

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 86 / Vol. 86

2020

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

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

Мембранні матеріали на основі пористого анодного оксиду алюмінію 67

Тетяна Мальцева, Валерій Кублановський

Електрокаталіз кисневої реакції на складних оксидах перехідних металів 103

Ольга С. Пантелеєва, Катерина А. Плясовська, Олександр В. Штеменко

Електрохімічні дослідження взаємодії сполук кофеїну з поліаніонами Мо та W з 1,3,5-трифенілвердазильним радикалом 124

С. І. Левицька, А. М. Милін

Каталітичний синтез гліколевої кислоти та її метилового естеру з глюксалю 134

Contents

PHYSICAL CHEMISTRY

L. M. Rozhdestvenka, K. O. Kudelko, V. M. Ogenko, Chang Menglei

Membrane materials based on porous anodic aluminium oxide67

Tetyana Maltseva, Valeriy Kublanovsky

Electrocatalysis of the oxygen reaction on the multicomponent oxides

of transition metals103

Olha S. Panteleieva, Kateryna A. Plyasovska, Olexandr V. Shtemenko

Electrochemical investigations of the interaction of caffeinium compounds with

polyanions of Mo and W with of 1,3,5 - triphenyl verdazyl radical124

S. I. Levytska, A. M. Mylin

Catalytic synthesis of glycolic acid and its methyl ester from glyoxal134

МЕМБРАННІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

Л. М. Рождественська^{1*}, К. О. Куделко¹, В. М. Огенко¹, М. Чанг²

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

² Школа матеріалознавства та енергетичної інженерії, Університет Фошань, Цзянвань Перший Шлях, Чанчен, Фошань, 528000, Гуандун, Китай

*e-mail: ludar777@ukr.net

Анодний оксид алюмінію (АОА) знаходить своє застосування в численних технологічних сферах, включаючи створення декоративних покриттів, гідрофобних і гідрофільних поверхонь, захист від корозії, а також виготовлення функціональних мікро- і наноматеріалів тощо. Завдяки унікальним особливостям пористої структури, а саме прямим, регулярним та наскрізним порам, розмір яких знаходиться у вузькому діапазоні, АОА застосовують для процесів мембранного розділення. Морфологічні особливості таких матеріалів значною мірою залежать від умов синтезу. У статті розглянуто моделі пороутворення на поверхні алюмінію та кореляції параметрів плівок з умовами анодування. Особливу увагу приділено впливу умов синтезу: складу електроліту, напруги, температурних умов тощо на пористу структуру АОА та товщину плівки, які визначають механічну міцність мембран. Показано, що для кожного електроліту встановлено певне значення напруги, за якої відбувається формування пористої структури Al_2O_3 . Зазначено, що утворення АОА із заданою пористою структурою відбувається за двостадійного анодування, розглянуто також способи попереднього оброблення поверхні металу та відділення сформованої плівки з його поверхні. Розглянуто деякі практичні аспекти застосування АОА мембран, отриманих за тих або інших умов.

Ключові слова: мембрани, анодний оксид алюмінію, пористі плівки, нанопори, двостадійне анодування.

ВСТУП. Створення селективних, хімічно і термічно стійких та механічно міцних мембранних матеріалів для розділення компонентів біологічних рідин є на сьогодні важливим та актуальним завданням [1]. Додатковими вимогами для мембран є стійкість до забруднень органічними речовинами (біозабруднень) та легкість модифікування. Остання вимога є особливо

важливою для мембран, які використовують у гемодіалізі, адже саме привиті до поверхні антикоагулюючі речовини запобігають утворенню тромбів [2]. Саме таким опціям відповідають неорганічні мембрани на основі оксидів багатовалентних металів, які застосовують для електродіалізного концентрування білків [3, 4], мікрофільтраційного розділення цих речовин [5],

ультрафільтраційного відділення білків від гемоглобіну [6], очищення крові [7], дезінфекції води за рахунок затримки мембранами хвороботворних мікроорганізмів [8] тощо. Більш того, модифікування згаданими оксидами полімерних мембран надає їм стійкості до забруднень біогенного походження [9–13], що робить можливим їхнє використання для електродіалізного знесолення гліцерину – побічного продукту виробництва біопалива [11], а також для отримання концентрату рослинних білків при фільтруванні післяспиртової барди [9, 10, 12, 13]. Перевагою неорганічних мембран перед полімер-неорганічними і особливо перед полімерними є термічна стійкість: неорганічні мембрани можна легко регенерувати відпалюванням та дезінфікувати паром або в автоклаві. Оскільки неорганічні мембрани характеризуються стійкістю до іонізуючого випромінювання, їх можна використовувати для концентрування радіоактивних речовин.

Суттєвим недоліком неорганічних мембран, отриманих традиційним способом (пресуванням шихти з наступним прожарюванням), є великі нерегулярні пори [14]. Нерегулярність зумовлена розширеннями – звуженнями проміжків між частинками мікронних розмірів. При модифікуванні мембран неорганічною складовою для надання їм підвищеної роздільної здатності пори стають ще менш регулярними внаслідок впливу модифікатора. Аналогічну ситуацію спостерігають на прикладі полімер-неорганічних мембран: частинки наповнювача зумовлюють звивистість пор активного шару. Нерегулярні пори спричиняють уповільнення транспорту іонних та молекулярних компонентів розчину або розчинника.

В ідеальному випадку неорганічним мембранам має бути притаманний комплекс характеристик: пористість, яка забезпечує не тільки високу продуктивність, але й необхідну механічну міцність, та вузький розподіл пор за розмірами. Полімерні, полімер-неорганічні та керамічні мембрани не відповідають таким критеріям. У зв'язку з цим мембранне матеріалознавство загалом спрямовано на створення неорганічних матеріалів саме зі вказаними параметрами. До таких мембранних матеріалів можна віднести анодний оксид алюмінію (АОА), який синтезують методом електрохімічного окислення поверхні металу. При цьому утворюється досить товстий шар оксиду, який зупиняє подальше окислення. Останнім часом спостерігаємо підвищення інтересу до електрохімічного анодування Al завдяки дослідженням Masuda зі співавторами [15]. Шляхом двостадійного анодування отримано високовпорядковану плівку Al_2O_3 , яка містить шестикутні паралельні канали практично однакового розміру, які розташовані на однаковій відстані один від одного. Саме наявність таких унікальних характеристик і можливість спрямовано регулювати їх під час синтезу зумовлюють застосування АОА як матриць для синтезу новітніх наноматеріалів (нанониток, нанотрубок) [16]. Цей прикладний аспект застосування АОА добре вивчено, відповідні відомості наведено в численних оглядах, наприклад, [17, 18]. АОА синтезують на поверхні алюмінію для захисту його від корозії – перший патент отримано у Великобританії в 1923 р. З іншої сторони, АОА-плівка надає поверхні металу шорсткості, необхідної для нанесення фарби та лаку.

Проте АОА використовують як мембрани, наприклад, для розділення газів [19] та рідин [20], фільтрації води та гемодіалізу [21, 22]. Тонкоплівкові АОА-мембрани можуть витримувати високий тиск тільки за наявності опорної конструкції. Так, для розділення біомолекул як підложку для отримання мембрани використовували кремній [23]. Такі мембранні системи отримують за допомогою фотолітографії, у процесі термічного випаровування, травлення плазмою – це витратні та трудомісткі процеси [24]. Більш дешевим, швидким і більш екологічно безпечним методом виготовлення АОА є метод синтезу з алюмінієвих пластинок, використовуючи при цьому ці ж самі пластинки як підтримуючу сітку [25, 26].

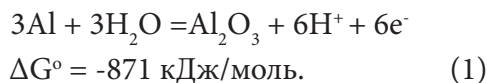
Пористі анодні плівки можуть бути сформовані і на інших металах, таких як Mg, Nb, Ta, Sn, Ti, W, Zn, Zr [17], а також на кремнії [17]. Перевага АОА полягає у тому, що він може бути отриманий з дешевих та доступних матеріалів із використанням реагентів, які не є особливо небезпечними. Саму процедуру синтезу можна віднести до «eco-friendly».

Слід зазначити, що відомості щодо впливу умов синтезу АОА на його пористу структуру, яка визначає функціональні властивості мембран, є дещо розрізненими. Мета цього огляду – систематизація відповідної інформації, зокрема щодо дії окремих факторів (струму, складу електроліту тощо) на якість плівок, зокрема особливу увагу приділено теоретичній оцінці взаємозв'язку розміру пор та густини струму. Розглянуто також можливі механізми пороутворення за анодного оксидування Al. Слід також зазначити, що в літерату-

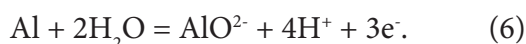
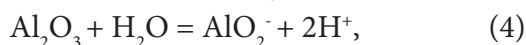
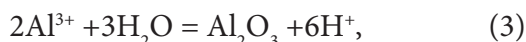
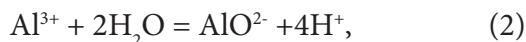
рі, в основному, наведено відомості щодо електрохімічного формування на поверхні алюмінію пористого АОА у вигляді тонких плівок (до 1 мкм). Проте їхнє відокремлення від підкладки є основною складністю отримання мембран. Певні труднощі пов'язано також із чистотою вихідного алюмінію. Відповідні нечисленні відомості також наведено у статті. Надано стислу інформацію щодо практичного застосування АОА за винятком тривіальної, що стосується антикорозійних покриттів та матриць для синтезу наноматеріалів.

Пориста структура та фазовий склад плівок АОА

Окислення алюмінію. Анодування алюмінію – це електрохімічне окислення, в результаті якого формується Al_2O_3 . У цьому разі реакція утворення оксиду є термодинамічно сприятливою. Прийнято вважати, що спонтанна реакція окислення алюмінію зумовлена значною зміною вільної енергії Гіббса згідно рівняння [27]:



Алюміній також легко реагує з водою, але дає різні стійкі продукти: Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, Al^{3+} , AlO_2^- . Тому для системи алюміній – вода характерні шість реакцій (за відсутності комплексоутворювачів з алюмінієм) [17]:



Слід зазначити, що наявність або відсутність пор у шарі АОА дуже залежить від кислотності розчину [28]. Коли анодування проводять у нейтральних, слабкокислих або основних розчинах, таких як H_3BO_3 або $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$, формування оксиду є термодинамічно сприятливим за реакцією (1). Як відомо, в цих умовах формується компактний оксидний шар, який називають оксидом *бар'єрного* типу (рис. 1). Корозійну тривкість Al у нейтральному середовищі досліджено у [29]. Якщо анодування проводять у сильній кислоті, наприклад, HClO_4 , алюміній розчиняється. Цей процес відомий як електрополірування алюмінію і відбувається за реакцією (6) [30]. У слабкокислих середовищах, наприклад, у розведених сильних кислотах (сульфатній, фосфатній, хроматній) або у розчинах оксалатної кислоти утворюються оксидні плівки з глибокими порами (плівки *пористого* типу) [28]. Поширеною є думка, що формування пористого оксиду відбувається за рахунок комбінації реакції окислення (1) та подальшого розчинення Al_2O_3 у кислоті. Вплив електроліту на формування пористої структури АОА розглянуто далі.

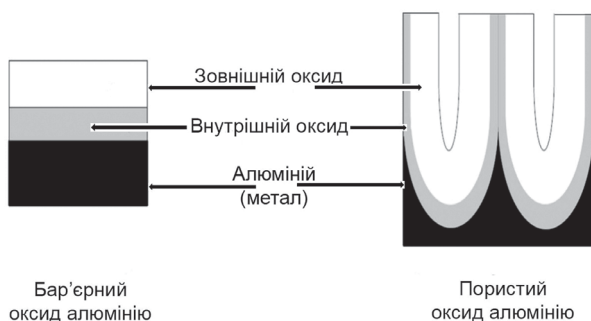


Рис. 1. Оксид алюмінію бар'єрного і пористого типів. Адаптовано з [31].

Встановлено, що плівки оксиду алюмінію як бар'єрного, так і пористого типів складаються з двох шарів: внутрішнього високочистого оксиду алюмінію і зовнішнього шару оксиду алюмінію, забрудненого різними домішками (рис. 1) [31]. Ступінь забруднення залежить від типу електроліту та вмісту адсорбованих аніонів на поверхні частинок Al_2O_3 [31].

Хроноамперометрія анодного окислення алюмінію. Тип плівки, що утворюється на алюмінієвому аноді за постійної напруги, відображають хроноамперометричні криві (рис. 2) [28]. На першому етапі анодування густина струму різко падає (ділянка 1), згодом на ділянці 2 вона проходить через мінімум, а пізніше різко підвищується і проходить через максимум (ділянка 3), після чого виходить на постійне значення (ділянка 4) [28].

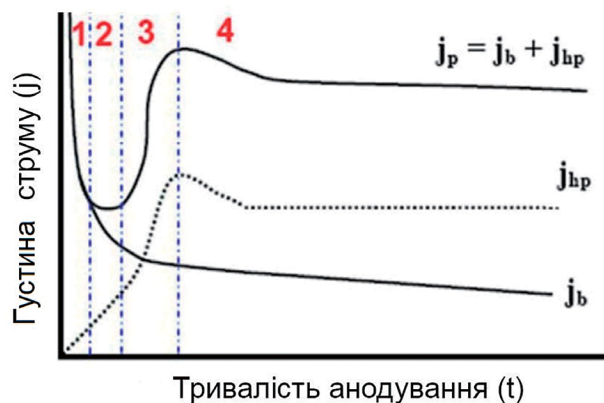


Рис. 2. Хроноамперометричні криві, які відповідають утворенню АОА. Адаптовано з [28].

Отже, можна розкласти струм j_p , що відповідає утворенню плівки пористого типу на дві складові: j_b – густина струму при утворенні плівки бар'єрного типу, і j_{hp} – деяка гіпотетична величина, що відповідає

густині струму, яка пов'язана з утворенням пор. Густина струму j_p визначають тільки напругою, а j_{hp} залежить від типу електроліту, температури і робочої напруги. Механізм утворення пор включає чотири стадії, які відповідають ділянкам хроноамперометричної кривої. На першій стадії окислення поверхня алюмінію вкривається бар'єрним шаром, який складається з непровідного оксиду алюмінію ($\rho = 10^{10}-10^{12}$ Ом/см [32], тут ρ – питомий опір). Напруженість електричного поля різко зростає у заглибленнях оксидної плівки (стадія 2), що призводить до розчинення оксиду за рахунок локального зростання температури (стадія 3). Зважаючи на конкуренцію сусідніх точок стоку заряду, розвиток частини пор припиняється, що призводить до зменшення густини струму (стадія 4). Нарешті величина j_p виходить на плато, яке відповідає стаціонарному стану рівномірного росту пор. Певне зменшення струму за перебігу тривалого окислення пов'язано з ускладненням дифузії іонів у порах анодного оксиду алюмінію [33].

Фазовий склад АОА. За літературними даними, плівки АОА являють собою тверду рентгеноаморфну речовину, яка містить певну кількість води [34]. За даними деяких авторів, у бар'єрному шарі АОА присутня кристалічна фаза γ' - Al_2O_3 – розмір кристалітів становить 2–10 нм [35]. γ' - Al_2O_3 являє собою водночас проміжну форму між аморфним оксидом алюмінію та кристалічною фазою γ - Al_2O_3 . Швидкість кристалізації плівок, які утворюються в різних електролітах, зменшується зі збільшенням вмісту вбудованих в оксидну плівку аніонів та $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ [36] та зростає в ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$. Подальше нагрі-

вання аморфної плівки призводить до кристалізації аморфного оксиду [37]. У [38] вказано на утворення Δ -модифікації при прожарюванні АОА за 1000 °С. Підкреслюють, що за цих умов утворюється композит, який являє собою суміш кристалічної та аморфної фаз.

У низці робіт запропоновано теоретичну інтерпретацію формування АОА.

Моделі пороутворення в АОА

Згідно фізико-геометричної моделі Keller зі співавторами, у перші секунди анодування на поверхні алюмінію утворюється бар'єрний шар, який спочатку формується в активних центрах [39]. Такими центрами є місця виходу дислокацій на поверхню (границі зерен, домішки, структурні дефекти тощо). Із цих зародків (рис. 3а) виростають напівсферичні мікрокомірки, які зростають потім у суцільний бар'єрний шар (рис. 3б). Через 4–7 с поверхня металу вже повністю вкрита мікрокомірками. Але в початковий момент розміри комірки будуть відрізнятися один від одного – комірки, що виникли пізніше, мають менше часу для росту, і їхні центри розташовані хаотично (рис. 3в).

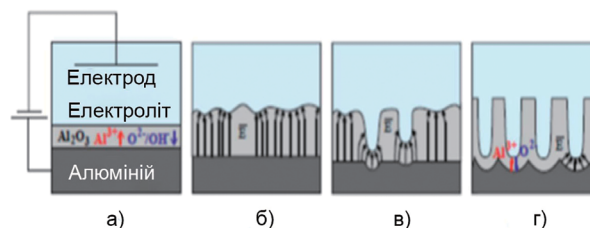


Рис. 3. Формування пористого АОА. Адаптовано з [31].

Раджа зі співавторами [40] запропонували теорію плямистої нестабільності на

границі розділу оксид/електроліт, щоб пояснити ініціювання пор під час анодування.

Локальний вплив іонів електроліту призводить до зародження пор у бар'єрному шарі, розташування яких спочатку є випадковим та хаотичним (рис. 3) [31, 39]. У порі товщина бар'єрного шару зменшується і, як наслідок, збільшується напруженість електричного поля, що призводить до збільшення швидкості анодного окиснення. Але при цьому зростає й температура у поровому каналі, яка сприяє його витравлюванню (формування регулярних пор на однаковій відстані одна від одної, рис. 3 г). У підсумку встановлюється динамічна рівновага і товщина бар'єрного шару залишається практично незмінною навіть після тривалого анодування протягом кількох годин. Увагу на хімічному розчиненні Al під впливом електричного поля у порі акцентував також Ноаг зі співавторами [41]. Hunter зі співавторами [42] розраховували, що при збереженні динамічного балансу утворення – розчинення оксиду на фронті росту пор під час анодування, електроліт (53% H_2SO_4) на дні пор розігрівається до $124^{\circ}C$ при $0,2\text{ mA/cm}^2$, що пришвидшує хімічне розчинення.

Схему ідеальної структури пористого АОА, яка відповідає уявленню про фізико-геометричну модель, представлено на рис. 4. Плівку Al_2O_3 АОА можна схематично представити як замкнутий масив із шестикутників (комірок), що містять поровий канал у кожному центрі (рис. 4). Основними характеристиками цього наноструктурованого матеріалу є діаметр пор, товщина стінки, товщина бар'єрного шару і міжпорова відстань. Діаметр пор становить від кількох нанометрів до сотні нанометрів

залежно від умов анодування, а глибина паралельних каналів може перевищувати 100 мкм.

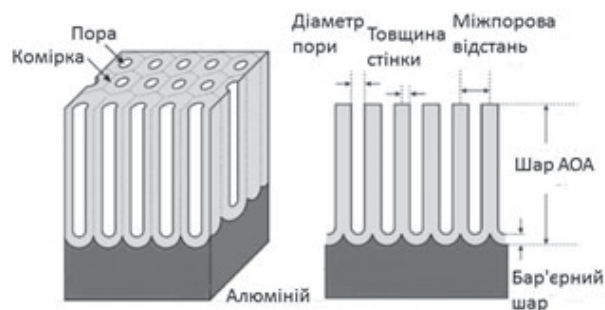


Рис. 4. Основні параметри АОА. Адаптовано та передруковано з дозволу видавництва [17].

Колоїдно-електрохімічна теорія Богоявленського зі співавторами розглядає АОА як колоїдні утворення [43]. Згідно цієї теорії, анодний оксид являє собою орієнтований електричним полем гелю оксиду металу колоїдно-полімерної природи. Спочатку на активних центрах аноду виникають зародки майбутніх міцел. Зародки ростуть та перетворюються у полііони – волокнисті паличкоподібні міцели, які утворюють скелет гелю оксиду. До нього інкорпорується іони електроліту, втрачаючи частково свою гідратну оболонку. Адсорбція аніонів і води, яка здійснюється завдяки їхньому транспорту у межміцелярних порах, зумовлює негативний заряд міцел. Внаслідок цього міцели міцно притискаються до аноду і зростаються з металом, перешкоджаючи злиттю міцел у безпористий шар.

Oh зі співавторами [44] стверджують, що пори виникають внаслідок пластичної деформацією поверхні, спричиненої ростом оксиду.

O'Sulhvan зі співавторами [34] розробили модель хімічного розчинення. Згідно

цієї моделі, швидкість розчинення оксиду визначають розривом зв'язків Al-O внаслідок того, що на границі розділу оксид/електроліт під впливом електричного поля збільшується довжина зв'язку Al-O, знижуючи енергію активації розчинення. Швидкість розчинення АОА збільшується, коли негативний заряд іону O^{2-} компенсується двома іонами H^+ , а іон Al^{3+} гідратується шістьма молекулами H_2O .

Thompson зі співавторами [45] запропонували модель пластичного потоку. Підставою для розроблення моделі було спостереження за міграцією іонів під час анодування з використанням вольфрамового шару-мітки товщиною ~ 20 нм у розчинах H_3PO_4 або лугів. Встановлено, що за перебігу анодування іони O^{2-} мігрують всередину плівки до границі розділу метал/оксид, згодом іони W^{6+} мігрують назовні до границі розділу оксид/електроліт.

Обидві моделі [34, 45] можуть тільки частково пояснювати експериментальні дані, які стосуються формування та зростання пор АОА. Модель хімічного розчинення пояснює формування пор у розчинах H_2CrO_4 [46] та лугів. Модель механізму пластичного потоку пояснює формування пор у розчинах сульфатної, оксалатної, малінової і фосфатних кислот, однак питання щодо фізичного змісту цих підходів досі не є вирішеним.

Формування пористої структури пояснюється виникненням відштовхуючих сил і отримало назву моделі механічних напруг [47]. Модель ґрунтується на тому, що при окисленні алюмінію утворюється оксид, об'єм якого у два рази більший порівняно з металічним алюмінієм. У результаті об'ємного розширення оксиду алю-

мінію у площині плівки виникає напруга стискання, яка сприяє утворенню впорядкованої пористої структури. Напевно, на цій підставі формування пористої структури АОА відносять до самоорганізації, а плівки АОА – до самоорганізованих структур (self-organized films). Проте такий термін, можливо, є не зовсім коректним, адже самоорганізація передбачає відсутність зовнішнього впливу. У цьому випадку таким впливом є анодна поляризація алюмінію, за відсутності якої формування пористої структури припиняється.

