

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 86 / Vol. 86

2020

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

І. В. Лісовський, С. О. Солопан, А. Г. Білоус, В. Г. Хоменко, В. З. Барсуков
Розроблення та дослідження композитного електроліту на основі системи
LATP/LIPF₆ для літєвих акумуляторів75

Р. А. Пантелеймонов, Т. В. Кришук, О. М. Кордубан, В. М. Огенко
Синтез графеноподібних структур плазмо-дуговим розрядом у середовищі
рідкого азоту 88

**Н. І. Романовська, П. А. Манорик, О. В. Селищев, П. С. Яремов, О. В. Шульженко,
А. В. Тербіленко, С. М. Щербаков, Д. Р. Т. Цан**
Вплив температури кальцинування на структурно-розмірні характеристики
C,S-допованих TiO₂ наноструктур та їхня фотокаталітична активність
у процесах фотодеградації цефтазидиму та доксицикліну95

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

**В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрьомін, В. П. Антонович, Н. О. Чівірева, І. В. Стоянова,
Г. В. Вольчак, П. Г. Дога**
Спектроскопічні властивості застиглих плавів системи EuF₃-CeF₃-NaCl-KCl 120

ІНФОРМАЦІЯ, ХРОНІКА

П. Г. Нагорний
Рецензія на навчальний посібник «Нанохімія та нанотехнології» Тербіленко К. В.,
Огенка В. М. 129

Содержание

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. Лисовский, С. А. Солопан, А. Г. Белоус, В. Г. Хоменко, В. З. Барсуков
Разработка и исследование композитного электролита на основе системы LATP/LIPF₆
для литиевых аккумуляторов 75

Р. А. Пантелеймонов, Т. В. Кришук, О. М. Кордубан, В. М. Огенко
Синтез графеноподобных структур плазмо-дуговым разрядом в среде жидкого азота 88

**Н. И. Романовская, П. А. Манорик, А. В. Селищев, П. С. Яремов, А. В. Шульженко,
А. В. Теребиленко, С. Н. Щербаков, Д. Р. Т. Цан**
Влияние температуры кальцинирования на структурно-размерные характеристики
C,S-допированных TiO₂ наноструктур и их фотокаталитическую активность
в процессах фотодеградации цефтазида и доксицилина 95

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремин, В. П. Антонович, Н. А. Чивирева, И. В. Стоянова,
А. В. Вольчак, П. Г. Дога**
Спектроскопические свойства застывших плавов системы EuF₃-CeF₃-NaCl-KCl 120

ИНФОРМАЦИЯ, ХРОНИКА

П. Г. Нагорный
Рецензия на учебное пособие «Нанохимия и нанотехнологии» Теребиленко К. В.,
Огенко В. М. 129

Contents

PHYSICAL CHEMISTRY

I. V. Lisovskyi, S. A. Solopan, A. G. Belous, V. G. Khomenko, V. Z. Barsukov
Development and research of composite electrolyte based on LATP/LIPF₆ system
for lithium batteries. 75

R. A. Panteleimonov, T. V. Kryshuk, O. M. Korduban, V. M. Ogenko
Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen. 88

**N. I. Romanovska, P. A. Manoryk, O. V. Selyshchev, P. S. Yaremov, O. V. Shylzshenko,
A.V. Terebilenko, S. M. Shcherbakov, D. R. T. Zahn**
Influence of calcination temperature on structural-dimensional characteristics of C,S-doped TiO₂
nanostructures and their photocatalytic activity in the ceftazidime and doxycycline
photodegradation processes. 95

INORGANIC CHEMISTRY

**V. F. Zinchenko, O. G. Ieryomin, V. P. Antonovich, N. O. Chivireva, I. V. Stoianova,
G. V. Volchak, P. G. Doga**
Spectroscopic properties of solidified melts of the EuF₃-CeF₃-NaCl-KCl system 120

INFORMATION, CHRONICLE

P. G. Nagorny
Preview of the textbook “Nanochemistry and nanotechnologies” Terebilenko K. V, Ogenko V. M. ... 129

РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ LATP/LiPF₆ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

І. В. Лісовський^{1*}, С. О. Солопан¹, А. Г. Білоус¹, В. Г. Хоменко², В. З. Барсуков²

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

²Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, Київ 01011, Україна

*e-mail: i-lisovskii@i.ua

Низький рівень безпеки завжди був слабким місцем літій-іонних акумуляторів із полімерним сепаратором, просоченим рідким електролітом. У роботі показано можливість використання композитного електроліту, який складається з пористої керамічної матриці літій-алюміній-титан-фосфату ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$), просоченої рідким електролітом на основі LiPF_6 . Лабораторні елементи, побудовані з використанням композитного електроліту, продемонстрували високу стабільність при тривалому розряд/зарядному циклюванні за незначного падіння початкової ємності порівняно з лабораторними елементами з рідким електролітом.

Ключові слова: NASICON, метод твердофазних реакцій, композитний електроліт, твердотільні акумулятори.

ВСТУП. Хімічні джерела струму (ХДС) вже давно стали невід'ємною складовою життя кожної сучасної людини. Найбільш розповсюдженими серед сучасних ХДС є літій-іонні акумулятори (ЛІА). Їх широко використовують у різних електронних пристроях, таких як смартфони, фотоапарати, ноутбуки тощо. З огляду на високу густину енергії, ЛІА вважають перспективними джерелами живлення для електромобілів [1, 2].

Для перенесення іонів літію в ЛІА використовують рідкі електроліти, які в основному складаються з апротонних органіч-

них розчинників і солей літію [3–5]. Через використання системи полімерний сепаратор/рідкий електроліт виникає ціла низка проблем сучасних ЛІА: вузький інтервал температурної та електрохімічної стабільності, загроза витоку електроліту, пожежо-небезпечність [6, 7].

Вважають, що наступною генерацією хімічних джерел струму стануть твердотільні акумулятори (ТТА) [8–14]. Вони не містять у своєму складі легкозаймисті органічні компоненти і через це позбавлені проблем загоряння, які притаманні акумуляторам із рідким електролітом. Як тверді електроліти

для твердотільних акумуляторів бажано використовувати оксидні системи, оскільки вони стійкі до дії вологи та атмосферного повітря [15]. Це дає можливість спростити технологію їхнього виготовлення. Але вони також мають певні недоліки. Найбільш суттєвими з них на сьогодні є низька іонна провідність [16], низька стабільність твердого електроліту за контакту з металевим літєм [17–19] та високий опір межі поділу активний матеріал/твердий електроліт [20–22]. Проте, починаючи з 1960-х років, активно досліджують матеріали зі структурою NASICON. Ці матеріали мають відносно високу іонну (Li^+) провідність, яку за підвищених температур можна порівняти з провідністю рідких електролітів [23].

Одними з перспективних представників матеріалів зі структурою NASICON є сполуки літій-алюміній-титан-фосфатів (LATP), загальна хімічна формула яких має вигляд $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Ці матеріали стійкі до дії води, повітря та вогню, володіють високою іонною провідністю ($\sim 10^{-4}$ См/см за кімнатної температури), мають широке вікно електрохімічної стабільності [24].

Одним із можливих шляхів для подолання проблеми високого опору межі поділу катод/твердий електроліт на сьогодні вважають створення композитного електроліту на основі полімерної матриці і літій-провідних неорганічних наночастинок [25, 26]. Водночас такі композиційні електроліти є більш безпечними порівняно з системами полімерний сепаратор/рідкий електроліт. Однак цей підхід не виключає можливості короткого замикання, викликаного ростом літєвих дендритів. Варто зазначити, що заміна полімерної матриці на керамічну дозволить суттєво підвищити безпеку літєвих

аккумуляторів і повністю убезпечити від короткого замикання та загоряння.

Тому метою цієї роботи було створення композитного електроліту на основі пористої керамічної неорганічної літій-провідної матриці LATP, наповненої рідким електролітом LiPF_6 , і дослідження зазначеної системи у лабораторних елементах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одержання твердого електроліту LATP. Синтез частинок LATP проводили методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти для синтезу використовували гідроксид літію $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, оксид алюмінію Al_2O_3 , оксид титану TiO_2 , дигідрофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (всі реактиви «х. ч.»).

Суміш вихідних реагентів у стехіометричних співвідношеннях гомогенізували в планетарному млині «Retsch PM100» у середовищі етилового спирту впродовж 3 год. за швидкості обертання 300 об/хв і сушили до повного видалення розчинника. Після видалення розчинника продукт просіювали через сито та піддавали двостадійному термообробленню впродовж 3 годин ($T_1=500$ °C, $T_2=850$ °C) для формування кристалічної структури типу NASICON.

Створення композитного електроліту. Для одержання кераміки на основі частинок LATP до синтезованого порошку додавали 5 %-й водний розчин полівінілового спирту та пресували в таблетки ($d=16$ мм, $p=80$ МПа). Пресовані заготовки спікали за температури 1140 °C упродовж 2 год. Швидкість нагріву становила 5°C/хв. Після охолодження кераміку шліфували для покращення межі майбутнього контакту. На основі одержаної кераміки було створе-

но зразки композитного електроліту різної товщини (0,8 мм та 1,6 мм), які являли собою пористу кераміку LATP, просочену 1M розчину гексафторфосфату літію (LiPF_6) у суміші розчинників – етилкарбонат/діетилкарбонат/діетиленкарбонат у співвідношенні 1:1:1. Для дослідження електрохімічних властивостей одержаного композитного електроліту та встановлення потенційної можливості його використання у твердотільних акумуляторах було проведено тестування лабораторних елементів. Досліджували наступні лабораторні елементи:

- № 1 – елементи, побудовані на основі полімерного сепаратора «Celgard 2400» товщиною 25 мкм, просоченого рідким електролітом LiPF_6 (комірка порівняння);
- № 2 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/ LiPF_6 товщиною 0,8 мм;
- № 3 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/ LiPF_6 товщиною 1,6 мм.

Як катодний матеріал використовували комерційний зразок LiNiCoMnO_2 (Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide) (Ni:Co:Mn=5:2:3, в подальшому NMC 523), виготовленого компанією «MTI». Як анодний матеріал було використано металевий літій.

Катод комірки порівняння готували шляхом перемішування катодного матеріалу NMC 523 з розчином ПВДФ (полівініліденфторид) у N-метил-піролідоні, сажею та графітом за співвідношень 85:7:4:4 мас%. Отриману суспензію наносили на алюмінієвий струмовий колектор товщиною 20 мкм за допомогою аплікатора “Doctor Blade”. Для видалення органічного розчинника колектор із нанесеною масою спочатку нагрі-

вали впродовж 30 хв за температури 100 °C. Катоди вальцювали для вирівнювання та ущільнення композиційного матеріалу. Електроди було виготовлено за допомогою просічки у вигляді диску діаметром 16 мм. Виготовлені електроди сушили за температури 120 °C упродовж 12 год.

У випадку комірок із композитним електролітом LATP/ LiPF_6 суспензію наносили безпосередньо на керамічну матрицю та сушили за температури 120 °C упродовж 12 год. Ущільнити катодний матеріал у цьому випадку не було можливим.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі «ДРОН-4-07» (CuK α -випромінення) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ із кроком зйомки $0,02^\circ$ та експозицією 10с. Для визначення розмірів та морфології синтезованих частинок виконували електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі «JEM-1230» (фірма «JEOL», Японія).

Вимірювання заряду/розряду експериментальних макетів літій-іонних акумуляторів (ЛІА) проводили за допомогою багатоканальних потенціостатів «ARBIN» («MITS Pro Software MSTAT 32», «Arbin Corporation», USA) і «VMP3» («Bio-Logic-Science Instruments», Франція). Для встановлення повторюваності одержаних результатів було досліджено серію з 3-х комірок, побудованих на основі композитного електроліту LATP/ LiPF_6 товщиною 0,8 мм, та 3-х комірок, побудованих на основі композитного електроліту LATP/ LiPF_6 товщиною 1,6 мм.

Згідно з результатами РФА (рис. 1), однофазний літій-алюміній-титан-фосфат утво-

рjuвався після термооброблення за 850 °С. Розраховані за даними РФА кристалографічні параметри показали, що синтезовані зразки характеризуються гексагональною структурою та належать до просторової групи $R\bar{3}c$ і мають параметри $a = 8.503 \text{ \AA}$ та $c = 20.787 \text{ \AA}$, $V = 1301.46 \text{ \AA}^3$. З одержаних частинок у подальшому виготовляли керамічну матрицю композитного електроліту.

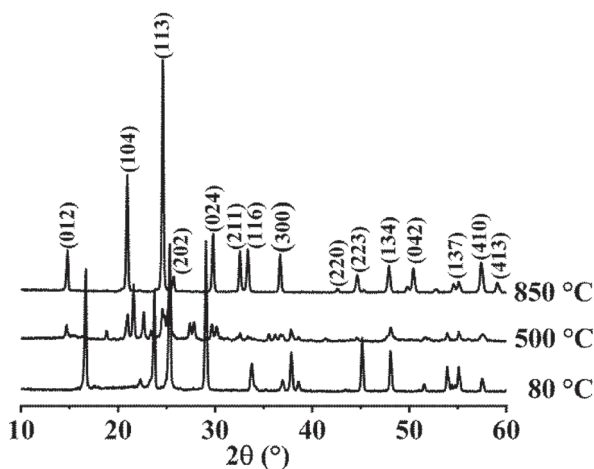


Рис. 1. Результати РФА частинок LATP, одержаних методом твердофазних реакцій, після термооброблення за різних температур

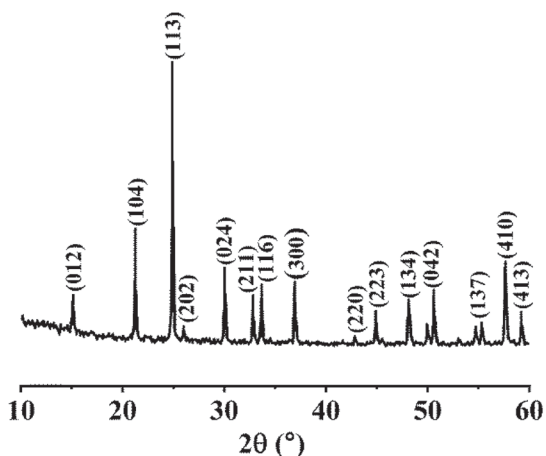


Рис. 2. Рентгенограма кераміки, отриманої на основі частинок LATP за температури спікання 1140 °С

На рис. 2 представлено рентгенограму кераміки, отриманої на основі частинок LATP зі структурою NASICON після спікання за температури 1140 °С. Згідно з результатами РФА, кераміка є однофазною.

На рис. 3 представлено мікрофотографію поверхні кераміки на основі частинок LATP зі структурою NASICON.

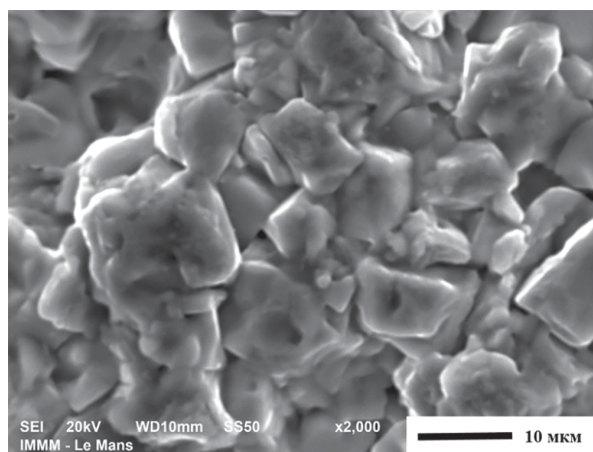


Рис. 3. Мікрофотографія поверхні кераміки, отриманої на основі частинок LATP за температури спікання 1140 °С

Керамічні зразки, пористість яких становила 12%, були просочені рідким електролітом – 1М розчину LiPF_6 у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату (1:1). Для визначення характеристик одержаного композитного електроліту було проведено електрохімічні дослідження. Схематичне зображення лабораторних макетів ЛІА, які було використано для дослідження, наведено на рис. 4. За контакту металевого літію з NASICON відбувається часткове відновлення титану з формуванням 3-х можливих продуктів, а саме Ti_2O_3 , TiO та металевого Ti [27]. На рис. 5 наведено схему відновлення діоксиду титану за контакту з металевим літієм, базуючись на вільній енергії Гібб-

са [28]. Реакція літію та титану з утворенням Ti_2O_3 та Li_2O демонструє найбільш негативну вільну енергію Гіббса за всі три стадії відновлення (-108,1 кДж/моль (Ti)). У результаті другої реакції, яка характеризується значенням енергії Гіббса -76,9 кДж/моль (Ti), утворюється TiO і оксид літію. Подальше відновлення призводить до отримання металевого титану (та оксиду літію) з вільною енергією Гіббса -47,9 кДж/моль (Ti). Сума всіх вільних енергій Гіббса для проміжних

реакцій дорівнює вільній енергії Гіббса для реакції оксиду титану з металевим літієм, продуктами якої є оксид літію та металевий титан. Усі етапи демонструють негативну вільну енергію Гіббса і, отже, можуть відбуватися спонтанно – залежно від кінетичних властивостей реагуючої системи. Тому в досліджуваних макетах ЛІА з композитним електролітом було використано полімерний сепаратор «Celgard 2400» для усунення контакту металевого літію з LATP.

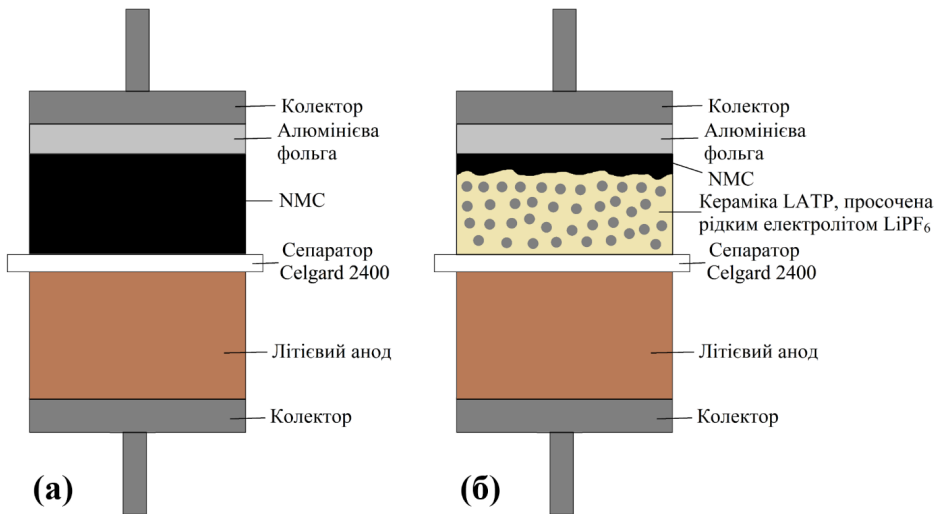


Рис. 4. Схематичне зображення лабораторних елементів: а – комірка порівняння; б – комірки для дослідження композитного електроліту

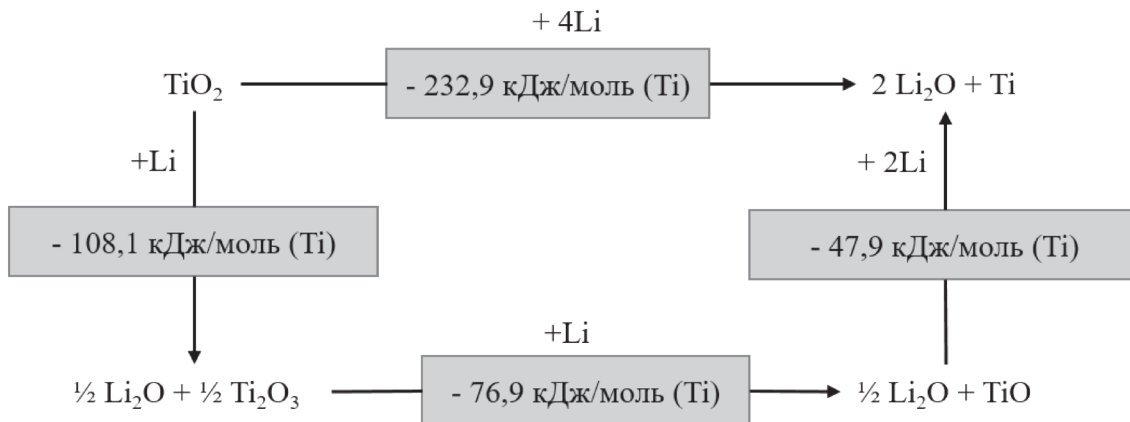


Рис. 5 Схема відновлення діоксиду титану за контакту з металевим літієм з утворенням трьох різних продуктів: Ti_2O_3 , TiO та металевого Ti

Криві заряду/розряду елементів із рідким та композитним електролітом у діапазоні напруг 2.7–4.2 V та за густини струму заряд-розряду C/5 показано на рис. 6. Катодний матеріал в елементі з рідким електролітом (№ 1) має розрядну ємність 145,6 мАгод/г, що дещо вище, ніж в елементах, побудованих на основі композитного електроліту (№ 2 та № 3). Розрядна ємність катодного матеріалу залежить від товщини керамічної матриці в елементі та становить 140,5 мАгод/г та 138,21 мАгод/г відповідно для елементів № 2 та № 3. Для встановлення причини зменшення ємності катодного матеріалу було проведено імпедансометричні дослідження.

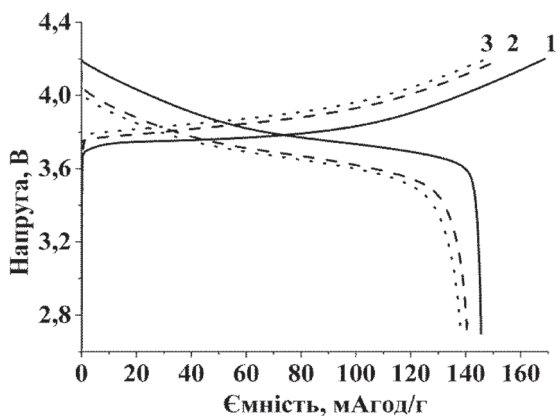


Рис. 6. Криві заряду/розряду лабораторних елементів за циклювання густиною струму C/5: 1 – комірка порівняння (№ 1); 2 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/LiPF₆ товщиною 0,8 мм (№ 2); 3 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/LiPF₆ товщиною 1,6 мм (№ 3)

На рис. 7 наведено спектри імпеданс-спектроскопії для комірки порівняння (№ 1) і комірки з композитним електролітом LATP/LiPF₆ товщиною 1,6 мм (№ 3). Криві Найквіста добре описують схемою з рис. 8, а результати моделювання наведено в таблиці

1. Аналізуючи результати моделювання, встановлено, що опір електроліту R1 більший у елементі з рідким електролітом і полімерним сепаратором. Елементи з композитним електролітом LATP/LiPF₆ мають менший опір R1 навіть у випадку їхньої значної товщини (1,6 мм проти 25 мкм полімерного сепаратора). Це, ймовірно, пов'язано з високою пористістю керамічного електроліту та меншим перехідним опором на межі електроліт/катод. Враховуючи високу активність літію, можна стверджувати, що коло (R3, Q3) моделює утворення пасиваційної плівки на літійовому електроді. У елементах обох типів значення R3, Q3 близькі, що свідчить про ідентичність пасиваційної плівки на літійовому електроді. Проте за близьких значень елементів постійної фази (Q3) в елементі з композитним електролітом фіксують зменшення опору R3. Комп'ютерне моделювання для ланки (R2, Q1, W2) показало, що величина Q1 відрізняється для комірки з рідким та композитним електролітом. Відомо, що елемент постійної фази (Q) відображає структурні властивості електродів. Значні об'ємні зміни в катоді комірки з композитним електролітом LATP/LiPF₆ насамперед пов'язані з методом нанесення катодного матеріалу на керамічну матрицю. При використанні пористої кераміки для виготовлення композитного електроліту катод не можна було ущільнити, як це було зроблено для комірки з рідким електролітом. Враховуючи це, а також результати моделювання, можна з достатньою впевненістю стверджувати, що збільшення внутрішнього опору елементів із композитним електролітом LATP/LiPF₆ насамперед пов'язано з недостатнім ущільненням катоду на поверхні керамічного електроліту.

