.V. Chameleonic reactivity of vicinal diazonium salt of acetylenyl-9,10-anthraquinones: synthetic application toward two heterocyclic targets. *Journal of Organic Chemistry*. 2011. **76**: 8737.
30. Sutter P., Weis C.D. Ring opening reactions of 6H-anthra[1,9-cd]isoxazol-6-ones and related compounds. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1982. **19**: 997.
31. Stasevych M., Zvarych V., Lunin V., Vovk M., Novikov V. The new 1,2,3-triazolylantracene-9,10-diones: synthesis and computer bioactivity screening. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. **11**: 1.
32. Tkachenko T.B., Stepanova E.Yu. Investigation of the interaction of 1-anthraquinonyldiazonium salts with phenylacetylene and styrene. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2008. **2**: 227.
33. Tkachenko T.B. The reactions of aminoan-

- thraquinones of anthraquinonyl diazonium salts, accompanied by a complication of the carbon skeleton. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical sciences: specialty 02.00.03 "Organic chemistry". Kemerovo State University, Tomsk, 2005.
34. Stasevych M.V., Zvarych V.I., Lunin V.V., Kopak N.A., Novikov V.P., Chernobaev I.I., Vovk M.V. Arylation of pyridine with 9,10-dioxoanthracenyl-1(2)-diazonium hydrosulfates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018. **88**: 836.
35. Weis C.D. Meerwein arylation reactions of olefins with anthraquinone diazonium hydrogen sulfates: formation of new carbon bonds at the carbon atoms C-1 and at C-1,5 of the anthraquinone system. *Dyes and Pigments*. 1988. **9**(1): 1.
36. Ribaldone G., Borsotti G. Process for preparing anthraquinone-1-acetic acid and esters thereof. U.S. Patent 3,891,650, June 24, 1975.
37. Obushak N.D., Lyakhovich M.B., Fedorovich I.S., Ganushchak N.I. 1-Anthraquinonediazonium tetrachlorocuprate(II) and its dediazotization. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 1997. **33**: 345.
38. Gornostaev L. M., Arnold E.V., Lykova E. V., Sadoschenko M.V. Synthesis and functionalization of 7-hydroxyanthra[2,1-*b*]benzo[*d*]furan-8,13-diones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2010. **6**: 665.
39. Klimenko L.S., Mainagashev I.Ya., Fokin E.P. Photochemical and thermal transformations of diazo derivatives of 1-aryloxy- and 1-arylthio-2-aminoanthraquinones. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Division of chemical science*. 1992. **41**: 459.
40. Bien H.-S., Stawitz J., Wunderlich K. Anthraquinone Dyes and Intermediates. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> ed., Ed. Kellersohn T. (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003).
41. de Pieri Troiani E., Faria R.C. Cathodically pretreated poly(1-aminoanthraquinone)-modified electrode for determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2013. **43**: 919.
42. Mahfouz N.M.A., Emara K.M. Colorimetric determination of isoniazid and its pharmaceutical formulations. *Talanta*. 1993. **40**: 1023.
43. Stasevych M., Zvarych V., Lunin V., Kopak N., Komarovska-Porokhnyavets O., Deniz N.G., Sayil C., Ozyurek, M., Guclu, K., Vovk M., Novikov V. Synthesis, investigation of antimicrobial and antioxidant activity of anthraquinonylhydrazones. *Monatshefte für Chemie*. 2018. **149**: 1111.
44. Brass K., Albrecht F. Zur Kenntnis der Diazide des Anthrachinons. *Chemische Berichte*. 1928. **61**: 983.
45. Hai-Ying L., Liang-Cai L. The synthesis and structure characteristics of two novel azo-quinone derivatives. *Synthetic Communications*. 2001. **31**: 155.
46. Saika T., Iyoda T., Honda K., Shimidzu T. Multi-mode chemical transducers. Part 2. Electrochromic and photochromic properties of azoquinone compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1993. **6**: 1181.
47. Sakilidi V.T., Bulgakova N.A., Gornostaev L.M., Taigunova V.S. Structure of diazo coupling products of anthraquinone-1-diazonium salts with 2,6-di-*tert*-butylphenol

- and  $\beta$ -naphthol. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2000. **36**: 1485.
48. Bulgakova N. A. Synthesis, structure and properties of some derivatives of 9,10-anthraquinone containing a nitrogen-nitrogen bond. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical sciences: specialty 02.00.03 "Organic Chemistry", Krasnoyarsk State Pedagogical University, Krasnoyarsk, 2002.
49. Khan A.K., Raoof I.B., Essa H. J. Synthesis, characterization of some new azo compounds containing 1,3-oxazepine, anthraquinone moieties and studying their activity against pathogenic bacteria. *Journal of Natural Sciences Research*. 2015. **5**(22): 69.
50. Sabadakh O.P., Moklyak M.G., Luchkevich E.R., Taras T.M., Bolibrukh L.D., Gubitska I.I. Selection of conditions for the synthesis of triazines of the anthraquinone series. *Visnyk Natsional'noho universytetu «L'vivs'ka politekhnika», seriya Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya*. **2014**. 787: 249.
51. Sabadakh O.P., Taras T.N., Luchkevich E.R., Novikov V.P. Synthesis of triazene derivatives of 9,10-anthraquinone. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2015. **51**: 277.
52. Fedenok L.G., Barabanov I.I., Zolnikova N.A., Bashurova V.S., Bogdanchikov G.A. Mechanism and synthesis potentialities of the cyclization of *vic*-(alkynyl)arene-diazonium salts. *Chemistry for Sustainable Development*. 2011. **19**: 647.
53. Fedenok L.G., Barabanov I.I., Bashurova V.S., Bogdanchikov G.A. Mechanism of the heterocyclization of *vic*-alkynylantra- and *vic*-alkynylanthraquinone diazonium salts. *Tetrahedron*. 2004. **60**: 2137.
54. Denisov V. Ya., Tkachenko T.B. Studies of reactions of salts of anthraquinonyl diazonium. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya"*. 2005. **48**: 99.
55. Zvarych V., Stasevych M., Novikov V., Rusanov E., Vovk M., Szweda P., Grecka K., Milewski S. Anthra[1,2-d][1,2,3]triazine-4,7,12(3H)-triones as a new class of anti-staphylococcal agents: synthesis and biological evaluation. *Molecules*. 2019. **24**: 4581.

Стаття надійшла 22.07.20