У випадку використання як електроліту оксалатної кислоти можна застосувати модель формування пористих плівок АОА, згідно якої в початковий момент анодування в шарі розчину, який прилягає до плівки, відбувається розклад $HC_2O_4^-$, і вміст $C_2O_4^{2-}$ зростає [48]. Ці аніони реагують із катіонами Al^{3+} , утворюючи комплексні іони $Al(C_2O_4)_3^{3-}$, які переходять до розчину. На цій стадії розчинення відбувається дуже легко, тому іони $C_2O_4^{2-}$ не потрапляють до плівки. При переході до стадії, коли бар'єрний шар стає досить товстим, електричне поле послаблюється, разом із ним зменшується струм утворення і струм розчинення оксиду, що полегшує інкорпорування іонів $C_2O_4^{2-}$ до плівки. На наступній стадії анодування разом із $C_2O_4^{2-}$ до зовнішнього шару плівки починають потрапляти також іони H^+ . Розчинення відбувається тільки на дні пор. Збільшення струму на цій стадії зумовлено утворенням напівсферичної форми дна пор і пов'язаним із цим ростом площі поверхні, внаслідок чого товщина бар'єрного шару дещо зменшується. Під час росту пористого оксиду після зародження пор і стабілізації товщини бар'єрного шару

анодування зводиться до потовщення пористої частини оксиду. Товщина пористої частини оксидного шару зазвичай зростає з часом. Спочатку зростання відбувається майже лінійно, а згодом поступово виходить на насичення.

У низці робіт встановлено кількісний взаємозв'язок між параметрами плівок АОА та умовами анодування.

Параметри плівок АОА

Діаметр пор і величина комірки. Вважається, що на геометричні параметри АОА найбільше впливають склад електроліту і режим анодування. Відомо, що міжпорова відстань (D_c) лінійно пропорційна напрузі анодування (U) з величиною постійної пропорційності ($\lambda_c \approx 2.5$ нм/В) [49]:

$$D_c = \lambda_c U. \quad (7)$$

O'Sullivan і Wood [34] встановили, що товщина стінки становить близько 71% товщини бар'єрного шару. Враховуючи цей факт, запропоновано наступну залежність:

$$D_c = 1.42 B + D_p, \quad (8)$$

де B – товщина бар'єрного шару (нм), D_p – діаметр пор (нм). Так, на підставі експериментальних результатів у випадку анодування у оксалатній кислоті встановлено [25]:

$$D_c = -1.70 + 02.81 U (U \geq 20V). \quad (9)$$

Діаметр пор залежить від режимів анодування більш складним чином. Відома емпірична залежність для діаметра пор [48]:

$$nD_p = 2.6413 \cdot 1017 \cdot j^{0.3189} \cdot T^{6.6632}, \quad (10)$$

де n – число пор на см^2 , D_p – діаметр пор (нм), j – густина струму (mA/cm^2), T – температура електроліту (К). Число пор на

одиниці площі залежить від густини струму анодування [50]:

$$n = n_o \cdot j^\alpha, \quad (11)$$

де n_o становить $5.79 \cdot 10^9$, $1.12 \cdot 10^7$, $1.76 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, а α – 0.68, 0.72 та 0.335 для електролітів на основі ортофосфатної, оксалатної і сульфатної кислот відповідно. Оскільки діаметр пори залежить від густини струму і температури, то для отримання упорядкованого пористого АОА анодування доцільно проводити у режимі стабілізації напруги, що запобігає зміні структури з часом анодного окиснення [17, 48].

Діаметр пор АОА також лінійно пропорційний напрузі анодування згідно [17, 34]:

$$D_p = \lambda_p U, \quad (12)$$

де λ_p – константа пропорційності, що складає близько 1,29 нм/В. Діаметр пор у внутрішньому оксидному шарі суттєво не залежить від часу анодування [31]. Більший діаметр пор спостерігають ближче до поверхні плівки і він є результатом неправильного початкового зростання пор під час дуже ранньої стадії росту пор та їхньої подальшої реорганізації в шестикутне розташування. Слід зазначити, що посилене хімічне розчинення оксиду, внаслідок чого пори розширюються, може відбуватися і протягом всього часу анодування за підвищення температури або у сильноокислих розчинах [31]. Хімічна дія розчинника на стінки пор, і особливо на зовнішній шар оксиду, призводить до збільшення діаметра пор на поверхні анодної плівки [31].

За даними [34], величину D_p для анодування за постійної напруги можна обчислити як:

$$D_p = D_c - 2W = D_c - 1.42B = D_c - 2W_U U \quad (13),$$

де D_c – міжпорова відстань (нм), W – товщина стінки пори (нм), B – товщина бар'єрного шару (нм), W_U – товщина стінки пори на вольт (нм/В). Для 10% пористості припускають, що діаметр пор, які утворюються при анодуванні за стаціонарних умов і являють собою гексагональні порожнини, можна обчислити з рівняння [49]:

$$D_p = \sqrt{\frac{2\sqrt{3} P}{\pi}} kU, \quad (14)$$

де P – пористість ($P=0.1$, що відповідає 10%) і k – константа пропорційності ($k \approx 2.5$). Водночас спостерігають зменшення діаметра пор у внутрішньому оксидному шарі [51]. Виходячи з рівняння (13), товщина стінки пори становить:

$$W = \frac{D_c - D_p}{2}. \quad (15)$$

Знайдено, що відношення внутрішнього діаметра і відстань між центрами сусідніх пор для плівок, синтезованих у різних електролітах, практично однакова і становить $D_{\text{внутр.}}/D_{\text{зовн.}} = 0.20 \pm 0.02$ [49].

Пористість АОА значною мірою залежить від швидкості росту оксиду, швидкості хімічного розчинення оксиду в кислому електроліті і умов анодування. Пористість (P) визначають як відношення площі поверхні, зайнятої порами (S_p), до всієї площі поверхні (S_h). Для одного регулярного шестикутника з однією порою всередині пористість визначають як:

$$P = \frac{S_p}{S_h}. \quad (16)$$

Якщо вважати, що кожна пора є ідеальним колом, то можна припустити:

$$S_p = \pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2, \quad (17)$$

$$S_h = \frac{\sqrt{3}D_c^2}{2}. \quad (18)$$

Після підстановки рівнянь (17, 18) до (16) отримуємо вираз для пористості наноструктури з гексагональними комітками:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^2 = 0.907 \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^2. \quad (19)$$

Ідеальні шестигранні нанопори утворюються при анодуванні за оптимальних умов, а співвідношення між діаметром пор і міжпоровою відстанню майже постійне і дорівнює 0.33–0.34 [49]. Отже, оптимальна пористість для найкращих умов анодування повинна становити 10% [17, 52, 53].

Густина пор для гексагонального розташування комірок визначають як загальну кількість пор, що займають площу поверхні 1 см^2 , і виражають через:

$$n = \frac{10^{14}}{P_h} = \frac{2 \cdot 10^{14}}{\sqrt{3} D_c^2}, \quad (20)$$

де P_h – площа поверхні однієї гексагональної комірки (в нм^2), а D_c задано в нм.

З урахуванням рівняння (7) отримуємо:

$$n = \frac{2 \cdot 10^{14}}{\sqrt{3} \lambda_c^2 U^2} \cong \frac{18.475 \cdot 10^{12}}{U^2}. \quad (21)$$

Найважливішим фактором, що регулює пористість структури, є потенціал анодування і рН розчину [17].

Виходячи з умов анодування, можна теоретично визначити або спрогнозувати геометричні параметри отриманої плівки АОА.

Синтез АОА

Процедура анодування. Відомо два способи синтезу АОА: (а) двостадійне анодування, в результаті чого утворюється квазімонодоменна структура Al_2O_3 ;

(б) попередньо скероване темплатне анодування (технологія «nanoimprint») – у цьому випадку топологію пор задають попередньо сформованим шаблоном, що призводить до ідеально впорядкованої решітки пор [17].

Двостадійне анодування алюмінію потребує додатково попереднього оброблення металу (див. наступний підрозділ) та післяоброблення.

Попереднє оброблення металу включає відпалювання алюмінієвої пластинки/фольги в інертній атмосфері, ультразвукову активацію, знежирення зразків та електрополірування або хімічне полірування. Електрохімічне оброблення металу зазвичай передбачає початкове анодування за попередньо визначеної напруги та подальше хімічне травлення вирошеного шару оксиду алюмінію. Після видалення оксиду на алюмінієвій поверхні залишається сформований відбиток із періодично увігнутих трикутників – це маска для другої стадії анодування. Другу стадію проводять за тієї ж напруги, що й першу. Нарешті синтезований нанопористий оксид із гексагональними комітками видаляють із поверхні металу, а пори відкривають та розширюють хімічними обробленнями плівки.

Тривалість анодування є визначальним фактором розміру пор, який збільшується із часом, проте розмір окремої гексагональної комірки залишається сталим [17, 54]. Це відбувається не тільки за рахунок хімічного розчинення оксиду, але й за рахунок злиття та утворення більших пор із більш товстими стінками. Цей факт встановлено для АОА, отриманого в розчинах сульфатної, оксалатної, фосфатної кислот. Зі збільшенням часу анодування нанопори стають більш регулярними, зменшується кількість

дефектів та збільшується середній розмір комірок [17].

Відокремлення АОА від алюмінієвої підкладки. Для відокремлення оксидної плівки від залишків алюмінієвої підкладки застосовують метод хімічного видалення металу. Для цієї процедури неокислений алюмінієвий субстрат зазвичай розчиняють при зануренні анодованого зразка на кілька годин у насичений розчин CuSO_4/HCl . Вплив температури розчину на швидкість хімічного травлення алюмінієвої підкладки досліджували у [55]. Згодом було встановлено, що час, необхідний для розчинення підкладки товщиною 0,2 мм, становить менше 2 хв у межах концентрації HCl від 25% до 65%. Температура розчину має незначний вплив на розчинення.

Видалення бар'єрного шару. Після анодування та видалення металевої підкладки пори залишаються закритими з одного боку бар'єрним шаром, який необхідно видаляти для отримання наскрізних пор. Для цього запропоновано такі методи: хімічне [56], іонне [57] та плазмове [58] травлення, а також електрохімічне травлення у режимі імпульсного струму [59]. Іонне та плазмове травлення потребують використання коштовного обладнання; окрім цього, площа мембрани обмежена значеннями $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Видалення бар'єрного шару імпульсним струмом забезпечує одночасне видалення металевої підкладки та бар'єрного шару; однак цей метод має низьку відтворюваність. Більш доступним є хімічне травлення: дно нанопор відкривають обробленням АОА розчином H_3PO_4 . Час оброблення залежить від товщини бар'єрного шару, яку своєю чергою, визначають умовами анодування. Діаметр відкритих пор можна відре-

гулювати тривалістю хімічного оброблення [60]. Зразки отримували анодуванням у 0,3 М розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ за 40 В і 12°C . Знайдено, що швидкість розчинення бар'єрного шару у 0,5 М розчину H_3PO_4 становить близько 1,3 нм/хв.

Розрізняють також горизонтальну та вертикальну швидкість розчинення. Горизонтальна швидкість розчинення оксиду відповідає видаленню бар'єрного шару, тоді як вертикальна швидкість відіграє ключову роль у розширенні пор та зменшенні товщини нанопори. Залежність між діаметром пор (D_p) та часом розширення (t_w , хв) для зразків, отриманих за вказаних вище умов, виглядає наступним чином [17,61]:

$$D_p = 24.703 - 0.116 t_w^2. \quad (24)$$

Для скорочення тривалості розширення пор використовують ультразвукове оброблення [3].

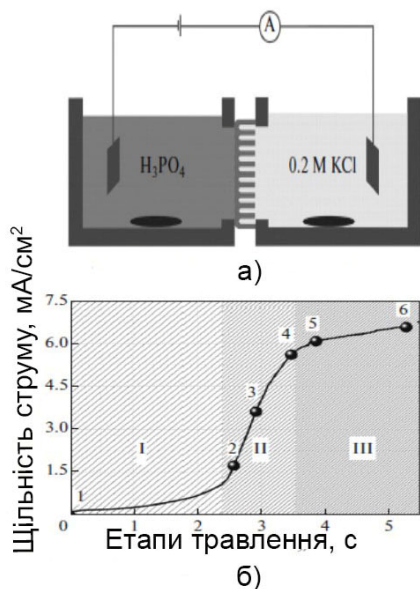


Рис. 5. Схема електродіалісної комірки для видалення бар'єрного шару (а), густина струму як функція часу травлення (б). Адаптовано з [56].

Для видалення бар'єрного шару з пластинки АОА та виявлення моменту відкриття пор мембрану розташовували в електродіалізній комірці між розчинами різних електролітів (0,5 М H_3PO_4 та 0,2 М KCl) (рис. 5а) [56]. При відкритті пор струм різко збільшувався. Такий підхід дозволяє видаляти бар'єрний шар за короткий проміжок часу, але при цьому формуються достатньо великі пори (60–200 нм залежно від тривалості процесу травлення). Збільшення пористості негативно впливає на механічну міцність мембран.

На кривій залежності густини струму від часу травлення виділяють три області (рис. 5б). Перша область відповідає закритим порам – інтенсивність струму є низькою, отже, іонний транспорт через мембрану є обмеженим. Друга область являє собою різке зростання струму (поступове відкриття пор і інтенсифікація переносу іонів). Третя область відповідає незначній зміні густини струму, оскільки всі пори відкриті. Деяке зростання струму пов'язане з розширенням пор мембрани. У [56] наведено інформацію щодо АОА, синтезованого у 0,3 М розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, за 120 В і 0°C . За таких умов отримано зразки, товщина яких разом із бар'єрним шаром становила 100 мкм, а міцність на розрив – 910 ± 80 МПа. Після видалення бар'єрного шару, яке тривало 3,5 год., міцність на розрив плівки становила 820 ± 80 МПа. Подальше травлення супроводжувалося збільшенням пористості, що призводило до різкого зниження міцності на розрив (рис. 6). Для мембрани, час протравлення становив 5,3 год, міцність на розрив становила 25 ± 2 МПа.

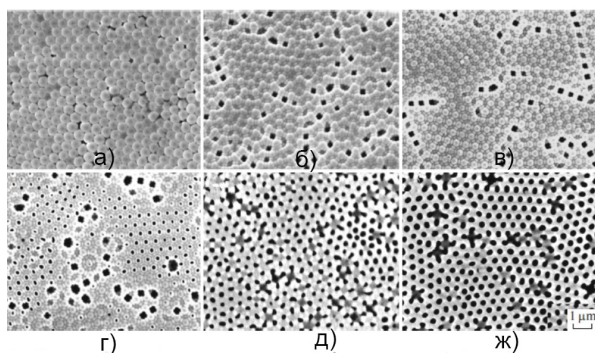


Рис 6. Мікрофотографії бар'єрного шару плівки АОА, синтез при 120 V: (а) вихідний зразок, (б) травлення 2,6 год, (в) травлення 2,9 год, (г) травлення 3,5 год, (д) травлення 3,9 год, (ж) травлення 5,3 год у 0,5М Н₃РO₄ [56]

Вплив умов анодування на пористу структуру АОА та на товщину його шару

Найбільш важливими параметрами, що впливають на товщину пористої плівки, є температура, час електролізу, густина струму і склад електроліту. Велике значення має також чистота вихідного алюмінію.

Температура. За низьких температур (0–5° С, тобто за так званих «жорстких» умов анодування) утворюються товсті і щільні плівки, тоді як за підвищеної температури (60–75 °С, «м'які» умови анодування) – тонкі і нещільні оксидні покриття [17, 28, 34, 39, 45]. За підвищення температури густина струму зростає, однак це не при-

зводить до значного збільшення швидкості зростання плівки, оскільки швидкість розчинення оксиду на границі розділу оксид – електроліт також збільшується. За надто високої температури швидкість розчинення оксиду стає більшою, ніж швидкість його утворення, що в підсумку призводить до згладжування нерівностей поверхні алюмінію (електрохімічне полірування).

Загалом підвищення температури електроліту призводить до збільшення розміру пор і стоншення їхніх стінок. Проте варто зазначити, що отримання пористого АОА за кімнатної температури було значним досягненням [62]. Подальші дослідження спрямовано на розроблення недорогих та швидких методів синтезу пористого ААО. Так, досліджено можливість застосування різних електролітів для кожної стадії анодування двостадійного процесу, а також суміші різних електролітів [62].

Склад електроліту. Залежно від вибору електроліту, першою чергою від типу кислоти, вдається сформувати пори різного діаметра (табл. 1). Пористі плівки ростуть переважно у розбавлених мінеральних кислотах (Н₂SO₄, Н₃PO₄, Н₂CrO₄ та їхніх сумішах), а також у розчинах органічних кислот (оксалатній, малоновій, лимонній тощо).

Таблиця 1

Зв'язок геометричних параметрів оксиду алюмінію з режимами синтезу (оптимальні умови)

Електроліт	Напруга анодування, В	Діаметр оксидної комірки, нм	Радіус пор, нм	Товщина бар'єрного оксиду, нм
H ₂ SO ₄	5–25	13–65	8–40	5–25
C ₂ H ₂ O ₄	30–60	80–160	50–120	30–60
H ₃ PO ₄	60–120	150–400	120–250	60–150

Існує велика невідповідність експериментальних даних пористості наноструктур із розрахунковою пористістю анодного оксиду алюмінію, яка варіюється від 8% до 30%. Експоненціальне зниження пористості наноструктур при збільшенні напруги анодування спостерігають для сульфатної, оксалатної, фосфатної та хроматної кислот [17, 52, 53]. Підвищення температури анодування знижує пористість наноструктур, що утворюються в оксалатній кислоті [53]; протилежний ефект спостерігали у сульфатній кислоті [17].

Спільною особливістю зазначених електродів є можливість зберігати відносно високу концентрацію алюмінію в розчині. Це важливо тому, що більша частина алюмінію не залишається в плівці і переходить у розчин. Наприклад, при анодуванні в сульфатній кислоті близько 60% окисленого алюмінію залишається в плівці, а решта переходить у розчин [63]. Здатність аніонів вбудовуватися в анодну плівку відповідає ряду $\text{PO}_4^{3-} < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-}$. Зазначається, що адсорбовані іони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ видаляються з оксиду в інтервалі температур 200–400 °С [64, 65, 38].

Оскільки електропровідність розчинів залежить від типу електроліту та його концентрації, формування АОА у тому або іншому середовищі відбувається за різних робочих напруг. Травлення алюмінію в сульфатній кислоті відбувається за низької напруги (≈ 40 В), у оксалатній кислоті – за більшої (30–120 В), а у фосфатній кислоті – за високої (80–200 В) [17]. Що вищою є електропровідність електроліту, то за нижчої напруги відбувається окислення. Під час анодування температура повинна бути менше кімнатної, щоб уникнути роз-

чинення оксиду кислотним електролітом. Наприклад, травлення в оксалатній кислоті при 40 В краще проводити за температури 5–18 °С, а в разі ортофосфатної кислоти (195 В) температура повинна знаходитися в межах 0–2 °С. Ще однією причиною проведення анодування за низьких температур електроліту (анода) є необхідність унеможливлення локального нагріву дна пор, який, своєю чергою, призводить до пробію оксидної плівки.

Такі властивості оксидних плівок, як гнучкість, твердість і стійкість теж визначаються складом електроліту [17, 31]. Вміст інкорпорованих аніонів (рис. 6) та їхня локалізація залежать не тільки від концентрації електроліту, але й від густини струму та температури. Товщина внутрішнього шару (див. рис. 1) збільшується в ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{CrO}_4$. Також встановлено, що співвідношення товщин внутрішнього та зовнішнього шарів залежить від електроліту і дорівнює 0.05, 0.1 і 0.5 для H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4 відповідно [17].

Останнім часом досліджують можливість застосування інших неорганічних і органічних кислот як електролітів анодування алюмінію.

Особливий інтерес викликає застосування селенової кислоти [62, 69]. У такому електроліті утворюються плівки АОА з найменшим діаметром пор 10 нм, а міжпорова відстань при цьому сягає 100 нм. Для кожного розчину тієї або іншої концентрації підібрано оптимальні значення напруг анодування.

Анодування у розчині H_3AsO_4 призводить до утворення АОА з розгалуженими порами [66]. Такий низький ступінь впорядкування пов'язаний з тим фактом, що часточки

металічного миш'яку осаджувалися на катоді, а згодом переносилися до поверхні алюмінію, чим погіршували упорядкування АОА. Наявність сторонніх домішок сприяє утворенню саме розгалужених пор. Для отриманого матеріалу характерним є низький ступінь гідратації. Його можна застосувати як антикорозійне покриття. Аналогічною є сфера застосування АОА, отриманого в малоновій, винній і лимонній кислотах. Пори оксиду, отриманого таким чином, є конічними [62]. Розглядають розроблення способів створення АОА з інкорпорованими іонами, такими як Li^+ [67], CrO_4^- або $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [68], Cu^{2+} [69]. Такі композити можна використовувати як потенційний матеріал для джерел струму та як фотолюмінісцентні матеріали [62].

АОА набуває унікальних властивостей, коли анодування металу проводять у концентрованої пірофосфорній кислоті [70]. При анодуванні за цих умов формується оксид у вигляді гідрофільних нановолокон. Анодування алюмінію в етидроновій кислоті призводить до утворення АОА без небажаного ефекту прогорання пор [62, 71]. Отриманий АОА характеризується високою твердістю за шкалою Віккерса, яка зростає зі зменшенням діаметра пор. Додатковий термічний відпал після анодування призводить до утворення ще більш твердого АОА. Морфологія утвореного матеріалу сприяє дифракції світла на неоднорідній поверхні у спектрі видимого світла. Цю функцію можна використовувати в різних оптичних пристроях, наприклад, фотонних кристалах, кольорових дисплеях, оптичних датчиках та дифракційних решітках.

Вивчено вплив складу електроліту і на інші функціональні властивості АОА, такі

як **термічна стійкість** [64, 65, 29], структурні та оптичні властивості [64], механічні міцність [65], електричні властивості [72]. Шорсткість поверхні розглянуто у [73]. Для оцінки взаємодії рідин із поверхнею досліджено кут змочування при контакті АОА з різними розчинниками [74]. Встановлено, що водні розчини не заповнюють повністю нанопори, і кращими розчинниками є диметилсульфоксид (DMSO) та N, N_0 -диметилформамід (DMF) [75].