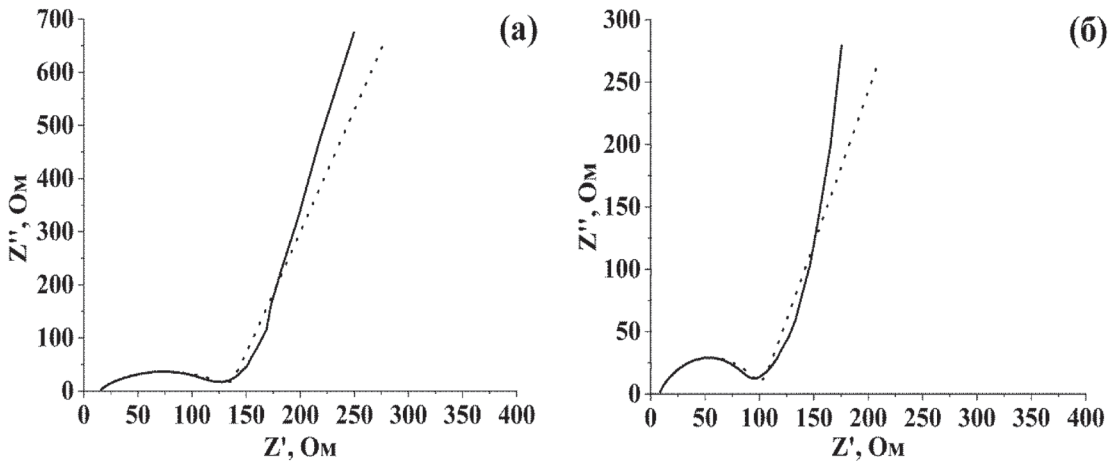


Рис. 7. Діаграми Найквіста для лабораторних елементів: а – елемент, побудований з використанням полімерного сепаратора (№ 1); б – елемент, побудований з використанням композитного електроліту LATP/LiPF₆ товщиною 1,6 мм (№ 3). Точками позначено спектр, розрахований на основі моделі з рис. 8.

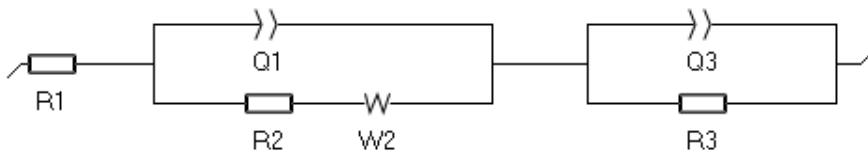


Рис. 8. Еквівалентна схема, яку використовували при моделюванні спектрів імпедансу

Таблиця 1.

Значення параметрів еквівалентної схеми на рис. 8

	R1, Ом·см ²	Q3		R3, Ом·см ²	Q1		R2, Ом·см ²	W2, Ом ⁻¹ см ⁻²
		Y ₀ , Ом ⁻¹ см ⁻²	n		Y ₀ , Ом ⁻¹ см ⁻²	n		
Комірка порівняння	14.4	24.19·10 ⁻⁶	0.683	121.1	2.25·10 ⁻³	0.86	30.6·10 ⁻⁶	2.9·10 ⁻³
Елемент №3	7.8	24.54·10 ⁻⁶	0.701	93.6	4.97·10 ⁻³	0.75	6.3·10 ⁻¹²	2.6·10 ⁻³

Стабільність електричних характеристик елементів при циклюванні є одним із ключових показників. На рис. 9 представлено криві циклювання для комірки порівняння та для елементів із композитним електролітом LATP/LiPF₆. Встановлено, що початкова ємність комірки порівняння

вища, ніж у елементів із композитним електролітом LATP/LiPF₆. Проте характеристики елементів із композитним електролітом LATP/LiPF₆ є більш стабільними за тривалого циклювання. Спадання ємності елементів за тривалого циклювання насамперед пов'язано з поганою цикльованістю

літійового електрода [29] та формуванням дендритів на поверхні літію. Слід зазначити, що композитний електроліт дозволяє усунути проблему проникнення дендритів літію до катода та виникнення короткого замикання в ЛІА.

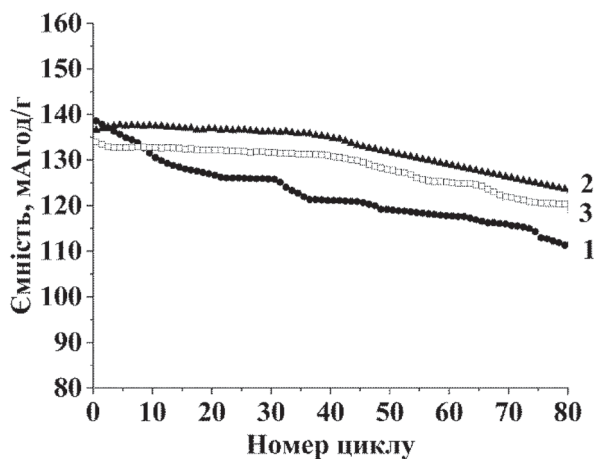


Рис. 9. Зміна питомої розрядної ємності катодного матеріалу лабораторних елементів за циклювання густиною струму $C/5$: 1 – комірка порівняння (№ 1); 2 – елемент, побудований на основі композитного електроліту LATP/LiPF₆ товщиною 0,8 мм (№ 2); 3 – елемент, побудований на основі композитного електроліту LATP/LiPF₆ товщиною 1,6 мм (№ 3).

ВИСНОВОК. У роботі показано принципovu можливість створення літій-іонних акумуляторів із композитним електролітом на основі пористої керамічної матриці

LATP, просоченої 1M розчину LiPF₆ у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату (1:1). Питома ємність катодного матеріалу в елементах із композитним електролітом становить 140,5 та 138,2 мАгод/г, що не набагато менше за відповідне значення для комірок із рідким електролітом (145,6 мАгод/г). Зменшення ємності катодного матеріалу в елементах із композитним електролітом (№ 2 та № 3) пов'язано насамперед зі зростанням внутрішнього опору комірки внаслідок відсутності ущільнення катодного матеріалу при нанесенні суспензії на керамічну матрицю. Встановлено, що прототипи літій-іонних акумуляторів із композитним електролітом (№ 2 та № 3) демонструють вищу стабільність ємнісних характеристики за тривалого циклювання. Також запропонований композитний електроліт дозволяє вирішити проблеми літій-іонних акумуляторів, що пов'язані з витокom електроліту (рідкий електроліт іммобілізований винятково в порах кераміки) та пожежонебезпечність, насамперед нівелюванням утворення дендритів літію в міжелектродному просторі.

ПОДЯКА. Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проекту 0120U100301.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ LATP/LiPF₆ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И. В. Лисовський^{1}, С. А. Солопан¹, А. Г. Белоус¹, В. Г. Хоменко², В. З. Барсуков²*

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

²*Киевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко, 2, Киев 01011, Украина*

* e-mail: i-lisovskii@i.ua

Низкий уровень безопасности всегда был слабым местом литий-ионных аккумуляторов с полимерным сепаратором, пропитанным жидким электролитом. В данной работе показана возможность использования композитного электролита, состоящий из пористой керамической матрицы литий-алюминий-титан фосфата (Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃), пропитанной жидким электролитом на основе LiPF₆. Лабораторные элементы, построенные с использованием композитного электролита, продемонстрировали высокую стабильность при длительном разряд/зарядном циклировании при незначительном падении начальной емкости по сравнению с лабораторными элементами с жидким электролитом.

Ключевые слова: NASICON, метод твердофазных реакций, композитный электролит, твердотельные аккумуляторы.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF COMPOSITE ELECTROLYTE BASED ON LATP/LiPF₆ SYSTEM FOR LITHIUM BATTERIES

I. V. Lisovskyi^{1}, S. A. Solopan¹, A. G. Belous¹, V. G. Khomenko², V. Z. Barsukov²*

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

²*Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD), 2 Nemyrovycha-Danchenko Street, Kyiv 01011, Ukraine*

* e-mail: i-lisovskii@i.ua

Electrochemical power sources (EPSs) have been an integral part of every modern person's life for a long time. Lithium-ion batteries (LIB) are the most common among the modern EPSs. They are widely used in the various electronic devices such as smartphones, cameras, laptops, electric vehicles etc. LIBs are considered to be the best power sources for mass use due to their high energy density. However, the low level of safety has always been a weakness of the conventional lithium-ion batteries with a polymer separator impregnated with a liquid electrolyte.

The paper shows the fundamental possibility to develop the lithium-ion batteries with a composite electrolyte based on a porous ceramic matrix LATP, impregnated with 1M solution of LiPF₆ in a mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1). Two samples of composite electrolyte of different thickness (0.8 mm and 1.6 mm) were produced. The specific capacity of the cathode material in the elements with a composite

electrolyte equals 140.5 and 138.2 mAh/g, which is not significantly less than the corresponding value for the cells with a liquid electrolyte (145.6 mAh/g). The decrease in the capacity of the cathode material in the elements with a composite electrolyte is primarily connected with the non-optimal thickness of the ceramic electrolyte and, accordingly, with the increase in the internal resistance of the cell. It is established that prototypes of lithium-ion batteries with a composite electrolyte show higher stability of capacitive characteristics during long cycling. Also, the proposed composite electrolyte allows solving the problems of lithium-ion batteries associated with electrolyte leakage (liquid electrolyte is immobilized only in the pores of ceramics) and fire hazard, primarily by levelling the formation of lithium dendrites in the interelectrode space.

Further research will be aimed at the reducing the thickness of the ceramic electrolyte and developing a process for applying a protective layer to eliminate the recovery of LATP with lithium metal.

Keywords: NASICON, solid-state reaction method, composite electrolyte, solid-state battery.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lu J., Chen Z., Ma Z. *et al.* The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – **11**, № 12. – P. 1031.
2. Peters J. F., Baumann M., Zimmermann B. *et al.* The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters—A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – **67**. – P. 491–506.
3. Kasnatscheew J., Wagner R., Winter M., Cekic-Laskovic I. Interfaces and materials in lithium ion batteries: Challenges for theoretical electrochemistry // *Modeling Electrochemical Energy Storage at the Atomic Scale.* – Springer, 2018. – P. 23–51.
4. Besenhard J. O., Winter M. Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – **70**, № 3. – P. 603–608.
5. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries // *Adv. mater.* – 1998. – **10**, № 10. – P. 725–763.
6. Duh Y. S., Chen Y. L., Kao C. S. Thermal stability of ethylene carbonate reacted with delithiated cathode materials in lithium-ion batteries // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2017. – **127**, № 1. – P. 995–1007.
7. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – **162**, № 2. – P. A3084.
8. Ouyang D., He Y., Chen M. *et al.* Experimental study on the thermal behaviors of lithium-ion batteries under discharge and overcharge conditions // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2018. – **132**, № 1. – P. 65–75.
9. Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – **4**, № 44. – P. 17251–17259.
10. Janek J., Zeier W. G. A solid future for battery development // *Nat. Energy.* – 2016. – **1**, № 9. – P. 1–4.
11. Hayashi A., Ohtomo T., Mizuno F. *et al.* All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass–ceramic electrolytes //

- Electrochem. commun. – 2003. – 5, № 8. – P. 701–705.
12. Kobayashi Y., Miyashiro H., Takei K. et al. 5 V class all-solid-state composite lithium battery with Li_3PO_4 coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ // J. Electrochem. Soc. – 2003. – 150, № 12. – P. A1577.
13. Li J., Ma C., Chi M. et al. Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries // Adv. Energy Mater. – 2015. – 5, № 4. – pp. 1401–1408.
14. Zhu Y., He X., Mo Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – 7, № 42. – P. 23685–23693.
15. Hameer S., van Niekerk J. L. A review of large-scale electrical energy storage // International journal of energy research. – 2015. – 39, № 9. – P. 1179–1195.
16. Manthiram A., Yu X., Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes // Nat. Rev. Mater. – 2017. – 2, № 4. – P. 1–16.
17. Hartmann P., Leichtweiss T., Busche M. R. et al. Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes // J. Phys. Chem. C. – 2013. – 117, № 41. – P. 21064–21074.
18. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D. et al. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy // Solid State Ionics. – 2015. – 278 – P. 98–105.
19. Wenzel S., Weber D.A., Leichtweiss T. et al. Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte // Solid State Ionics. – 2016. – 286. – P. 24–33.
20. Luntz A. C., Voss J., Reuter K. Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries // J. Phys. Chem. Lett. – 2015. – 6, № 22. – P. 4599–4604.
21. Wu B., Wang S., Evans IV W.J. et al. Interfacial behaviours between lithium ion conductors and electrode materials in various battery systems // J. Mater. Chem. A. – 2016. – 4, № 40. – P. 15266–15280.
22. Han X., Gong Y., Fu K. K. et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries // Nat. mater. – 2017. – 16, № 5. – P. 572–579.
23. Белоус А. Г., Кобылянская С. Д. Оксидные литий-проводящие твердые электролиты. – К.: Наук. думка, 2018.
24. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate // J. Electrochem. Soc. – 1990. – 137, № 4. – P. 1023.
25. Kim D. H., Kim M. Y., Yang S. H. et al. Fabrication and electrochemical characteristics of NCM-based all-solid lithium batteries using nano-grade garnet Al-LLZO powder // J. Ind. Eng. Chem. – 2019. – 71. – P. 445–451.
26. Liang X., Han D., Wang Y. et al. Preparation and performance study of a PVDF-LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries // RSC Adv. – 2018. – 8, № 71. – P. 40498–40504.
27. Hartmann P., Leichtweiss T., Busche M. R. et al. Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes // J. Phys. Chem.

- C – 2013. – 117, № 41. – P. 21064–21074.
28. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D. et al. Interphase formation on lithium solid electrolytes - An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy // *Solid State Ionics* – 2015. – 278. – P. 98–105.
29. Kang I. S., Lee Y.-S., Kim D.-W. Improved cycling stability of lithium electrodes in rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – 161, № 1. – P. A53.
- ### REFERENCES
1. Lu J., Chen Z., Ma Z., Pan F., Curtiss L. A., Amine K. The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles. *Nat. Nanotechnol.* 2016. 11 (12): 1031.
 2. Peters J.F., Baumann M., Zimmermann B., Braun J., Weil M. The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. 67: 491.
 3. Kasnatscheew J., Wagner R., Winter M., Cekic-Laskovic I. Interfaces and Materials in Lithium Ion Batteries: Challenges for Theoretical Electrochemistry. *Modeling Electrochemical Energy Storage at the Atomic Scale.* (Springer, 2018). P. 23–51.
 4. Besenhard J.O., Winter M. Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage. *Pure Appl.Chem.* 1998. 70 (3): 603.
 5. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 1998. 10 (10): 725.
 6. Duh Y.-S., Chen Y.-L., Kao C.-S. Thermal stability of ethylene carbonate reacted with delithiated cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. 127 (1): 995
 7. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements. *J. Electrochem. Soc.* 2015. 162 (2): A3084.
 8. Ouyang D., He Y., Chen M., Liu J., Wang J. Experimental study on the thermal behaviors of lithium-ion batteries under discharge and over-charge conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. 132 (1): 65.
 9. Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2016. 4 (44): 17251.
 10. Janek J., Zeier W.G. A solid future for battery development. *Energy.* 2016. 500 (400): 300.
 11. Hayashi A., Ohtomo T., Mizuno F., Tadana K., Tatsumisago M. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochem. commun.* 2003. 5 (8): 701.
 12. Kobayashi Y., Miyashiro H., Takei K., Shigemura H., Tabuchi M., Kageyama H., Iwahori T. 5 V class all-solid-state composite lithium battery with Li_3PO_4 coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *J. Electrochem. Soc.* 2003. 150 (12): A1577.
 13. Li J., Ma C., Chi M., Liang C., Dudney N.J. Solid electrolyte: the key for high voltage lithium batteries. *Adv. Energy Mater.* 2015. 5 (4): 1401408.
 14. Zhu Y., He X., Mo Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. 7 (42): 23685.

15. Hameer S., van Niekerk J.L. A review of large-scale electrical energy storage. *Int. J. Energy Res.* 2015. **39** (9): 1179.
16. Manthiram A., Yu X., Wang S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* 2017. **2** (4): 1.
17. Hartmann P., Leichtweiss T., Busche M.R., Schneider M., Reich M., Sann J., Adelhelm P., Janek J. Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes. *J. Phys. Chem. C.* 2013. **117** (41): 21064.
18. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D., Sann J., Janek J. Interphase formation on lithium solid electrolytes – An in-situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics.* 2015. **278**:98.
19. Wenzel S., Weber D.A., Leichtweiss T., Busche M.R., Sann J., Janek J. Interphase formation and degradation of charge transferkinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte. *Solid State Ionics.* 2016. **286**: 24.
20. Luntz A.C., Voss J., Reuter K. Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. **6** (22): 4599.
21. Wu B., Wang S., Evans IV W.J., Deng D.Z., Yang J., Xiao J. Interfacial behaviours between lithium ion conductors and electrode materials in various battery systems. *J. Mater. Chem. A.* 2016. **4** (40): 15266.
22. Han X., Gong Y., Fu K.K., He X., Hitz G.T., Dai J., Pearse A., Liu B., Wang H., Rubloff G. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nat. Mater.* 2017. **16** (5):572.
23. Belous A.G., Kobylanska S.D. Lithium conducting solid oxide electrolytes. (Kyiv: Naukova dumka, 2018)
24. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G.Y. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.* 1990. **137** (4): 1023.
25. Kim D. H., Kim M. Y., Yang S. H., Ryu H. M., Jung H. Y., Ban H. J., Park J. S., Lim J.S., Kim H. S. Fabrication and electrochemical characteristics of NCM-based all-solid lithium batteries using nano-grade garnet Al-LLZO powder. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. **71**: 445.
26. Liang X., Han D., Wang Y., Lan L., Mao J. Preparation and performance study of a PVDF-LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries. *RSC Adv.* 2018. **8** (71): 40498.
27. Hartmann P., Leichtweiss T., Busche M. R., Schneider M., Reich M., Sann J., Adelhelm P., Janek J. Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* 2013. **117** (41): 21064.
28. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D., Sann J., Janek J. Interphase Formation on Lithium Solid Electrolytes—An in Situ Approach to Study Interfacial Reactions by Photoelectron Spectroscopy. *Solid State Ionics* 2015. **278**: 98.
29. Kang I. S., Lee Y.-S., Kim D.-W. Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013. **161** (1): A53.

Стаття надійшла 28.09.2020

SYNTHESIS OF GRAPHENE-LIKE STRUCTURES BY A PLASMA-ARC DISCHARGE IN LIQUID NITROGEN

R. A. Panteleimonov, T. V. Kryschuk, O. M. Korduban, V. M. Ogenko

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

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

Abstract. Using scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman scattering we studied the charge state of matrix and doping element atoms on the surface, morphology, and defects in the structure of graphene-like materials synthesized by plasma-arc discharge in liquid nitrogen.

Keywords: graphene-like structures, graphene, liquid nitrogen, Raman spectroscopy, plasma arc discharge.

INTRODUCTION. Currently, graphene-like structures are an extremely important material that has unique thermal, electrical conductivity, mechanical strength and optical properties. Every year there are more and more publications about their application and unique properties, and this happens in various industries from chemistry to electronics [1].

Dozens of effective methods for obtaining graphene-like structures are already known, but the most popular are still chemical deposition from the gas phase, the method of laser ablation and synthesis in plasma-arc discharge [2]. Each of these methods is unique in its own way and makes it possible to obtain various graphene-like structures, such as carbon nanotubes, single or multilayer graphene-like material, fullerenes. Among these methods, the synthesis in plasma-arc discharge stands

out favorably, thanks to which it is possible to reproduce certain carbon-containing structures. In addition, this method has a number of advantages, such as: low energy costs and reagent costs, high purity of the obtained nanoparticles, a small number of additional chemical methods for removing impurities, which in the other two methods are costly and time consuming. This allows one to obtain a high yield of the final product and the possibility of using some processing products as starting reagents [3].

Synthesis in plasma-arc discharge gives a possibility to create extremely high temperatures and pressures in the discharge zone and immediately stop reactions, which is crucial for the condensation of certain types of carbon structures: fullerenes, nanotubes of different diameters and lengths, shell structures and

others. As a medium, you can use not only gases but also liquids [4], such as water, emulsions, suspensions, liquid nitrogen. In addition, liquids are more efficient and convenient for obtaining certain graphene-like structures.

It is known that the physicochemical properties of graphene are significantly changed by the introduction into the graphene structure of heteroatoms of a number of elements.

For example, nitrogen can be introduced into the lattice of graphene-like structures in different ways, which are characterized by different configurations of interatomic bonds (graphite-like, pyridine, pyrrole, etc.). Each of the configurations may have different catalytic activity and affect the electronic structure in different ways. Thus, the synthesis of doped graphene with a fixed type of configuration of the dopant or the maximum set of configurations allows you to control the functional characteristics of the material.

Given the close atomic radii and commensurate lengths of the N - C and C - C bonds, when nitrogen enters the crystal lattice of graphene, almost no vacancies are formed, which promote electron scattering, resulting in a high mobility of charge carriers. Therefore, nitrogen is ideal dopant for graphene and has the most pronounced doping effect among different types of impurities. The presence of nitrogen atoms in graphene also increases the stability of the carbon lattice by ~ 200 °C [5].

In general, in the work the task of synthesis of laboratory batches of functional materials promising for use as sensitive elements of sensors and current sources was set.

The work is aimed at the study of graphene-like structures, which are synthesized by the method of plasma-arc discharge in liquid nitrogen.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF RESULTS. Waste plates of various functional products made of compressed thermally expanded natural graphite produced by TM Spetsmash Ltd, Kyiv were used in the synthesis as arc discharge electrodes. It's worth noting that the samples of thermoexpanded graphite synthesized by oxidation (by the method of Hamer and others) from natural graphite already have a purity of more than 99.9%. It is also possible to expect that the re-condensation of carbon atoms and subsequent separation of graphene planes at thermal shocks and pressures occurring in the arc discharge zone will further improve the purity of synthesized nanoproducts, which is known to be very important for carbon use in current sources [6].