Для уникнення локального розігріву електроду та пробою діелектричної плівки Al_2O_3 (особливо за умов жорсткого анодування) запропоновано додавання органічних добавок, які не впливають на формування пористої структури, до кислотного електроліту [62]. Так, добавка етанолу (10 %) знижує точку його замерзання – спирт веде себе як охолоджувач.

Хоча **вміст води** у плівці може змінюватися від 1 до 15% [28, 31], є загальновизнаним, що кількість води в АОА залежить від умов анодування та подальшого оброблення зразків. Пористий оксид, синтезований у кислих електролітах, не містить зв'язану воду в об'ємі плівки [17], але на її поверхні можуть знаходитися групи -ОН і молекули води. Поверхневі гідроксильні групи АОА дисоціюють за кислотним механізмом у лужному середовищі та протонуються – у кислому [17, 62]. У нейтральному середовищі концентрація протонованих груп відповідає концентрації депротонованих (точка нульового заряду).

Поверхневі групи -ОН формуються на поверхні Al_2O_3 саме при анодуванні. Їхня поява спричиняє включення аніонів електроліту, оскільки у кислому середовищі групи -ОН протоновані, що зумовлює адсорб-

цію аніонів на поверхні плівки. Цей фактор визначає вибір електроліту для отримання АОА мембран, призначених для виділення цільових компонентів із біологічних рідин. З іншої сторони, підвищена гідрофільність надає мембранам стійкості до органічних забруднювачів, особливо до біозабруднень.

Напруга. Формування упорядкованих пор за перебігу анодного окислення алюмінію відбувається у порівняно вузькому діапазоні напруг при використанні розчинів H_2SO_4 , $C_2H_2O_4$, H_3PO_4 за «м'яких» умов. Коли анодування проводять за значень напруги, які знаходяться поза цим діапазоном, утворюються переважно розупорядковані пори. Оксид формується повільно через низьку густину струму. Останнім часом успішно застосовують анодування у «жорстких» умовах за значно більшого струму, оскільки швидкість росту оксиду є значно вищою [47]. При застосуванні розчину H_3PO_4 швидкість росту Al_2O_3 у м'яких умовах становить приблизно від 0,05 до 0,2 мкм/хв. у діапазоні напруг від 80 до 195 В, тоді як для жорсткого анодування при 195 В швидкість досягає 4–10 мкм/хв. [76]. Щоб уникнути руйнування оксидної плівки, алюміній попередньо анодують у режимі стабілізації струму або напруги впродовж кількох хвилин. За жорсткого анодування відбувається велике виділення тепла, тому важливо підтримувати температуру електроліту на певному рівні або відводити тепло зі зразка, щоб уникнути «горіння» поверхні аноду.

Відстань між порами АОА теж залежить від напруги (рис. 7), а загальний об'єм пор зменшується з її збільшенням. Проте напруга менше впливає на розмір пор, ніж на відстань між ними.

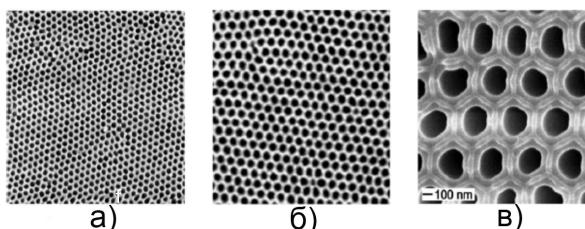


Рис. 7 СЕМ-зображення АОА пор з однаковим збільшенням дна пор після їхнього розкриття. Електроліт: 0.3 М H_2SO_4 (а), 0.5 М $C_2H_2O_4$ (б), 1.1 М H_3PO_4 (в). Напруга: 25 В (а), 40 В (б), 160 (в). Адаптовано та передруковано з дозволу видавництва [17, 47].

Кожному електроліту відповідає певне значення *оптимальної* напруги у м'яких умовах, за яких відбувається утворення самовпорядкованої структури пористого АОА, наприклад, у сульфатній кислоті – 25 В, у оксалатній кислоті – 40 В, у фосфатній кислоті – 195 В. Анодування за таких умов призводить до утворення пористих АОА з міжпоровою відстанню 65, 100 та 500 нм відповідно [28, 62].

Анодування за нижчої напруги призводить до утворення нерегулярних пор, які випадково розподілені по поверхні, що характеризується гідрофільністю. Після анодування за підвищених напруг пори стають більш регулярними, їхнє розташування – рівномірним, а поверхня оксиду – гідрофобною, що свідчить про видалення поверхневих -ОН груп.

Анодування алюмінію за змінного струму з частотою 50 Гц призводить до утворення ламінованих плівок оксиду алюмінію, при цьому оксидна плівка повністю відокремлюється [77]. За позитивної напруги (анодний період) відбувається анодне окислення Al з утворенням АОА; за перебігу катодного періоду на алюмінієвому електроді

відбувається виділення водню. Плівка відшаровується від металу під тиском газу, що утворюється на границі алюміній/оксид; чинить тиск, що призводить до відшарування раніше утвореної оксидної плівки. Товщина плівки збільшується зі збільшенням напруги змінного струму. Час анодування мало впливає на товщину плівки.

Гідродинамічні умови. Необхідною вимогою для формування упорядкованих гексагональних пор є інтенсивне перемішування електроліту, адже за його відсутності температура на дні пори значно збільшується [78]. Це спричиняє хімічне та анодне розчинення оксидної плівки, особливо за жорстких умов анодування. Крім цього, склад електроліту на дні пори та в розчині поза електродом суттєво різняться [17]. Невизначеність гідродинамічних умов при перемішуванні, вочевидь, спричиняє відсутність чіткого відтворення пористої структури АОА за однакових умов анодування (напруги або струму, температури та концентрації електроліту).

Проте зазначено, що при збільшенні швидкості перемішування та зменшенні концентрації розчину анодування можна проводити за більших напруг для інтенсифікації формування АОА. Інші шляхи інтенсифікації – підвищення концентрації кислоти, особливо за високої температури, або за перебігу довготривалого процесу. У цих випадках розширення пор відбувається внаслідок хімічного травлення оксиду.

Чистота вихідного алюмінію та його попереднє оброблення. На поверхні алюмінію існує захисний шар, який утворюється під дією кисню повітря. Встановлено, що пориста структура електрохімічно отриманої плівки Al_2O_3 залежить від попередньо-

го оброблення вихідного матеріалу [79]. Формування пор в АОА включає їхнє випадкове зародження та зародження на поверхневих дефектах, тому підготування поверхні алюмінію для анодування є необхідною умовою. Більш того, пори переважно утворюються на границях зерен поверхні алюмінію та в її мікротріщинах. Попереднє оброблення має бути зосередженим на зменшенні розміру поверхневих розломів або на контрольованому утворенні неоднорідностей необхідної морфології.

Якість оксидної плівки значною мірою залежить від чистоти вихідного алюмінію. Зазвичай використовують комерційний високочистий метал. Проте у деяких роботах для одержання АОА використовували й алюміній технічної чистоти, наприклад, Al 1050 (> 99.5% Al) [80]. Одностадійним анодуванням такого матеріалу у розчині оксалатної кислоти за 40–120 В отримано оксид, розмір пор якого становить 80 нм. Таким же способом, але у 0.1 М розчину H_2SO_4 , отримано симетричні трубчасті мембрани товщиною 20–71 мкм та асиметричні мембрани товщиною 50–56 мкм [31]. При фільтруванні води симетричні мембрани було пошкоджено при досягненні тиску 50 кПа. Асиметричні матеріали виявилися більш міцнішими і витримували тиск до 200 кПа.

Шляхом двостадійного анодування виготовлено трубчасту АОА-мембрану зі сплаву $Al_{98.6}Mn_{1.2}Cu_{0.12}$ [23].

Дослідження впливу вихідного матеріалу на упорядкування пор показало, що рівномірність росту оксиду зростає зі збільшенням чистоти алюмінію [81]. Попереднє відпалювання алюмінію призводить до зменшення остаточної напруги в металі та при-

зводить до збільшення середнього розміру зерен (>100 мкм) [17, 82]. Зазвичай алюмінієву фольгу відпалюють в атмосфері аргону чи азоту за температури $400\text{--}500^\circ$ упродовж 3–5 год. Потім знежирюють поверхню алюмінію органічними розчинниками: ацетоном або етанолом. Найважливішою стадією попереднього оброблення алюмінію є полірування зразків механічним, хімічним або електрохімічним методами. Механічне полірування застосовують досить рідко [83]: аналіз СЕМ-зображень свідчить про те, що поверхня, відполірована таким чином, не є гладенькою та недеформованою, навіть коли полірування проводять дуже обережно. Для зняття захисного покриття запропоновано оброблення зразків у 5% NaOH за 60° С протягом 30–60 с із подальшою нейтралізацією упродовж кількох секунд у 34% розчині HNO_3 [84].

Найбільш часто застосовують електрохімічне полірування у 60% розчині HClO_4 з етанолом за 10° С і 500 мА/см² упродовж 1 хв. Типові СЕМ-зображення поверхні граней Al(110) алюмінію після електрополірування представлено на рис. 8. На фотографії із більшою роздільною здатністю помітні протяжні, практично паралельні смуги шириною 10 нм. На поверхнях Al(111) та Al(100) спостерігаємо гексагонально впорядковані неоднорідності. Отже, електрополірування дозволяє створювати на поверхні алюмінію неоднорідності певної морфології [85]. Таким чином, зразки являють собою маски для формування нанопор за перебігу анодування.

Для отримання плівки ААО з алюмінію технічної чистоти проводять двостадійне анодування в імпульсному режимі [86]. На першій стадії анодування здійснюється в

режимі напруги імпульсу, що складається зі змінних періодів, позитивного (130 В) та негативного (7 В) імпульсів. Такий підхід запобігає локальному розігріву електроду, при цьому зменшується розчинення оксиду та покращується рівномірність розподілу пор в АОА. Імпульсний метод використовують для синтезу антикорозійних плівок [87].

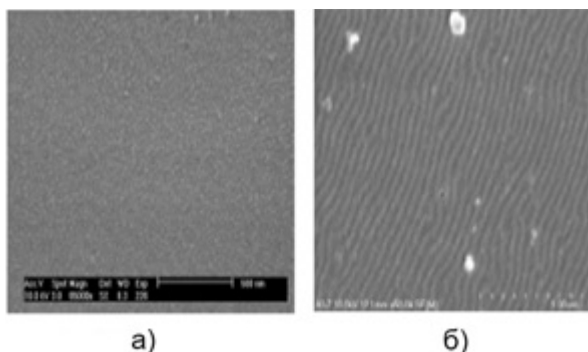


Рис. 8. Зображення СЕМ, вигляд зверху після електрополірування алюмінієвої фольги з типовими опукlostями (а) та смугами (б). Адаптовано та передруковано з дозволу видавництва [17].

Вплив умов анодування на деякі характеристики АОА

Уявна густина. Встановлено, що підвищення температури анодування та збільшення концентрації електроліту, а також збільшення напруги призводить до незначного зменшення густини оксиду. Густина оксидної плівки, що утворюється у сульфатній кислоті, змінюється від 2,4 до 3,2 г/см³, а для плівок, утворених у оксалатній кислоті, густина аморфного пористого Al_2O_3 становить 3,2 г/см³ [17]. Враховуючи, що істинна густина безводного оксиду становить 3,95 г/см³, пористість Al_2O_3 можна

приблизно оцінити як 0,19–0,4 (плівка, одержана у розчині H_2SO_4) та 0,4 (для оксиду, отриманому у оксалатнокислому електроді).

Товщина плівки. Об'ємне розширення АОА, (R), відоме також як коефіцієнт Піллінга – Бедворта, визначають як відношення об'єму АОА ($V_{Al_2O_3}$) до загального об'єму алюмінію (V_{Al}):

$$R = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al}} = \frac{M_{Al_2O_3} d_{Al}}{2 \cdot M_{Al} d_{Al_2O_3}}, \quad (22)$$

де: $M_{Al_2O_3}$ – молекулярна маса оксиду алюмінію, M_{Al} – атомна маса алюмінію, d_{Al} і $d_{Al_2O_3}$ – густина алюмінію (2,7 г/см³) та пористого оксиду алюмінію (3,2 г/см³) відповідно. Теоретичне значення R для АОА при стовідсотковому виході за струму становить 1,6 Ом. Експериментальні значення незначно відрізняються від теоретичних і визначаються різним виходом за струмом і зазвичай варіюються між 0,9–1,6 [82].

Теоретично товщину оксидного шару можна обчислити згідно закону Фарадея, приймаючи, що вихід за струмом (η) становить 100% [17]:

$$h = \frac{M_{Al_2O_3} d_{Al}}{z F d_{Al_2O_3}} j t \eta \quad (23).$$

У випадку АОА, отриманого в режимі стабілізації напруги у 0,3 М $C_2H_2O_4$, на підставі експериментальних даних поперечно-го перерізу мікрофотографій SEM [41] отримано наступні залежності для швидкості утворення оксиду (R_h в нм/хв):

$$\begin{aligned} R_h &= 392.3 - 26.92 U + 0.63 U^2 (5^{\circ}C); \\ R_h &= 123.43 - 9.19 U + 0.23 U^2 (15^{\circ}C); \\ R_h &= 51.33 - 3.71 U + 0.095 U^2 (30^{\circ}C). \end{aligned}$$

Слід враховувати, що стійке зростання плівки АОА зумовлено співвідношенням між швидкостями утворення та розчинення

оксиду. Загальну кількість розчиненого Al_2O_3 визначають електрохімічним розчиненням та хімічним травленням. Отже, розчинення оксидного шару має залежати від концентрації іонів водню в електроліті і зростати зі зменшенням рН розчину [88]. Типова швидкість анодного розчинення АОА за кімнатної температури становить близько 300 нм/хв., а за відсутності анодної поляризації (хімічне розчинення) – 0,1 нм/хв. [17, 31].

Практичне використання матеріалів на основі пористого АОА

Мембранне розділення. Отримано [89] АОА-мембрани з розміром пор 70 ± 20 нм і міжпоровою відстанню 110 ± 10 нм для розділення частинок біологічного походження в мікрогідролітичних пристроях для медичного призначення.

Діаліз сольових розчинів. Тонкі нанопористі мембрани АОА (63 мкм, радіус пор 23 нм та пористість 20%) застосовано для видалення з розчинів неорганічних компонентів [90]. Встановлено, що коефіцієнт дифузії NaCl у мембрані є нижчим всього на ~ 70%, ніж у розчині розділення. Це забезпечує високу швидкість діалізації. Фіксовані заряди (груп -ОН), розташовані на стінках пор, значною мірою впливають на транспорт іонів.

Діаліз біологічних рідин. Досліджений електростатичний ситовий ефект мембран АОА при розділенні біомолекул із близькою молекулярною масою – бичачого сироваткового альбуміну (БСА, 66 кДа) та бичачого гемоглобіну (65 кДа) [91]. Селективність розділення складала >42%, при цьому потік через мембрану ($>10^{-8}$ М/(см²·с)). Біотестування мембран, розмір пор яких

становить 80 нм, виявило, що такі матеріали повністю перешкоджають проходженню бактерій кишкової палички (вихідна кількість бактеріальних клітин у 100 мл розчину становила 6 300, а після діалізу – <1.8 клітин/мл) [92].

Також мембрани з регулярною пористою структурою використано для очищення біологічних розчинів від сечовини (60 Да), креатиніну (112 Да), ванкоміцину (1448 Да) та інуліну (5 200 Да) [93]. Ситові коефіцієнти для цих біомаркерів становлять 0,95–0,99. Для БСА цей показник становив <0,003. У випадку сечовини коефіцієнт селективності для АОА-мембрани є вищим на 63%, ніж для полімерної мембрани. Коефіцієнти кліренса біомаркерів становили: сечовини – 9.03, креатиніну – 8.96, ванкоміцину – 7.81, інуліну – 6.88 мл/хв. Ці величини свідчать про велику ефективність АОА-мембран для очищення крові від токсинів та антибіотиків.

Випробування мембран, виготовлених із технічного алюмінію, показало послідовне розділення маркерів для асиметричних матеріалів із середнім розміром пор 10 нм [20]. Для несиметричних мембран коефіцієнт селективності перевищує 90% затримання БСА на відміну від симетричних мембран.

Порівняння комерційних полісульфонових мембран та зразків АОА проведено у [94]. Для тестування, яке моделює гемодіаліз, використовували міні-діалізатор (рис. 9). Виявлено, що при застосуванні АОА спостерігають підвищення рівня затримання біомолекул: сечовини (на 3–5%) та креатиніну (на 6–8 %) під час проведення модельного діалізу крові. Отримані результати підтверджують, що напрямок напра-

цювань АОА-мембран є актуальним для розділення чинників біологічних рідин.



Рис. 9. Міні-діалізатор з АОА-мембраною [94]

Сенсори. Встановлено можливість використання АОА-мембран для чутливих пристроїв [95], функціоналізованих гіалурованою кислотою, у сенсорах для виявлення ДНК кишкових бактерій *Escherichia coli* у молоці [96]. Границя виявлення бактеріальних клітин становить до 83,7 КУО/мл із 95% вірогідністю. Біосенсор є ефективним й для визначення інших бактерій: золотистого стафілокока, ґрунтових бактерій *Bacillus cereus*, які викликають токсикоінфекції у людини, а також непатогенної кишкової палички. Імпедансометричний датчик, що містить нанопористі АОА-мембрани, виявляє патогенні бактерії у незбираному молоці, яке не було попередньо оброблено. Отримані результати свідчать про

ефективність сенсорів з АОА для оцінки безпеки проб харчових продуктів та води, а також для медичної діагностики. Плівки АОА (50 нм), модифіковані наночастинками Au та 2-тіоурацилу [97], застосовують для потреб клінічної медицини (визначення сечовини). Сенсор характеризується широким діапазоном чутливості (1 нМ – 0,1 мМ) та селективності за наявності маскуючих речовин (D-глюкози, L-аскорбінової кислоти, дофаміну). Мембрани АОА з наскрізними порами розміром 20, 30, 40 нм та товщиною шару 50 мкм використано як складові газових сенсорів для визначення CO_2 [98].

Досліджено можливість використання АОА як світлочутливих плівок [99] із тонко налаштованими оптичними властивостями у спектральних областях, від УФ до ІЧ. Такі властивості дозволяють розробляти зондуючі датчики з унікальними оптичними властивостями.

АОА, синтезований у $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та H_3PO_4 , рекомендовано як пористий темплат для нанесення полімерних покриттів [100]. Морфологічна будова АОА-плівки призводить до поліпшення поглинання світла в нанесених шарах полімеру, що підвищує ефективності перетворення енергії у полімерних сонячних елементах [100].

Носії каталізаторів. АОА-мембрани застосовують як носії каталізаторів. Так, АОА з радіусом пор 17 нм модифікували сполуками Ru для отримання каталізаторів і використовували для контролю реакцій гідрогенізації [101].

Джерела струму. Анодуванням металу у фосфатній кислоті з додаванням LiH_2PO_4 отримано АОА з інкорпорованими іонами Li^+ . Область застосування зразків – літій-

іонні акумулятори [102]. АОА використовували [103] у сепараторах літій-іонних батарей як матеріал роздільного елемента. Структурований АОА (пористість 67%, термічно стійкий, середній радіус пор 75 нм, із малою звивистістю пор) здатен забезпечити однорідність міжфазної реакції між електролітом та електродом, що сприяє стабільності та високій швидкості протікання реакції. При цьому досягнуто підвищену іонну провідність ($2,196 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$), розрядну ємність за високої швидкості струму ($20,13 \text{ мА год} \cdot \text{г}^{-1}$ за 10° C) і збереження ємності (82,9%).

Сорбційні матеріали. АОА-мембрани, модифіковані хітозаном з іммобілізованими на поверхні іонами металів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} тестовано як адсорбент бичачого гемоглобіну з ємністю 17.5 мг/г [104]. Такі мембрани рекомендовано застосовувати для хроматографії.

Інші сфери застосування. Показано [105], що утворення тонкої оксидної плівки з алюмінію (99,999%) в сульфаміновій кислоті супроводжується слабкою гальванолюмінесценцією (ГЛ). Загалом це явище спостерігають у видимому спектральному діапазоні, воно є характерним для першої стадії анодування, а саме під час формування бар'єрного шару. Також виявлено, що ГЛ АОА залежить від типу попереднього оброблення і найкраще реєструється для зразків оброблених знежирючими розчинниками і менше для зразків, полірованих електрохімічним чином. Інтенсивність ГЛ є показником якості та шорсткості поверхні АОА-плівок. Дослідження ГЛ використовують для визначення товщини оксидної плівки, швидкості росту, величини заломлення світла та оптичних констант. В органічних електролітах за анодування ГЛ

виникає при зіткненні електронів, які дифундують в оксидну плівку на розділі фаз електроліт – оксид і підсилюється сильним електричним полем (10^7 В/см), центрами люмінесценції є карбоксилатні іони всередині оксидної плівки. Крім цього, пористі АОА-плівки, що утворюються в сульфаміновій кислоті, демонструють явище фотолюмінесценції (ФЛ) у діапазоні від 300 нм до 600 нм [105].

Аналогічних результатів [106] досягають за використання хроматної кислоти (H_2CrO_4) завдяки включенню хромат-іонів у стінки пор [107]. При цьому утворюється покриття з розгалуженими порами. Його можна також використовувати як шаблон для отримання нанодротів. Інтенсивність ФЛ при утворенні плівок у фосфатній та хроматній кислоті зростає зі збільшенням потенціалу анодування (50 В) [106]. Із метою отримання нанооб'єктів із циліндричною морфологією рекомендують застосовувати АОА, одержаний у селеновій кислоті (H_2SeO_4) [108]. Відсутність фонові люмінесценції в Рамановських спектрах надає можливість використання такого матеріалу як матриць для спектроскопічного дослідження вбудованих нанооб'єктів.

ВИСНОВКИ. Останнім часом спостерігаємо значний інтерес до синтезу АОА, призначеного для тієї або іншої сфери практичного застосування. Унікальна пориста структура плівок АОА, а саме прямі, регулярні, паралельні пори, розмір яких знаходиться у вузькому діапазоні, робить цей матеріал привабливим для використання як у технологіях розділення, так і в інших сферах застосування. Можливість формувати пори певного розміру під час синтезу дозволяє отримувати високопро-

дуктивні мембрани для видалення або концентрування компонентів розчинів різного походження, зокрема біогенного. Додаткові можливості відкривають спрямоване регулювання гідрофільності пор при анодуванні алюмінію, а також модифікування поверхні мембран.

Розроблення методів синтезу мембранних матеріалів на основі АОА наразі спрямовано, в основному, на пошук нових електролітів анодування та визначення чинників, за яких на поверхні алюмінію відбувається пороутворення. Дослідження передбачають також пошук нових умов анодування у відомих електролітах, за яких можливо отримати пористий АОА з необхідними морфологічними особливостями. До нових умов відносять, наприклад, нижчу напругу або більшу температуру порівняно з типовими для певного електроліту. Розглядають також можливість використання електролітів, що містять додаткові компоненти, наприклад, органічні добавки. Такі роботи спрямовано на більш швидке та менш енерговитратне анодування алюмінію або на досягнення нетипових функціональних властивостей АОА.

Переважну більшість робіт, що стосуються теоретичних аспектів формування АОА, не можна віднести до новітніх. Наразі ця область досліджень залишається поза увагою. Проте у найближчому майбутньому варто очікувати сплеск інтересу саме до теоретичних досліджень у зв'язку з великим обсягом експериментальних даних, накопичених останнім часом.



Цю публікацію було виконано в рамках проекту № 0118U003903 Національної Академії Наук України.

MEMBRANE MATERIALS BASED ON POROUS ANODIC ALUMINIUM OXIDE

**L. M. Rozhdestvenka¹, K. O. Kudelko¹,
V. M. Ogenko¹, Chang Menglei²**

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

²*School of Materials Science and Energy Engineering, Foshan University, Jiangwan First Road, Chancheng, Foshan, 528000, Guangdong, China*

*e-mail: ludar777@ukr.net

Anodized aluminum oxide (AOA) is applied in many technological areas such as formation of decorative or anticorrosive coating, hydrophobic and hydrophilic surfaces, development of functional micro- and nanomaterials. Due to unique properties of porous structure (most direct, regular and through pores with size in a narrow range) AOA films can be used for membrane separation. The morphological features of such films mainly depend on synthesis conditions. This review consists of the models of pore formation on the aluminum surface and the correlation parameters of films with anodizing conditions. Particular attention is paid to the influence of synthesis factors (electrolyte composition, voltage, temperature conditions, etc) on the porous structure of AOA and the film thickness that determines the mechanical strength of membranes. The optimal voltage values for the porous structure arrangement of anodized aluminum oxide were indicated for each electrolyte. It is noted formation of cy-

lindrical shaped pores with controllable pore diameters, periodicity and density distribution can be produced during two-stage anodizing. The pre-treatment of the metal surface and stage of separation of the formed film from its surface are also considered. Modern research are mainly aimed to synthesis of porous AOA membranes in new anodizing electrolytes and determining pore formation factors on the aluminum surface. The new anodizing conditions in most popular electrolytes (oxalic, sulfuric, phosphoric acids) for obtaining of porous AOA with the required morphological features is also under investigation. Such conditions include, for example, a lower voltage or higher temperature in case for a particular electrolyte. To avoid of local heating the electrolytes with additional components, for example, organic additives is also studied. Some practical aspects of AOA membrane utilization obtained under certain conditions are considered.

Keywords: membranes, anodized aluminum oxide, porous films, nanopores, two-stage anodizing.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Catapano G., Vienken J. Biomedical Applications of Membranes // Advanced Membrane Technology and Appl. – 2008. – P. 489–517.*
2. *Mares J., Tuma Z., Moravec J., Pavlina R., Matejovic, M. Proteins Adsorbed to a Polysulfone Hemodialysis Membrane under Heparin and Citrate Anticoagulation Regimens. // Artificial Organs. – 2019. – 43. – P. 1092–1103.*
3. *Myronchuk V., Zmievska Yu., Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Zakharov V. Whey de-*

- salination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. // *Acta Period. Technol.* – 2018. – **49**. – P. 103–116.
4. *Dzyazko Yu., Rozhdestvenskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V.* Composite inorganic anion exchange membrane for electro dialytic desalination of milky whey // *Mater. Today: Proc.* – 2019. – **6**, 2. – P. 250–259.
 5. *Gupta V., Anandkumar J.* Protein separation using fly-ash microfiltration ceramic membrane // *Inter. J. of Biotechnol., Bioinform. and Biomed.* – 2018. – **3**. – P. 17–25.
 6. *Zhou C., Segal-Peretz T., Oruc M. E., Suh H. S., Wu G., Nealey P. F.* Fabrication of nanoporous alumina ultrafiltration membrane with tunable pore size using block copolymer templates. // *Adv. Functional Mat.* – 2017. – **27**. – P. 170–1756.
 7. *Ter Beek O., Pavlenko D., Suck M., Helfrich S., Bolhuis-Versteeg L., Snisarenko D., Stamatialis D.* New membranes based on polyethersulfone - SlipSkin™ polymer blends with low fouling and high blood compatibility // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – **225**. – P. 60–73.
 8. *Castro-Muñoz R.* The role of new inorganic materials in composite membranes for water disinfection. // *Membranes* – 2020. – **10**. – P. 101–125.
 9. *Zmievskii Yu., Rozhdestvenska L., Dzyazko Yu., Kornienko L., Myronchuk V., Bildukevich A., Ukrainetz A.* Organic-Inorganic Materials for Baromembrane Separation // *Springer Proc. Phys.* – 2017. – **195**. – P. 675–686.
 10. *Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenskaya L., Vilenskii A., Kornienko L.* Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery // *Ukr. Food J.* – 2016. – **5**. – P. 739–747.
 11. *Dzyazko Y. S., Rozhdestvenska L. M., Vasilyuk S. L., Kudelko K. O., Belyakov V. N.* Composite Membranes Containing Nanoparticles of Inorganic Ion Exchangers for Electro dialytic Desalination of Glycerol // *Nanoscale research letters.* – 2017. – **12**. – pp. 438.
 12. *Dzyazko Yu. S., Rozhdestvenskaya L. M., Zmievskii Yu. G., Vilenskii A. I., Myronchuk V. G., Kornienko L. V., Vasilyuk S. L., Tsyba N. N.* Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation // *Nanoscale Research Letters.* – 2015. – **10**. – P. 64.
 13. *Myronchuk V. G., Dzyazko Yu. S., Zmievskii Yu. G., Ukrainets A. I., Bildukevich A. V., Kornienko L. V., Rozhdestvenskaya L. M., Palchik A. V.* Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery // *Acta Periodica Technologica* – 2016. – **47**. – P. 153–165.
 14. *Dzyazko Yu. S., Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E., Nikolskaya N. F., Gomza Yu. P.* Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro dialytic separation // *Nanoscale Research Letters.* – 2014. – **9**. – P. 271.
 15. *Masuda H.; Yada K.; Osaka A.* Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1998. – **37**. – 1340–1342.
 16. *Napolskii K. S., Roslyakov I. V., Eliseev A. A., Petukhov D. I., Lukashin A. V., Chen S. F., Liu C. P., Tsirlina G. A.* Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition

- potential // *Electrochim. Acta.* – 2011. – **56**, 5. – P. 2378–2384.
17. *Sulka G.D.* Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing in Nanostructured Materials in Electrochemistry. 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – P. 1–116.
 18. *Lee W. Park S.-J.* Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chem. Rev.* – 2014. – **114**. – P. 7487–7556.
 19. *Petukhov D. I., Berekchiian M. V., Pyatkov E. S., Solntsev K. A., Eliseev A. A.* Experimental and theoretical study of enhanced vapor transport through nanochannels of anodic alumina membranes in capillary condensation regime // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – **120**, 20. – P. 10982–10990.
 20. *Lee K. P., Mattia D.* Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies – *J. Membr. Sci.* – 2013. – **435**. – P. 52–61.
 21. *Huang Z., Zhang W., Yu J., Gao D.* Nanoporous alumina membranes for enhancing hemodialysis // *J. Med. Devices.* 2007. – **1**, 1. – P. 79–83.
 22. *Kasi A.K., Kasi J.K., Hasan M. et. al.* Fabrication of low cost anodic aluminum oxide (AAO) tubular membrane and their application for hemodialysis // *Adv. Mater. Res.* – 2012. – **550**. – P. 2040–2045.
 23. *Osmanbeyoglu H. U., Hur T.B., Kim H. K.* Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation // *J. Membr. Sci.* – 2009. – **343**, 1. – P. 1–6.
 24. *Jang B., Chen X.Z., Siegfried R., et.al.* Silicon-supported aluminum oxide membranes with ultrahigh aspect ratio nanopores // *RSC Adv.* – 2015. – **5**, 114. – P. 94283–94289.
 25. *Buldakov D. A., Petukhov D. I., Eliseev A. A.* Anodic Alumina membrane for separation processes in liquid media // *Procedia Eng.* – 2012. – **44**. – P. 1706–1707. doi: 10.1016/j.proeng.2012.08.916
 26. *Ullah A., Kasi A. Kh., Kasi J. Kh., Bokhari M.* Fabrication of mechanically stable AAO membrane with improved fluid permeation properties // *Microelectron. Eng.* – 2018. – **188**, 5. – P. 95–100. doi:10.1016/j.mee.2017.11.019.
 27. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (Pergamon Press. 1966).
 28. *Diggle J. W., Downie T. C., Goulding C. W.* Anodic oxide films on aluminum // *Chem. Rev.* – 1969. – **69**. – P. 365–40.
 29. *Лисюк Л. С., Огенко С. В., Волков С. В., Дзязько Ю. С.* Спектры импеданса оксидированного алюминия, электрохимически модифицированного наночастицами никеля // *Вісник НТУ ХПІ.* – 2008. – **16**. – С. 65–68.
 30. *Bockris J. O. M., White R. E., Conway B. E.* Modern aspects of electrochemistry: (Springel. 1989).
 31. *Thompson G., Wood G. C.* Anodic films on aluminum. In J. C. Scully, Ed., *Treatise on material science and technology.* – New York: Academ. Press, 1983.
 32. *Van der Linden B., Terryn H. Vereecken.* Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – **20**. – P. 798–803.
 33. *Wehrspohn R. B., Li A. P., Nielsch K. et. al.* Highly ordered alumina films: pore growth and applications (Oxide Films in

- The Electrochemical Society Proceeding Series). 2000. – PV 2000, 4. – P. 271. (Pennington, NJ: Marcel Dekker).
34. O'Sullivan J. P.; Wood G. C. Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1970. – **317**. – P. 511–543.
35. Bard A. J. Encyclopedia of electrochemistry of the elements; Marcel Dekker: New York and Basel, 1973. – P. 483.
36. Ono S., Ichinos, H., Kawaguci, T., Masuko N. The observation of anodic oxide films on aluminum by high resolution electron microscop // Corros. Sci. – 1990. – **31**. – P. 249–254.
37. Parkhutik V. P., Belov V. T., Chernyckh M. A. Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions – II. Oxide morphology and structure // Electrochim. Acta. – 1990. – **35** (6). – P. 961–966.
38. Бричка А. В., Приходько Г. П., Бричка С. Я., Оранська О. І., Огенко В. М. Термічні властивості мембран оксиду алюмінію // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. **9**. – С. 145–149.
39. Keller F., Hunter M. S., Robinson D. L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium // J. Electrochem. Soc. – **1953**. – **100**. – P. 411–419.
40. Raja K. S., Misra M., Paramguru R. Formation of Self-Ordered Nano-Tubular Structure of Anodic Oxide Layer on Titanium // Electrochem Acta. – 2005. – **15**. – P. 154–165.
41. Hoar T. P., Mott N. F. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium // J. Phys. Chem. Solids **9**. – 1959. – **9**, 2. – P. 97–99.
42. Hunter M. S., Fowle P. Factors Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings // J. Electrochem. Soc. – 1954. – **101**. – P. 514–519.
43. Богоявленский А. Ф. Механизм образования анодной оксидной пленки на алюминии / А. Ф. Богоявленский. – М.: Машиностроение, 1964. – С. 2234.
44. Oh J., Thompson C.V. The role of electric field in pore formation during aluminum anodization // Electrochem. Acta. – 2011. – **56**, 11. – P. 4044–4051.
45. Garsia-Vergara S. J., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H. Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte // Thin Solid Films. – 2007. – **515**, 3. – P. 5418–5423.
46. Garsia-Vergara S. J., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H. A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium // Surf. Interface Anal. – 2007. – **39**, 11. – P. 860–864.
47. Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // Nature Mat. – 2006. – **5**. – P. 741–747.
48. Лукащук Т. С., Ларин В. И., Пшеничная С. В. Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте // Вісник Харківського національного ун-ту. Хімія. – 2010. – **19**, 42. – С. 112–118.
49. Nielsch K., Cho, J., Schwirn K. et.al. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule // Nano Lett. – 2002. – **2**, 7. – P. 677–680.
50. Спиридонов Б. А., Юрьев А. В., Муратова Н. et.al. Влияние режимов анодирования на порообразование оксида алюминия // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2003. – **3**, № 11. – С. 112–114.

51. Parkhutik V. P., Shershulsky V. I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1992. – **25**, 8. – P. 1258–1263.
52. Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – **151**, 8. – P. B473–B478.
53. Bocchetta P., Sunseri C., Bottino A., et al. Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution // *J. Appl. Electrochem.* – 2002. – **32**, 9 – P. 977–985.
54. Choo Y. H., Devereux O. F. Barrier-Type Aluminum Oxide Films Formed under Prolonged Anodizing, I. Influence of Anodizing Parameters on Film Morphology // *J. Electrochem. Soc.* – 1975. – **122**. – P. 1645–1653.
55. Ding G. Q., Zheng M. J., Xu W. L., Shen W. Z. Fabrication of controllable free-standing ultrathin porous alumina membranes // *Nanotechnology* – 2005. – **16**, 8. – P. 1285–1289.
56. Pyatkov E. S., Berekchiyan M. V., Yeliseyev A. A., et al. Electrochemical Detection of Barrier Layer Removal for Preparation of Anodic Alumina Membranes with High Permeance and Mechanical Stability // *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2018. – **9**, 1. – P. 82–87.
57. Gong J., Butler W. H., Zangari G. Tailoring morphology in free-standing anodic aluminium oxide: control of barrier layer opening down to the sub-10 nm diameter // *Nanoscale.* – 2010. – **2**, 5. – P. 778–785.
58. Liang J. Y., Chik H., Yin A. J., Xu J. Two dimensional lateral superlattices of nanostructures: nonlithographic formation by anodic membrane template // *J. Appl. Phys.* – 2002. – **91**. – P. 2544–2546.
59. Lir, H. D. L., Paterson R. New and modified anodic alumina membranes: Part III. Preparation and characterization by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes // *J. Membr. Sci.* – 2002. – **206**. – P. 375–387.
60. Xu W. L., Chen H., Zheng M. J., et al. Optical transmission spectra of ordered porous alumina membranes with different thicknesses and porosities // *Optical Mater.* – 2006. – **28**. – P. 1160–1165.
61. Chih-Ting Liu, Yu-Liang Lin, Chien-Wei Chu, et al. Chen Asymmetries in Porous Membranes: Fabrication of Anodic Aluminum Oxide Membranes with Double-Sized Nanopores and Controlled Surface Properties // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – **123**, 23. – P. 14540–14546. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03079>
62. Brzózka A., Brudzisz A., Rajska D., et al. Recent trends in synthesis of nanoporous anodic aluminum oxides in Nanostructured anodic metal oxides synthesis and applications micro and nano technologies (Elsevier: 2020. – P. 35–88).
63. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: уч. пособ. – Х.: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. – 209 с.
64. Hoang V. V., Oh S. K. Simulation of structural properties and structural transformation of amorphous Al_2O_3 // *Physica B: Condensed Matter.* – 2004. – **352**. – P. 73–85.
65. Xia Z., Riester L., Sheldon B.W., et al. Mechanical properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes //

- Rev. Adv. Mater. Sci. – 2004. – **6**, 2. – P. 131–139.
66. *Akiya S., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R. O.* Nanostructural Characterization of Large-Scale Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Arsenic Acid Solution // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – **403**. – P. 652–661.
67. *Abd-Elnaiem A. M., Mebed A. M., El-Said W. A., Abdel-Rahim M. A.* Porous and Mesh Alumina Formed by Anodization of High Purity Aluminum Films at Low Anodizing Voltage // *Thin Solid Films.* – 2014. – **570**. – P. 49–56.
68. *Elabar D., Hashimoto T., Qi J., Skeldon P., Thompson G. E.* Effect of Low Levels of Sulphate on the Current Density and Film Morphology During Anodizing of Aluminium in Chromic Acid // *Electrochim. Acta.* – 2016. – **196**. – P. 206–222.
69. *Stepniowski W. J.; Norek M.; Michalska-Domańska M.; et.al.* Incorporation of Copper Chelate Ions Into Anodic Alumina Walls // *Mater. Lett.* – 2013. – **106**. – P. 242–245.
70. *Nakajima D., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R. O.* Superhydrophilicity of a Nanofiber-Covered Aluminum Surface Fabricated via Pyrophosphoric Acid Anodizing // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – **389**. – P. 173–180.
71. *Sepúlveda M., Castaño J. G., Echeverría F.* Influence of Temperature and Time on the Fabrication of Self-Ordering Porous Alumina by Anodizing in Etidronic Acid // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – **454**. – P. 210–217.
72. *Karahaliou P. K., Theodoropoulou M., Krontiras C. A., et.al.* Transient and alternating current conductivity of nanocrystalline porous alumina thin films on silicon, with embedded silicon nanocrystals // *J. Appl. Phys.* – 2004. – **95**. – P. 2776–2780.
73. *Oh H-J., Park G-S., Kim J-G., Jeong Y. and Chi, Ch-S.* Surface roughness factor of anodic oxide layer for electrolytic capacitors // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – **82**, 2. – P. 331–334.
74. *Redón R., Vázquez-Olmos A., Mata-Zamora M. E., et.al.* Contact Angle Studies on Anodic Porous Alumina // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2006. – **11**, 1. – P. 79–87.
75. *Thompson D. W., Snyder P. G., Castro L., et.al.* Optical characterization of porous alumina from vacuum ultraviolet to midinfrared // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **97**. – 113511. doi.org/10.1063/1.1921336
76. *Li Y., Zheng M., Ma L. and Shen W.* Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization // *Nanotechnology.* 2006. – **17**, 20. – P. 5101–5105. DOI:10.1088/0957-4484/17/20/010
77. *Segawa H.; Okano H.; Wada K. et.al.* Synthesis of Laminated Alumina Films by AC Oxidation // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – **160**. – P. D240–D245.
78. *Li F., Zhang L., Metzger R. M.* On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide // *Chem. Mater.* – 1998. – **10**, 9. – P. 2470–2480.
79. *Xiaowei Zhao, Peng Jiang, Sishen Xie et. al.* Patterned anodic aluminium oxide fabricated with a Ta mask // *Nanotechnology.* – 2006. – **17**, 1. – P. 35–39.
80. *Jafari A., Mahvi A. H., Nasser S., et.al.* Ultrafiltration of natural organic matter from water by vertically aligned carbon nanotube membrane // *J. Environ. Health Sci. Eng.* – 2015. – **13**. – 51. DOI:10.1186/s40201-015-0207-x
81. *Terryn H., Vereecken J., Landuyt J.* Influence of Aluminium Pretreatment on the Growth of Porous Oxide Films // *Trans. IMF.* – 1990. – **68**, 1. – P. 33–37.

82. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – **72**. – P. 1173–1175. <https://doi.org/10.1063/1.121004>
83. Fratila-Apachite L. E., Terryn H., Skeldon P., Thompson G. E. et al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers // *Electrochim. Acta.* – 2004. – **49**, 7. – P. 127–1140. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.024>
84. Fernande J.C.S., Picciochi R., Da Cunha Belo M., et al. Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium // *Electrochim. Acta.* – 2004. – **49**, 26. – P. 4701–4707.
85. Yuzhakov V. V., Chang H-Ch., Miller A. E. Pattern formation during electropolishing // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **56**. – P. 12608–12624.
86. Chung C. K.; Zhou R.X.; Liu T. Y.; Chang W. T. Hybrid Pulse Anodization for the Fabrication of Porous Anodic Alumina Films From Commercial Purity (99%) Aluminum at Room Temperature // *Nanotechnology.* – 2009. – **20**. – 055301. DOI:10.1088/0957-4484/20/5/055301
87. Mohammadi I.; Ahmadi S.; Afshar A. Effect of Pulse Current Parameters on the Mechanical and Corrosion Properties of Anodized Nanoporous Aluminum Coatings // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – **183**. – P. 490–498.
88. Palibroda E. Aluminum porous oxide growth–II. On the rate determining step // *Electrochim. Acta.* – 1995. – **40**, 8. – P. 1051–1055.
89. Patel Y., Palevičius A., Naginevičius V., Liudauskaite J., Janušas G. Aluminum oxide membrane as a functional element for filtering bioparticles in micro hydraulic devices // *Proc. SPIE11270, Frontiers in ultrafast optics: biomed., sci., and ind. Appl. XX.* – 2020. – 1127004.
90. Vázquez M. I., Romero V., Vega V., García, J., Prida V. M., Hernando, B., Benavente, J. Morphological, chemical surface, and diffusive transport characterizations of a nanoporous alumina membrane // *Nanomaterials* – 2015. – **5**. – P. 2192–2202.
91. Osmanbeyoglu H., Hurb Tae Bong, Kim Hong Koo Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation // *J. of Membrane Sci.* – 2009. – **343**. – P. 1–6.
92. Aghili H., Hashemi B., Bahrololoom M. E., Jahromi S. A. J. Fabrication and characterization of nanoporous anodic alumina membrane using commercial pure aluminium to remove Coliform bacteria from wastewater // *Proc. Appl. of Ceram.* – 2019. – **13** (3). – P. 235–243.
93. Attaluri, A. C., Huang, Z., Belwalkar, A., Geertruyden, W. V., Gao, D., Misiolek W. Evaluation of nano-porous alumina membranes for hemodialysis application // *ASAIO Journal.* – 2009. – **55**(3). – P. 217–223.
94. Zahid A., Kasi A. K., Kasi J. K., Bokhari S. M., Wahid H. A. Fabrication of mini-dialyzers using anodic aluminum oxide and polysulfone membrane and their comparative study for the improvement of hemodialysis to treat renal failure patients // *Pure and appl. biol.* – 2018. – **7**(2). – P. 643–654.
95. Sharma A. Porous anodic alumina membranes for large biomolecule separations. Doctoral thesis (Ph. D). – 2018. – University College London.