Heat-resistant utensils were used in the work, and liquid nitrogen was used as a dispersion medium. To reduce the effect of arc light radiation on the synthesized carbon structures, a protective screen made of compressed thermoexpanded graphite plates is provided in the structure in the arc discharge zone (fig. 1).

After the evaporation of nitrogen, the dispersion phase of carbon particles remains in the utensils in the form of dry powder.

Further separation of the synthesized carbon nanoparticles by size was performed by sedimentation in water and ethyl alcohol. In the process of preparation of samples for their analysis and subsequent use, the following methods were used: ultrasonic treatment, mixing, centrifugation, coating of nanocarbon materials with drops of dispersion of a certain concentration. The smallest nanoparticles, forming a transparent dispersion medium, were clearly visible on the Tyndall cone and were stable over time. In the aqueous medium,

a hydrophobic phase is steadily released, which forms a floating film on the water surface.

During drying and evaporation of the dispersion medium, the dispersed phases formed strong films of different porosity, which are further promising for use in sensitive sensors and current sources.

The images of graphene-like particles were obtained using a scanning electron microscope MIRA3 Tescan. The raman spectra were taken at the center of collective use of the Lashkarev Institute of Semiconductor Physics. X-ray photoelectron spectra were studied in the center of collective use of V.I. Vernadsky IZNH of the National Academy of Sciences of Ukraine.

Figure 1 shows a diagram of an experimental setup for the synthesis of carbon structures. The distance between the electrodes required for the ignition of arc and its stable combustion was 2-4 mm.

In the process of synthesis, graphene-like structures with different structural morphology were obtained.

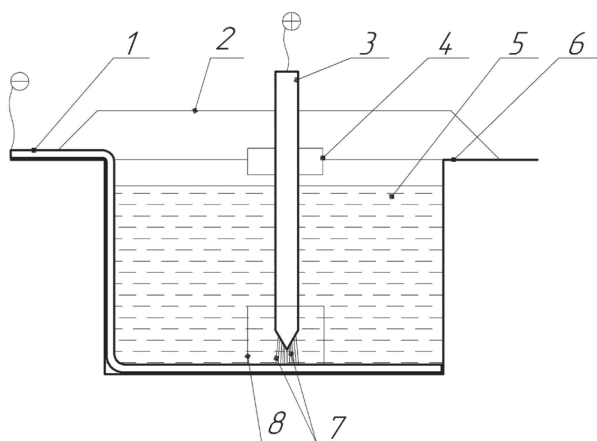


Figure 1 - Schematic diagram of synthesis in plasma-arc discharge: 1 - cathode, 2 - cover, 3 - anode, 4 - anode clamp, 5 - liquid nitrogen, 6 - vessel body, 7 - electric arc, 8 - protective screen in the arc zone.

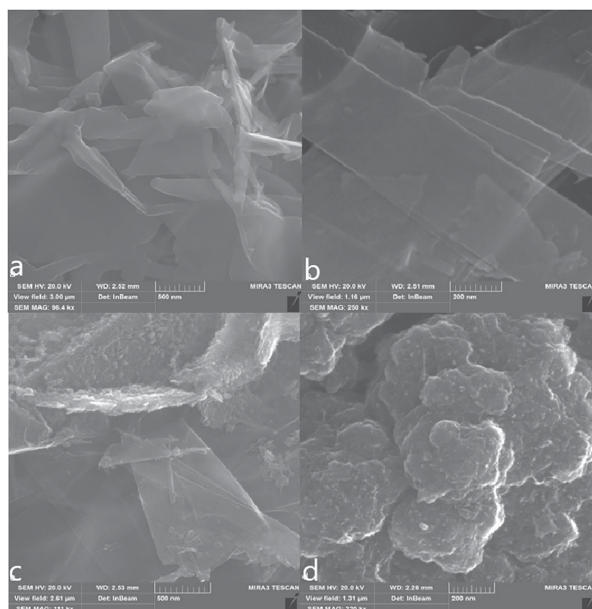


Figure 2 - SEM Image of graphene-like structures: a) cone-shaped carbon nanostructures; b) graphene strips; c) agglomerates of graphene-like structures; d) graphene-like globules deposited on the cathode during synthesis.

Figure 2, shows and examples of the formation of conical structures with an inner diameter of 50 to 150 nm. These particles are illuminated by the probing electron beam of the microscope, making it possible to conclude that they consist of several layers. Figure 2, b shows strips of graphene with a thickness in the range of 5-10 nm. Figure 2, c shows different in shape agglomerates of graphene-like structures. Figure 2, d shows the carbon structures deposited on cathode in the form of globules.

We assumed that in the process of arc discharge in liquid nitrogen, plasma chemical reactions take place between nitrogen radicals and carbon structures.

The electronic structure of the internal C1s and N1s levels of the synthesized nanostructures was studied by X-ray photon-electron

spectroscopy (fig. 3-6). Decomposition into spectral components was performed by the Gauss-Newton method in the mode of bound parameters. The intensity of the components and their binding energy varied. The total width of the components $\Delta E = 1.4$ eV and the Gauss-Lorentz contribution ratio $G/L = 0.7$ during the spectrum decomposition were fixed. The appearance of transparent and absorbing carbon-containing phases was recorded in the visible range of the dispersion medium. According to the XPS, C1s-line, which is decomposed into components (fig. 3-4), along with the contribution of sp^2C-sp^2C ($E_{zv} = 284.8$ eV), characteristic of graphene, contains a component with $E_{zv} = 286.4$ eV, which is attributed both to the bond of nitrogen-modified graphene sp^3C-N and to the CO bond [7]. The contribution to the C1s line in the energy range with $E_{zv} = 287.3$ eV refers to the C = O bond, which is absent in the C1s spectrum of a transparent phase in the optical range.

In the N1s spectra, depending on the local configuration, different chemical shifts are observed. Thus, on the N1s-bands (fig. 5-6) there are components characteristic of nitrogen-modified graphene with $E_{zv} = 398.4$ eV (pyridine-N), $E_{zv} = 400.0$ eV (pyrrole-N), $E_{zv} = 401.6$ eV (graphite-N), $E_{zv} = 402.7$ eV (oxidized NO) [8]. It should be noted that in general, the first three of the above configurations are noted in the literature.

The component in the region of 398.4 eV can also be attributed to the nitrile-N group, where nitrogen is covalently bonded to a carbon atom and two hydrogen atoms [9]. The pyrrole-N component may also be an N-substitution in the Stone-Wales defect or part of an amine, pyridine, nitroso or cyano group [10].

In this case, the infrared spectra of the samples show bands characteristic of C=C and C=O vibrations (1630 , 1650 and 1736 cm^{-1} for C=C in the sp^2 state), C-O (1375 cm^{-1}), O-C-O (1260 cm^{-1}).

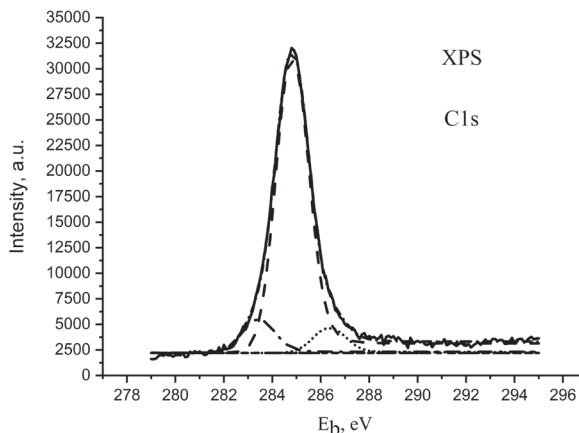


Figure 3 - 1s X-ray photoelectron spectrum of transparent phase carbon.

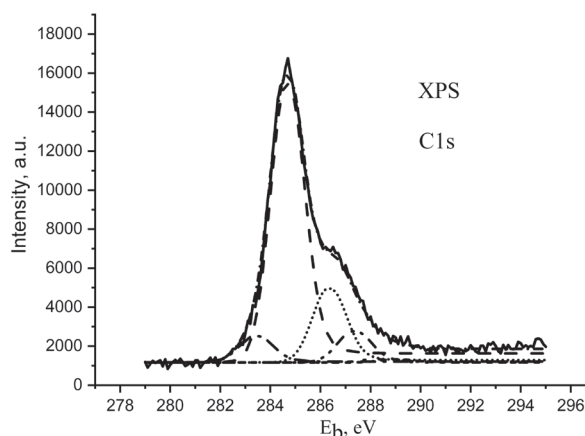


Figure 4 - 1s X-ray photoelectron spectrum of absorbing phase carbon.

In the Raman spectra (fig. 7) there are two main peaks: a G-line (1580 cm^{-1}), which refers to the vibrations of the system of sp^2 -carbon bonds, and a 2D-line (2670 cm^{-1}), which corresponds to the vibrational states, of defective hexagonal lattice. For the synthesized

graphene-like structures, a symmetrical sharp peak of the 2D line is observed, while for thermally expanded and compressed graphite, a broadened peak is shifted to the long-wavelength region with respect to graphene. The degree of structural perfection of graphene can be assessed by the ratio I_D/I_G . In our case, the I_D/I_G ratio is 0.064 for curve 1 and 0.060 for curve 2, and, consequently, a decrease in the value of the I_D/I_G ratio indicates an increase in the degree of perfection of the structure of graphene-like nanostructures [11].

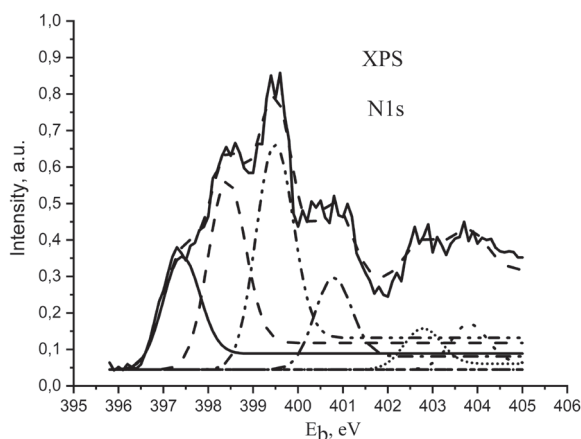


Figure 5 - 1s X-ray photoelectron spectrum of transparent phase nitrogen.

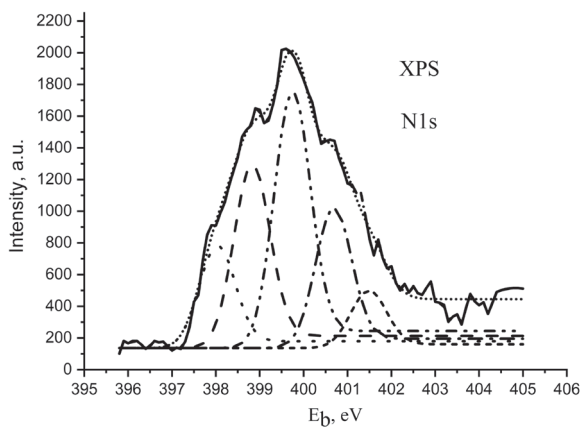


Figure 6 - 1s X-ray photoelectron spectrum of absorbing phase nitrogen.

The morphology and physicochemical characteristics of the obtained samples allow one to use them both individually and in combinations in the form of films in sensors, current sources, supercapacitors, reinforcing polymer fillers, electromagnetic screens and more.

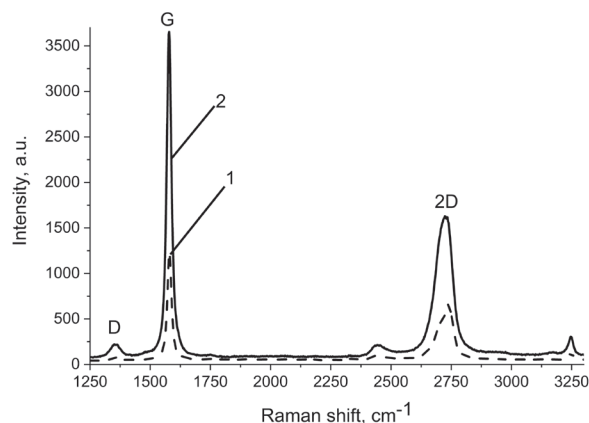


Figure 7 - Spectra of Raman scattering: 1 - thermally expanded and compressed graphite; 2 - graphene-like structures obtained after synthesis.

CONCLUSIONS.

Various graphene-like nanostructures doped with nitrogen were synthesized by plasma-arc discharge in liquid nitrogen. Their electronic structure, morphology and structural defects have been studied.

New centers of nitrogen doping of the surface of graphene-like nanostructures are characterized by the method of X-ray photoelectron spectroscopy.

Acknowledgment

Made according to the theme: GDR 314-E "Physical and inorganic chemistry of functionally oriented systems, heterostructures and composites".

СИНТЕЗ ГРАФЕНОПОДІБНИХ СТРУКТУР ПЛАЗМО-ДУГОВИМ РОЗРЯДОМ У СЕРЕДОВИЩІ РІДКОГО АЗОТУ

Р. А. Пантелеймонов, Т. В. Кришук, О. М. Кордубан, В. М. Огенко

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

*e-mail: radik20031@gmail.com

Методами скануючої електронної мікроскопії, рентгенфотоелектронної спектроскопії, комбінаційного розсіювання досліджено зарядовий стан атомів матриці та легуючого елементу на поверхні, морфологію та дефекти структури графеноподібних матеріалів, синтезованих плазмо-дуговим розрядом у середовищі азоту.

Ключові слова: графеноподібні структури, графен, середовище рідкого азоту, спектроскопія комбінаційного розсіювання, плазмо-дуговий розряд.

СИНТЕЗ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ПЛАЗМО-ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АЗОТА

Р. А. Пантелеймонов, Т. В. Кришук, О. М. Кордубан, В. М. Огенко

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

*e-mail: radik20031@gmail.com

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенфотоэлектронной спектроскопии, комбинационного рассеивания исследовано зарядовое состояние атомов матрицы и легирующего элемента на поверхности, морфологию и дефекты структуры графеноподобных материалов, синтезированных плазмо-дуговим разрядом в среде жидкого азота.

Ключевые слова: графеноподобные структуры, графен, среда жидкого азота, спектроскопия комбинационного рассеяния, плазменно-дуговой разряд.

REFERENCES

1. Avouris Phaedon Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices // *IBM T. J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York 10598, United States. - Nano Lett.* 2010. **10**: 4285-4294.
2. Gubin S. P., Tkachev S. V. Graphene and materials based on it // *Radioelectronics | Nanosystems Information Technology.* 2010. **2**: 99-137.
3. Shmalko, V. M. Keush, L. G. Zelenskiy, O. I. (2018) *Nanomaterialy iz uglya i produktov ego piroliza* [Nanomaterials from coal and its pyrolysis products], Lira, Dnipro, Ukraine.
4. Nosulenko V. I. Electric arc in a transverse flow of a dielectric medium as a heat source for new technologies // *ELECTRICAL PROCESSES IN ENGINEERING AND CHEMISTRY.* 2005. **41** (2): 26-33.

5. Usachev D. Yu., Fedorov A. V., Vilkov O. Yu., Senkovsky B. V., Adamchuk V. K., Andryushechkin B. V., Flabby D. V. Synthesis and electronic structure of graphene doped with nitrogen atoms // *Solid State Physics*. 2012. **55(6)**: 1231-1237.
6. Korobko D. I., Khomenko V. G., Barsukov V. Z., Makeeva I. S. Influence of impurities and methodology of their determination in graphite as in the active material of lithium-ion current sources // *KNUTD Bulletin*. 2015. **86(3)**: 43-49.
7. Chowdhury F. A., Hossain M. A., Uchida K., Tamura T., Sugawa K., Mochida T., Otsuki J., Mohiuddin T., Boby M. A., Alam M. S. Graphene oxide/carbon nanoparticle thin film based IR detector: Surface properties and device characterization / *AIP Advances*. 2015. **5**; <https://doi.org/10.1063/1.4935042> 2015.
8. Nakajima T. G., Fujisawa K., Anil V., Terrones M., Yeh Y.-T. Controlling Nitrogen Doping in Graphene with Atomic Precision: Synthesis and Characterization *Nanomaterials*. 2019. **9(3)**: 425; <https://doi.org/10.3390/nano9030425>.
9. Schiros T., Nordlund D., Pálová L., Prezzi D., Kim K. S., Wurstbauer U., Gutiérrez C., Zhao L., Delongchamp D., Jaye C. et al. Connecting Dopant Bond Type with Electronic Structure in N-Doped Graphene. *Nano Lett.* 2012. **12**: 4025–4031.
10. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015, **6**: 177–192.
11. Konakova R. V., Kolomys A. F., Okhriomenko O. B., Strelchuk V. V., Volkov E. Yu., Grigoriev M. N., Svetlichny A. M., Spiridonov O. B. Comparative characteristics of the Raman spectra of graphene films on conductive and semi-insulating 6H-SiC substrates // *Physics and Technology of Semiconductors*. 2013. **47(6)**: 802-804.

Стаття надійшла 25.09.2020

INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE ON STRUCTURAL-DIMENSIONAL CHARACTERISTICS OF C,S-DOPED TiO₂ NANOSTRUCTURES AND THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN THE CEFTAZIDIME AND DOXYCYCLINE PHOTODEGRADATION PROCESSES

N. I. Romanovska^{1*}, *P. A. Manoryk*¹, *O. V. Selyshchev*², *P. S. Yaremov*¹, *O. V. Shylzshenko*¹, *A. V. Terebilenko*³, *S. M. Shcherbakov*³, *D. R. T. Zahn*²

¹ *L. V. Pisarzevsky Institute of Physical Chemistry, NAS of Ukraine Nauky av. 31, Kyiv 03028, Ukraine*

² *Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, D-09127 Chemnitz, Germany*

³ *M. G. Kholodnyy Institute of Botany, NAS of Ukraine, Tereshchenkivska str. 2, Kyiv 01601, Ukraine*

**e-mail: nat.romanovska@gmail.com*

Mesoporous C, S-doped TiO₂ nanostructures were obtained by solvothermal sol-gel method followed by calcination at different temperatures. It was found that with increasing calcination temperature, the crystallite size remains in the same range of 9–10 nm, while the morphology of TiO₂ nanoparticles significantly changes, and the anatase content increases from 42% to 95%. At the same time the nanoparticle size (from 85 to 45 nm), the specific surface area (200–130 m²/g), the mesoporous area (from 170 to 70 m²/g), and the carbon (0.80–0.41%) and sulfur (1.39–0.89%) contents decrease. Varying the calcination temperature allows TiO₂ nanostructures to be obtained with a certain balance of these structural-dimensional characteristics that provides high photocatalytic activity in the processes of ceftazidime and doxycycline photodegradation.

Key words: mesoporous C, S-doped TiO₂, thiourea, calcination, photocatalytic activity, antibiotics.

INTRODUCTION. Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most promising materials for solving a number of modern technical and technological problems, ensuring the sustainable development of society, including harvesting of solar energy, more efficient mineral fuel consumption, environmental protection, air purification and sterilization [1, 2, 3, 4, 5]. This is

caused by low cost, high availability, chemical and photocorrosion resistance of the TiO₂ (anatase) semiconductor, the properties of which allow separated charges (electrons and holes, e⁻/h⁺) to be generated under UV-light irradiation, which are involved in redox processes [1, 2]. Doping and co-doping of TiO₂ by non-metals (NM=B, C, N, F, S, etc.) for obtaining

NM-doped TiO₂ materials is one of the most promising ways to eliminate the inherent TiO₂ shortcomings, such as the wide bandgap ($E_g = 3.2$ eV for anatase), low efficiency to sunlight (~4%), fast recombination of photogenerated e^-/h^+ pairs, low sorption capacity, *etc.* [1, 2]. In addition, doping also makes it possible to increase the photocatalytic activity (PCA) of TiO₂. According to existing notions, nonmetal (C and/or S) doping can occur in three ways [1, 6]: substitutional doping (when dopant atoms (C [7–9] and/or S [10, 11]) substitute oxygen in the crystal lattice); interstitial doping (when the additive atom (C [7–9] and/or S [10–12]) is in the interplanar space of the crystal lattice and is associated with one or several oxygen atoms in the lattice, which leads to its distortion); and mixed (when both types of doping are realized simultaneously) [8]. At the same time, some dopant atoms may also be included in different functional groups, for example, sulfate [7, 10, 11] or carbonate [8, 9, 13], on the material surface. The implementation of these options depends on the nature of the dopant, the conditions of the doping process, the precursor of the dopant, and the conditions of post-synthetic processing [1, 2, 4, 5]. N>C>S are considered as the strongest dopants, for which all the above types of doping can be realized [1, 4, 5, 6, 12, 14, 15]. Even though the numerous calculations of the energy and electronic states of O 2p, Ti 3d and NM (N 2p, S 3p, *etc.*) of doped anatase (NM-doped TiO₂) using different models and approximations [1, 4, 5, 6, 14–16], as well as the interpretation of experimental results are rather controversial, this makes it possible to assess the state and role of dopant in NM-doped TiO₂ and NM-codoped TiO₂.

In particular, it was shown that the replacement of titanium by sulfur in the crystal lat-

tice of anatase for S-doped and N, S-codoped TiO₂ is more energetically favorable [15] and leads to bandgap narrowing [16]. At the same time, from the thermodynamic stability point of view, S atoms can be localized in both O and Ti sites in S-doped anatase [17]. As a result of the mixing of O 2p, N 2p, S 3p, and Ti 3d states, the bandgap (E_g) decreases and the absorption band edge shifts to higher wavelength (>400 nm). In turn, the PCA (VIS) is higher for N, S-coped TiO₂ than for S-doped TiO₂ or N-doped TiO₂ [15]. Among C-, N-, S - doped TiO₂ [5], C-doped TiO₂ in which carbon enters the crystal lattice in the form of an anion or cation [5] is the most promising photocatalyst due to the overlap of the O 2p and C 1s states near the valence band edge and its redshift in C-doped TiO₂. Other authors [5] disagreed with a decrease in E_g and believe that such a decrease may be very modest. At the same time, an increase for visible light response and PCA (VIS) is associated with the appearance of isolated localized states in the gap, rather than with narrowing it [1, 5, 6]. Carbon states can also overlap with the TiO₂ conduction band due to the rather deep location in the bandgap [15]. For N-doped TiO₂, both substitutional and interstitial localized occupied states are generated in the bandgap, which provides a visible light sensitivity and PCA (VIS) [6].