96. *Joung C.-K., Kim H.-N., Lim M.-C., Jeon T.-J., Kim H.-Y., Kim Y.-R.* A nanoporous membrane-based impedimetric immunosensor for label-free detection of pathogenic bacteria in whole milk // *Biosens and Bioelectr.* – 2013. – **44**. – P. 210–215.
97. *Su T., He L., Mo R., Zhou C., Wang Z., Wan Y., Li C.* A non-enzymatic uric acid sensor utilizing ion channels in the barrier layer of a porous anodic alumina membrane // *Electrochem. commun.* – 2018. – **96**. – P. 113–118.
98. *Ma Y., Kaczynski J., Ranacher C., Roshanghias A., Zauner M., Abasahl B.* Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging // *Microelectr. eng.* – 2018. – **198**. – P. 29–34.
99. *Law C. S., Lim S. Y., Abell A. D., Voelcker N. H., Santos A.* Nanoporous anodic alumina photonic crystals for optical chemo- and biosensing: fundamentals, advances, and perspectives // *Nanomater.* – 2018. – **8** (10). – P. 788–830.
100. *Goszczak A. J., Adam J., Cielecki P. P., Fiu-towski J., Rubahn H.-G., Madsen, M.* Nano-scale aluminum concaves for light-trapping in organic thin-films // *Optics Commun.* – 2016. – **370**. – P. 135–139.
101. *Vandekerkhove A., Negahdar L., Glas D.* Synthesis and characterization of Ru-loaded anodized aluminum oxide for hydrogenation catalysis // *Chem.Open.* – 2019. – **8** (4). – P. 532–538.
102. *Liu C., Gillette EI., Chen X., Pearse A. J., Kozen A.C., Schroeder M.A., Gregorczyk K. E., Lee S.B., Rubloff G.W.* An all-in-one nanopore battery array // *Nat. Nanotechnol.* – 2014. – **9**. – P. 1031–1039.
103. *Ahn Y., Park J., Shin D., Cho S., Park S. Y., Kim H., Kim Y. S.* Enhanced electrochemical capabilities of lithium ion batteries by structurally ideal AAO separator // *J. Mat. chem. A.* – 2015. – **3** (20). – P. 10715–10719.
104. *Shi W., Shena Y., Gea D., Xue M., Cao H., Huanga S., Wangc J., Zhangc G., Zhangc F.* Functionalized anodic aluminum oxide (AAO) membranes for affinity protein separation // *J. of Membr. Sci.* – 2008. – **325**. – P. 801–808.
105. *Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Tadic M., Kasalic B., Zekovic Lj.* Structural and luminescence characterization of porous anodic oxide films on aluminum formed in sulfamic acid solution // *Applied Surf. Sci.* – 2008. – **255**. – P. 2845–2850.
106. *Ramanareddy P., Ajith K.M., Udayashankar N. K.* Morphology and photoluminescence of nano-porous anodic alumina membranes obtained in oxalic acid at different anodization potentials // *Nano Express.* – 2020. – P. 1–47. doi:10.1088/2632-959x/ab976b h.
107. *Stepniowski W. J., Bojar Z.* Nanoporous anodic aluminum oxide: fabrication, characterization, and applications handbook of nanoelectrochemistry // Springer International Publishing Switzerland. 2015 DOI 10.1007/978-3-319-15207-3.
108. *Kikuchi T., Nishinaga O., Natsui S., Suzuki R. O.* Self-ordering behavior of anodic porous alumina via selenic acid anodizing // *Electroch. Acta.* – 2014. – **137**. – P. 728–735.

REFERENCES

1. *Catapano G., Vienken J.* Biomedical Applications of Membranes. *Advanced Membrane Technology and Appl.* 2008. 489. ISBN: 978-0-471-73167-2.

2. Mares J., Tuma Z., Moravec J. et al. Pavlina R., Matejovic, M. Proteins Adsorbed to a Polysulfone Hemodialysis Membrane under Heparin and Citrate Anticoagulation Regimens. *Artificial Organs.*, 2019. **43**. (11): 1092.
3. Myronchuk V., Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Zakharov V. Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. *Acta Periodica Technol.* 2018. **49**:103.
4. Dzyazko Yu., Rozhdestvenskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electro dialytic desalination of milky whey. *Mat. Today: Proceedings.* 2019. **6** (2): 250.
5. Gupta, V., Anandkumar J. Protein separation using fly-ash microfiltration ceramic membrane. *Inter. J. of Biotechnol., Bioinform. and Biomed.* 2018. **3** (2): 17.
6. Zhou C., Segal-Peretz T., Oruc M. E., Suh H. S., Wu G., Nealey P. F. Fabrication of nanoporous alumina ultrafiltration membrane with tunable pore size using block copolymer templates. *Adv. Functional Mat.* 2017. **27** (34): 1701756.
7. Ter Beek O., Pavlenko D., Suck M., Helfrich S., Bolhuis-Versteeg L., Snisarenko D., Stamatialis D. New membranes based on polyethersulfone – SlipSkin™ polymer blends with low fouling and high blood compatibility. *Sep. and Purif. Technol.* 2019. **225**: 60.
8. Castro-Muñoz R. The role of new inorganic materials in composite membranes for water disinfection. *Membranes.* 2020. **10**: 101.
9. Zmievskii Yu., Rozhdestvenska L., Dzyazko Yu., Kornienko L., Myronchuk V., Bildukevich A., Ukrainetz A. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys.* 2017. **195** : 675.
10. Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenskaya L., Vilenskii A., Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukr. Food J.* 2016. **5** (4). P.739.
11. Dzyazko Y. S., Rozhdestvenska L. M., Vasilyuk S. L., Kudelko K. O., Belyakov V. N. Composite Membranes Containing Nanoparticles of Inorganic Ion Exchangers for Electro dialytic Desalination of Glycerol. *Nanoscale research letters.* 2017. **12** (1): 438.
12. Dzyazko Yu. S., Rozhdestvenskaya L.M., Zmievskii Yu. G., Vilenskii A.I., Myronchuk V.G., Kornienko L.V., Vasilyuk S.L., Tsyba N.N. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res. Letters.* 2015. **10**: 64.
13. Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievskii Yu.G., Ukrainets A.I., Bildukevich A.V., Kornienko L.V., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technol.* 2016. **47** :153.
14. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E, Nikolskaya N.F, Gomza Yu.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro dialytic separation. *Nanoscale Res. Letters.* 2014. **9** (1): 271.
15. Masuda H.; Yada K.; Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. **37**. 1340.
16. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Petukhov, D.I., Lukashin, A.V., Chen, S.F.,

- Liu, C.P., Tsirlina, G.A. Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential. *Electrochim. Acta*. 2011. **56** (5): 2378.
17. Sulka G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing in Nanostructured materials in electrochemistry. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008, P. 1–116).
18. Lee W. Park S.-J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chem. Rev.* 2014. **114** (15): 7487.
19. Petukhov, D.I., Berekchiian, M.V., Pyatkov, E.S., Solntsev, K.A., and Eliseev, A.A., Experimental and theoretical study of enhanced vapor transport through nanochannels of anodic alumina membranes in capillary condensation regime, *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120** (20): 10982.
20. Lee, K.P. and Mattia, D., Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies. *J. Membr. Sci.* 2013. **435**: 52.
21. Huang Z., Zhang W., Yu J., Gao D. Nanoporous alumina membranes for enhancing hemodialysis. *Journal of Medical Devices*. 2007. 1(1): 79.
22. Kasi A.K., Kas, J.K., Hasan M., Afzulpurkar N., Pratontep S., Porntheeraphat S., Pankiew A. Fabrication of low cost anodic aluminum oxide (AAO) tubular membrane and their application for hemodialysis. *Advanced Materials Research*. 2012. **550**: 2040.
23. Osmanbeyoglu H.U., Hur T.B., Kim H.K. Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation. *Journal of Membrane Science*. 2009. **343**(1):1.
24. Jang B., Chen X.Z., Siegfried R., Moreno J.M.M., Özkale B., Nielsch K., Pané S. Silicon-supported aluminum oxide membranes with ultrahigh aspect ratio nanopores. *RSC Advances*. 2015. **5** (114): 94283.
25. Buldakov D.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A. Anodic Alumina membrane for separation processes in liquid media // *Procedia Engineering*. 2012. **44**: 1706. doi: 10.1016/j.proeng.2012.08.916
26. Ullah A., Kasi A.Kh., Kasi J.Kh., Bokhari M. Fabrication of mechanically stable AAO membrane with improved fluid permeation properties. *Microelectronic Engineering*. 2018. **188**,5: 95. doi:10.1016/j.mee.2017.11.019.
27. Pourbaix M.. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions: (Pergamon-Press. 1966).
28. Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*. 1969. **69**: 365.
29. Lisyuk L.S., Ogenko S.V., Volkov S.V., Dzyazko Yu.S. Impedance spectra of oxidized aluminum electrochemically modified with nickel nanoparticles. *Visnik NTU KhPI*. 2008.**16**: 65. [in Russian].
30. Bockris J.O.M., White R.E., Conway B.E. Modern aspects of electrochemistry (Springel 1989).
31. Thompson G.; Wood G.C. Anodic films on aluminum, In J. C. Scully, Ed., *Treatise on Material Science and Technology*. (Academic Press, New York, 1983).
32. Van der Linden B.; Terryn H.; Vereecken . Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Appl. Electrochem*. 1990. **20**: 798.
33. Wehrspohn R.B.; Li A.P.; Nielsch K.; et.al. Highly ordered alumina films: pore growth

- and applications. Oxide Films in *The Electrochemical Society Proceeding Series*. (Pennington, NJ: Marcel Dekker, 2000).
34. O'Sullivan J.P.; Wood G.C. Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // *Proc. R. Soc. London, Ser. A*. 1970. **317**: 511.
 35. P.A.M.E.A.J. Bard Encyclopedia of electrochemistry of the elements (Marcel Dekker: New York and Basel, 1973).
 36. Ono S., Ichinos, H., Kawaguci, T., Masuko N. The observation of anodic oxide films on aluminum by high resolution electron microscop *Corros. Sci.* 1990. **31**: 249.
 37. Parkhutik V.P., Belov V.T., Chernyckh M.A. Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions—II. Oxide morphology and structure. *Electrochim. Acta*. 1990. **35**(6): 961.
 38. Brichka A.V., Prikhodko G.P., Brichka S.Y., Oranska O.I., Ogenko V.M. Thermal properties of alumina membranes. *Chemistry, physics and surface technology*. 2003. **9**: 145.
 39. Keller F.; Hunter M.S.; Robinson D.L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium. *J. Electrochem. Soc.* 1953. **100**: 411.
 40. Raja K.S., Misra M., Paramguru R. Formation of Self-Ordered Nano-Tubular Structure of Anodic Oxide Layer on Titanium. *Electrochem Acta*. 2005. **15**:154.
 41. Hoar T.P, Mott N.F. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. *J.Phys.Chem.Solids* 9. 1959. **9**(2): 97.
 42. Hunter M.S., Fowle P. Factors Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings. *J.Electrochem.Soc.* 1954. **101**: 514.
 43. Bogoyavlensky A.F. The Mechanism of Formation of Anodic Oxide Film on Aluminium (Moscow: Mashinostroenie, 1964). [in Russian].
 44. Oh J., Thompson C.V. The role of electric field in pore formation during aluminum anodization. *Electrochem. Acta*. 2011. **56** (11): 4044.
 45. Garsia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte. *Thin Solid Films*. 2007. **515**(3): 5418.
 46. Garsia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium. *Surf. Interface Anal.* 2007. **39**(11): 860.
 47. Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Mat.* 2006. **5**: 741.
 48. Lukashchuk T.S., Larin V.I., Pshenichnaya S.V. Formation of nanostructured anodic aluminum oxides in oxalic acid. *Bulletin of Kharkiv National University, Khimiya*. 2010. **19**(42): 112. [in Russian].
 49. Nielsch K., Cho, J., Schwirn K. et.al. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Lett.* 2002. **2**(7): 677.
 50. Spiridonov B. A., Yuriev A. V., Muratova N. et.al. Influence of anodizing modes on pore formation of aluminum oxide. *Voronezh State Technical University Bulletin*. 2003. **3**(11): 112.
 51. Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1992. **25**(8): 1258.
 52. Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**(8): B473.
 53. Bocchetta P., Sunseri C., Bottino A., et.al.

- Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution. *J. Appl. Electrochem.* 2002. **32**(9): 977.
54. Choo Y.H., Devereux O.F. Barrier-Type Aluminum Oxide Films Formed under Prolonged Anodizing, I. Influence of Anodizing Parameters on Film Morphology. *J. Electrochem. Soc.* 1975. **122**: 1645.
55. Ding G.Q., Zheng M.J., Xu W.L., Shen W.Z. Fabrication of controllable free-standing ultrathin porous alumina membranes // *Nanotechnology*. 2005. **16**(8): 1285.
56. Pyatkov E.S., Berekchiyan M.V., Yeliseyev A.A., et al. Electrochemical Detection of Barrier Layer Removal for Preparation of Anodic Alumina Membranes with High Permeance and Mechanical Stability. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018. **9**(1): 82.
57. Gong J., Butler W.H., Zangari G. Tailoring morphology in free-standing anodic aluminium oxide: control of barrier layer opening down to the sub-10 nm diameter. *Nanoscale*. 2010. **2**(5): 778.
58. Liang J.Y., Chik H., Yin A.J., Xu J. Two dimensional lateral superlattices of nanostructures: nonlithographic formation by anodic membrane template. *J. Appl. Phys.* 2002. **91**: 2544.
59. Lir H.D.L., Paterson R., New and modified anodic alumina membranes: Part III. Preparation and characterization by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes // *J. Membr. Sci.* 2002. **206**: 375.
60. Xu W.L., Chen H., Zheng M.J., et al. Optical transmission spectra of ordered porous alumina membranes with different thicknesses and porosities. *Optical Mater.* 2006. **28**: 1160.
61. Chih-Ting Liu, Yu-Liang Lin, Chien-Wei Chu, et al. Chen Asymmetries in Porous Membranes: Fabrication of Anodic Aluminum Oxide Membranes with Double-Sized Nanopores and Controlled Surface Properties. *J. Phys. Chem. C*. 2019. **123**(23): 14540. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03079>
62. Brzózka A., Brudzisz A., Rajska D., et al. Recent trends in synthesis of nanoporous anodic aluminum oxides in *Nanostructured Anodic Metal Oxides Synthesis and Applications Micro and Nano Technologies* (Elsevier: 2020: 35).
63. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnyyak A.D., Malikov L.V., Turbin P.V. *Nanomaterials, nanocoatings, nanotechnology*. (Tutorial. Kh.: V.N.Karazin KhNU, 2009).
64. Hoang V.V., Oh S.K. Simulation of structural properties and structural transformation of amorphous Al_2O_3 . *Physica B: Condensed Matter* 2004. **352**: 73.
65. Xia Z., Riester L., Sheldon B.W., et al. Mechanical properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2004. **6**(2): 131.
66. Akiya S.; Kikuchi T.; Natsui S.; Suzuki R.O. Nanostructural Characterization of Large-Scale Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Arsenic Acid Solution. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **403**: 652-661.
67. Abd-Elnaiem A.M.; Mebed A.M.; El-Said W.A.; Abdel-Rahim M.A. Porous and Mesh Alumina Formed by Anodization of High Purity Aluminum Films at Low Anodizing Voltage *Thin Solid Films*. 2014. **570**: 49.
68. Elabar D.; Hashimoto T.; Qi J.; Skeldon P.; Thompson G.E. Effect of Low Levels of Sulphate on the Current Density and Film Morphology During Anodizing of Aluminium in Chromic Acid. *Electrochim. Acta*. 2016. **196**: 206.

69. Stepniowski W.J.; Norek M.; Michalska-Domańska M.; et.al. Incorporation of Copper Chelate Ions Into Anodic Alumina Walls. *Mater. Lett.* 2013. **106**: 242.
70. Nakajima D.; Kikuchi T.; Natsui S.; Suzuki R. O. Superhydrophilicity of a Nanofiber-Covered Aluminum Surface Fabricated via Pyrophosphoric Acid Anodizing. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **389**:173.
71. Sepúlveda, M.; Castaño J.G.; Echeverría F. Influence of Temperature and Time on the Fabrication of Self-Ordering Porous Alumina by Anodizing in Etidronic Acid. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **454**: 210.
72. Karahaliou P.K., Theodoropoulou M., Krontiras C.A., et.al. Transient and alternating current conductivity of nanocrystalline porous alumina thin films on silicon, with embedded silicon nanocrystals. *J.Appl. Phys.* 2004. **95**: 2776.
73. Oh H-J., Park G-S., Kim J-G., Jeong Y.and Chi, Ch-S. Surface roughness factor of anodic oxide layer for electrolytic capacitors. *Mater. Chem. Phys.* 2003. **82**(2): 331.
74. Redón R., Vázquez-Olmos A., Mata-Zamora M.E., et.al. Contact Angle Studies on Anodic Porous Alumina. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2006. **11**(1): 79.
75. Thompson D.W., Snyder P.G., Castro L., et.al. Optical characterization of porous alumina from vacuum ultraviolet to midinfrared. *J. Appl. Phys.* 2005. **97**: 113511. doi.org/10.1063/1.1921336
76. Li Y., Zheng M., Ma L. and Shen W. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology.* 2006. **17**(20): 5101. DOI:10.1088/0957-4484/17/20/010
77. Segawa H.; Okano H.; Wada K. et.al. Synthesis of Laminated Alumina Films by AC Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* 2013. **160**: D240.
78. Li F., Zhang L., Metzger R.M. On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chem. Mater.* 1998. **10**(9): 2470.
79. Xiaowei Zhao, Peng Jiang, Sishen Xie et. al. Patterned anodic aluminium oxide fabricated with a Ta mask. *Nanotechnology.* 2006. **17**(1): 35.
80. Jafari A., Mahvi A. H., Nasserli S., et.al. Ultrafiltration of natural organic matter from water by vertically aligned carbon nanotube membrane. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2015. **13**: 51. DOI:10.1186/s40201-015-0207-x
81. Terryn H., Vereecken J., Landuyt J. Influence of Aluminium Pretreatment on the Growth of Porous Oxide Films. *Trans. IMF.* 1990. **68**(1): 33.
82. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl. Phys. Lett.* 1998. **72**: 1173. <https://doi.org/10.1063/1.121004>
83. Fratila-Apachite L.E., Terryn H., Skeldon P., Thompson G.E. et.al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochim.Acta.* 2004. **49**(7): 1127. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.024>
84. Fernande J.C.S., Picciochi R., Da Cunha Belo M., et.al. Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium. *Electrochim. Acta.* 2004. **49**(26): 4701.
85. Yuzhakov V.V., Chang H-Ch., Miller A.E. Pattern formation during electropolishing. *Phys. Rev. B.* 1997. **56**: 12608.
86. Chung C.K.; Zhou R.X.; Liu T.Y.; Chang W.T. Hybrid Pulse Anodization for the Fab-

- rication of Porous Anodic Alumina Films From Commercial Purity (99%) Aluminum at Room Temperature. *Nanotechnology*. 2009. **20**: 055301. DOI:10.1088/0957-4484/20/5/055301
87. Mohammadi I.; Ahmadi S.; Afshar A. Effect of Pulse Current Parameters on the Mechanical and Corrosion Properties of Anodized Nanoporous Aluminum Coatings. *Mater. Chem. Phys.* 2016. **183**: 490.
88. Palibroda E. Aluminum porous oxide growth—II. On the rate determining step. *Electrochim. Acta*. 1995. **40**(8): 1051.
89. Patel Y., Palevičius A., Naginevičius V., Liudauskaite J., Janušas G. Aluminum oxide membrane as a functional element for filtering bioparticles in micro hydraulic devices // Proc. SPIE11270, *Frontiers in ultrafast optics: biomed., sci., and in. appl.* XX. 2020 1127004.
90. Vázquez M. I., Romero V., Vega V., García, J., Prida V. M., Hernando, B., Benavente, J. Morphological, chemical surface, and diffusive transport characterizations of a nanoporous alumina membrane. *Nanomater.* 2015. **5**: 2192.
91. Osmanbeyoglu H., Hurb Tae Bong, Kim Hong Koo Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation. *J. of Membrane Sci.* 2009. **343**: 1.
92. Aghili H., Hashemi B., Bahrololoom M.E., Jahromi S. A. J. Fabrication and characterization of nanoporous anodic alumina membrane using commercial pure aluminium to remove Coliform bacteria from wastewater. *Proc. Appl. of Ceram.* 2019. **13** (3): 235.
93. Attaluri, A. C., Huang, Z., Belwalkar, A., Geertruyden, W. V., Gao, D., Misiolek W. evaluation of nano-porous alumina membranes for hemodialysis application. *ASAIO Journal*. 2009. **55**(3):217.
94. Zahid A., Kasi A. K., Kasi J. K., Bokhari S. M., Wahid H. A. Fabrication of mini-dialyzers using anodic aluminum oxide and polysulfone membrane and their comparative study for the improvement of hemodialysis to treat renal failure patients // *Pure and appl. biol.* 2018. -7(2): 643.
95. Sharma A. Porous anodic alumina membranes for large biomolecule separations. *Doctoral thesis (Ph.D)*, – 2018. University College London.
96. Joung C.-K., Kim H.-N., Lim M.-C., Jeon T.-J., Kim H.-Y., Kim Y.-R. A nanoporous membrane-based impedimetric immunosensor for label-free detection of pathogenic bacteria in whole milk. *Biosens. and Bioelectr.* 2013. **44**: 210.
97. Su T., He L., Mo R., Zhou C., Wang Z., Wan Y., Li C. A non-enzymatic uric acid sensor utilizing ion channels in the barrier layer of a porous anodic alumina membrane. *Electrochem. commun.* 2018. **96**: 113.
98. Ma Y., Kaczynski J., Ranacher, C., Roshanghias A., Zauner M., Abasahl B. Nanoporous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging *Microelectr. eng.* 2018. **198**: 29.
99. Law C. S., Lim S. Y., Abell A. D., Voelcker N. H., Santos A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals for optical chemo- and biosensing: fundamentals, advances, and perspectives. *Nanomater.* 2018. **8**: 788.
100. Goszczak A. J., Adam J., Cielecki P. P., Fittowski J., Rubahn H.-G., Madsen, M. Nanoscale aluminum concaves for light-trapping in organic thin-films. *Optics Commun.* 2016. **370**:135.
101. Vandekerkhove A., Negahdar L., Glas D.