Simultaneous co-doping often gives more positive results compared to mono-doping due to the manifestation of synergistic effects [1, 4, 5]. From this point of view, thiourea (TU) is of particular interest as a precursor that contains simultaneously C, N, and S. TU and various titanium (IV) compounds can be used as precursors for the synthesis of (NM)-doped TiO₂ materials by “dry” (calcination of mechanical or mechano-chemically treated mixtures)

or “wet” (sol-gel synthesis followed by calcination) methods. It was shown that TiO_2 obtained by NM doping, where $\text{NM} = (\text{C}, \text{N}, \text{S})$ [7], (N, S) , [7, 11, 18, 19], (N) [19], (S) [12, 20–22], (C) [8, 9], demonstrate increased PCA (VIS) in various redox processes. However, according to the calculation results and experimental data, the positive doping effect on the visible light sensitivity and PCA does not always lead to a change in the bandgap and the shift of the band edge [1, 5]. So far, intensive discussions are underway on the mechanism of doped TiO_2 photocatalytic response to visible light, and theoretical studies and experimental results are often contradictory. This can be attributed to the variety of synthesis methods for these materials and different calculation methods [5]. Because each factor affecting PCA is difficult to investigate individually, and because photocatalysis is a complex process influenced by many factors, attempts to determine a universal law of the doping effect on PCA have so far been unsuccessful [5].

Besides, doping can take place both inside the TiO_2 lattice and at the photocatalyst surface [5], which is in direct contact with the organic substrate. Therefore, the amount and nature of dopant in the surface layer may significantly affect PCA (VIS). However, the questions of the effect of the precursor concentration (in particular TU) in the sol-gel system on the number and nature of dopant atoms in (NM)-doped TiO_2 , their distribution in volume and on the surface, structural and dimensional characteristics and morphology of the obtained material have hardly been addressed. With respect to available experimental results (relative to S^{2-} [10, 11, 19], S^{4+} [12, 19, 20], S^{6+} [21, 23]) the interpretation is not unambiguous.

It is known [25] that the hydrothermal method allows different classes of inorganic materials in the nanocrystalline state to be obtained. The calcination temperature significantly affects the phase composition, morphology, crystallite and particle size, texture, dopant content, and their chemical state under doping of the TiO_2 nanostructures by carbon, nitrogen, and sulfur (NM) [12]. The phase content ratio in (S)-doped TiO_2 critically depends on the calcination temperature [12, 23], the sulfur precursor nature, the amount used in the reaction mixture [12, 21], and the calcination time [23].

In some cases, doped mixed phases show higher photocatalytic activity compared to the corresponding single-phase materials. The optimal anatase/rutile phase ratio for the mixed phases is 75%:25% - 85%:15% [12, 26]. Despite the fact that anatase has a higher photocatalytic activity than rutile, in some cases, doped rutile [27] is more active. Incorporation of dopants, such as sulfate, in TiO_2 stabilizes anatase before transformation into rutile [21] that begins at higher temperatures - 800°C [12, 28], 950°C [12], and does not end even at 1100°C (48% A + 52 % R) [12].

High calcination temperature in air leads to the formation of sulfuric acid in the structure of TiO_2 , in which S atoms are embedded interstitially [12]. There is a certain optimum sulfur content in (S)-doped TiO_2 (0.1-0.3 wt. % S), which provides a reduction of the bandgap (3.15-2.75 eV) and provides a sufficient lifetime of photogenerated charge carriers [24]. The decrease of dopant content with increasing calcination temperature leads to an increase of crystallite and particle sizes (for example, the temperature increase from 200 to 600 °C induces a crystallite size growth from 9 nm to

24.9 nm [21]), resulting in deteriorating the texture characteristics, first of all, a decrease in the surface area [12, 29]. Since a larger particle size and a smaller surface area are known to reduce the number of photogenerated electrons [30, 31], such changes lead to a decrease in photocatalytic activity [1, 2, 30, 31]. Therefore, in order to obtain effective photocatalysts, it is important to choose such a composition of the reaction mixture and a calcination temperature that would provide non-metal-doped fine-crystalline (9-10 nm) anatase, characterized by an optimal balance of nanoparticles of a certain morphology, and a mesoporous structure with a developed surface, which improves the photocatalytic activity of such materials.

The rapid increase in antibiotic consumption in the last decade has led to intensive pollution of natural waters, which contributes to the development of resistance in microorganisms and, consequently, possess a threat to human health and requires high costs for the development of new antibiotics as well as materials and technologies for water purification [31, 32]. Photocatalytic processes that use the energy of sunlight [31, 32] and NM-doped TiO₂ materials as catalysts [1, 5, 6] are promising in this aspect.

The aim of this study was to elucidate the effect of the calcination temperature on the chemical and phase composition, texture, and morphology of TiO₂ nanostructures, obtained from thiourea containing sol-gel systems, and their photocatalytic activity in the doxycycline and ceftazidime antibiotics photooxidation reactions.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS

Titanium tetrabutoxide (Sigma Aldrich), thiourea (ch.p) (Reachim), acetic acid (ch.p),

ethanol (96%), (UKRORGSYNTEZ Ltd.), doxycycline, and ceftazidime (BCPP) were used.

Sulfur and carbon-doped TiO₂ nanostructures were obtained by a modified method [33] by mixing titanium tetrabutoxide with ethanol and thiourea solutions, that were prepared by dissolving 3.4 ml titanium tetrabutoxide in 30 ml anhydrous ethanol and 0.253 g of thiourea in 20 ml of absolute ethanol, followed by addition of 1 ml glacial acetic acid and 1 ml distilled water and stirring vigorously on a magnetic stirrer during 30 minutes. The resulting sol was transferred into a Teflon beaker and subjected to solvothermal treatment (STT) at 120 °C for 24 hours. The resulting precipitate was separated from the mother liquor by centrifugation and washed twice by distilled water and then dried at 100 °C for 12 hours. The obtained powder was calcined at 200, 300, 400, and 450 °C for 3 hours. The samples were labeled as (X) TiO₂ (T₁/T₂), where X is the molar ratio TU/Ti(OBu)₄, T₁ is the STT temperature, T₂ is the calcination temperature. The nitrogen and carbon content in the samples was determined using a C, H, N-analyzer "Carlo Erba 1106". The sulfur content was determined using an X-ray fluorescence spectrometer ElvaX.

Diffraction patterns of the samples were recorded on a Bruker D8 Advance diffractometer using CuK_α radiation. Transmission (TEM) and scanning (SEM) electron micrographs were obtained on microscopes JEM 1230 and JSM-6060 LA (JEOL) at accelerating voltages of 200 kV and 30 kV, respectively. Diffuse reflection spectra were recorded on an Evolution 600 spectrophotometer (Thermo Scientific). FTIR spectra were recorded on a spectrometer Perkin Elmer Spectrum One in KBr pellets with a sample/KBr ratio of 1/100. Nitrogen adsorption/desorption isotherms were measured

by the volumetric method at 77 K on a Sorptomatic 1990 instrument. Before measurements, the samples were degassed for 5 hours at 330 °C. The external specific surface area (S_{ext}) was calculated according to the method described in [34]. Thermoprogrammed desorption with mass spectrometric control (TPD-MS) was performed in a quartz tube connected to a quadrupole mass spectrometer MX7304A (Selmi) with ionization by electrons of 70 eV. The sample in the tube was heated linearly at a rate of 14 °C/min from room temperature to 800 °C. Mass spectra of the gas phase were recorded continuously during heating. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were recorded using an ESCALAB 250Xi spectrometer (Thermo Scientific) equipped with a monochromatic Al K_{α} X-ray source ($h\nu = 1486.68$ eV). The samples were pumped out in a vacuum for at least 24 hours until the base pressure in the chamber reaches $5\text{-}8 \times 10^{-10}$ mbar. High-resolution spectra were recorded at an analyzer pass energy of 20 eV, providing a spectral resolution of 0.5 eV.

The photocatalytic activity (PCA) of samples calcined at different temperature were investigated under UV and visible light irradiation (respectively PCA (UV) and PCA (VIS)) for the colorless cephalosporin (ceftazidime) and doxycycline antibiotics photodegradation processes. In the absence of a photocatalyst, solutions of ceftazidime and doxycycline remain stable for a long time. PCA (UV) and PCA (VIS) were determined by the conversion degree (R_{60}) for 60 minutes. A portion of the sample was suspended in aqueous solutions of doxycycline (or ceftazidime) with a concentration of 6.5×10^{-5} M at a sample/solution ratio of 1 g/L and left overnight to establish sorption equilibrium. The suspension was ir-

radiated with ultraviolet ($\lambda=365$ nm, UV lamp Delux 26W) and visible light (Maxus 8 W lamp, equipped with a light filter that transmits light with $\lambda > 400$ nm), with a radiation intensity near the surface of the suspension of 0.05 mW/cm² and 2.0 mW/cm², respectively. The light intensity was measured with a 91150V Reference Cell and Meter (Newport) at the distance of 40 cm that corresponds to the distance from the lamp to the surface of the suspension. An aliquot of the suspension was taken at regular intervals, centrifuged for 15 minutes, and absorption spectra were recorded on a spectrophotometer Specord 210 (Analytic Jena). The absence of doxycycline and ceftazidime in the photocatalyst after the photocatalytic experiment was controlled by UV-vis spectra (Evolution 600 (Thermo Scientific)). The content of doxycycline, ceftazidime, and its photodegradation products in the solutions after photocatalysis was monitored by HPLC (liquid chromatograph Waters Alliance E 2695 with UV detector), according to the European Pharmacopoeia (EUROPEAN PHARMACOPOEIA 10.0) and ¹H-NMR.

The sol obtained from the reaction mixture containing thiourea after solvothermal treatment contains about 43% (table 1) of the anatase crystalline phase (sample (0.33) TiO₂ (120/0)). Thus, in the diffraction pattern of the obtained samples (fig. 1, curve 1), a set of reflexes at $2\theta = 25.2, 37.8, 48.1, 54.0, 54.9, 62.6, 68.9, 70.4, 75.2^{\circ}$ can be attributed to the characteristic reflexes of the anatase crystalline phase (JCPDS № 21-1272). As the calcination temperature increased (fig. 1, table 1), the anatase content calculated from the diffraction data gradually increases from 43% for (0.33) TiO₂ (120/0) to 90% for (0.33) TiO₂ (120/450) (Table 1) with a slight increase in the crystallite

size, calculated by the Scherrer equation from 9 nm (for (0.33) TiO₂ (120/0)) to 10 nm (for (0.33) TiO₂ (120/450)). The small narrowing in the characteristic anatase reflexes with increasing calcination temperature (fig. 1) can be explained by the small increase in the anatase crystallite size.

Changes in the chemical composition and nature of the groups that occur with increasing

calcination temperature were determined using elemental and thermogravimetric analysis, FTIR, XPS and UV-vis spectroscopy, and TPD MS. According to elemental analysis (table 1), with calcination temperature increase, the carbon content in the samples studied decreases from 0.80% to 0.41% and the sulfur content decreases from 1.39% to 0.89%. No nitrogen is detected in the samples.

Table 1

Structural and dimensional characteristics of samples and the dopants content

Sample	%A	d, nm			% C	% S	E _g , eV
		XRD	TEM	SEM			
(0,33) TiO ₂ (120/0)	43	9	8	85	0.80	1.39	3.05
(0,33) TiO ₂ (120/200)	77	9		95	0,62	1.24	3.07
(0,33) TiO ₂ (120/300)	80	9		64	0,53	1.12	3.07
(0,33) TiO ₂ (120/400)	85	9		52	0,47	0.98	3.07
(0,33) TiO ₂ (120/450)*	90	10	9	45	0.41	0,89	3.07
(0) TiO ₂ (120/450)*	85	9			0.45	-	3.09
(0,17) TiO ₂ (120/450)*	95	10			0.51	0,48	3.07

*data from [36]

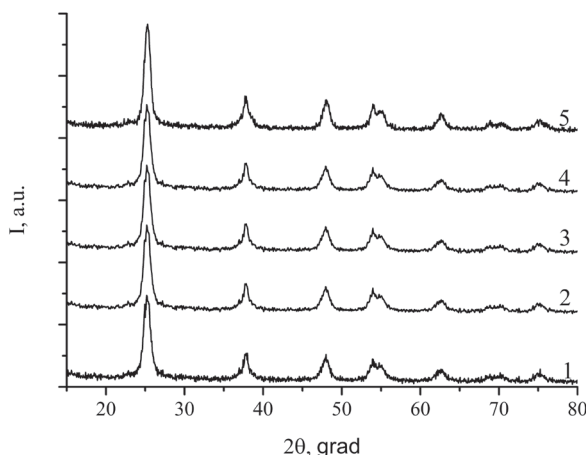


Fig.1 Diffraction patterns of synthesized samples: 1 – (0.33) TiO₂ (120/0); 2 – (0.33) TiO₂ (120/200); 3 – (0.33) TiO₂ (120/300); 4 – (0.33) TiO₂ (120/400); 5 – (0.33) TiO₂ (120/450).

The evolution in the content of anatase in the samples (Table 1) as well as the appearance of carbon and sulfur (Table 1) with calcination temperature increase indicates the presence of an amorphous phase. The amorphous phase can be a modified amorphous titanium inorganic polymer (MATIP), similar to the one described in [35], stabilized with organic (acetate, alcohol, *etc.*) and inorganic (carbonate, sulfate, OH) groups.

The above-mentioned groups, which are present in MATIP, probably, prevent its destruction and anatase crystallization, as well as block the anatase crystallite growth (Table 1) and the anatase to rutile phase transformation.

This trend maintains [36] for the other calcined at 450 °C samples. For example, for (0.17) TiO₂ (120/450) with a crystallite size of 10 nm, the anatase content is 95%. It was previously shown [37] that anatase nanoparticles, which are formed mainly in an acidic medium, are stabilized by the surface adsorbates containing a lot of hydrogen (hydrogenated, hydrogen-rich and hydrated surfaces), which prevent the phase transformation to rutile, and the size and shape of anatase nanoparticles vary only slightly and depends on the surface chemistry (only minor changes in the particles ratio occur). However, both polymorph (anatase and rutile) nanocrystals become elongated in the case of hydrogen-depleted and oxygenated surfaces [37]. Taking into account the fact that the Ti-O-SO₃H groups on the TiO₂ surface are stable up to 600 °C [38], the results of elemental analysis (table 1), TPD MS (fig.4 a, b), and FTIR spectroscopy (fig. 2), allow to assume that the Ti-O-SO₃H and Ti-OH groups are also responsible for maintaining the anatase crystallites size and shape during calcination (200-450 °C).

In the FTIR spectra of (0) TiO₂ (120/0) (fig. 2, curve 1), the bands 1588 and 1440 cm⁻¹ (with $\Delta\nu = 144$ cm⁻¹) are observed, which can be attributed to the valence ν_s and ν_{as} oscillations of acetate groups bridged by CO bonds [35] (or to ν_1 and ν_5 of bidentate and monodentate carbonate [39]). The band at 1630 cm⁻¹ is characteristic for deformation oscillations of OH groups in H₂O [39] and/or Ti-OH [18]. The low-intensity bands at 1115, 1090, 1020 cm⁻¹ can be attributed to group oscillations of interstitial Ti-O-C bonds [35, 40] and/or oscillations of Ti-O-C butoxyl groups directly associated with titanium [35]. The broad band between 900 - 400 cm⁻¹ can be attributed to Ti-O-Ti vibrations of the frame [35, 40, 41]. The broadening of this

band is assigned to the amorphous phase. In the FTIR spectra of (0.33) TiO₂ (120/0), (fig. 2, curve 2), these bands are preserved (with a slight shift in their position), and new low-intensity bands appear, which can be attributed to oscillations of C-O bonds ν_1 (1393 cm⁻¹), ν_5 (1598 cm⁻¹) for monodentate and ν_1 (1463 cm⁻¹), ν_5 (1285 cm⁻¹) for bidentate carbonate. The valence symmetric and asymmetric oscillations of S-O bonds ν_3 (1120,1045 cm⁻¹), ν_1 (985 cm⁻¹), ν_2 (469 cm⁻¹) of bidentate sulfate, caused by a decrease in the symmetry of the sulfate ion with high-symmetric T_d to low-symmetric C_{2v}, indicate the formation of bridge bonds with titanium ions. The band ν_3 (1046 cm⁻¹) of monodentate sulfate [39] is identified in similar samples as Ti-O-SO₃H groups [38]. Since the content of the incorporated nonmetals in the obtained samples is quite low, the corresponding bands are low intense and/or manifested themselves as shoulders to the more intense bands in the FTIR spectrum. Because of this, it is difficult to quantify the changes in their intensity during calcination. Nevertheless, a number of trends in their change should be noted.

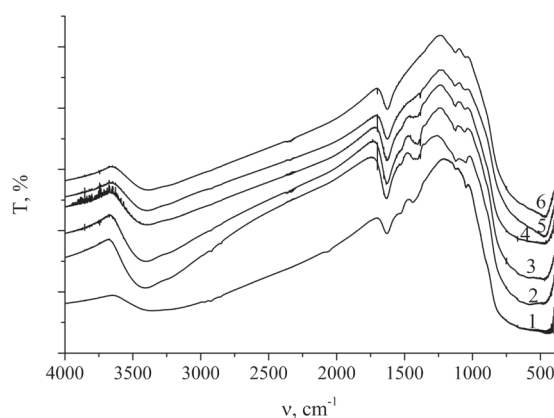


Fig.2 FTIR spectra of the samples: 1 – (0) TiO₂ (120/0); 2 – (0.33) TiO₂ (120/0); 3 – (0.33) TiO₂ (120/200); 4 – (0.33) TiO₂ (120/300); 5 – (0.33) TiO₂ (120/400); 6 – (0.33) TiO₂ (120/450).

As can be seen from fig. 2 (curves 3–6), with calcination temperature increase, there is a tendency to a decrease in the intensity of the valence vibrations band of acetate C-O groups that are associated with a decreasing content of the amorphous phase.

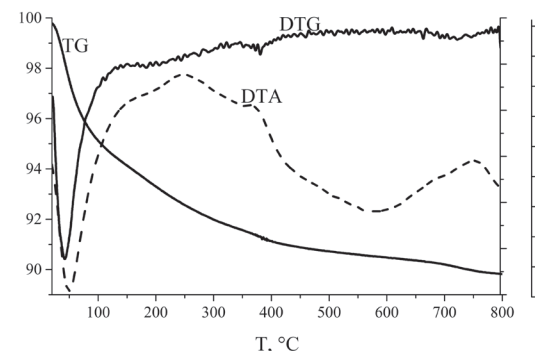
Starting from 300°C, there is also a tendency of a decrease in the intensity of the bands related to monodentate and bidentate carbonate (interstitial carbon).

However, the intensity of the bands, which belong to the bridge (interstitial) sulfate, remains practically unchanged. The intensity of the bands related to the oscillations of OH groups slightly decreases but remains quite high even after calcination at 450°C (fig. 2, curve 6). This may indicate the presence of a large number of OH groups in the sample (0.33) TiO₂ (120/450). The latter fact is important for photocatalysis.

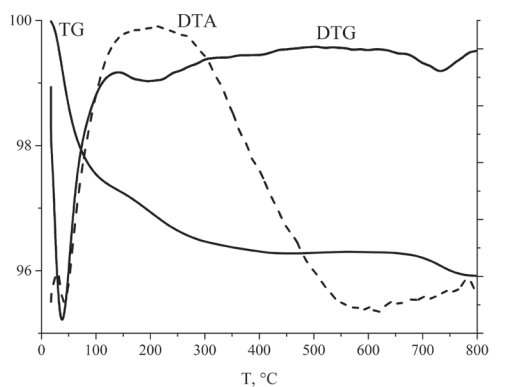
As can be seen in the thermogram (fig. 3a), for (0.33) TiO₂ (120/0) three endoeffects are observed (T_{extr} at 50, 110, 190°C). The two first extrema in the DTG and weight loss in the TG curve can be attributed to the loss of physically and chemically bound water at 50 and 110 °C, respectively. The third effect (190 °C) can be attributed to the loss of residues of organic substances (solvents) that is confirmed by the absence of this effect in the thermogram of the calcined sample (fig. 3 b). An exoeffect with T_{extr} at 370 °C is also observed in the DTA curve that corresponds to the extremum in the DTG and the mass loss in the TG curves. This effect can be associated with the combustion of acetic acid residues and other organic compounds in the modified amorphous titanium oxide inorganic polymer. The course of the DTA curve in the range of 250–650 °C with several extrema that have no correspondence

in the DTG curve, may indicate the melting processes. According to the TG this process is accompanied by a slight weight loss in the temperature range 400–650 °C. The extremum in the DTA curve (about 580 °C) can be attributed to the destruction of titanyl sulfate groups on the surface. The similar peak was observed by us previously for samples of doped TiO₂, which were obtained using H₂SO₄ as a sulfur precursor (unpublished results).

In the thermogram of the calcined sample (0.33) TiO₂ (120/450) (fig. 3 b), similarly to (0.33) TiO₂ (120/0) (fig. 3 a), the two endoeffects (T_{extr} 50, 110 °C) in the DTA curve are observed. They correspond to the extrema on the DTG curve and the weight loss on the TG curve due to desorption of physically and chemically bound water. At higher temperatures, in the thermogram (Fig. 3 b) significant changes in comparison with (0.33) TiO₂ (120/0) (fig. 3 a) are observed. The mass loss in the TG curve in the range of 150–250 °C corresponds to the extremum on the DTG curve (~200 °C), and the exoeffect (T_{extr} ~215 °C) can be attributed to the combustion of residues of organic compounds that are a part of MATIP. In the temperature range 300–700 °C according to the DTG and TG curves, a barely noticeable monotonic weight loss is observed. In this case, the course of the DTA curve, which has a number of indistinct extrema, indicates the presence of several phase transitions in the temperature range of 300–700 °C. An extremum at T_{extr} about 730 °C in the DTG and the DTA corresponds to a significant mass loss on the TG curve. Similarly to the peak at 710 °C in the sample (0.33) TiO₂ (120/0) (Fig. 3 a), this effect can be associated with the destruction of the surface Ti-O-SO₃H groups [38] that are formed due to Ti-SH groups oxidation.



a

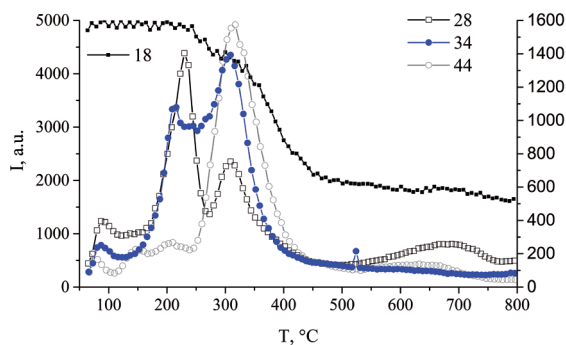


b

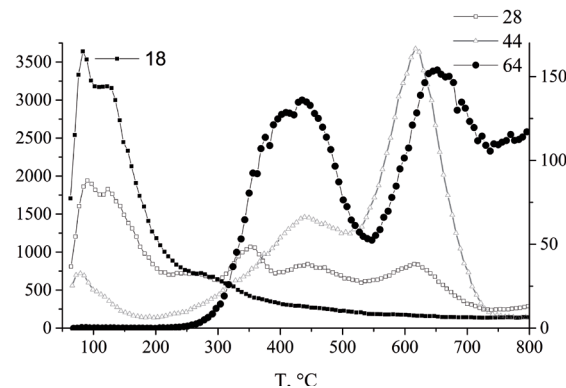
Fig. 3 Thermograms of the samples: a – (0.33) TiO₂ (120/0); b – (0.33) TiO₂ (120/450).