- Synthesis and characterization of Ru-loaded anodized aluminum oxide for hydrogenation catalysis. *Chem.Open.* 2019. **8**(4): 532.
102. Liu C., Gillette EI., Chen X., Pearse A.J., Kozen A.C., Schroeder M.A., Gregorczyk K.E., Lee S.B., Rubloff G.W. An all-in-one nanopore battery array. *Nat. Nanotechnol.* 2014. **9**: 1031.
103. Ahn Y., Park J., Shin D., Cho S., Park S. Y., Kim H., Kim Y. S. Enhanced electrochemical capabilities of lithium ion batteries by structurally ideal AAO separator. *J. Mat. chem. A.* 2015. **3**(20): 10715.
104. Shi W., Shena Y., Gea D., Xue M., Cao H., Huang S., Wang J., Zhang G., Zhang F. Functionalized anodic aluminum oxide (AAO) membranes for affinity protein separation. *J. of Membr. Sci.* 2008. **325**: 801.
105. Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Tadic M., Kasalic B., Zekovic Lj. Structural and luminescence characterization of porous anodic oxide films on aluminum formed in sulfamic acid solution. *Applied Surf. Sci.* 2008. -**255**:2845.
106. Ramanareddy P., Ajith K.M., Udayashankar N. K. Morphology and photoluminescence of nano-porous anodic alumina membranes obtained in oxalic acid at different anodization potentials // *Nano Express.* 2020. 1. doi:10.1088/2632-959x/ab976b h.
107. Stępniewski W. J. , Bojar Z. Nanoporous anodic aluminum oxide: fabrication, characterization, and applications handbook of nanoelectrochemistry. Springer International Publ. Switzerland. 2015. DOI 10.1007/978-3-319-15207-3.
108. Kikuchi T., Nishinaga O., Natsui S., Suzuki R. O. Self-ordering behavior of anodic porous alumina via selenic acid anodizing // *Electroch. Acta.* 2014. **137**: 728.
- This publication was supported by source of funding № 0118U003903 from National Academy of Sciences of Ukraine

Стаття надійшла 12.06.19

ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗ КИСНЕВОЇ РЕАКЦІЇ НА СКЛАДНИХ ОКСИДАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Тетяна Мальцева, Валерій Кублановський

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

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

В огляді представлено сучасний стан досліджень оксидних матеріалів як електрокаталізаторів реакцій відновлення і виділення кисню, що мають ключове значення для електрохімічних пристроїв альтернативної енергетики: метал-повітряних ХДС і паливних елементів із кисневим електродом. Розглянуто вплив хімічного складу і особливостей структури складних оксидів перехідних металів на адсорбцію води і кисню, утворення іонних форм і перенесення електронів, протонів і кисню. Наведено характеристики електрокаталітичної активності перспективних оксидних електрокаталізаторів, а також результати досліджень оксидних композитів із вуглецевими наноматеріалами.

Ключові слова: електрокаталіз кисневої реакції, хемосорбція кисню, оксиди перехідних металів, оксидні електрокаталізатори.

ВСТУП. Хімічні джерела струму (ХДС) на основі різних металів та/або їхніх сплавів як анода і кисневого електрода як катада використовують для роботи кисень повітря і теоретично здатні забезпечити набагато більш високу щільність енергії, ніж традиційні водні і літій-іонні джерела [1]. Крім цього, такі джерела струму безпечні, мають велику ємність, тривалий термін зберігання, в них відсутні токсичні речовини. Ефективність і продуктивність метал-повітряних ХДС багато в чому визначають характеристики повітряного електрода, на який припадає велика частина падіння напруги в елементі [2]. Повітряний (кисневий) газодифузійний електрод

має трифазну границю розділу: активний шар електрокаталізатора, як правило, на вуглецевій матриці, яка є структурою-господарем для оборотної адсорбції/десорбції кисню, а також електроліт і газ. Ефективність роботи газодифузійного електрода залежить від властивостей і структури електрокаталізатора і, у зв'язку з цим, від конструкції самого електрода. Особливо це важливо для ХДС, які можна перезаряджати. Пошук дешевих, стабільних і ефективних електрокаталізаторів кисневої реакції є однією з важливих проблем, вирішення яких дозволить наблизити комерціалізацію метал-повітряних ХДС, зокрема, літій-повітряних [3]; теоретичні значення ЕРС пари

Li-O₂ і літій-повітряного елемента (ЛПЕ) у водних розчинах є досить високими: 3.72 В у кислотному електроліті і 2.98 В у лужному [4]. Від активності електрокаталізатора в цих реакціях – відновлення кисню (РВК) і виділення, або «еволюції» кисню (РЕК) – залежать швидкості розряду і заряду електрохімічного пристрою. Електрокаталізатори, які підвищують швидкість РВК і РЕК, є важливими для вирішення цілої низки проблем енергетики та екології. Швидке відновлення O₂ потрібно для збільшення ефективності ХДС, паливних елементів (ПЕ) при розряді; швидке виділення O₂ – для збільшення ефективності заряду ПЕ і ХДС, які можна перезаряджати, для процесів електролітичного розкладання води, окислення органічних речовин (наприклад, спирту при катодному отриманні водню; токсичних компонентів води) тощо. Для ХДС, які можна перезаряджати, важливою є здатність катодного електрокаталізатора до багатократного циклування пристрою, тобто високі значення кінетичних параметрів і корозійна стійкість.

Низькі значення кінетичних параметрів електродних реакцій відновлення і окислення за участі різних форм кисню, а також асиметрія реакцій відновлення/окислення на досліджуваних матеріалах обмежують продуктивність ХДС і ПЕ з повітряним електродом, тому дотепер залишається актуальною проблема вартості, довговічності і ефективності електрокаталізаторів цих реакцій. Енергії зв'язування поверхнею матеріалу проміжних сполук у реакціях окислення і відновлення для найбільш активних каталізаторів РВК і РЕК не є однаковими. Тому найкращий каталізатор РВК зазвичай не дає кращого каталізу РЕК, і на-

впаки. Наслідком асиметрії реакцій окислення і відновлення за участю різних форм кисню є значна різниця в напрузі розряду і заряду, що знижує ефективність накопичення енергії в елементі [5]. У зв'язку з цим найбільш цікавими об'єктами наукового пошуку в цьому напрямку є електродні матеріали, що проявляють максимальну активність як у реакції відновлення, так і в реакції виділення кисню, причому за однакової величини і енергії адсорбції кисню. Тобто бажано, щоб це був один і той самий матеріал. Тому об'єктом огляду обрано складні оксиди перехідних металів, які досліджують у ролі електрокаталізаторів як для відновлення кисню, так і для окислення води (виділення кисню).

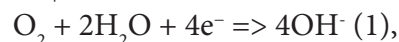
Слід зазначити, що в історії розвитку ЛПЕ і літій-повітряних ХДС, які можна перезаряджати, з 1996 року важливим етапом був інтенсивний розвиток у 2012–2015 роках саме оксидних біфункціональних каталізаторів (Co₃O₄-шпінелі, перовскіти і змішані оксиди свинцю і вісмуту з рутенієм), що дозволило збільшити енергоефективність за низької щільності струму до 75% [5].

Метою огляду є аналіз результатів сучасних досліджень, спрямованих на пошук (синтез) складних оксидних каркасів, перспективних для ролі електрокаталізаторів кисневих реакцій відновлення/окислення.

1. Особливості реакції катодного відновлення кисню

1.1 Термодинамічний розгляд РВК

Основною реакцією, яка відбувається на електроді при відновленні кисню, є 4-електродна реакція:



стандартний потенціал якої складає 0.401 В. Рівняння для рівноважного потенціалу буде:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \text{PO}_2 - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}_2\text{O}]. \quad (2)$$

У таблиці 1 наведено чисельні значення термодинамічного потенціалу катодних реакцій відновлення кисню по 4- і 2-електронному шляхам у різних електролітах.

Однак слід зазначити, що рівноважний потенціал кисневого електрода встановлюється досить довго і реалізується вкрай рідко. Це залежить від багатьох причин. По-перше, струми обміну на оксидних

електродах досить низькі, тому проміжні продукти, такі як H_2O_2 або інші інтермедіати, можуть адсорбуватися на електроді і впливати на встановлення рівноважного потенціалу. По-друге, кисень може реагувати з поверхневими оксидами, переводячи їх у сполуки більш високої валентності або навіть розчинятися в оксиді. По-третє, в лужних розчинах є можливим розчинення оксидів з утворенням різних гідроксокомплексів. До цього слід зауважити, що причину виникнення анодного струму на електроді ще чітко не з'ясовано.

По-четверте, деякі автори вважають, що велике значення має чистота розчинів, у тому числі і наявність газоподібних мікродомішок.

Таблиця 1

Значення термодинамічного потенціалу реакцій електрохімічного відновлення O_2

Електроліт	Реакція відновлення кисню	Потенціал, В
Водний кислотний електроліт	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.229
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.70
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.76
Водний лужний електроліт	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.065
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.867
Апротонний електроліт, ЛПЕ	$\text{O}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}_2$	2.91
	$\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$	2.96
	$\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{LiO}_2$	2.86

Внаслідок цього можна вважати, що потенціал кисневого електрода є змішаним, тобто реакція (1) завжди компенсується якимось анодним процесом. Стаціонарний потенціал, що виникає на складних оксидах, пропонованих як електрокаталізатори, зазвичай відрізняється від рівноважного на 0.25–0.5 В.

На рис. 1 наведено фрагмент діаграми Пурбе $E^0 - f(\text{pH})$ для різних шляхів реакції

відновлення кисню [9], з якого видно, що особливості термодинаміки реакції відновлення кисню для лужних електролітів зумовлюють зниження енергетичного бар'єру на шляху реакції. Видно, що повільна стадія відновлення O_2 (перенесення першого електрона до адсорбованої молекули O_2) не залежить від рН як для кислотних, так і для лужних електролітів, що зумовлює зниження енергетичного бар'єру на шляху реакції.

Стандартний потенціал як 2-, так і 4-електронного процесу відновлення кисню зміщується зі зсувом рН у сторону негативних значень і в області лужних розчинів наближається до потенціалу реакції перенесення першого електрона. Таким чином, у лужних розчинах створюються умови, за яких матеріали з відносно низькою енергією адсорбції кисню, такі як оксиди перехідних металів, можуть проявляти достатню електрокаталітичну активність у кисневій реакції.

Група авторів [10, с. 165] пов'язують електрокаталітичні властивості оксидів з їхньою недосконалою або дефектною структурою. Різний валентний стан призводить до виникнення провідності типу $Me^{n+} \leftrightarrow Me^{(n-1)+} + \square$, де фіксують надлишковий позитивний заряд і кисень переважно адсорбується на цих дефектах. Вважають, що в цьому випадку зв'язок кисню з катионом металу є більш ковалентним, і в результаті цього кисень стає більш реакційно здатним. Відповідно до цього природа катіона, його валентний стан і дефектність структури є вирішальними факторами в електрокатализі.

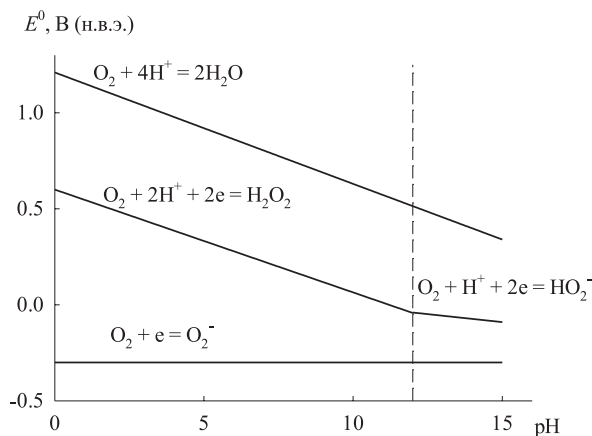
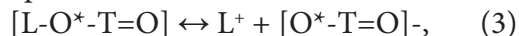


Рис. 1. Діаграма $E^0 - f(\text{pH})$ для реакцій відновлення кисню

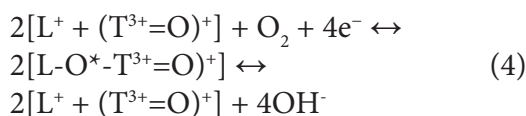
Слід зауважити, що дефектність структури і валентний стан поверхневих іонів (комплексів) взаємопов'язані між собою.

Уявлення про електрокаталітичну дію було розглянуто в [11, 12] у зв'язку з напівпровідниковими властивостями складних оксидів і зі створенням так званих «твердих розчинів». Автори вважали, що оксиди, які містять метал змінної валентності, є напівпровідниками і тому володіють, поряд з іонною провідністю, яка властива звичайним розчинам, ще й дірковою провідністю, яка властива напівпровідникам.

Автори вважали, що відбувається адсорбція кисню на дірках з утворенням комплексу типу $[L-O_2^*-T=O]$ або $[L-O^*-T=O]$, де L – одновалентний метал (наприклад, Li, Na, K, Cu тощо), а T – тривалентний метал. Структура такого «діркового» комплексу показує, що сполука містить два нерівноцінних атоми кисню: один із них пов'язаний з іоном перехідного металу таким же чином, як і у звичайних оксидах цих металів, стан іншого зумовлений проникненням. Дірки, які входять до такого комплексу, являють собою локальний надлишковий позитивний заряд, який компенсується негативним зарядом прилеглого кисневого іона, зазначеного зірочкою. Дірковий комплекс здатний піддаватися електролітичній дисоціації, наприклад:



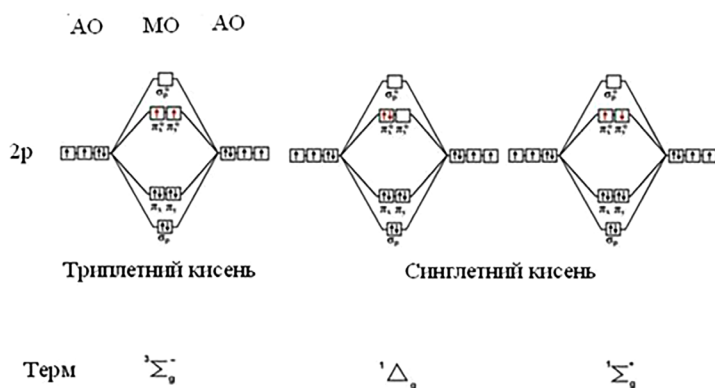
що створює іонну провідність твердого розчину. На підставі таких уявлень про дисоціацію діркового комплексу і хемосорбцію кисню автори пояснюють встановлення оборотного потенціалу кисневого електрода і механізм роботи кисневого електрода в ПЕ, виходячи з уявлень про тверді розчини оксидів металів [13, с. 363]:



Відзначають, що електрокаталітична активність твердих оксидних розчинів залежить від питомої концентрації дірок, енергії активації обміну зарядами між іонами різної валентності цього металу, а також рухливості кисню, що знаходиться між металами в оксидній системі. Це ґрунтується також на тому факті, що оксиди після високотемпературного оброблення у вакуумі відрізняються великою рухливістю поверхневого кисню, а прогрівання в атмосфері кисню викликає повну втрату рухливості внаслідок відновлення стехіометричності і підвищення зв'язку кисню з поверхнею.

1.2 Електронний розгляд активації кисню

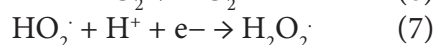
Молекула O_2 має триплетний основний стан: два неспаровані електрони на двох вироджених π_g , π_g орбіталях і, за правилом



Цю заборону можна подолати послідовним додаванням електронів при відновленні O_2 за сумарною реакцією (1), або як спільний розряд іонів водню і дікисню, наприклад, при реалізації змішаного потенціалу за реакціями:

Гунда, вони мають меншу енергію відштовхування в триплетному стані, ніж у синглетному (Рис. 2). Наведено схему, що показує стабільний парамагнітний основний стан молекули O_2 та її можливий перехід до метастабільного стану, і є аналогічною до такої, яку представлено в роботі [14]). Вираз «синглетний кисень» є загальною назвою для двох метастабільних станів молекулярного кисню з більш високою енергією, ніж в основному, триплетному стані. Енергетична різниця між найнижчою енергією O_2 в синглетному стані і найменшою енергією в триплетному становить близько 94.2 кДж/моль або 0.98 еВ. Триплетний кисень є парамагнітним (за рахунок спінів двох неспарених електронів) і його взаємодію заборонено за спіном, тому пряме збудження молекули кисню в основному стані для створення синглетного кисню є вкрай малоімовірним, хоча й можливим. Із причини заборони за спіном реакції окислення і відновлення кисню вимагають активації.

Рис. 2. Можливий стан молекули O_2 : триплетний кисень є стабільним (основний стан), а синглетний кисень є метастабільним (активований стан). АО, МО – атомні, молекулярні орбіталі. Орбіталь 2s, для якої опис є однаковим для триплетного і синглетного кисню, не включено до схеми.



Синглетний стан, що виникає при спін-орбітальній взаємодії, можна представити моделями для торцевої і бокової

орієнтації молекули кисню, наведеними на рисунку 3. Тут як приклад представлено фрагмент сполуки зі структурою шпінелі. Зрозуміло, що для такого переходу в каталізаторах повинні міститися іони з різним ступенем окиснення. Механізм спін-орбітальної взаємодії з утворенням синглетного кисню можна собі уявити подібно до того, як показано в [15]. У лівій частині схеми показано, як виникає конфігурація для перенесення одного або двох електронів, не заборонених за спіном. Активація при перенесенні електрона на O_2 включає спочатку збудження іона $Co^{3+}(3d-4s)$ для торцевої орієнтації. Комбінація двох триплетних станів кобальту і кисню дає синглетний стан кисню. Тепер перенесення іншого електрона з іонів металу (електрода) не є забороненим за спіном. Оскільки обернення спіну є відносно повільним процесом, то цим, ймовірно, і зумовлено

відмінність в енергії активації для різних оксидних електрокаталізаторів. За бокової адсорбції виникає можливість, як показано на рис. 3 справа, одночасної передачі двох електронів на обидва кінці молекули кисню.

Проведені в роботах [14, 15] квантово-хімічні розрахунки для різного розташування кисню на поверхні електрода показали переважне протікання реакції до пероксиду водню за бокової орієнтації O_2 і високу ймовірність відновлення до води за торцевої орієнтації, зважаючи на можливість розриву зв'язку O-O відразу при адсорбції на поверхні електрокаталізаторів.

1.3 Кінетичний розгляд кисневої реакції

У науковій літературі розглянуто дисоціативний і асоціативний механізми активації молекули кисню.

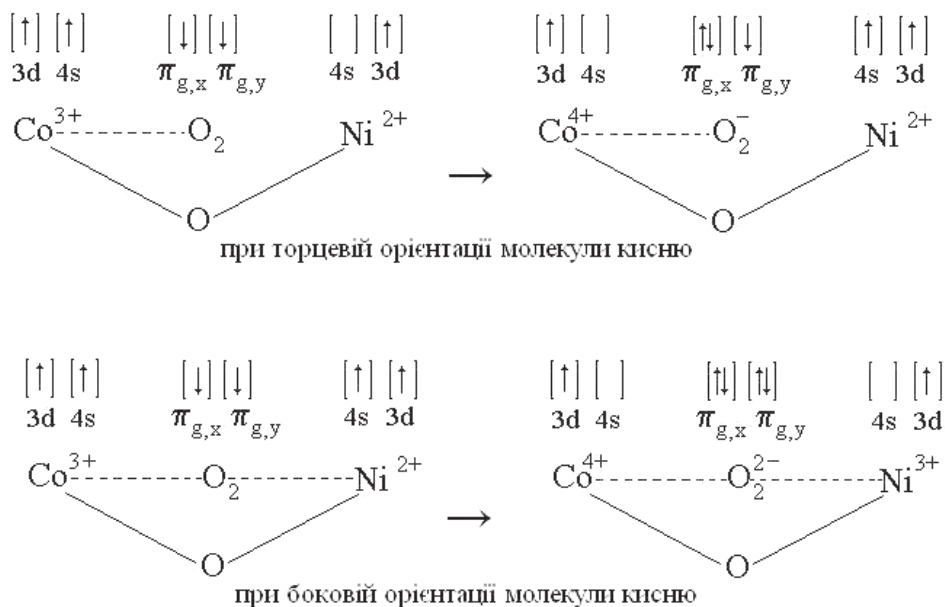
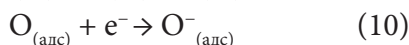
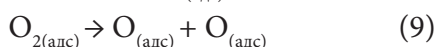


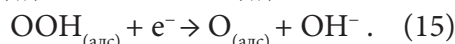
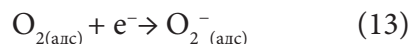
Рис. 3. Спін-орбітальна взаємодія для різних (торцевої і бокової) орієнтацій молекули кисню на прикладі фрагмента нікель кобальтової шпінелі

За дисоціативної адсорбції пероксид водню не утворюється, а за асоціативно-го механізму однією зі стадій є утворення пероксиду водню, який може далі відновлюватися електрохімічним шляхом або дифундувати в об'єм електроліту, або диспропорціонувати на каталітичній поверхні до кисню і води (гідроксилу). Розглянемо ці механізми.

Дисоціативний механізм є відносно простим: зв'язок О-О розривається при адсорбції на поверхні і у подальшому полегшується перенесення як електрона, так і протона, що призводить до утворення двох проміжних адсорбованих атомів кисню (значком (адс) позначено адсорбований стан субстрату) [16]:



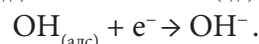
За **асоціативного** механізму додавання першої пари електрон – протон для створення інтермедиату $\text{OOH}_{(\text{адс})}$ відбувається до розщеплення О-О-зв'язку в молекулі кисню. Сформовані таким чином проміжні сполуки $\text{O}_{(\text{адс})}^-$ і $\text{OH}_{(\text{адс})}$ в подальшому також утворюють OH^- :



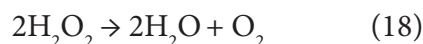
Далі – аналогічно (10–12).

Механізм через створення пероксиду можна розглядати також як гілку асоціа-

тивного шляху, де $\text{OOH}_{(\text{адс})}$ спочатку відновлюється до $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{адс})}$ (після стадії (14)):



Також можливим є диспропорціонування пероксиду на каталітичній поверхні за реакцією:



У будь-якому з описаних механізмів початковим етапом завжди є дифузія і подальша адсорбція молекули O_2 на поверхні каталізатора з утворенням адсорбованого кисню за реакцією (3).

Експериментальні дослідження кінетики відновлення кисню залежно від парціального тиску кисню і його концентрації в електроліті і на поверхні різних електродів показали, що порядок електрохімічної реакції по кисню на більшості досліджуваних електрокаталізаторів – як металів, так і оксидів, дорівнює одиниці, що говорить про відновлення кисню переважно за асоціативним механізмом [17].

Взаємозв'язок між енергією адсорбції молекули кисню і каталітичною (електрокаталітичною) активністю поверхні описано загальним «принципом Сабатьє»: для прийнятної величини каталітичної і електрокаталітичної активності взаємодія між поверхнею і субстратом має бути не надто сильною і не надто слабкою. Якщо взаємодія надто слабка, субстрат не зможе зв'язатися з каталізатором і жодної реакції не відбудеться. З іншого боку, якщо взаємодія є надто сильною, продукт не продисоціює. Тому залежність показників електрокаталітичної активності оксидів у реакції відновлення кисню від енергії зв'язку кисню з

поверхнею, так само як і для інших каталітичних реакцій, є вулканоподібною.

Важливим фактором, який визначає адсорбційні, транспортні (іон-провідні) та каталітичні властивості оксидів, (окси)гидроксидів і оксигідратів багатовалентних металів у водних електролітах, є концентрація внутрішньо-кристалічної, а також адсорбованої води. Аморфні і гелеві оксидні фази порівняно з кристалічними характеризують більш високими значеннями всіх показників адсорбції різних, у тому числі кисеньвмісних субстратів (концентрація адсорбційних центрів, коефіцієнт розподілу іонів при адсорбції, час напівобміну, кінетичний коефіцієнт дифузії субстрату) [19].

2. Електрокаталіз кисневої реакції на оксидах із різною фізико-хімічною структурою

Існують кілька загальновідомих основних структур змішаних оксидів, які традиційно застосовують у гетерогенному каталізі, крім шпінелей (наприклад, CoFeO_4) і перовскітів (CaFe_2O_5), – це структури флюорита (CaMoO_4), граната ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), корунда (FeTiO_3) без вмісту оксианіонних зв'язків, а також так звані *структури Кеггіна* (солі оксикислот), які є оксианіонними гетерополісполуками ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). Змішаний оксидний каталізатор часто містить аморфну фазу і є сумішшю двох фаз. Змішані і складні оксиди є цікавими і перспективними об'єктами досліджень як електрокаталізатори кисневої реакції завдяки збільшенню можливостей впливу різних компонентів на щільність електронних станів у зоні провідності, на концентрацію центрів, які адсорбують кисень, і на енергію зв'язку поверхні з адсорбатом.

У більшості оглядів, присвячених оксидним каталізаторам кисневої реакції в метал-повітряних ХДС і лужних ПЕ ([1–8], [16], [19–23]), як основні групи оксидної компоненти композитів автори розглядають шпінелі і перовскіти, а як основні методи їхнього отримання – піроліз, гідротермальний синтез, золь-гель осадження, які дозволяють досягти високих величин питомої поверхні. Кристалічна структура простого оксиду є щільно упакованим масивом кисневих аніонів із металевими катіонами, які займають інтерстиційні ділянки. Локальною структурою майже всіх оксидів перехідних металів MeO_6 є іон металу, оточений 6-ма кисневими лігандами. Структура перовскіту ABO_3 є простою кубічною [24], у якій іони кисню утворюють октаедр. У структурі шпінелі різнозарядні катіони займають суміш октаедричних і тетраедричних центрів. У структурі нормальної шпінелі в ГЦК-масиві кисневих аніонів половина октаедричних і одна восьма тетраедричних місць зайнято відповідно до формули $[\text{A}]_{\text{tet}}[\text{B}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, тоді як у зворотній шпінелі $[\text{B}]_{\text{tet}}[\text{A,B}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ октаедричні центри в ГЦК-масиві заповнено сумішшю катіонів [25]. Досить цікаву 3-D-структуру «пірохлор» утворюють октаедри $(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Zr})\text{O}_6$, з'єднані своїми кутами через атоми кисню. При цьому восьми-координаційні великі поліедри складаються з оксидів металів із валентністю, відмінною від чотирьох. Цю структуру можна інтерпретувати як похідну від структури флюориту. У дослідженні [26] автори повідомляють про нанокристалічний оксид $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ зі структурою «пірохлор» як досить ефективний електрокаталізатор кисневої реакції у водній Na-повітряній батареї. Автори вважають,

що низький опір електрода при здійсненні кисневої реакції забезпечується тим, що катіони рутенію і вісмуту можуть віддавати електрони як на поверхневі, так і на внутрішні шари складного наноструктурованого каталізатора.

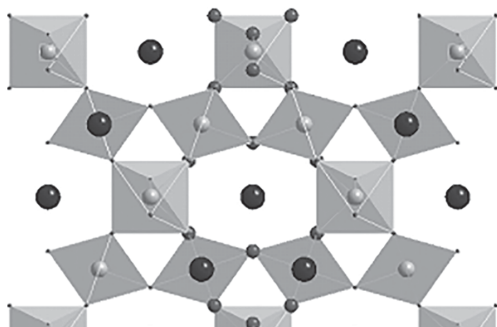


Рис. 4. Структура «пірохлор»: $A_2B_2O_6O'$ (A^{3+}, B^{4+}) і (A^{2+}, B^{5+}), із радіусом A : $0.87 < r < 1.51$, B : $0.40 < r < 0.78 \text{ \AA}$ [27]. Позначка O' стосується кисню ланцюга A_2O' .

Зміна у складі оксидної структури дозволяє створювати гетеровалентні активні центри, різні за кислотністю і довжиною зв'язків. Зокрема, дослідження іонної провідності і адсорбційної поведінки по відношенню до кисеньвмісних іонів нановолокнистих подвійних оксидів складу $Me^{4+}_x[Al^{3+}]_{1-x}O_2nH_2O$ ($Me - Zr, Ti, Sn, Mn$) показало, що створення оксианіонних зв'язків у таких матеріалах і висока іонна провідність саме по кисеньвмісним іонам головним чином визначаються кислотно-основними властивостями металу Me^{4+} [27–29]. Оксианіонні зв'язки в таких подвійних гідроксидах можуть забезпечити високі значення рухливості адсорбованих кисеньвмісних іонів у лужному електроліті. Шаруваті подвійні гідроксиди з 2-D-структурою гідроталькіта (в англомовній літературі LDH_s) привертають увагу завдяки

специфічній структурі, високій питомій поверхні і можливості унікального розподілу електронів при модифікації [30]. Такі структури засновано на подвійних бруси-топодібних шарах гідроксидів M^{2+} ($Me - Mg, Fe, Mn, Zn, Cu$ і т.д.) і Me^{3+} ($Me - Al, Fe, Cr, Mn$ і т. п.) Позитивний заряд шару компенсується міжшаровими угрупованнями, які можуть складатися з аніонів (CO_3^{2-}, Cl тощо) або як з аніонів, так і катіонів (Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} тощо). Структурні особливості LDH_s , такі як катіонне впорядкування, розподіл заряду тощо мають безпосередній вплив на їхні властивості, їх інтенсивно досліджують останнім часом як експериментально, так і теоретично. Варіювання катіонів металів за синтезу забезпечує можливість перебудови в шарах-господарях; електрокаталітичні властивості можна налаштувати шляхом регулювання морфології, складу, природи інтеркальованих іонів і відстані між шарами. Вони є найбільш перспективними кандидатами на електрокаталітичні матеріали для кисневої реакції. Позиції атомів в елементарних комірках складних структур оптимізують із використанням теоретичних розрахунків на основі теорії функціоналу щільності (DFT) [31]. При застосуванні як електродного матеріалу такі структури можуть забезпечити канали для швидкого руху іонів, що полегшує процес вивільнення або поглинання іонів, які беруть участь в електродній реакції. Наприклад, при дослідженні Na -повітряних первинних батарей, щоб подолати недолік нестабільності $\alpha-Ni(OH)_2$, в решітку часто вводять інші катіони металів з утворенням шаруватих композитних гідроксидів металів. Наприклад, високу електрохімічну активність має Al -заміщений $\alpha-Ni(OH)_2$,

який було синтезовано методом співосадження [32].

Найбільшу кількість досліджень електрокаталізу кисневої реакції присвячено перовскітам ABO_3 (A – La, Ca, Sr; B – Co, Mn, Fe, Ni) із надзвичайно високою мобільністю кисню і шпінелям $A_xB_{3-x}O_4$ (A, B=Co, Zn, Ni, Fe, Cu, Mn, etc.). Для оксидів зі структурою перовскіту заміна катіонів металів А-центру та/або В-центру для генерування координаційної ненасиченості або нестехіометрії за киснем може мати значний вплив на їхню електронну структуру та координаційну хімію, що призводить до посилення активності в реакціях відновлення/окислення за участю кисню [33–37]. Для кобальтитів шпінельної структури крім підтвердження наявності дисоціативної адсорбції кисню на їхній поверхні дослідження у 80-х рр. ХХ ст. показали, що швидкість відновлення кисню на $NiCo_2O_4$ і виділення кисню на Co_3O_4 корелює з кількістю стехіометричного кисню в структурі поверхневих осередків [38]. У роботі [39] вста-

новлено кількісний зв'язок між часткою шпінельної структури (Co^{3+}) на поверхні складних оксидів Ni-Co-O та їхньою електрохімічною активністю в кисневих реакціях (300 мкА при $E = 0.68$ В, РВК). При цьому для зразка з максимальною частинкою шпінелі характерною є максимальна електрична провідність. У роботі [40] автори показали, що гетерополіядерні кисеньвмісні координаційні сполуки 3d-елементів, які координуються з лігандом через кисень, утворюють у процесі піролізу за 400–700°С активні структури на вуглецевій матриці у вигляді оксидних з'єднань типу $M(1)_mM(2)_nO_z$, що відповідають за складом шпінелі або перовскіту залежно від лігандного оточення і термічної стійкості комплексів. Ці гетерополіядерні комплекси, в яких центральні атоми металів пов'язані між собою містковими атомами кисню, демонструють високу активність у РВК. Кобальтити шпінельної структури дотепер є найшвидшими з відомих електрокаталізаторів кисневої реакції [41].

Таблиця 2

Властивості композитів на основі MnO_2 для електрокаталізу РВК

Каталізатор	БЕТ, m^2/g	Інтервал потенціалу, В (о.в.е.)	ПА, mA/cm^2 при ($E = 0.75$ В)	МА, mA/mg при ($E = 0.75$ В)	n
α - MnO_2 (нанострижні)	19	0.05–1.0	0.031	5.8	3.7
MnO_2 (мікросфери)	63	0.05–1.0	0.001	0.96	2.9
MnO_2 (нанолисти)	157	0.26–1.06	0.02	31	3.4
$MnO_x/CNTS$	233	-0.1–1.1	0.2	-	3.9
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/S-152$	20	0.43–1.23	0.01	2	4
$LaMnO_3/VU$ (спільний синтез)	-	0.43–1.23	0.08* (0.85 В)	1.1	4

ПА – питома активність каталізатора, яка дорівнює кінетичному струму за постійного потенціалу, нормованому на поверхню по БЕТ; МА – питома активність каталізатора, яка дорівнює кінетичному струму за постійного потенціалу, нормованому на масу; * – відношення МА/ПА, n – кількість електронів, задіяних у РВК. CNTS – вуглецеві нанотрубки, S-152, VU – марки вуглецевих матеріалів.

У сучасних дослідженнях синтез нанорозмірних оксидів у вигляді частинок і волокон дозволив досягти технологічно значущих величин струмів O_2/O_2^{2-} , O_2/O_2^- , O_2/O^- і ємності [42]. Зазвичай за температури $> 400^\circ\text{C}$ зменшується адсорбційна ємність оксидів через незворотне видалення конструкторної води та гідроксильних груп. Тому розроблено велику кількість низькотемпературних процедур синтезу оксидів із можливістю контролювати склад, кристалічну структуру, морфологію поверхні та пористість. Значну частину досліджень присвячено оксиду марганцю, наприклад, роботи [43–48]. Зокрема, нановолокна поліморфного $\gamma\text{-MnO}_2$ демонструють ємність близько 3 000 мА/год [43]. Його тунельна кристалічна структура (аналог: мінерал «холандит») із розміром тунелю 2×2 нм, сформованим октаедрами MnO_6 , забезпечує інтеркаляційне накопичення іонів для перенесення як літію, так і кисню з різним ступенем окислення. Для серії оксидів марганцю повідомляють про те, що активність збільшується в наступному ряду: $Mn_5O_8 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnOOH$ [44]. Таким чином можна відзначити, що саме фізико-хімічна структура має найбільший вплив на активність. У табл. 2 наведено чисельні значення параметрів активності електрокаталізаторів на основі оксидів марганцю [46]. За систематичного вивчення серії дисперсних оксидів марганцю з метою встановлення надійного зв'язку між кристалічною структурою і складом, з одного боку, і кінетикою і механізмом електрокаталітичного відновлення кисню – з іншого, показано, що кристалічна структура оксидів марганцю впливає на величину потенціалу редокс-переходу $Mn(IV)/Mn(III)$

на поверхні оксиду і з цією величиною корелює електрокаталітична активність у реакціях відновлення кисню і перетворення пероксиду водню. З усіх об'єктів найвищу питому електрокаталітичну активність має оксид Mn_2O_3 зі структурою біксбіта і автори вважають, що у ролі кисневого катода в лужному середовищі він може замінити метали групи платини. При цьому слід зазначити, що саме структура подвійного оксиду (перовскіт) забезпечує максимальну ефективність 4-електронного переходу. В дослідженні [47] знайдено стабілізацію голландітових тунелів зі збільшенням їхнього розміру при електролітичному легуванні діоксиду марганцю катіонами літію.

3. Біфункціональні оксидні електрокаталізатори кисневої реакції

На рис. 3 показано методи визначення електрокаталітичних властивостей біфункціональних електрокаталізаторів реакції відновлення і окислення за участю кисню [23]. Для оцінки ефективності електрокаталізаторів, а також загальної активності, як в напрямку відновлення, так і в напрямку окислення, автори використовують вікно потенціалів між густиною струму 3 (РВК) і 10 (РЕК) $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Основними показниками застосовності матеріалу, крім швидкості реакції (щільність струму за заданого потенціалу), є величина перенапруги і стабільність циклування (достатня кількість розряд-зарядних циклів). Незалежно від методу синтезу, перехідні метали та їхні оксиди при проходженні реакцій за участю кисню часто утворюють (окси)гідроксиди саме у лужних розчинах. Ці поверхневі структури відрізняються від структурних фаз об'ємних

кристалічних оксидів [49]. Такі структурні зміни в умовах електрокаталітичних реакцій значно ускладнюють дослідження на цих поверхнях. Крім цього, важливим є визначення активності в областях потенціалів, в яких досліджувані оксидні матеріали стабільні, та унеможливлення відновної деградації, характерної для багатьох оксидних катодів. Тому визначення меж стійкості матеріалу також є дуже важливим для відтворюваності кількісних показників електрокаталітичної активності. У таблиці 3 представлено характеристики деяких оксидних матеріалів, досліджуваних як найбільш перспективних для використання в електрокаталітичних реакціях відновлення та окислення кисню за технічно прийнятною

характеристики циклування (кількість циклів без втрат в основних параметрах не менше 100). Для зміни електронного стану поверхні оксидів у бажаному напрямі використовують катіонне допіювання. В роботі [54] досліджували біфункціональний каталізатор на основі перовскіту LaNiO_3 , що володіє активністю як для РВК, так і для РЕК. Іон Ni^{3+} у В-центрі структури перовскіту має заповнену електронами орбіту і забезпечує сприятливу енергію зв'язку металу на В-центрі з киснем для обох реакцій. Крім цього, показано, що каталітичну активність LaNiO_3 можна легко збільшити за рахунок збільшення відношення $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ шляхом заміни частини іонів Ni іонами Mg або Fe .

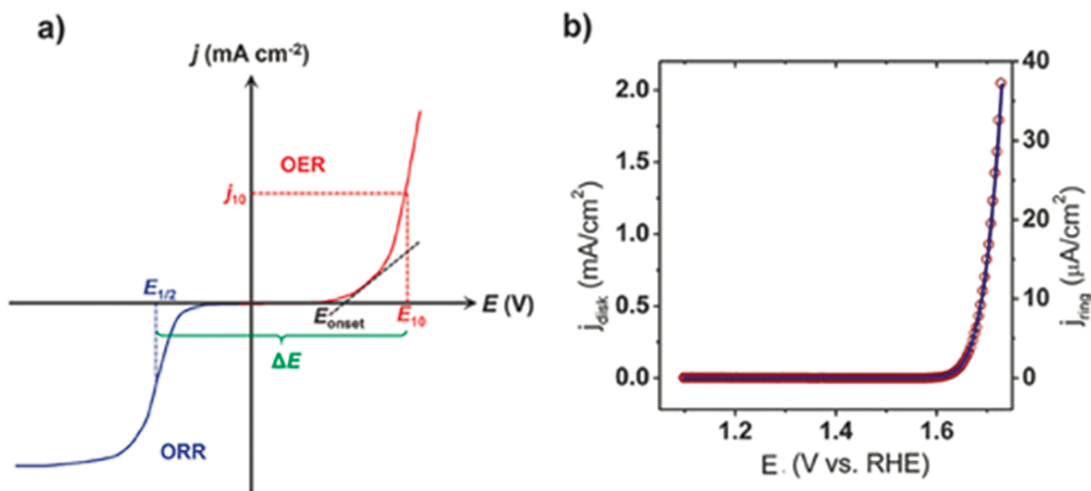


Рис. 3. Визначення основних параметрів електрокаталітичної активності матеріалів у реакціях відновлення і окислення за участю кисню

У дослідженні [55] при вивченні електрокаталітичних характеристик допированої іонами міді кобальт-марганцевої шпінелі максимум геометричній щільності заряду було встановлено для складу $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$. Останній характеризували

найбільшим загальним числом електронів, задіяних у реакції на одну молекулу O_2 , n , близьким до 4, і великим відношенням k_1 (процес $4e^-$) / k_2 (процес $2e^-$), а також унікальним і низьким нахилом Тафеля (-41 мВ дек-1).

Таблиця 3

Властивості біфункціональних матеріалів для електрокаталізу реакцій відновлення/окиснення за участі кисню (у 0.1 М NaOH)

Склад	E_{10}	$E_3(1/2)$	ΔE	Джерело
$C/Co_xMn_{3-x}O_4$	1.78	0.68	1.10	[50]
$CoO/-Mn_3O_4$	1.60	0.70	0.90	[51]
Co_3O_4/NG	1.60	0.83	0.77	[52]
$N-GT(FeCoNi)$	1.54	0.89	0.65	[53]

NG – нанографен, *GT* – графенові трубки


Дослідження оксидних наноконкомпозитів із вуглецевими матеріалами (графен, нанотрубки, вуглецеві ксерогелі тощо) показали, що створення спільної структури при синтезі призводить до появи синергичного ефекту, як у провідності таких композитів, так і у корозійній стійкості [50, 52–57]. Зокрема, у дослідженні [56] наноконкомпозит із вуглецевими нанорозмірними стрижнями $BaMnO_3@5\%C$ продемонстрував втричі більшу щільність струму порівняно з вихідним оксидом $BaMnO_3$. Корозійна стійкість вуглецевих матеріалів в атмосфері кисню і за умови високих значень електродного потенціалу є проблемним питанням, яке у низці інших (швидкість кисневої реакції тощо) стримує подальший розвиток і комерціалізацію метал-повітряних ХДС і лужних ПЕ. Створення наноконкомпозитів оксидів із вуглецевими матеріалами дозволяє вирішити завдання оптимізації морфології частинок, величини питомої поверхні, стійкості електроду, провідності. У синтезі таких наноконкомпозитів застосовують, зокрема, утворення ксерогелю, гідрогелю, гідротермальне осадження тощо. Наноконкомпозити на основі кобальтової і кобальт-марганцевої шпинелі є найбільш перспективними матеріалами для застосування в метал-повітряних ХДС, які можна перезаряджати як із точки зору вартості, так і з точки зору

електрокаталітичної активності і корозійної стійкості. Антикорозійні властивості також притаманні електродам на основі перспективних сплавів [57, 58].

ВИСНОВКИ. Об'ємні структури оксидів перехідних металів створюють просторові тунелі MO_x , що забезпечують високу іонну провідність і перенесення газоподібного кисню, що, своєю чергою, впливає на динамічну доступність активних центрів. Синтез подвійних та інших складних оксидів і використання катіонного допювання розширює можливості формування необхідних властивостей: пористості, товщини гідратованих шарів, електронної та іонної провідності, протон- і електрон-донорних (акцепторних) властивостей в заданому поєднанні. В оксиді повинен бути метал, що володіє змінною валентністю, а ще краще, якщо їх два. Такими оксидами можуть бути різні структури на основі Co_2O_3 , MnO_2 , Ni_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 тощо. Якісний стрибок у поліпшенні показників каталізаторів електродних реакцій з киснем став можливим завдяки синтезу нанорозмірних частинок, а також нанорозмірних композитів із металевими і вуглецевими матеріалами. Найбільш активними неплатиновими біфункціональними каталізаторами кисневих реакцій є кобальтити шпинельної структури. Велика кількість досліджень зосереджено на розробці нових

2-*D*- і 3-*D*-структур на основі допійованих складних оксидів, що поєднують велику площу поверхні з електронною провідністю і оптимальною пористістю. Такі структури здатні забезпечувати швидке перенесення як іонів, так і газоподібного кисню. Створення нанокмпозитів оксидів із сучасними вуглецевими матеріалами дозволяє вирішити завдання оптимізації морфології частинок, величини питомої поверхні, стійкості електроду, провідності.