In TPD-MS of freshly obtained (0.33) TiO₂ (120/0) (fig. 4 a), maxima of TPD-MS profiles with m/z=28, m/z=34, m/z=44 can be associated with the desorption of CO⁺, H₂S⁺, and CO₂⁺, respectively. As a result of sol-gel synthesis and STT in (0.33) TiO₂ (120/0), the MATIP structure is formed, in which sulfide, carbonate, and, possibly, acetate groups stabilize its structure. The close values of temperatures at which the maxima are observed in the TPD MS profiles m/z=28, m/z=34, m/z=44 in the temperature range 150–500 °C indicate that desorption and destruction processes in MATIP begins with the carbonate bridges destruction (at T_{extr} ~175 °C). The process occurs in two stages. On the first, the CO₂⁺, H₂S⁺, CO⁺

(T_{extr} 203, 216, 230 °C, respectively), and at the second, H₂S⁺, CO⁺, CO₂⁺ (T_{extr} 309, 309, 317 °C, respectively) are desorbed. In the temperature range of 500-800 °C, extrema in TPD-MS profiles with m/z=44, m/z=34, m/z=28 (at T_{extr} 639, 653, 688 °C) correspond to CO₂⁺, H₂S⁺, CO⁺, respectively. It should be noted that in the TPD MS, the profiles with m/z=18 (H₂O⁺) correspond to these three groups of extrema, at T_{extr} 200, 315, and 680 °C, indicating the interconnection of desorption processes of CO⁺, H₂S⁺, CO₂⁺, and H₂O⁺.



a



b

Fig.4 TPD-MS spectra of the samples: a – (0.33) TiO₂ (120/0); b – (0.33) TiO₂ (120/450).

Desorption of the lion's share of products in the uncalcined sample (fig. 4 a) occurs in the temperature range of 150-500 °C in two stages – at T_{extr} 203, 216, 230 °C (CO₂⁺, H₂S⁺, CO⁺,

respectively) and at $T_{\text{extr}} \sim 309, 309, 317$ °C (H_2S^+ , CO^+ , CO_2^+ , respectively), probably due to the gradual destruction of monodentate and bridged acetate and sulfide groups.

In TPD-MS of calcined (0.33) TiO₂ (120/450) (Fig. 4 b) in comparison with (0.33) (fig. 4 a), the extrema intensity on TPD MS profiles with $m/z=18$ (H_2O^+), $m/z=28$ (CO^+), $m/z=44$ (CO_2^+) is significantly lower due to the fact that in the process of calcination at 450 °C a significant part of the respective groups is removed from the sample. According to the thermogram of (0.33) TiO₂ (120/0) (fig. 3 a), ~90% of the mass is lost when the sample is heated to 450 °C. Of the five extrema observed on the profile with $m/z=28$ (CO^+), the first two (at $T_{\text{extr}} \sim 110, 254$ °C) are probably due to the decomposition of acetate residues. The remaining three (at $T_{\text{extr}} \sim 352, 444, 615$ °C), coinciding with the extrema in the TPD MS profiles with $m/z=44$ (CO_2^+) at a T_{extr} of about 444, 617 °C, are probably due to the destruction of surface and interstitial carbonate. Next to these three extrema, the peaks in the TPD MS profile with $m/z=64$ at T_{extr} about 435, 645 °C correspond to the desorption of SO_2^+ . Taking into account the fact that the sample (0.33) TiO₂ (120/450) (fig. 3 b) according to X-ray phase analysis contains 95% anatase, the desorption of CO^+ , CO_2^+ , SO_2^+ at $T > 300$ °C can be attributed as to the interstitial also to the surface adhering carbonate and sulfate groups.

Earlier, in the study of TPD of adsorbed H_2S and SO_2 on the surface of TiO₂ [42], it was shown that H_2S and elemental sulfur can be oxidized by titanium dioxide and that the desorption of SO_2 occurs at $T_{\text{extr}} \sim 350$ °C. According to this, the presence of (0.33) TiO₂ (120/450) in the TPD MS profile (fig. 4 b) with $m/z = 64$ three extrema (at T_{extr} about ~429, 461, 645 °C) corresponding to the desorption of SO_2^+ , may

indicate that the main source of SO_2 here are sulfate groups rather than adsorbed SO_2 . The sulfate groups are a part of MATIP and stabilize its structure. Because of SO_4^{2-} groups, as well as due to the presence in the TPD MS profiles with $m/z=34$ (fig. 4 a) for (0.33) TiO₂ (120/0) extrema at $T_{\text{extr}} \sim 216$ °C and 309 °C, we can assume that sulfur, which is the source of H_2S^+ , is not physically adsorbed but chemically bound. This fact is consistent with the XPS analysis.

The chemical composition and chemical (oxidation) states of the elements in TiO₂ samples are investigated by means of X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The results on the calcined (0.33) TiO₂ (120/450) were reported by us previously [36]. The uncalcined sample (0.33) TiO₂ (120/0) is discussed in detail in this work (fig.5).

As determined from the fragment of the survey XPS spectrum, the surface of the (0.33) TiO₂ (120/0) is composed of titanium and oxygen atoms (30.0 at.% Ti and 52.2 at.% O) and also contains C (17.1 at.%), S (0.36 at.%), and N (0.31 at.%). The atomic Ti/O ratio calculated for the TiO₂ lattice oxygen (the O1s peak at 530.2 eV, fig. 5) is 1:1.74 (± 0.05). Such an oxygen deficiency is mostly caused by the coordination of Ti^{4+} to other functional groups detected in the surface layer, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH, etc. Fig. 5 shows the high-resolution spectra fitted with Voigt profiles. The peaks at (459.1 ± 0.1) eV and (464.8 ± 0.1) eV correspond to the $\text{Ti}2p_{3/2}$ and $\text{Ti}2p_{1/2}$ components of the spin-orbit doublet. The separated doublet of lower intensity at (472.3 ± 0.1) and (478.4 ± 0.1) eV stems from plasmon satellites. Thus, the sample contains titanium in a single chemical state, which due to the synthesis conditions, can be unambiguously attributed to Ti^{4+} . It should be noted that the lower oxidation states Ti^{3+} , Ti^{2+}

that usually manifest themselves at lower binding energies to the main Ti^{4+} peak, are not observed in our samples.

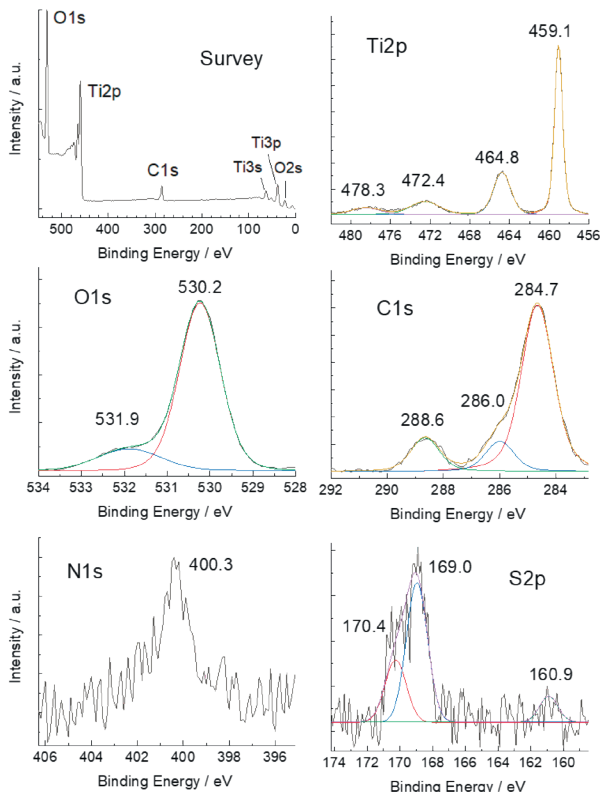


Fig. 5. XPS spectra of the sample (0.33) TiO_2 (120/0).

In the high-resolution O1s XPS spectrum (fig. 5), the intense peak at (530.2 ± 0.1) eV stems from the lattice oxygen of TiO_2 (530.2 eV [9]). The second broader peak at (531.7 ± 0.1) eV can be referred to carbonate (533.0 eV [8]) and sulfate oxygen (531.6 [12]), as well as to oxygen in surface OH (532.0 eV [9], 532.1 eV [21]) and C-O (532.1 eV [8, 21]) groups. Despite the fact that according to the elemental analysis (Table 1), the (0.33) TiO_2 (120/0) does not contain nitrogen (within the sensitivity of the gas chromatography detection), a low intense N1s core-level XPS peak at 400.3 eV is observed. Since XPS is a surface-sensitive

method with an information depth less than 10 nm, one can assume that the nitrogen originates from the adsorption of gaseous N_2 , NH_3 from the atmosphere by the near-surface layer of the nanostructured sample [7]. Moreover, the surface sensitivity causes the abnormal inflation of the carbon atoms content compared to the CHN analysis data. In the C1s high-resolution XPS spectrum, the most intense peak at (284.8 ± 0.1) eV is mainly formed by the so-called adventitious carbon (typical range $284.5 - 285.0$ eV). The latter comes from volatile organic compounds adsorbed on the surface from the atmosphere [8, 9]. Since the total (bulk) carbon content, determined by the elemental CHN analysis for this sample (Table 1), is 0.80% , one can assume that the main share of carbon (fig. 5) is adventitious and does not belong to the volume of the analyzed sample. Two other peaks of approximately the same intensity at (286.3 ± 0.1) eV and (288.8 ± 0.1) eV may correspond to the interstitially incorporated or surface adsorbed carbonate species [8, 9].

It should be noted that the binding energies of Ti2p, O1s, C1s, and N1s peaks detected for (0.33) TiO_2 (120/0) with an accuracy of 0.1 eV coincide with the XPS results on (0.33) TiO_2 (120/450) [36], indicating the proximity of the chemical states of these elements in the samples.

The peaks at (169.0 ± 0.2) eV and (170.4 ± 0.2) eV, revealed in the S2p XPS spectrum (fig. 5), correspond to the $\text{S}2p_{3/2}$ and $\text{S}2p_{1/2}$ spin-orbit components, respectively. According to the chemical shift, the XPS analysis confirms the S^{6+} oxidation state of sulfur [21].

According to the authors [12], who observed similar results, this indicates the formation of sulfuric acid residues in the structure

of TiO₂ during calcination and the incorporation of S⁶⁺ sulfur in the structure of TiO₂ (interstitially and on the surface). This is consistent with the FTIR spectroscopy results for the samples (0.33) TiO₂ (120/T₂) (fig. 2), according to which the intensity of the bands attributed to S-O and S=O modes decreases with increasing calcination temperature. This is also confirmed by the results of TPD MS (fig. 4 a, b), where profiles with m/z 64 (SO₂⁺) are observed not only for (0.33) TiO₂ (120/450) but also for (0.33) TiO₂ (120/0). In addition, for (0.33) TiO₂ (120/450) (fig. 4 b) in the profile with m/z 64 (SO₂⁺), two peaks (T_{extr} ~429 and 652°C) of approximately the same intensity are detected and can be attributed to surface and interstitial sulfate, respectively. The S2p spectrum of the sample after calcination is very close to the uncalcined one. However, the S2p_{1/2} component (170.4 eV) for the (0.33) TiO₂ (120/0) becomes more distinct and exhibits a small shift towards higher binding energies (for comparison, the S2p_{1/2} for the calcined (0.33) TiO₂ (120/450) is at (169.9 ± 0.2) eV [36]). In our opinion, this may be caused by Ti-O-SO₃H groups in the uncalcined sample, revealed by the results of the TGA analysis (fig. 3 a). A low-intense signal about 160.9 eV corresponds to S²⁻ [10, 11, 19] that is consistent with the results of TPD MS (fig. 4a). The intensity of the peak is extremely low, probably, due to the oxidation of the S²⁻ at the surface. Thus, in addition to the CHN analysis, XPS gives reason to believe that the sample (0.33) TiO₂ (120/450) is supplemented with carbon and sulfur.

According to the results of elemental and thermogravimetric analysis, IR, XPS, and TPD MS investigations, the final structure of the calcined samples, in particular (0.33) TiO₂ (120/450), is formed due to the MATIP struc-

ture destruction during calcination, which is formed at STT and stabilized by groups (water molecules, carbonate, acetate, sulfate and, possibly, alcohol, which also contains sulfide). According to the XPS and the results of elemental analysis and TPD MS a small number of the permeable nonmetals (C, S), which are part of the interstitial and surface carbonate and sulfate groups, remains in the calcined sample. The MATIP calcination is accompanied by a gradual loss of modifying groups, including sulfate (bridge and surface), which are formed due to sulfide oxidation under calcination that creates the preconditions for the anatase crystallization.

According to the SEM image (fig. 6a) the sample (0.33) TiO₂ (120/0) is in the form of nanoparticles with an average size of 85 nm, consisting of an amorphous phase (58%, table 1) and anatase crystalline sheets (42%, table 1). According to the TEM study (fig. 6 b), the average size of the sheets, is of about 8x7 nm. These sheets also form rectangular units (fig. 6 b, inset) with an average size of 30x8 nm. As the result of calcination at 200 °C, according to the SEM image (fig. 6 c), the average particle size in the sample (0.33) TiO₂ (120/200) increases (up to 95 nm) and their compaction occurs. The size of the anatase crystalline sheets (fig. 6 d) increases from 8x7 nm to 10x8 nm. The anatase sheets aggregate in the rectangular rods with an average size of 200x50 nm (fig. 6 d, inset). After calcination at 300 °C in (0.33) TiO₂ (120/300) the average particle size decreases (up to 64 nm) and their further compaction occur. At the same time, the anatase sheet size decreases from 10x8 nm to 9x8 nm (fig. 6 e), forming aggregates in a shape of rectangular rods (fig. 6 e, inset) with an average size of 20x10 nm. In the SEM image of

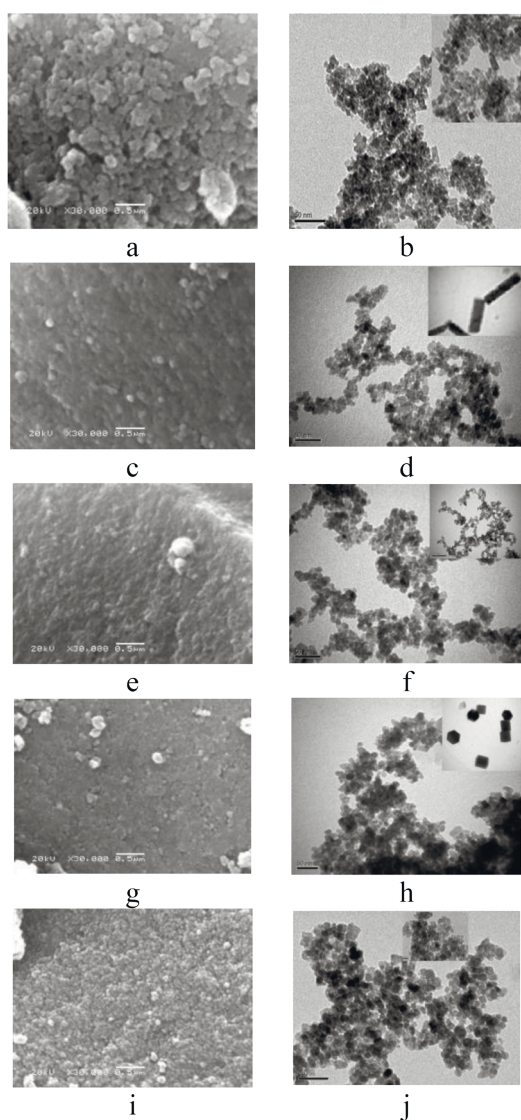


Fig. 6 SEM and TEM images of the samples: a, b – (0.33) TiO_2 (120/0); c, d – (0.33) TiO_2 (120/200); e, f – (0.33) TiO_2 (120/300); g, h – (0.33) TiO_2 (120/400); i, j – (0.33) TiO_2 (120/450).

the sample (0.33) TiO_2 (120/400), calcined at 400°C (fig. 6 g), the particle size decreases to 52 nm, and the particle compactness increases. In the TEM image of this sample (fig. 6 h), the sheets with an average size of 10x9 nm, forming aggregates (fig. 6h, inset) of rectangu-

lar (110x170 nm) and hexagonal (65x65 nm) shape, are observed. Calcination at 450 °C ensures a particle size decrease in the SEM image (fig. 6 i) of (0.33) TiO_2 (120/450) to 45 nm and compaction of the material. In the TEM image (fig. 6 j), these anatase crystals are represented by rectangular particles with fused edges of medium size of 10x9 nm, as well as the anatase crystal sheet aggregates in the form of rectangular rods with an average size of 20x14 nm.

The sizes of crystallites (table 1), calculated from diffractograms (fig. 1) and TEM images (fig. 6), are slightly different. According to the calculations from the diffraction patterns (fig. 1), the average particle size in the uncalcined sample (0.33) TiO_2 (120/0) is 8 nm and increases to 9–10 nm in the calcined ones (table 1). According to the TEM images (fig. 6), the size of anatase crystallites of the rectangular sheet shape changes from 8x7nm to 10x8, 9x8, 10x9, and 10x9 nm, depending on the calcination temperature (table 1). The elevating of the crystals results in the formation of the particles of an elliptical shape, probably due to melting of their edges. The differences between the calculation results of X-ray diffraction data and TEM (table 1) may be related to the sheet formation, since the Debye-Scherrer equation is better fitted for the spherical particles. Lamellar morphology is characteristic for facet structures formed in the presence of a dopant such as fluorine [43], which binds to high-energy {001} faces and blocks the anatase crystal growth along the {001} axis. The formation of lamellar anatase crystals in the case of (0.33) TiO_2 (120/ T_2) samples can be explained due to the presence of carbonate and sulfate groups on the anatase crystals surface, which, like fluorine, promote the formation of plates

with open faces {001}. Due to the simultaneous presence of the amorphous phase and the anatase crystalline phase in the samples studied (table 1), which according to TEM images is of the sheet shape (fig. 6), we can assume that the nanoparticles, observed in the SEM image (fig. 6) are anatase sheets or sheet agglomerates, covered by amorphous MATIP, *i.e.*, particles of the type “core-shell”.

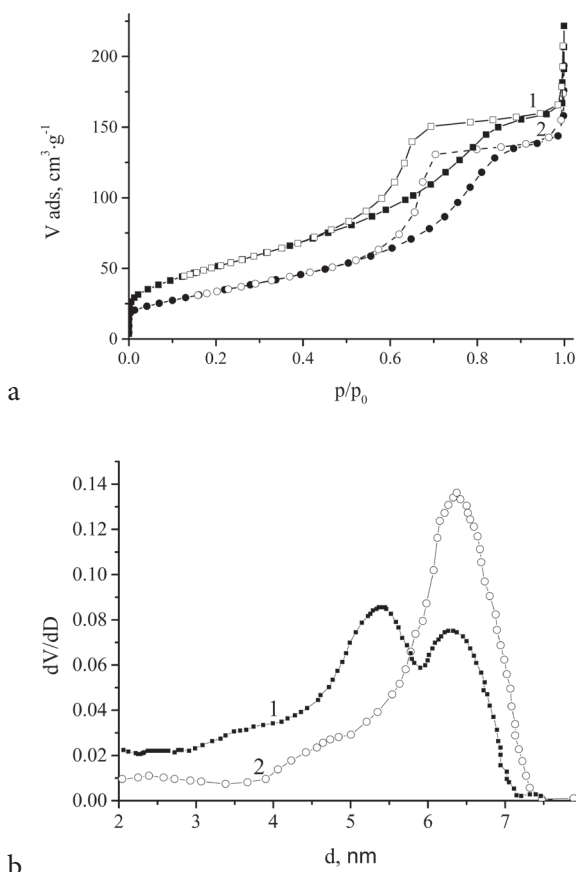


Fig. 7 a – Isotherms of samples (0.33) TiO₂ (120/T₂): 1 – (0.33) TiO₂ (120/0); 2 – (0.33) TiO₂ (120/450); b – mesopore size distribution of the sample: 1 – (0.33) TiO₂ (120/0); 2 – (0.33) TiO₂ (120/450).

After the sol-gel synthesis of TiO₂ in the presence of thiourea, followed by solvothermal

treatment, mesoporous materials are formed. Isotherms of samples (0.33) TiO₂ (120/0) (fig. 7 a, curve 1) and (0.33) TiO₂ (120/450) (fig. 7 a, curve 2) can be attributed to type IV, which is characteristic for micro-mesoporous materials. The specific surface area (S_{BET}) for the sample (0.33) TiO₂ (120/0) is 190 m²/g with a mesopore diameter of 5.4 nm, S_{meso} of 170 m²/g and a total adsorption volume of 0.25 cm³/g. Nanoparticles form a mesoporous structure, which is formed already at the stage of STT [36]. After calcination at 450°C, the S_{BET} decreases to 130 m²/g, the total pore volume to 0.22 cm³/g, the S_{meso} to 70 m²/g, and the mesopore diameter increases to 6.4 nm. For (0.33) TiO₂ (120/0) on the mesopore distribution curve (fig. 7 b, curve 1) two extrema with maxima at 5.5 and 6.4 nm are observed, and the mesopore average size is 5.4 nm, that indicate the presence of two types of mesopores.

Probably, mesopores of smaller diameter are cavities between spheroidal nanoparticles, which consist of anatase sheets (45%), covered with an amorphous phase, and mesopores of larger diameter are cavities between sheet aggregates (fig. 6 b, inset), in particular, in the form of rods. For the calcined sample (0.33) TiO₂ (120/450), only one extremum (6.4 nm) is observed (fig. 7 b, curve 2) and the average size of mesopores is 6.4 nm. It is possible that the mesopores here are cavities between spheroidal nanoparticles, which consist mainly of anatase crystal sheets (90%) with fused edges (fig. 6, inset), which are tightly adjacent to each other. As a result of calcination, according to TEM images (Fig. 6 d, f, h, j), the 2D anatase crystallite sizes increase, and rectangular (fig. 6 d, f) and hexagonal (fig. 6 h) sheet aggregates, as a result of calcination at 450°C, are compacted and transformed into spheroidal particles. The

specific surface area for (0.33)TiO₂ (120/450) is reduced to 130 m²/g compared to 190 m²/g for (0.33)TiO₂ (120/0), which is probably due to a slight increase in the size of the crystallites and the compaction of particles in the volume of the material due to the destruction of the amorphous phase and sintering. A significant increase in the size of the crystallites (table 1) and drastic changes in the texture prevent carbon and sulfur-containing groups. Thus, the calcination temperature is a factor controlling the anatase content, the crystallite and nanoparticle sizes, as well as the textural characteristics of the obtained materials.

For non-calcined sample (0.33) TiO₂ (120/0) (table 1), the bandgap (E_g) value, calculated from the UV-Vis spectra (fig. 8 a, curve 1), is slightly smaller (3.05 eV) compared to E_g (3.2 eV) for bulk anatase. In the UV-vis spectra of samples (0.33) TiO₂ (120/ T_2) (fig. 8 b, curves 1-5), the increasing calcination temperature (T_2) induces the bathochromic shift of the absorption band resulting to the slight absorption in the visible region.

In particular, for sample (0.33) TiO₂ (120/450) in the UV-vis spectrum (fig. 8 a, curve 2) the absorption maximum at 320 nm is shifted in comparison with the sample (0.33) TiO₂ (120/0) (fig. 8 a, curve 1). The latter may be due caused by an increase of the amount of titanium ions in an octahedral surrounding, which is characteristic for the anatase crystalline phase [44]. This is consistent with an increase in the anatase content in these samples with calcination temperature increase (table 1).

Besides, for uncalcined sample the absorbance at $\lambda \geq 400$ nm is greater than for the calcined sample (table 1), that is probably due to the presence of more interstitial Ti-O-C groups in (0.33) TiO₂ (120/0), consistent with the el-

emental analysis results (table 1). According to the latter, the total carbon and sulfur contents decrease with calcination temperature increase.

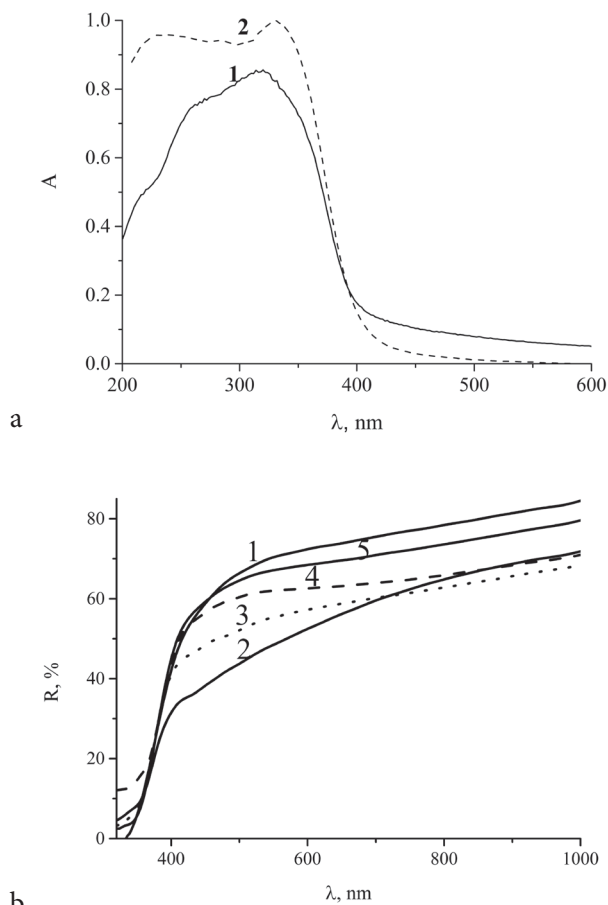


Fig. 8. Electronic spectra: a – absorbance spectra of samples: 1 – (0.33) TiO₂ (120/0); 2 – (0.33) TiO₂ (120/450); b - diffusion reflectance spectra of samples (0.33) TiO₂ (120/ T_2): 1 – (0.33) TiO₂ (120/0); 2 – (0.33) TiO₂ (120/200); 3 – (0.33) TiO₂ (120/300); 4 – (0.33) TiO₂ (120/400); 5 – (0.33) TiO₂ (120/450);

As can be seen from the evolution of the UV-vis reflectance spectra (fig. 8 b), for the samples (0.33) TiO₂ (120/ T_2), an additional absorption in the visible region at $\lambda \geq 400$ nm

is observed after calcination at 200°C (fig. 8 b, curve 2). This may be caused by the interstitial carbonate groups formed in (0.33) TiO₂ (120/200). The intensity of absorption decreases (fig. 8 b, curves 3–5) with calcination temperature increase. At the same time, the nature of the bands changes, which may be associated with the formation of interstitial sulfate groups under these conditions. This is consistent with the results of TPD MS (fig. 4), XPS (fig. 5), FTIR (fig. 2), and TG (fig. 3).

Thus, based on the obtained results (FTIR, XPS, TPD MS, XRD, SEM, TEM, nitrogen adsorption/desorption, elemental analysis), it can be concluded that in the samples (0.33) TiO₂ (120/T₂) the calcination temperature increase (200–450°C) induces an anatase content increase, while amorphous phase content decrease. At that time, the crystallite (of lamellar morphology) size (8–10 nm) slightly increases. The average size of nanoparticles formed by such crystallites together with the amorphous phase decreases (95–45 nm), so as the S_{BET}, S_{meso}, the total adsorption volume, and the interstitial and surface carbonate and sulfate

groups content decrease. The bandgap insignificantly narrowed, reaching 3.05–3.07 eV. All these changes lead to a significant effect on the photocatalytic activity of (0.33) TiO₂ (120/T₂) samples.

The effect of calcination temperature on PCA (UV/VIS) of the samples was investigated in the photodegradation reactions of ceftazidime (fig. 9 a) and doxycycline (fig. 9 b). The results are presented in Table 2. As can be seen in fig. 9 a, b, the calcination temperature significantly affects the photocatalytic activity of the obtained samples in the ceftazidime and doxycycline photodegradation processes. The dependence of PCA (VIS) changes on the increase in calcination temperature, in contrast to the dependence for PCA (UV), shows a dome-shape behaviour (fig. 9 a, b). The conversion of ceftazidime, as well as doxycycline, in the presence of (0.33) TiO₂ (120/T₂) photocatalysts under UV light irradiation increase with calcination temperature increase and reaches a maximum on the sample (0.33) TiO₂ (120/450) (fig. 9 a, b). The last sample contains the largest amount of anatase (about

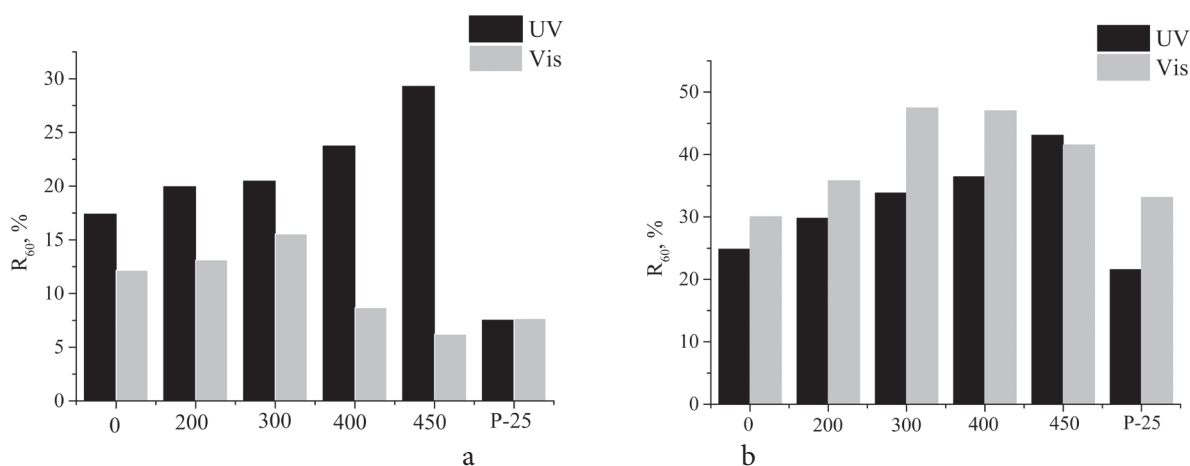


Fig. 9 Conversion degree of: a – ceftazidime; b – doxycycline on the obtained sample under UV (black) and visible (grey) light irradiation

90%) among the studied samples. At the same time, when exposed to visible light, the maximum ceftazidime and doxycycline conversion (fig. 9 a, b) is observed on the sample (0.33) TiO_2 (120/300) with a lower content of anatase (80%) than 90% for (0.33) TiO_2 (120/450). Possibly, the higher photocatalytic activity of the first sample is due to the optimal nanoparticles size (64 nm) and larger number of interstitial Ti-O-C groups, the amount of which increases with an increase in the calcination temperature from 200 to 450°C. It should be noted that a similar trend in PCA (UV/VIS) changes is observed for both stained (doxycycline) and colorless (ceftazidime) antibiotics. Based on this, we can assume that the key positive effect on PCA (UV) is an increasing anatase content in the samples. This effect is also present in the case of PCA (VIS) but taking into account the non-substantial bandgap narrowing (to 3,05–3,07 eV, table 1). This effect is also present in the case of FCA (VIS). However, considering the slight narrowing of the bandgap (table 1) to 3.05–3.07 eV, it is difficult to explain this effect only by the bathochromic shift. Taking into account that the positive doping effect on the visible light sensitivity and PCA does not always lead to a change in the bandgap and shift of the band edge [1, 5] but is a result of interstitial doping and localized states formed in the mid-gap [1, 5, 6], it can be considered that the interstitial carbonate and sulfate groups may play a key role. The ratio between the latter groups changes (increases in favor of the latter) with increasing calcination temperature. Higher PCA (VIS) compared to PCA (UV) of the samples for doxycycline (fig. 9 b) in contrast to ceftazidime (fig. 9 a) photodegradation processes is probably associated with a higher adsorption capacity of

these samples relative to doxycycline comparable to ceftazidime (table, 2), as well as the doxycycline photosensitizing effect.

Table 2

Sorption capacity of (0.33) TiO_2 (120/ T_2) samples

Sample	Q, 10 ⁻⁵ mol/g	
	ceftazidime	doxycycline
(0,33) TiO_2 (120/0)	2.12	4.05
(0,33) TiO_2 (120/200)	1.93	3.64
(0,33) TiO_2 (120/300)	2.46	4.57
(0,33) TiO_2 (120/400)	1.95	3.57
(0,33) TiO_2 (120/450)*	1.97	3.78
P-25 Evonik	0.13	0,46

Regardless of the samples calcination temperature, PCA (UV) in the ceftazidime photodegradation process on such samples is more than 3 times higher than the conversion value for Evonik P-25. Probably, this is due to the fact that the content of anatase in these samples is higher than in Evonik P-25 (table 1). In addition, these samples are characterized by a more developed surface and a higher adsorption capacity relative to ceftazidime compared with P-25 (table 2). When irradiated with visible light, the conversion on calcined samples (0.33) TiO_2 (120/ T_2) ($T_2 = 0, 200, 300^\circ\text{C}$) is 1.5-2 times higher than the value for Evonik P-25 and is maximum for the sample (0, 33) TiO_2 (120/300). This may be due to the slightly higher adsorption capacity relative to ceftazidime compared to the rest of the samples (Table 2), as well as with the optimal size (~50 nm) of nanoparticles. In addition, the interstitial carbon content in this sample is also higher, which may provide its increased PCA (VIS).

However, it is noteworthy that the PCA (UV/VIS) of (0.33) TiO₂ (120/T₂) samples in the doxycycline photodegradation processes is generally higher (1.5-1.7 times) compared with ceftazidime, which is probably due to the approximately 2 times higher adsorption capacity (Q, mol/g) of the corresponding samples relative to doxycycline compared to ceftazidime (Table 2). For example, PCA (UV) for (0.33) TiO₂ (120/450) is 43.09 and 29.29, respectively, and the average adsorption capacity for doxycycline and ceftazidime is 1.97×10^{-5} mol/g and 4.02×10^{-5} mol/g, respectively. The approximately two times greater adsorption capacity may be the reason for this difference between PCA (UV) relative to doxycycline and ceftazidime.

In contrast to PCA (UV), the PCA (VIS) (conversion, R₆₀) ratio values for the doxycycline and ceftazidime photodegradation processes (R₆₀(dox)/R₆₀(cef)) increases from 2.7 to 6.7 as the calcination temperature of the samples (0.33) TiO₂ (120/T₂). This may be associated not only with the greater adsorption capacity of these samples relative to doxycycline (table 2) but also with changes in the interstitial carbonate and sulfate groups amount and their ratios in (0.33) TiO₂ (120/T₂) and the photosensitization effect of the substrate (doxycycline). These assumptions are confirmed by the results of PCA (UV/VIS) comparison with Evonik P-25 in the doxycycline and ceftazidime photodegradation processes (table 2). In particular, the adsorption capacity for Evonik P-25 to doxycycline (Q=0.49 10^{-5} mol/g) is 3 times higher than to ceftazidime (Q=0.13 10^{-5} mol/g). Noteworthy that PCA (UV) for Evonik P-25 in the doxycycline (R₆₀=21.56%) photodegradation process is approximately also about 3 times higher than in the ceftazidime (R₆₀=7.53%) photode-

gradation process (table 2). At the same time, the PCA (VIS) is approximately 4.3 times higher. For doxycycline and ceftazidime, R₆₀ are 33.12 and 7.66%, respectively. Based on these comparisons, it can be assumed that the PCA (VIS) is affected by another additional factor, namely, the photosensitization effect of the substrate (antibiotic). Therefore, it can be expected that for photodegradation processes of stained antibiotics, like doxycycline, in which the absorption band edge in the UV region enters the visible region, the studied (0.33) TiO₂ (120/T₂) nanostructures will be even better photocatalysts.

From the comparison of the PCA (UV/Vis) values for the samples (0.33) TiO₂ (120/T₂) (table 2), it is seen that PCA (UV) and, especially PCA (VIS), of these photocatalysts are significantly higher in the doxycycline photodegradation processes compared to ceftazidime. The reason for that can be the lower adsorption capacity of these materials and Evonik P-25 to ceftazidime (table 2). This may be due to the ceftazidime's greater hydrophobicity and its molecule larger size, compared to doxycycline, as a result, this substrate is less efficiently adsorbed on the photocatalyst surface. The possible influence of different donor atoms in these antibiotic molecules on the efficiency of their interaction with the surface of the photocatalyst is also not excluded.

An additional factor for the superior photocatalytic activity can be the photosensitization effect of the surface-adsorbed doxycycline, which absorbs in the UV region and contains two intense bands with maxima $\lambda_{\max} = 270$ nm and $\lambda_{\max} = 347$ nm, the edge of which enters the visible region. Ceftazidime, in contrast to doxycycline, absorbs light mainly in the UV region of < 300 nm.

It was previously shown [22], that the main reason for the three times higher photocatalytic activity in the methylene blue and phenol photodegradation reactions of N, S-doped TiO_2 samples obtained from titanyl sulfate and thiourea, compared to Degussa P25, is the small anatase crystallite size (5–6 nm). According to the authors [22], this may be due to the synergism of the interaction of sulfate and nitrogen with the TiO_2 lattice. In N, S-doped TiO_2 , N-Ti-O and O-Ti-N-O are responsible for the redshift, and the sulfate group acts as a cocatalyst to increase surface acidity and to maintain a high stability of the redox cycles [22]. In the case of TiO_2 samples doped with C, S, obtained by us, the average crystallite size is small (9–10 nm) and both interstitial and surface sulfate groups are present. Therefore, the surface sulfate probably also acts as a cocatalyst and the photocatalysis process. According to the mechanism proposed by the authors [22], it provides for the participation of surface sulfate in the redox transformations ($\text{S}^{6+} \leftrightarrow \text{S}^{4+}$). The visible light absorption by (0.33) TiO_2 (120/ T_2) nanostructures with a small decrease (~ 0.15 eV) in the bandgap width (table 1) in comparison with pure anatase is provided, mainly, by the interstitial C-O-Ti and S-O-Ti. According to [1, 5, 6], these groups can form localized states between VB and CB, helping to increase the sensitivity to visible light without significantly narrowing the bandgap. The presence of sulfate ions in the (0.33) TiO_2 (120/ T_2) sample surface structure that are formed during calcinating may promote the migration of photogenerated electrons, thereby improving the photogenerated charge carriers separation, and inhibition of recombination processes, which improves the photocatalytic activity,

as it was observed for N, S-doped [22] and S-doped [21] TiO_2 nanostructures.

As can be seen from the comparison of the PCA (UV/VIS) for (0.33) TiO_2 (120/ T_2) samples and (X) TiO_2 (120/450) [36], the optimal calcination temperature is one of the key controlling factors for the structural and dimensional characteristics of doped TiO_2 nanostructures and their photocatalytic activity in the doxycycline and ceftazidime photodegradation processes. Thus, PCA (UV/VIS) for (X) TiO_2 (120/ T_2) samples, in which the anatase content increases with increasing calcinating temperature, gradually increases but is smaller compared to samples with a high content of anatase (X) TiO_2 (120/450) (X=0; 0.17; 0.33). At the same time, the PCA (VIS) of the (0.33) TiO_2 (120/300) sample, which is calcined at 300°C, is higher in comparison with all other samples (Table 2), including the best sample (0.17) TiO_2 (120/450), which was obtained at the optimal X=TU/TBT=0.17 ratio in the reaction mixture [36]. Taking into account the above results and assumptions, we can assume that one of the reasons for this is changes in the interstitial dopants content and their ratio, that are achieved at a calcination temperature of 300 °C. This is also consistent with the results of elemental analysis (table 1) and XPS (fig.5).

It should be noted that our (0.33) TiO_2 (120/ T_2) samples, containing interstitial and surface carbonate and sulfate groups, show a higher PCA (VIS), compared to those obtained by titanate nanotube with TU calcinating in vacuum at 500 °C encoded by N/S co-doped TiO_2 nanotubes, where N and S replace oxygen in the lattice [11], and which were tested in the methylene blue photodegradation process under close conditions. The PCA (VIS) of the (0.33) TiO_2 (120/ T_2) samples is comparable

to the activity in the same process [45] of F,S-doped TiO₂ lamellar nanostructures with a nanoparticle size of 10–15 nm, obtained by solvothermal method (precursors F and S, respectively NH₄F and TU), followed by calcinating at 450 °C and in which F and S are incorporated in the lattice in the oxygen position and show a synergistic effect, that increases the concentration of superoxide and, accordingly, the growth of PCA (VIS) in the methylene blue photodegradation process. Thus, among the (0.33) TiO₂ (120/T₂) samples, the best photocatalytic activity under visible light irradiation in the doxycycline and ceftazidime photodegradation processes is demonstrated by the sample (0.33) TiO₂ (120/300), which is characterized by an anatase content (80%), crystallite size of 9 nm, and spherical nanoparticles (64 nm) and contains interstitial dopants (C, S), and PCA (UV/VIS), that significantly outperforms Evonik P-25.

As can be seen (fig. 9 a, b), the conversion of ceftazidime, as well as doxycycline, under UV light irradiation increases with increasing calcination temperature and reaches a maximum for the sample (0.33) TiO₂ (120/450) (fig. 9 b). Regardless of the calcination temperature of the samples, the PCA (UV) in the photodegradation of ceftazidime is more than 3 times higher than the conversion value for Evonik P-25. At the same time, under visible light irradiation, the maximum doxycycline conversion is observed on the sample (0.33) TiO₂ (120/300) and 1.5-2 times higher than the value for Evonik P-25. It is noteworthy that the PCA (UV/VIS) on the corresponding samples (0.33) C, S doped TiO₂ (120/T₂) in the doxycycline photodegradation is generally higher (1.5 - 1.7 times) in comparison with ceftazidime (Fig. 6 a, b). However, for samples (0.33)

TiO₂ (120/T₂) the ratio of PCA (VIS) (conversion after 60 min, R₆₀) for the doxycycline and ceftazidime photodegradation processes (R₆₀ (dox)/R₆₀ (cef)) increases from 2.7 to 6.7 as the calcination temperature increases (T₂ = 200–450 °C). In contrast, the PCA (UV) for these samples is remained at the same level.

CONCLUSIONS

Interstitally carbon and sulfur-doped TiO₂ nanostructures with high photocatalytic activity in the ceftazidime and doxycycline photodegradation processes were synthesized by sol-gel synthesis followed by solvothermal treatment (120 °C) and calcinating (200–450 °C). With increasing calcination temperature, the anatase content and mesopore diameter (from 5.4 to 6.4 nm) increase, while the amorphous phase content decrease in the obtained samples. The anatase crystallites of lamellar morphology slightly increase in sizes (from 8x7 nm to 10x9 nm). The anatase crystallites, together with the amorphous phase, are arranged in rectangular and hexagonal stacks that form nanoparticles. The average size of the nanoparticles decreases (95-45 nm) along with the decrease in the S_{BET} (190-130 m²/g), the S_{meso} (170–70 m²/g), the total adsorption volume (0.25–0.22 cm³/g), and the carbon and sulfur content, which are a part of the interstitial and surface carbonate and sulfate groups.

Varying the calcination temperature allows TiO₂ nanostructures to be obtained with a certain balance of these characteristics that provides a high photocatalytic activity for these structures not only under ultraviolet irradiation but also under visible light. The key positive effect on the PCA (UV) of the studied samples in doxycycline and ceftazidime photodegradation processes is exerted by the high anatase

content, the large mesopore surface area, and the small crystallite and nanoparticle size. This effect is also present in the case of PCA (VIS), but here the key role is played by the interstitial carbonate and sulfate groups. The content and ratio of these groups decrease with increasing calcination temperature. The higher PCA (VIS) compared to the PCA (UV) of the (0.33) TiO₂ (120/T₂) samples to doxycycline, in contrast to the ceftazidime photodegradation process, is associated with the higher adsorption capacity of these samples, and probably with the photosensitizing effect of doxycycline.

The visible light absorption by (0.33) TiO₂ (120/T₂) samples is ensured, mainly, by the presence of interstitial C-O-Ti and S-O-Ti with a small decrease (~0.15 eV) in the width of the bandgap compared to pure anatase. The sulfate ions formed during calcination, which are present in the surface structure of C, S-doped TiO₂, promote the photogenerated electron migration, thereby improving the separation of photogenerated charge carriers and inhibition of recombination processes that improves photocatalytic activity.

Thus, the calcination temperature is a factor of controlling the anatase content, crystallite and nanoparticle size, morphology, textural characteristics, and the content of interstitial and surface sulfate and carbonate groups. The balance of these factors ensures their PCA (UV/VIS) in the ceftazidime and doxycycline photodegradation processes. The photocatalytic activity (PCA UV/VIS) of the samples containing carbon and sulfur only in the interstitial and surface groups and not containing (C, S) dopants incorporated directly into the lattice significantly outperform Evonik P-25 and can be used for the antibiotic photodegradation processes under sunlight irradiation.

Acknowledgment

This work was supported by National Academy of Science of Ukraine.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ КАЛЬЦИНУВАННЯ НА СТРУКТУРНО-РОЗМІРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ C,S-ДОПОВАНИХ TiO₂ НАНОСТРУКТУР ТА ЇХНЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ У ПРОЦЕСАХ ФОТОДЕГРАДАЦІЇ ЦЕФТАЗИДИМУ ТА ДОКСИЦИКЛІНУ

Н. І. Романовська^{1}, П. А. Манорик¹,
О. В. Селищев², П. С. Яремов¹, О. В. Шуль-
женко¹, А. В. Теребіленко³, С. М. Щербаков³,
Д. Р. Т. Цан²*

¹Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Пісаржевського НАН України, просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна

²Фізика напівпровідників, Технічний університет міста Кемніц, Кемніц, 09127, Німеччина

³Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України, вул. Терещенківська, 2, Київ 01601, Україна

*e-mail: nat.romanovska@gmail.com

Мезопористі C, S-доповані наноструктури TiO₂ одержано сольвотермальним золь-гель методом з наступним кальцинуванням за різних температур. Встановлено, що зі зростанням температури кальцинування при незначних змінах розмірів кристалітів (9–10 нм) зростає вміст анатазу (з 42% до 95%), зменшується розмір наночастинок (з 85 до 45 нм), питома площа поверхні (200–130 м²/г) та площа мезопор (з 170 до 70 м²/г), зменшується вміст вуглецю (0,80–0,41%) та сірки (1,39–0,89%), відбуваються

кардинальні зміни морфології наноструктур TiO₂. Показано, що варіювання температури кальцинування дозволяє одержати наноструктури TiO₂ з певним балансом цих характеристик, який забезпечує їхню високу фотокаталітичну активність у процесах фотодеградації цефтазидиму та доксицикліну при опроміненні не лише ультрафіолетовим, а й видимим світлом.

Ключові слова: мезопористий C, S-допований TiO₂, тіосечовина, кальцинування, фото каталітична активність, антибіотики.

ВЛИЯНИЕ TEMПЕРАТУРЫ КАЛЬЦИНИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ C,S-ДОПИРОВАННЫХ TiO₂ НАНОСТРУКТУР И ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССАХ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ЦЕФТАЗИДИМА И ДОКСИЦИКЛИНА

Н. И. Романовская^{1*}, *П. А. Манорик*¹,
*А. В. Селищев*², *П. С. Яремов*¹, *А. В. Шульженко*¹, *А. В. Тербиленко*³, *С. Н. Щербаков*³,
*Д. Р. Т. Цан*²

¹Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина

²Физика полупроводников, Технический университет города Кемница, Кемниц 09127, Германия

³Институт ботаники им. М. Г. Холодного НАН Украины, ул. Терещенковская, 2, Киев 01601, Украина

*e-mail: nat.romanovska@gmail.com

Мезопористые C, S-допированные наноструктуры TiO₂ получены сольвотермальным золь-гель методом с последующим прокаливанием при различных температурах. Установлено, что с ростом температуры кальцинирования при незначительных изменениях размеров кристаллитов (9–10 нм) увеличивается содержание анатаза (с 42% до 95%), уменьшается размер наночастиц (с 85 до 45 нм), удельная площадь поверхности (200–130 м²/г) и площадь мезопор (с 170 до 70 м²/г), уменьшается содержание углерода (0,80–0,41%) и серы (1,39–0,89%), происходят кардинальные изменения морфологии наноструктур TiO₂. Показано, что варьирование температуры кальцинирования позволяет получить наноструктуры TiO₂ с определенным балансом этих характеристик, обеспечивающих их высокую фотокаталитическую активность в процессах фотодеградации цефтазидима и доксициклина при облучении не только ультрафиолетовым, но и видимым светом.

Ключевые слова: мезопористый C, S-допированный TiO₂, тиомочевина, кальцинирование, фотокаталитическая активность, антибиотики.

REFERENCES

1. Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S.C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015. **25**: 1.
2. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. **125**: 331.
3. Nam Y., Lim J.H., Ko K.C., Lee J.Y. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: a theoretical aspect. *Journal of Material Chemistry. A*. 2019. **7**: 13833.
4. Li W. Influence of electronic structures of doped TiO₂ on their photocatalysis. *Physica Status Solidi RRL*. 2014. **1**: 1.
5. Cui Y., Du H., Wen L. Invited review doped-TiO₂ photocatalysts and synthesis method to prepare TiO₂ films. *Journal of Materials Science and Technology*. 2008. **24**: 675.
6. Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Giamello E. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. **109**: 11414.
7. Zhou M., Yu J. Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C,N,S-tridoped titanium dioxide powders. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. **152**: 1229.
8. Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013. **142-143**: 450.
9. Palanivelu K., Im J. S., Lee Y.-S. Carbon doping of TiO₂ for visible light photocatalysis. *Carbon science*. 2007. **8** (3): 214.
10. Lim S.P., Pandikumar A., Lim H.N., Ramaraj R., Huang N.M. Boosting photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using silver nanoparticle-decorated N, S-Co-doped-TiO₂ photoanode. *Scientific Reports*. 2015. **5**: 11922.
11. Yan G., Zhang M., Hou J., Yang J. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N+S co-doped TiO₂ nanotube array films under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*. 2011. **129** (1-2): 553.
12. McManamon C., O'Connell J., Delaney P., Rasappa S., Holmes J.D., Morris M.A. A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. **406**: 51.
13. Liu B, Liu L.-M., Lang X.-F., Wang H.-Y., Lou X.W., Aydil E.S. Doping high-surface-area mesoporous TiO₂ microspheres with carbonate for visible light hydrogen production. *Energy Environmental Science*. 2014, **7**: 2592.
14. Matsushima S., Takehara K., Yamane H., Yamada K., Nakamura H., Arai M., Kobayashi K. First-principles energy band calculation for undoped and S-doped TiO₂ with anatase structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007. **68**: 206.
15. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*. 2001. **293**: 269.

16. Hamal D.B., Klabunde K.J. Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. **311**: 514.
17. Jia L., Wu C., Li Y., Han S., Li Z., Chi B., Pu J., Li J. Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase TiO₂ through N and S codoping. *Applied Physics Letters*. 2011. **98**: 211903.
18. Naik B., Parida K.M., Gopinath C.S. Facile synthesis of N- and S-incorporated nanocrystalline TiO₂ and direct solar-light-driven photocatalytic activity. *The Journal of physical chemistry C*. 2010. **114**:19473–19482.
19. Pany S., Naik B., Martha S., Parida K. Plasmon induced nano Au particle decorated over S,N-modified TiO₂ for exceptional photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *Applied Material and Interfaces*. 2014. **6**: 839.
20. Ohno T., Akiyoshia M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*. 2004. **265**. 115.
21. Szatmáry L., Bakardjieva S., ˇSubrt J., Bezdiˇcka P., Jirkovsk´y J., Bastl Z., Brezova V., Korenko M. Sulphur doped nanoparticles of TiO₂. *Catalysis Today*. 2011. **161**(1): 23.
22. Esquivel-Escalante K., Nava-Mendoza R., Velazquez-Castillo R. Crystal structure determination of the S/TiO₂ system and the correlation with its photocatalytic properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. **16**: 967.
23. Baieissa E.S. Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation. *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. **36**. 698.
24. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology. (William Andrew Publishing, 2001).
25. Bickley R.I., Gonzalez-Carre˜no T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R.J.D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. (1999). **92**. 178.
26. Liu H., Gao I. (Sulfur,Nitrogen)-codoped rutile-titanium dioxide as a visible-light-activated photocatalyst. *Journal of American ceramic society*. (2004). **87**: 1582.
27. Tong T., Zhang J., Tian B., Chen F., He D. Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment. *Materials Letters*. (2008). **62**: 2970.
28. Tian H., Ma J., Li K., Li J. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. *Ceramics International*. (2009). **35**. 1289.
29. Fresno F., Coronado J.M., Tudela D., Soria J. Influence of the structural characteristics of Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanoparticles on their photocatalytic activity for the elimination of methylcyclohexane vapors. *Applied Catalysis. B*. (2005). **55**: 159.
30. Anpo R., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y., Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *The Journal of physical chemistry*. (1987). **91**: 4305.
31. Cao M., Wang P., Ao Y., Wang C., Hou J.,

- Qian J. Visible light activated photocatalytic degradation of tetracycline by a magnetically separable composite photocatalyst: Graphene oxide/magnetite/cerium-doped titania. *Journal of Colloid and Interface Science* (2016). **467**: 129.
32. Borghi A.A., Silva M.F., Arni S.A.I., Converti A., Palma M. S. A. Doxycycline degradation by the oxidative Fenton process. *Journal of Chemistry*. (2015). 2015. Article ID 492030, 9 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2015/492030>.
33. Yang G., Yan Z., Xiao T. Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO₂ nanocrystal. *Applied Surface Science*. (2012). **258**: 4016.
34. Chen F, Xu XJ, Shen S, Kawi S, Hidajat K. Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Material*. (2004). **75**(3): 231.
35. Doeuff S, Henry M., Sanchez C., Livage J. Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. *Journal of non-crystalline solids* (1987). **89**: 206.
36. Romanovska N.I., Manoryk P.A., Selyshchev O.V., Ermokhina N.I., Yaremov P.A., Grebennikov V.M., Shcherbakov S.M., Zahn D.R.T. Effect of the Modification of TiO₂ with Thiourea on its Photocatalytic Activity in Doxycycline Degradation. *Theoretical and Experimental Chemistry*. (2020). **56**: 183.
37. Barnard A.S., Curtiss L.A. Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Letters*. (2005). **5** (7): 1261.
38. Manoryk P.A., Lampeka Ya.D., Ermokhina N.I., Tsymbal L.V., Telbiz G.M., Gurtovyi R.I. Functional Titanium Dioxide-Derived Materials of Different Morphology and Metal–Organic Framework Compounds. *Theoretical and Experimental Chemistry*. (2017). **53**: 349.
39. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. (M. «Мир», 1966) [In Russian].
40. Nishikiori H., Hayashibe M., Fujii T. Visible light-photocatalytic activity of sulfate-doped titanium dioxide prepared by the sol–gel method. *Catalysts*. (2013). **3**: 363.
41. Enríquez J.M.H., Lajas L.A.C., Alamilla R.G., Martín E.Á.S., Alamilla P.G., Handy E.B., Galindo G.C., Serrano L.A.G. Synthesis of solid acid catalysts based on TiO₂-SO₄²⁻ and Pt/TiO-SO₂-applied in n-hexane isomerization. *Open Journal of Metal*. (2013). **3**: 34.
42. Chen Y., Jiang Y., Li W., Jin R., Tang S., Hu W. Adsorption and interaction of H₂S/SO₂ on TiO₂. *Catalysis Today*. (1999). **50**: 39.
43. Han X., Kuang Q., Jin M. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. *Journal of the American Chemical Society*. (2009). **131** (9): 3152.
44. Eimer G.A., Casascelli S.G., Ghione G.E., Crivello M.E., Herrero E.R. Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General*. (2006). **298**: 232.
45. Yang G., Jiang Z., Shi H., Jones M.O, Xiao T., Edwards P.P, Yan Z. Study on the photocatalysis of F-S co-doped TiO₂ prepared using solvothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*. (2010). **96**: 458.

Стаття надійшла 21.09.2020.

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ СИСТЕМИ $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$

В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрвонін, В. П. Антонович, Н. О. Чівірева, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак, П. Г. Дога

*Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, 86, Люстдорфська дорога, Одеса 65080, Україна,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Методами ІЧ-спектроскопії пропускання, спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії із залученням даних РФА встановлено характер взаємодії у системах $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ та $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Виявлено зростання вмісту Eu(II) та зменшення вмісту Eu(III) завдяки реакціям окиснення – відновлення між компонентами систем. Домінуюча роль йонів Eu^{2+} у сольовому плаві проявляється особливо чітко на спектрах люмінесценції наявністю інтенсивної смуги в ділянці 430–440 нм. Незначний вміст йонів Eu^{3+} виявлено методом спектроскопії дифузного відбиття у нерозчинному осаді нижньої частини сольового плаву. Обговорюється механізм окисно-відновних та обмінних реакцій між компонентами фторидної системи і хлоридним розплавом.

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

ВСТУП. Європій та Церій належать до лантанідів змінної валентності, оскільки крім звичного ступеня окиснення +3, вони у своїх сполуках, зокрема, фторидах виявляють також ступені окиснення +2 та +4 відповідно. Прояв того чи іншого ступеня залежить від аніонного оточення, й у випадку йонів F^- стабілізуються сполуки EuF_2 та CeF_4 . Слід зазначити, що валентні стани Eu(II) та Ce(IV) певною мірою виявлено навіть у елементних речовинах, тобто відповідних металах [1]. Раніше [2] методом спектроскопії дифузного відбиття системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ нами виявлено окисно-відновну взаємодію з утворенням фаз на основі EuF_2

та сполук типу EuCeF_6 . Показано, що здатність до такої взаємодії суттєво зростає за підвищення температури, що свідчить про ендотермічний характер утворюваних фаз. З іншого боку, при дослідженні розчинення й кристалізації окремих фторидів лантанідів, зокрема, EuF_3 та CeF_3 у сольовому розплаві NaCl-KCl , виявлено факт часткового відновлення EuF_3 та, меншою мірою, окиснення CeF_3 у хлоридному розплаві за високих температур та умов інертного середовища (Ar) [3,4]. Застиглі плави виявили цікаві спектральні властивості, а саме – інтенсивну блакитну люмінесценцію ультрамікроскопічними частинками фторидів.

Аналогічне явище має місце при розчиненні сполук Eu(II) інших типів, зокрема, халькогенідів [5]. Водночас показано, що нерозчинна частина плаву виявляє люмінесценцію, характерну для сполук Eu(III) завдяки $4f-4f$ електронним переходам [6]. Дослідження поведінки складнофторидних систем, зокрема, $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ у розплаві NaCl-KCl досі не проводили. Можна очікувати на більш виразний (порівняно з індивідуальними фторидами) перебіг взаємодії термічно обробленої системи з хлоридним розплавом.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Проведено синтез зразків $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ еквімолярного складу твердофазовим способом. Для цього ретельно подрібнені порошки заздалегідь синтезованих у молярному співвідношенні 1:1 компонентів змішували, пресували у таблетки і вміщували у пробірки з кварцового скла, які евакуювали й заварювали. Вихідними препаратами слугували оксиди лантанідів високої чистоти. Європій (III) фторид (EuF_3) одержано шляхом оброблення оксиду Європій (III) марки ЕіО-Ж (ОСТ 48-199-81) концентрованою H_2F_2 кваліфікації *x. ч.* з наступним осушенням у вакуумі і високотемпературним прожарюванням в інертному середовищі (He). Аналогічним шляхом було одержано Церій (III) фторид (CeF_3) із Церій діоксиду (CeO_2) марки ЦеО-Д (ОСТ 48-195-81), із додаванням H_2O_2 як відновника. Зразки фторидів витримували за $1050\text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 4 год. у вертикальній печі, після чого виймали й охолоджували на повітрі. У раніше [2] проведеному експериментальному дослідженні методом РФА встановлено, що за високотемпературного (до $1100\text{ }^\circ\text{C}$) про-

жарювання в інертному середовищі (He) або вакуумі відбуваються суттєві фазові зміни у зразку системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$, а саме: вміст $\alpha\text{-EuF}_3$, як і CeF_3 суттєво зменшується майже до нуля, натомість виникають фази $\beta\text{-EuF}_3$ (гексагональна сингонія) та EuF_{2+x} (кубічна сингонія). Скоріш за все, саме на базі фаз гексагональної сингонії (CeF_3 та $\beta\text{-EuF}_3$) й має утворюватися складний фторид EuCeF_6 [7]. Після охолодження зразки системи розтирали й змішували зі плавом сольової системи NaCl-KCl еквімолярного складу у масовому співвідношенні фторид: хлорид як 1:9. Суміші знову вміщували в пробірки з кварцового скла висотою 10 і діаметром близько 1 см, які, своєю чергою, вміщували у реактор із кварцового скла, евакуювали і заповнювали інертним газом (He) й далі – у вертикальну (шахтну) піч. Термооброблення зразків проводили за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$, за якої сольова частина перебуває у розплавленому стані й насичується фторидом упродовж 2-х год. Потім піч вимикали, а після повного охолодження пробірки витягували з неї. У застиглих плавах чітко видно межу поділу між донною частиною (нижня частина плаву, нерозчинний залишок) і верхньою частиною (верхня частина плаву, застиглий розчин – розплав) через значну різницю у густині речовин. Зразки сольових застиглих плавів є безбарвними зі слабкою люмінесценцією за прямого сонячного опромінення.

Зі спектроскопічних методів застосовано наступні: ІЧ-спектроскопія пропускання, спектроскопія дифузного відбиття (ДВ) та люмінесцентна спектроскопія. ІЧ-спектри пропускання записували у координатах $T = f(\tilde{\nu})$, де $T, \tilde{\nu}$ – пропускання й хвильове число, відповідно, на спектрофотометрі

«Frontier Perkin-Elmer» (США) у діапазоні хвильових чисел 4000–200 cm^{-1} . Зразки на основі CsI готували за стандартною методикою. Спектри ДВ вимірювали за допомогою спектрофотометра «Lambda-9» («Perkin-Elmer») у діапазоні 200–2500 нм як залежності:

$$F(R) = f(\lambda) = (1-R)^2 / 2R = k / s, \quad (1)$$

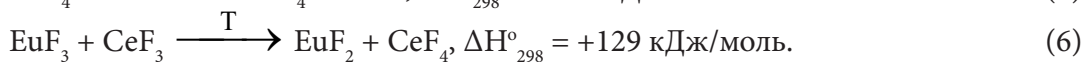
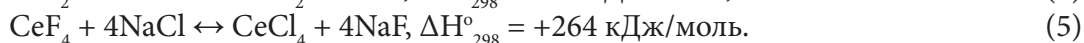
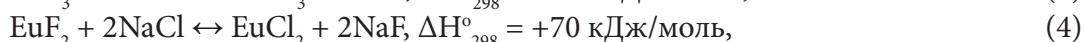
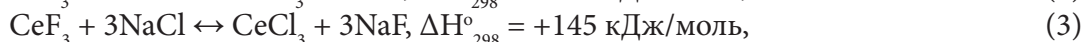
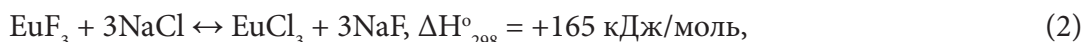
де $F(R)$ – функція Кубелки – Мунка, R – відносне відбиття, k , s – коефіцієнти поглинання й розсіювання відповідно.

Запис спектрів люмінесценції проводили на спектрофлуориметрі «Fluorolog-FL 3-22» (Франція) за кімнатної температури при різних довжинах хвиль збудження, вибір яких здійснювали, виходячи з літературних даних та з положення спектрів збудження.

Оцінку вмісту розчинної речовини проводили за методикою, що базується на термодинамічному розрахунку реакцій подвійного йонного обміну між фторидом

лантаніду та сольовим розплавом [4] за однією зі схем (2)–(5). Попередня оцінка ΔH_{298}° зазначених реакцій свідчить про їхній ендотермічний характер ($\Delta H_{298}^{\circ} > 0$). Розгляд схем (4) і (5) впливає з первинної взаємодії реакцій окиснення – відновлення (6) між EuF_3 та CeF_3 [2]. Реакцією, що сприяє такій взаємодії, є комплексоутворення між EuF_2 та CeF_4 (7). Приблизна термодинамічна оцінка зазначеної вище реакції вказує на значення $\Delta H_{298}^{\circ} \approx -50$ кДж/моль, що зменшує значення ΔH_{298}° реакції (6) лише до +79 кДж/моль.

Виходить, що найвигіднішою з термодинамічної точки зору реакцією є (3), натомість взаємодія CeF_4 з NaCl при розчиненні у хлоридному розплаві є найменш вигідною. Отже, найвищою має бути розчинність у розплаві NaCl-KCl саме EuF_2 , у той час як розчинність EuF_3 , CeF_3 й, особливо, CeF_4 має бути значно меншою через те, що розчинність та ΔH_{298}° обмінної реакції є оберненими одна до одної величинами [4]



Таблиця

Положення смуг поглинання в ІЧ-спектрах систем

Система	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}				
	NaCl-KCl	Ce(III)-F Eu(II,III)-F	Ce(IV)-F	Eu(III)-O Ce(III)-O Ce(IV)-O	Si-O
$\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$		231, 257, 277	343, 356	805, 878	1056, 1083
$\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$	224	237, 257			

На ІЧ-спектрах пропускання зразка системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ (табл.) в області $250\text{--}400\text{ см}^{-1}$ видно дві смуги, що складаються з добре розділених піків за наступних значень хвильових чисел: $277, 257, 231\text{ см}^{-1}$ та $356, 343\text{ см}^{-1}$. Перші з них, скоріш за усе, відповідають коливанням зв'язків Eu(II,III)-F , а другі – Ce(IV)-F . Смуга, що складається з піків при $878, 805\text{ см}^{-1}$, очевидно, відповідає коливанням зв'язків Ce(IV)-O та Eu(III)-O , Ce(III)-O відповідно, які виникають завдяки пірогідролізу реагентів та продуктів реакції. Смуга в ділянці $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (піки при $1083, 1056\text{ см}^{-1}$) пов'язана з домішкою Si-O , що неминуче виникає при прожарюванні зразка у посудині з кварцового скла. Рівень пропускання зразка є вельми високим – $75\text{--}95\%$, що свідчить про його високу кристалічність. У зразків, що містять у своїй основі хлоридний плав, тобто застиглий розчин-розплав, на ІЧ-спектрі пропускання найбільш виразними є смуги, що відповідають коливанням зв'язків основи – NaCl й KCl ділянці близько $220\text{--}230\text{ см}^{-1}$ (пік за 224 см^{-1}). Натомість смуги, що відповідають розчинній речовині (дисперсній фазі фторидів), є значно слабшими (табл.). Зв'язки Ce(IV)-F (й відповідна смуга), мабуть, зникають у сольовому розплаві через відновлення Ce(IV) під дією іонів Cl^- . Через суттєво нижчу температуру термообробки зразків сольових плавів на них також відсутня вже згадана смуга коливань зв'язків Si-O , а також Ce-O й Eu-O . У останньому випадку сольовий розплав слугує досить надійним захистом від дії атмосферної вологи, а, отже, – від пірогідролізу. Тому на кривій зразка $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ є наявною лише смуга, що складається з піків при $257, 237\text{ см}^{-1}$, які відповідають коливанням зв'язків

Eu(II,III)-F та Ce(III)-F . Прозорість зразків системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ є значно нижчою, що, ймовірно за усе, є свідченням ультрамікродисперсного складу застиглих плавів. Аналіз спектрів дифузного відбиття зразків досліджуваної системи підтверджує в цілому передбачений характер взаємодії.

Так, на спектральній залежності $F(R) = f(\lambda)$ зразка $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ у ближньому ІЧ-діапазоні спектру ($1900\text{--}2300\text{ нм}$) виявлено (рис. 1, крива 1, в) слабкі залишки смуги, що відповідає $4f\text{--}4f$ електронним переходам у йоні Eu^{3+} . Інтенсивність цієї залишкової смуги у $20\text{--}30$ разів є нижчою порівняно з такою для вихідної сполуки EuF_3 , що свідчить про суттєве зменшення вмісту або навіть зникнення фази зазначеного складу.

Натомість в УФ-діапазоні спектру (рис. 1, крива 1, а) виникає смуга поглинання, що складається з двох широких смуг високої інтенсивності, що є характерним для $4f\text{--}5d$ електронних переходів у йонах Eu^{2+} , з частковим накладанням смуг переносу заряду $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$.

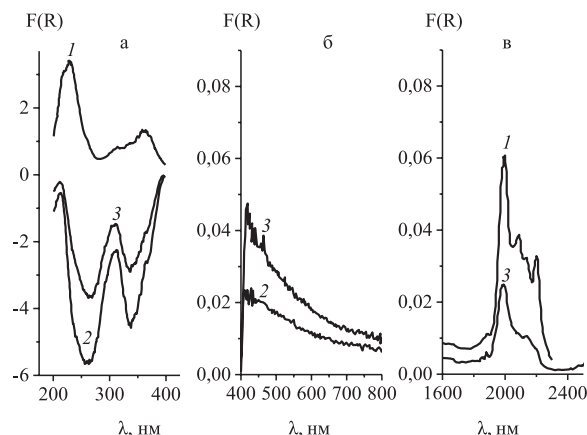


Рис. 1 – Спектри дифузного відбиття (а – УФ, б – видимий, в – ближній ІЧ-діапазони) зразків систем: 1 – $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ після прожарювання, 2 – $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (верхня частина плаву), 3 – $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (нерозчинний осад).

Отже, скоріш за все, у системі утворюється переважно сполука EuCeF_6 можливої гексагональної сингонії. Саме вона, а точніше, її складова, EuF_2 переходить у розтоп NaCl-KCl за їхньої взаємодії одне з одним. Спектр дифузного відбиття плаву $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ в УФ-діапазоні (рис. 1, криві 2, 3,а) являє собою смугу з від'ємним поглинанням, яка складається з двох піків, що є свідченням прояву люмінесценції у ближньому видимому діапазоні спектру. При цьому інтенсивність (глибина) піків гомогенного плаву (верхня частина плаву) є у понад 2 рази вищою, ніж для нерозчинного осаду. Слід відзначити, що для верхньої частини плаву у ближньому ІЧ-діапазоні спектру відсутні будь-які піки і смуги поглинання. Це є свідченням на користь наявності лише сполук Eu(II) і відсутності сполук Eu(III) . Спектр дифузного відбиття нерозчинного осаду у ближньому ІЧ-діапазоні спектру містить широкую, слабо розділену смугу поглинання $4f\text{-}4f$ електронних переходів у йонах Eu^{3+} вельми слабкої інтенсивності (майже у 2,5 рази слабшу за таку для зразка $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$) (рис. 1, крива 3, в). Що стосується сполук Ce(III) та Ce(IV) , то їхню наявність або відсутність зі спектрів дифузного відбиття встановити доволі складно.

Спектр люмінесценції зразка системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ після прожарювання (рис. 2, крива 1) виявляє наявність двох смуг достатньо близької одна до одної інтенсивності у блакитному діапазоні, що, найімовірніше, вказує на електронні $5d\text{-}4f$ переходи у йонах Ce^{3+} та Eu^{2+} . За довжин хвиль збудження 265–365 нм у спектрах емісії фіксують дві широкі й інтенсивні смуги з максимумами при 405–410 і 480–485 нм, що на-

кладаються одна на одну (рис.2, крива 1). Першу смугу, ймовірно, можна віднести до люмінесценції йона Ce^{3+} . Порівняно зі спектрами випускання зразка $\text{CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ ($\lambda_{36.} = 265$ нм, щілина 1,5–1,5 нм, один максимум при 368 нм) ця смуга є істотно зсунутою батохромним чином. Другу смугу можна віднести до електронних $4f\text{-}5d$ переходів у йоні Eu^{2+} .

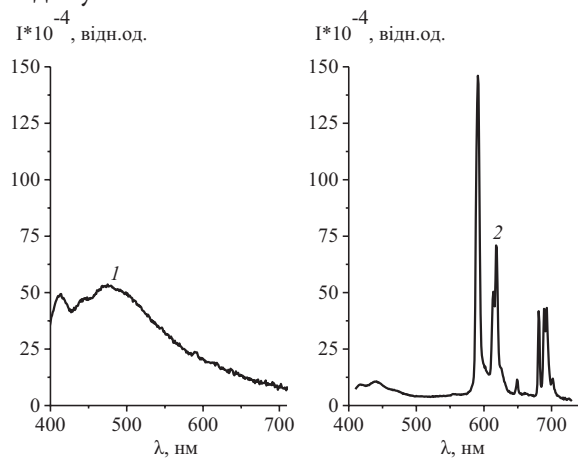


Рис. 2 – Спектри люмінесценції зразків системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ після прожарювання за наступних параметрів:

- 1 – $\lambda_{36.} = 365$ нм, щілина 2,0–2,0 нм,
- 2 – $\lambda_{36.} = 398$ нм, щілина 2,0–2,0 нм

Порівняно зі спектром люмінесценції зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ ($\lambda_{36.} = 365$ і 372 нм, щілина 0,6–0,6 нм, один максимум при 430–435 нм) також спостерігається істотний батохромний зсув смуги емісії. Під час запису спектрів люмінесценції при $\lambda_{36.} = 395$ і 398 нм (щілина 2–2 нм) на спектральних кривих спостерігалися смуги емісії, характерні для йона Eu^{3+} при довжинах хвиль: 591 нм (електронний перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 613(614) і 619(618) нм (електронний перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 681(682), 689, 693 нм (електронний перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) (рис.3, крива 2) Порівняно

зі спектром люмінесценції зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (нерозчинний осад) перші дві смуги є батохромним чином зсунутими. Таким чином, у досліджуваному зразку присутні обидві валентні форми Європію ($+2$ і $+3$) та Ce^{3+} . Наявність йона Eu^{2+} , який міг утворитися в результаті окисно-відновної реакції між йонами Eu^{3+} і Ce^{3+} , дозволяє припустити наявність у зразку йона Ce^{4+} . Спектри люмінесценції верхньої частини плаву та нерозчинного осаду системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ містять лише інтенсивні смуги (рис.3) у блакитній області спектру, що відповідають електронним $4f\text{-}5d$ переходам у йонах Eu^{2+} .

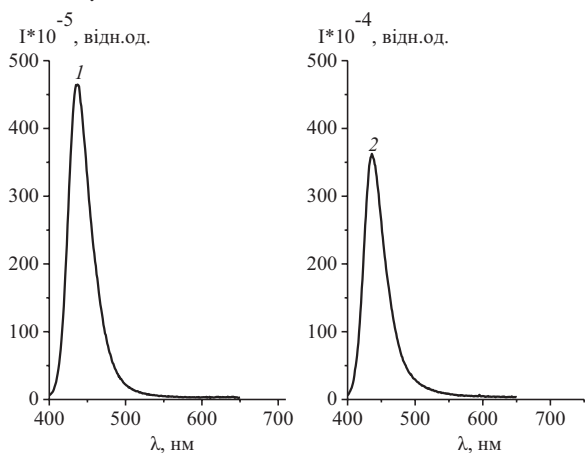


Рис. 3 – Спектри люмінесценції зразків системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$:

1 – верхня частина плаву, $\lambda_{365} = 336$ нм, щілина 0,6–0,6 нм; 2 – нерозчинний осад, $\lambda_{365} = 350$ нм, щілина 0,6–0,6 нм.

При цьому інтенсивність люмінесценції останнього є значно (~у понад 10 разів) нижчою, вочевидь через менший вміст сольового плаву. Водночас будь-які смуги люмінесценції $4f\text{-}4f$ електронних переходів у йонах Eu^{3+} відсутні, що підтверджує їхній незначний вміст як у верхній частині со-

льового плаву, так й у нерозчинному осаді. У цьому й полягає їхня суттєва відмінність від спектрів люмінесценції плаву $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$, в якого наявні смуги випромінювання, зумовлені електронними $4f\text{-}4f$ переходами у йонах Eu^{3+} [6]. Слід також зазначити, що на спектрі люмінесценції застиглого плаву $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (верхня частина), на тлі широкої й вельми інтенсивної смуги проявляються вузькі пічки нез'ясованої природи. Автори [8], що спостерігали аналогічне явище при люмінесценції кристалу KCl , допованого йонами Eu^{2+} й Eu^{3+} , пояснювали його реабсорбцією з Eu^{2+} до Eu^{3+} . Отже, воно є непрямым свідченням наявності залишкової кількості йонів Eu^{3+} у застиглому сольовому плаві. В спектрах верхньої частини плаву за всіх довжин хвиль збудження (265, 336 і 395 нм) фіксується одна інтенсивна смуга з максимумом 434–440 нм, яка, найімовірніше, зумовлена $4f\text{-}5d$ переходами в йоні Eu^{2+} . При $\lambda_{365} = 395$ нм (дозволяє зафіксувати люмінесценцію Eu^{3+}) у спектрі, записаному за великих щілин (2,0–2,0 нм), в області довжин хвиль 500–600 нм спостерігається низка мало інтенсивних смуг, віднесення яких провести важко. Таким чином, як у верхній частині зразка сольового плаву, так і у нерозчинному осаді домінуючою формою йонів є Eu^{2+} . Відсутність смуги емісії йона Ce^{3+} говорить про домінування форми Ce^{4+} . Оскільки в усіх зразках систем $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ і $\text{CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$, досліджених раніше, фіксуються обидві валентні форми Європію і Церію, як і у вихідному зразку системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$, можна зробити висновок, що при взаємодії останнього з розплавом NaCl-KCl у інертному середовищі відбувається додаткове відновлення йонів Eu^{3+} і додаткове окиснення йонів Ce^{3+} .

ВИСНОВКИ

Спектроскопічними методами підтверджено окисно-відновну взаємодію між EuF_3 та CeF_3 у твердофазній високотемпературній реакції з утворенням фаз на основі EuF_2 та CeF_4 .

Встановлено факт розчинення зазначених продуктів взаємодії у розплаві NaCl-KCl із переважним переходом у розчин йонів Eu^{2+} , про що свідчить високо інтенсивна блакитна люмінесценція (5d–4f електронні переходи) й відсутність такої для йонів Eu^{3+} (4f–4f електронні переходи) у застиглих солевих плавах.

ПОДЯКА. Роботу профінансовано за рахунок тематики фундаментальних досліджень за бюджетною програмою 6541230 «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» НАН України, тема № П.4.20 (414) (2020–2021рр.) «Вплив окисно-відновних реакцій на фотолюмінесценцію лантанідів у різних валентних станах в окисдно-галогенідних кристалах та комплексах».

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$

*В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремин,
В. П. Антонович, Н. А. Чивирева,
И. В. Стоянова, А. В. Вольчак, П. Г. Дога*

*Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, 86, Люстдорфская дорога, Одесса 65080, Украина,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Методами ИК-спектроскопии пропускания, спектроскопии диффузного отражения и люминесцентной спектроскопии с привлечением данных РФА установлен характер взаимодействия в системах $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ и $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Выявлен рост содержания Eu(II) и уменьшение содержания Eu(III) благодаря реакциям окисления – восстановления между компонентами систем. Доминирующая роль ионов Eu^{2+} в солевом плаве проявляется особенно четко на спектрах люминесценции наличием интенсивной полосы в области 430–440 нм. Незначительное содержание ионов Eu^{3+} обнаружено методом спектроскопии диффузного отражения в нерастворимом осадке нижней части солевого плава. Обсуждается механизм окислительно-восстановительных и обменных реакций между компонентами фторидной системы и хлоридным расплавом.

Ключевые слова: спектроскопические методы, фториды европия и церия, окисление – восстановление, солевые плавы, люминесценция.

**SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOLIDIFIED
MELTS OF THE EuF_3 - CeF_3 - NaCl - KCl SYSTEM**

*V. F. Zinchenko, O. G. Ieryomin,
V. P. Antonovich, N. O. Chivireva,
I. V. Stoianova, G. V. Volchak, P. G. Doga*

*O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the
National Academy of Sciences of Ukraine, 86
Lustdorfska doroga str., Odessa 65080, Ukraine,
tel. (+3048) 793-70-34,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

The nature of the interaction in the EuF_3 - CeF_3 system in the process of high-temperature (1050 °C) oxidation - reduction reaction was established by the methods of IR transmission spectroscopy, diffuse reflection spectroscopy and fluorescence spectroscopy. Here is a significant bathochromic shift to 480-485 nm band of blue luminescence of Eu(II) - containing phases, due to the 5d-4f electronic transitions, as well as the manifestation of orange-red luminescence of Eu(III) - containing phases due to 4f-4f electronic transitions in the range of 590-690 nm. There is a bathochromic shift of the IR bandwidth in the spectrum of the solidified salt melt as a result of dissolution of the fluoride system. Diffuse reflection spectra reveal changes in the composition of the phases that dissolve in the salt melt due to exchange reactions. The wide absorption band in the UV range gives way to a negative absorption band consisting of two peaks due to luminescence. The almost complete disappearance of the band of 4f-4f transitions in Eu(III) in the near-IR range of the spectrum is evidence of its entire reduction in the chloride melt to Eu(II). The character of the luminescence spectra of

solidified salt melts also changes in comparison with the initial sample of the EuF_3 - CeF_3 system, namely, the luminescence band of Ce^{3+} ions disappears, and the luminescence band of Eu^{2+} ions at 430-440 nm becomes narrow and highly intensive. The luminescence band of Eu^{3+} ions in the orange-red region of the spectrum disappears completely. Thus, Eu^{2+} ions become dominant in the formation of the spectral picture of the solidified salt melt, which is evidence of the completion of the redox process in the system.

Key words: spectroscopic methods, Europium and Cerium fluorides, oxidation-reduction, solidified saline melts, and luminescence.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ионова Г. В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. – М.: Наука, 1990.
2. Єр'омін О. Г. Бінарні та складні фториди лантанідів: синтез, структура та оптичні властивості: автореф. дис...канд. хім. н. – Одеса, 2012.
3. Зінченко В. Ф., Вольчак Г. В., Єр'омін О. Г., Стоянова І. В., Чівірева Н. О., Кулешов С. В., Дога П. Г. Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF_3 та EuF_3 у застиглому плавлі NaCl - KCl // Поверхність. – 2019. – 26, вып. 11. – С. 394-402. doi: 10.15407/Surface.2019.11.394.
4. Зінченко В. Ф., Єр'омін О. Г., Вольчак Г. В., Стоянова І. В. Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl - KCl - LnF_3 (Ln - La ÷ Lu) // Вісник Львівського університету. Серія

- хімічна – 2020. – вип. 61. – Ч. 2. – С. 394–403. doi: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
5. Зинченко В. Ф., Павлинчук С. А., Мешкова С. Б., Топилова З. М. Синтез и люминесценция структур EuX ($X - \text{S, Se}$) в солевых системах // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 35–41.
 6. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976.
 7. Brown D. Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides. – London-New York-Sydney: A. Wiley-Interscience Publication, 1969.
 8. Jun-Gill K., Min-Kook N., Yongku S. Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions // *J.Phys. Condens. Matter*. – 2000. – 12, No10. – P. L199–L203.
 1. Ionova G.V., Vokhmin V.G., Spitsyn V.I. *Regularities in properties of the lanthanides and actinides*. (Moscow: Nauka, 1990). [in Russian].
 2. Ieriomin O.G. Binary and complex fluorides of lanthanides: synthesis, structure and optical properties. Ph.D (Chem.) Thesis. (Odessa, 2012). [in Ukrainian].
 3. Zinchenko V.F., Volchak G.V., Ieriomin O.G., Stoyanova I.V., Chivirova N.O., Kuleshov S.V., Doga P.G. Spectral properties of ultrafine systems LaF_3 and EuF_3 in a frozen melt NaCl-KCl. *Surface*. 2019. 26 (11): 394. doi: 10.15407/Surface.2019.11.394. [in Ukrainian].
 4. Zinchenko V., Ieriomin O., Volchak G., Stoyanova I. Spectroscopic study of stiffened saline melts of NaCl-KCl- LnF_3 (Ln-La+Lu) systems. *Lviv University Herald. Chemistry*. 2020. 61, Part 2:394. doi: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. [in Ukrainian].
 5. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z.M. Synthesis and luminescence of EuX ($X - \text{S, Se}$) structures in the salt systems. *Melts*. 2013. 6: 35. [in Russian].
 6. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov Iu.F. *Optical spectra of ions of transition metals in the crystals*. (Moscow: Nauka, 1976). [in Russian].
 7. Brown D. *Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides*. (London-New York-Sydney: A.Wiley-Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969).
 8. Jun-Gill K., Min-Kook N., Yongku S. Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions. *J.Phys. Condens. Matter*. 2000. 12 (10): L199.

Стаття надійшла 07.10.2020

РЕЦЕНЗІЯ НА НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК «НАНОХІМІЯ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ» ТЕРЕБІЛЕНКО К. В., ОГЕНКА В. М.

П. Г. Нагорний*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, Київ 01601, вул. Льва Толстого, 13

*e-mail: pnaгорny@ukr.net



Анотація. Надано рецензію на навчальний посібник «Нанохімія та нанотехнології» для студентів хімічних спеціальностей базового комплексу знань, який націлено на формування у студентів можливостей для вирішення фахових завдань та поглибленого аналізу проблем сучасних наноматеріалів для новітньої техніки. Автори дають чіткі визначення наукових термінів, які застосовують як у світовій літературі, так і у вузькоспеціалізованих напрямках досліджень. Розробниками посібника узагальнено та систематизовано теоретичні надбання у сфері класифікації, методів одержання, стабілізації та застосування різноманітних наноструктурованих матеріалів. Посібник із дисципліни «Нанохімія та нанотехнології» відповідає вимогам щодо

підготовки навчальної літератури для магістрів хімічного факультету, містить сучасну, гарно структуровану та чітко викладену інформацію, що є основою для комплексної та ґрунтовної підготовки фахівців у галузі хімії.

Ключові слова: нанохімія, нанотехнології, квантові точки, фулерен, графен.

Рушійною силою сучасних наукових досягнень є тяга до відкриття нових таємниць матерії та використання отриманих здобутків на благо суспільства. Найбільшу увагу науковців на сьогодні прикуто до наноматеріалів та наночасточок, адже саме завдяки нанохімії та нанотехнологіям відбувається прогрес у мініатюризації приладів, сенсорів та матеріалів, відкриваються

нові сфери застосування наноелектроніки, фотоніки, оптики та інших важливих наукоємних напрямків.

Навчальний посібник «Нанохімія та нанотехнології» націлено на формування у студентів хімічних спеціальностей базового комплексу знань із нанохімії та нанотехнологій для вирішення фахових завдань та поглибленого аналізу проблем сучасних

наноматеріалів для новітньої техніки, що і є метою вивчення зазначеної навчальної дисципліни.

Посібник складено відповідно до програми навчальної дисципліни, він містить теоретичний матеріал, короткі висновки для узагальнення, питання для самоконтролю, задачі та завдання для самостійного розв'язку і список рекомендованої літератури. Представлений посібник складається зі вступу, 4-х розділів, а його структура дозволила авторам детально розглянути різні аспекти нанохімії: від класифікації до застосування вуглецевих наносистем, квантових точок, оксидних та металічних наноструктур. Перевагою цього посібника є те, що автори дають чіткі визначення наукових термінів, які застосовують як у світовій літературі, так і у вузькоспеціалізованих напрямках досліджень. Це виключає можливість тлумачень, зумовлених різним розумінням одних і тих самих термінів. У посібнику визначено основні принципи та інструментарій нанохімії як науки, розглянуто взаємозв'язок «склад – будова – дисперсність – властивості» у світлі сучасних металічних, оксидних та вуглецевих наноматеріалів.

Розробниками посібника узагальнено й систематизовано теоретичні надбання у сфері класифікації, методів одержання, стабілізації та застосування різноманітних наноструктурованих матеріалів. Запропонована послідовність викладення теоретичного матеріалу гарно ілюстрована, містить велику кількість схем, рисунків та таблиць, що неодмінно покращує сприйняття матеріалу та створює умови для логічного засвоєння змісту дисципліни. Питання, що розкривають сутність відпо-

відних тем, забезпечують викладення методологічних основ дисципліни «Нанохімія та нанотехнології».

У першому розділі посібника окреслено галузі застосування наноматеріалів та історичний аспект становлення нанохімії як науки. Особливо мотиваційно виглядає таблиця з лауреатами Нобелівської премії, які внесли вагомий вклад у розвиток дослідження наносвіту.

У другому розділі (с. 29–76) детально показано основні аспекти синтезу наносистем як із газової фази та розчинів, так і масштабних промислових виробництв. Відмінною рисою є вперше продемонстровані можливості зеленої хімії на шляху дизайну та виготовлення нанокомпозитів та наноматеріалів.

Одну з найважливіших підвалин у нанохімії займають вуглецеві матеріали, яким присвячено третій розділ посібника (с. 77–129), причому завдяки авторському вкладу всесвітньовідомого спеціаліста в області графену та вуглецевих квантових точок Огенка Володимира Михайловича, який вперше озвучив початок «графенової революції», вдало окреслено не тільки шляхи синтезу карбонових наноалотропів, а й їхню проблематику застосування.

Загалом навчальний посібник спрямовано на поглиблене вивчення найбільш типових підходів до синтезу наноматеріалів, методів їхньої класифікації, дослідження їхніх властивостей, опанування студентами найновіших даних у галузі нанохімії та нанотехнологій. У використаній літературі зазначено чимало оглядів у високореїтингових журналах, проведено докладний аналіз сучасної англомовної літератури в цій галузі.

Рецензований навчальний посібник з дисципліни «Нанохімія та нанотехнології» відповідає вимогам щодо підготовки навчальної літератури для магістрів хімічного факультету, містить сучасну, гарно структуровану та чітко викладену інформацію, що є основою для комплексної та ґрунтовної підготовки фахівців у галузі хімії. Безперечно, посібник буде цікавим не тільки для студентів, а й для аспірантів та молодих науковців, які переймаються сучасними досягненнями нанотехнологій на найвищому науковому рівні.

**REVIEW OF THE TEXTBOOK
“NANOCHEMISTRY AND NANOTECHNOLOGIES”
TEREBILENKO K. V, OGENKO V. M**

P. G. Nagorny

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Chemistry, Kyiv, 01601, Leo Tolstoy
Str., 13*

**e-mail: pnagorny@ukr.net*

Keywords: nanochemistry, nanotechnology, quantum dots, fullerene, graphene.

A review of the textbook «Nanochemistry and nanotechnology» for students of the chemical specialties of the basic set of knowledge, which aims to form opportunities of the students to solve professional problems and in-depth analysis of modern nanomaterials for the latest technologies. The authors give clear definitions of scientific terms that are used in both the world literature and in highly specialized areas of research. The developers of the manual summarize and systematize the theoretical achievements in the field of classification, methods of obtaining, stabilizing and using various nanostructured materials. The textbook on the subject “Nanochemistry and Nanotechnology” meets the requirements for the preparation of educational literature for masters of chemistry, contains modern, well-structured and clearly stated information, which is the basis for comprehensive and thorough training of specialists in chemistry. The textbook is aimed at in-depth study of the most typical approaches to the synthesis of nanomaterials, methods of their classification, study of their properties, students’ mastery of the latest data in the field of nanochemistry and nanotechnology. The literature used contains many reviews in high-ranking journals, a detailed analysis of modern literature in this area.

Стаття надійшла 12.06.19.