Отже, основними факторами, які визначають електрокаталітичну активність оксидних систем, є природа катіонів на поверхні оксиду, дефектність його структури, електрофізичні властивості, зокрема, напівпровідникові, гідрофільно-гідрофобні властивості оксиду і матриці, розмірна відповідність між відстанню іонів металу у ґратці оксиду і довжиною зв'язку в молекулі кисню, що впливає на переважну бокову або торцеву орієнтацію молекули кисню при хемосорбції на поверхні оксиду, а також створений електрокаталітичний ансамбль електропровідної матриці з оксидом, який слугує для підведення, адсорбції, хімічної та електрохімічної взаємодії різних форм кисню з протонами (водою). Додатковим важливим фактором, що впливає на кількісні показники (густина струму тощо) кисневої реакції, є величина питомої поверхні, яку оптимізують завдяки створенню 2-*D*- і 3-*D*-структур за синтезу оксидних електрокаталізаторів.

 **Роботу виконано в рамках Цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», проект № 7-21, 2021.**

ELECTROCATALYSIS OF THE OXYGEN REACTION ON THE MULTICOMPONENT OXIDES OF TRANSITION METALS

Tetyana Maltseva, Valeriy Kublanovsky

*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
e-mail: kublan@ukr.net*

The review presents the current state of research on oxides of transition metals as electrocatalysts for the both reactions of oxygen reduction and evolution, which are of key importance ones for electrochemical devices of alternative energy: metal-air rechargeable batteries and fuel cells with an oxygen electrode. The review includes the consideration of the thermodynamic, electronic and adsorption conditions for activation of the molecular oxygen by oxide surface, as well as the advantages of the oxide surfaces as catalysts in the alkaline electrolytes. The influence of the chemical composition and structural features of oxides of transition elements on the adsorption and chemisorption of water and oxygen, the formation of ionic forms at adsorption and the main factors, which influence on transfer of electrons, protons and oxygen, are considered. Synthesis of double and other multicomponent oxides and the usage of cationic doping expands the possibilities of forming the necessary properties of the electrocatalysts: porosity, thickness of hydrated layers, electronic and ionic conductivity, proton and electron-donor (acceptor) properties in a optimal combination. The oxide should have a metal with

variable valence, and even better if there are two ones. Such oxides can be various structures based on Co_2O_3 , MnO_2 , Ni_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , and others. A qualitative leap in improving the performance of catalysts for electrode reactions with oxygen was made possible by the synthesis of nanoparticles, as well as nanocomposites with metallic and carbon materials. The some characteristics of the electrocatalytic activity of promising oxide electrocatalysts, mainly, multicomponent ones, as well as the results of studies of oxide composites with carbon nanomaterials, are presented. Several of the most well-known oxide structures (spinel, perovskite, pyrochlor) are currently being studied as the most promising matrices for the efficient transfer of charge, oxygen, and metal ions. All of them are multicomponent. The most active non-platinum bifunctional catalysts for oxygen reactions concluded to be cobaltites with spinel structure. Nanocomposites based on cobalt and cobalt-manganese spinel are the most promising materials for use in alkaline rechargeable batteries, both in terms of cost and in terms of electrocatalytic activity as well as in terms of corrosion resistance.

Key words: electrocatalysis of oxygen reaction, chemisorption of oxygen, oxides of transition metals, oxide electrocatalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang Y. J., Fang B., Zhang, D. *et al.* A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal-Air Batteries // *Electrochem. Energ. Rev.* – 2018. – **1**. – P. 1–34.
2. Kraytsberg A.; Ein-Eli Y. Review on Li-air batteries – Opportunities, limitations and perspective // *J. Power Sources.* – 2011. – **196**. – P. 886–893.
3. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *Journal of Power Sources.* – 2010. – **195**, 9. – P. 2419–2430.
4. Zheng J. P., Liang R. Y., Hendrickson M., *et al.* Theoretical Energy Density of Li-Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – **155**. – P. A432–437.
5. Tarasevich M. R., Andreev V. N., Korchagin O. V., and Tripachev O. V. Lithium-Oxygen (Air) Batteries (State-of-the-Art and Perspectives) // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* – 2017. – **53**, 1. – P. 1–48.
6. Song C., Zhang J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*, Springer, London. – 2008. – P. 89–134.
7. Park S., Shao Y., Liu J., Wang Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – **5**. – P. 9331–9344.
8. Тарасевич М. Р., Давыдова Е. С. Неплатиновые катодные катализаторы для топливных элементов со щелочным электролитом (обзор) // *Электрохимия.* – 2016. – **52**, 3. – С. 227–256.
9. Тарасевич М. Р., Корчагин О. В. Электрокатализ и рН. // *Электрохимия.* – 2013. – **49**. – С. 676–695.
10. Проблемы электрокатализа. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
11. Мисюк Э. Г., Давтян О. К., Софронов А. Н., Уминский М. В. Исследование электродных полупроводниковых катализаторов // *Электрохимия.* – 1966. – **2**, 3. – С. 311–319.
12. Давтян О. К. Кинетика и катализ химических и электродных процессов (книга); отв. ред. Н. М. Бейлерян. – Ереван: Изд-во АН Армянской ССР. – 1984. – 385 с.
13. Мисюк Э. Г., Давтян О. К. Каталитическая

- активность и электропроводность окисных полупроводниковых катализаторов кислородного электрода. – В кн. Топливные элементы. – М.: Наука, 1968. – 375 с.
14. Минаев Б. Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода // Успехи химии. – 2007. – 76, 11. – С. 1059–1083.
 15. Минаев Б. Ф. Спин-катализ в процессах фото- и биоактивации молекулярного кислорода // Укр. биохим. журн. – 2002. – 74, 3. – С. 11–24.
 16. Wang B. Recent developments of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction // Journal of Power Sources. – 2005. – 152. – P. 1–15.
 17. Nørskov J. K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jónsson H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode // J. Phys. Chem. B. – 2004. – 108. – P. 17886–17892.
 18. Печенюк С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – 8, 3. – С. 380–429.
 19. Doyle A. D., Montoya J. H., Vojvodic A. Improving Oxygen Electrochemistry through Nanoscopic Confinement // Chem. Cat. Chem. – 2015. – 7, 5. – P. 738–742.
 20. Hamdani M., Singh R.N., Chartier P. Co₃O₄ and Co-Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes // Int. J. Electrochem. Sci. – 2010. – 5. – P. 556–577.
 21. Han Ch., Li W., Liu H.-K., Dou Sh., Wang J. Design strategies for developing non-precious metal based bi-functional catalysts for alkaline electrolyte based zinc-air batteries // Materials Horizons. – 2019. – 6. – P. 1812–1827.
 22. Goswami Ch., Hazarika K.K., Bharali P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction // Materials Science for Energy Technologies. – 2018. – 1, 2. – P. 117–128.
 23. Huang Z.-F., Wang J., Peng Y., Jung C.-Y., Fisher A., Wang X. Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives // Adv. Energy Mater. – 2017. – 7, 23. – P. 1700544–1700565.
 24. Wolfram T., Hurst R., and Morin F. J. Cluster surface states for TiO₂, SrTiO₃, and BaTiO₃ // Phys. Rev. B. – 1977. – 15. – 1151–1160.
 25. Al-Abadleh H. A., Grassian V. H. Oxides as environmental interfaces // Surface Science Reports. – 2003. – 52. – P. 63–161.
 26. Kim M., Jooheon H., Kim Ju. Single crystalline Bi₂Ru₂O₇ pyrochlore oxide nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for hybrid Na-air batteries // Chemical Engineering Journal. – 2019. – 358, 15. – P. 11–19.
 27. Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide Pyrochlores – A Review // Prog. Sol. State. Chem. – 1983. – 15. – P. 55–143.
 28. Мальцева Т. В., Куделко Е. О., Беляков В. Н. Ионная проводимость оксигидратов M_xAl_{1-x}O_y·nH₂O, где М – Zr, Sn и Ti // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – 4, 2. – С. 50–52.
 29. Мальцева Т. В., Paľchik A. V., Kudelko E. O., Vasilyuk S. L., Kazdobin K. A. Impact of Surface Properties of Hydrated Compound Based on ZrO₂ on the Value of Ionic Conduction // J. of Water Chemistry and Technology. – 2015. – 37, 1. – P. 18–24.
 30. Tichit D., Das N., Coq B., Durand R. Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides // Chem. Mater. – 2002. – 14, 4. – P. 1530–1538.
 31. Rossmeisl J., Logadottir A., Nørskov J. K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces // Chem. Phys. – 2005. – 319. – P. 178–184.

32. *Chen H., Wang J., Pan T., Zhao Y., Zhang J. Q., Cao C. N.* The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted α -Ni(OH)₂ for alkaline rechargeable batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – **143.** – P. 243–255.
33. *Suntivich J., Gasteiger H. A., Yabuuchi, N., et al.* Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. // *Nat. Chem.* – 2011. – **3.** – P. 647.
34. *Suntivich J., May K. J., Gasteiger H. A., et al.* A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. // *Science.* – 2011. – **334.** – P. 1383–1385.
35. *Gupta Sh., Kellogg W., Xu H., Liu X., Cho J., Wu G.* Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media // *Chem Asian J.* – 2016. – **11,1.** – P. 10–21.
36. *Hardin W. G., Mefford J. T., Slanac D. A., Patel B. B., Wang X., Dai S., Zhao X., Ruoff R. S., Johnston K. P., Stevenson K. J.* Tuning the Electrocatalytic Activity of Perovskites through Active Site Variation and Support Interactions // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – № 11. – P. 3368–3376.
37. *Yan Z., Sun H., Chen X. et al.* Rapid low-temperature synthesis of perovskite/carbon nanocomposites as superior electrocatalysts for oxygen reduction in Zn-air batteries // *Nano Res.* – 2018. – **11.** – P. 3282–3293.
38. *Трунов А. М., Резников Г. Л., Домников А. А. и др.:* в кн.: Второе Всесоюзное совещание по электрокатализу: Тез. докл. – М.: Наука, 1978. – С. 43.
39. *Шалагинов В. В., Белова И. Д., Рогинская Ю. Е., Шуб Д. М.:* в кн.: Второе Всесоюзное совещание по электрокатализу: Тез. докл. – М.: Наука, 1978. – С. 38.
40. *Пирский Ю. К., Кублановский В. С., Потапалов В. А., Андрийко А. А.* Гетерополиядерные комплексы кобальт (III)-никель (II) с триэтаноломином как прекурсоры получения оксидных электрокатализаторов восстановления кислорода. – Доп. НАНУ (математика, природознавство, технічні науки). – 2006. – №11. – С.152–158.
41. *Park M. S., Kim J., Kim K. J., et al.* Porous nanoarchitectures of spinel-type transition metal oxides for electrochemical energy storage systems. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – **17.** – P. 30963–30977.
42. *Shiju N. R., Gulians V.* Recent developments in catalysis using nanostructured materials. // *Appl. Catal. A.* – 2009. – **356.** – P. 1–17.
43. *Debart A., Paterson A. J., Bao J., Bruce P. G.* γ -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. // *Angewandte Chemie.* – 2008. – **120,** 24. – P. 4597–4600.
44. *Mao L. Q., Zhang D., Sotomura T., Nakatsu K., Koshiba N., Ohsaka T.* Mechanistic Study of the Reduction of Oxygen in Air Electrode with Manganese Oxides as Electrocatalysts. // *Electrochim. Acta.* – 2003. – V. 48. – № 8. – P. 1015–1021.
45. *Gorlin Y., Jaramillo T. F.* A Bifunctional Non-precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 39. – P. 13613–13614.
46. *Ryabova Anna.* Электрокатализ реакций восстановления O₂ и H₂O₂ на оксидах марганца. Theoretical and/or physical chemistry. Université de Strasbourg. – 2018. – Russian. (NNT: 2018STRAF011).
47. *Sokolsky G. V., Ivanov S. V., Boldyrev E. I. et al.* Li⁺-Doping-Induced Changes of Phase Composition in Electrodeposited Manganese (IV) Oxide Materials // *Solid State Phenom.* – 2015. – **230.** – P. 85–92.
48. *Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck J., Gui S.,*

- Webb S., Jachandre V., Jano J. Jaramillo J. In Situ X ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2013. – **135**, 23. – P. 8525–853.
49. Doyle R. L.; Godwin I. J.; Brandon M. P.; Lyons M. E. G. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – **15**. – P. 13737–13783.
 50. Li C., Han X., Cheng F., Hu Y., Chen C., Chen J., Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. // *Nat. Commun.* – 2015. – **6**. – P. 7345–7353.
 51. Jung J.-I., Risch M., Park S., Kim M. G., Nam G., Jeong H.-Y., Shao-Horn Y., Cho J. Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – **9**. – P. 176–183.
 52. Guo C., Zheng Y., Ran J., Xie F., Jaroniec M., Qiao S. Z. Engineering High-Energy Interfacial Structures for High-Performance Oxygen-Involving Electrocatalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – **56**, 29. – P. 8539–8543.
 53. Gupta S., Qiao L., Zhao S., Xu H., Lin Y., Devaguptapu S. V., Wang X., Swihart M. T., Wu G. Highly Active and Stable Graphene Tubes Decorated with FeCoNi Alloy Nanoparticles via a Template-Free Graphitization for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution // *Adv. Energy Mater.* – 2016. – **6**. – 1601198.
 54. Yi. Wu, Wang T., Zhang Yi., Xin S., He X., Zhang D., Shui J. Electrocatalytic performances of g-C₃N₄-LaNiO₃ composite as bi-functional catalysts for lithium-oxygen batteries // *Sci. Rep.* 2016. – **6**. – 24314.
 55. Koninck M., Marsan B. Mn_xCu_{1-x}Co₂O₄ used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium // *Electrochimica Acta.* – 2008. – **53**, 23. – P. 7012–7021.
 56. Xu Y., Tsou A., Fu Y., et al. Carbon-coated perovskite BaMnO₃ porous nano-rods with enhanced electrocatalytic properties for oxygen reduction and oxygen evolution // *Electrochim. Acta* – 2015. – **174**. – P. 551–556.
 57. Nishio K., Molla S., Okugaki T., et al. Effects of carbon on oxygen reduction and evolution reactions of gas-diffusion air electrodes based on perovskite-type oxides // *J. Power Sources.* – 2015. – **298**. – P. 236–240.
 58. Bersirova O. Kublanovsky V. Cesiulis H. Electrochemical formation of functional silver coatings: Nanostructural peculiarities // *ECS Transactions.* – 2013. – **50** (52). – P. 155–163.
 59. Cesiulis H. Sinkevičiūtė J., Bersirova O., Ponthiaux P. Tribocorrosion testing of self-passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron // *BALTTRIB'2009: Int. Conf. TB, Proceedings, 2009.* – P. 253–258.

REFERENCES

1. Wang Y.J., Fang B., Zhang, D. et al. A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal–Air Batteries // *Electrochem. Energ. Rev.* 2018. **1**: 1.
2. Kraytsberg A.; Ein-Eli Y. Review on Li–air batteries – Opportunities, limitations and perspective // *J. Power Sources.* 2011. **196**: 886.
3. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *Journal of Power Sources.* 2010. **195**(9): 2419.
4. Zheng J.P., Liang R.Y., Hendrickson M., et al. Theoretical Energy Density of Li–Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2008. **155**: A432.

5. Tarasevich M. R., Andreev V. N., Korchagin O. V., and Tripachev O. V. Lithium–Oxygen (Air) Batteries (State-of-the-Art and Perspectives) // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. **53**(1): 1.
6. Song C., Zhang J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. *Springer, London*. 2008.: 89.
7. Park S, Shao Y, Liu J, Wang Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective // *Energy Environ. Sci*. 2012. **5**: 9331.
8. Tarasevich M.R., Davydova E.S. Nonplatinum cathodic catalysts for fuel cells with alkaline electrolyte (review) // *Electrochemistry*. 2016. **52**(3): 227.
9. Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Electrocatalysis and pH. // // *Electrochemistry*. 2013. **49**: 676
10. Problems of electrocatalysis. M.: Science. 1980.: 272 p.
11. Misyuk E.G., Davtyan O.K., Sofronov A.N., Uminsky M.V. Research of electrode semiconductor catalysts // *Electrochemistry*. 1966. **2**(3): 311.
12. Kinetics and catalysis of chemical and electrode processes. Davtyan O.K. / Resp. ed. N. M. Beylerian. – Er.: Publishing house of the Academy of Sciences of the Armenian SSR. 1984.: 385 p.
13. Misyuk E.G., Davtyan O.K. Catalytic activity and electrical conductivity of oxide semiconductor catalysts of an oxygen electrode; in the book: Fuel cells. Publishing house “Science”. Moscow: 1968.: 375 p.
14. Minaev B.F. Electronic mechanisms of activation of molecular oxygen // *Advances in chemistry*. 2007. **76** (11): 1059.
15. Minaev B.F. Spin-catalysis in the processes of photo- and bioactivation of molecular oxygen // *Ukr. Biochem. Journal*. 2020. **74** (3): 11.
16. Wang B. Recent developments of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction // *Journal of Power Sources*. 2005. **152**: 1.
17. Nørskov J. K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jónsson H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode // *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**(7886).
18. Печенюк С. И.. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. **8**(3): 380.
19. Doyle A. D., Montoya J. H., Vojvodic A. Improving Oxygen Electrochemistry through Nanoscopic Confinement // *ChemCatChem*. 2015. **7**(5): 738.
20. Hamdani M., Singh R.N., Chartier P. Co₃O₄ and Co-Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes // *Int. J. Electrochem. Sci*. **5**: 556.
21. Han Ch., Li W., Liu H.-K., Dou Sh., Wang J. Design strategies for developing non-precious metal based bi-functional catalysts for alkaline electrolyte based zinc–air batteries // *Materials Horizons*. 2019. **6**: 1812.
22. Goswami Ch., Hazarika K. K., Bharali P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction // *Materials Science for Energy Technologies*. 2018. **1**(2): 117.
23. Huang Z.-F., Wang J., Peng Y., Jung C.-Y., Fisher A., Wang X. Design of Efficient Bi-functional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives // *Adv. Energy Mater*. 2017. **7**(23): 1700544.
24. Wolfram T., Hurst R., and Morin F. J. Cluster surface states for TiO₂, SrTiO₃, and BaTiO₃ // *Phys. Rev. B*. 1977. **15**: 1151.
25. Al-Abadleh H. A., Grassian V. H. Oxides as environmental interfaces // *Surface Science Reports*. 2003. **52**: 63.
26. Kim M., Jooheon H., Kim Ju. Single crystalline

- $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlore oxide nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for hybrid Na-air batteries // *Chemical Engineering Journal*. 2019. **358** (15): 11.
27. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide Pyrochlores – A Review // *Prog. Sol. State. Chem.* 1983. **15**: 55.
 28. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Ionic conductivity of oxyhydrates $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where M is Zr, /S/n and Ti // *Questions of chemistry and chemical technology*. 2011. **4** (2): 50.
 29. Maltseva T.V., Pal'chik A. V., Kudelko E. O., Vasilyuk S. L., Kazdobin K. A. Impact of Surface Properties of Hydrated Compound Based on ZrO_2 on the Value of Ionic Conduction // *J. of Water Chemistry and Technology*. 2015. **37**(1): 18.
 30. Tichit D., Das N., Coq B., Durand R. Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides // *Chem. Mater.* 2002. **14**(4): 1530.
 31. Rossmeisl J., Logadottir A., Norskov J.K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces // *Chem. Phys.* 2005. **319**: 178.
 32. Chen H., Wang J., Pan T., Zhao Y., Zhang J.Q., Cao C.N. The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ for alkaline rechargeable batteries // *J. Power Sources*. 2005. **143**: 243.
 33. Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi, N., et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. // *Nat. Chem.* 2011. **3**: 647.
 34. Suntivich J., May K.J., Gasteiger H.A., et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. // *Science*. 2011. **334**: 1383.
 35. Gupta Sh., Kellogg W., Xu H., Liu X., Cho J., Wu G. Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media // *Chem Asian J.* 2016. **11**(1): 10.
 36. Hardin W.G., Mefford J.T., Slanac D.A., Patel B.B., Wang X., Dai S., Zhao X., Ruoff R.S., Johnston K.P., Stevenson K.J. Tuning the Electrocatalytic Activity of Perovskites through Active Site Variation and Support Interactions // *Chem. Mater.* 2014. **26**(11): 3368.
 37. Yan Z., Sun H., Chen X. et al. Rapid low-temperature synthesis of perovskite/carbon nanocomposites as superior electrocatalysts for oxygen reduction in Zn-air batteries // *Nano Res.* 2018. **11**: 3282.
 38. Trunov A.M., Reznikov G.L., Domnikov A.A. et. al. - in the book: Second All-Union meeting on electrocatalysis: Abstracts. report M.: Science. 1978, p. 43.
 39. Shalaginov V.V., Belova I.D., Roginskaya Yu. E., Shub D.M. - in the book: Second All-Union meeting n electrocatalysis: Abstracts. report M.: Science. 1978, p. 38.
 40. Pirskiy Yu.K., Kublanovskiy V.S. Potaskalov V.A., Andriyko A.A. Heteropolynuclear complexes of cobalt (III) - nikel (II) with triethanolamine as precursors for the preparation of oxide electrocatalysts for oxygen reduction. *NASU Rep.* (mathematics, natural science, technical sciences). 2006. **11**: 152.
 41. Park M. S., Kim J., Kim K.J., et al. Porous nanoarchitectures of spinel-type transition metal oxides for electrochemical energy storage systems. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**: 30963.
 42. Shiju N.R., Guliants V. Recent developments in catalysis using nanostructured materials. // *Appl. Catal. A.* 2009. **356**: 1.
 43. Debart A., Paterson A.J., Bao J., Bruce P.G. $\gamma\text{-MnO}_2$ Nanowires: A Catalyst for the O_2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. // *Angewandte Chemie*. 2008. **120**(24): 4597.

44. Mao L. Q., Zhang D., Sotomura T., Nakatsu K., Koshiha N., Ohsaka T. Mechanistic Study of the Reduction of Oxygen in Air Electrode with Manganese Oxides as Electrocatalysts. // *Electrochim. Acta*. 2003. **48**(8): 1015.
45. Gorlin Y., Jaramillo T.F. A Bifunctional Non-precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. **132**(39): 13613.
46. Anna Ryabova. Електрокаталіз реакцій відновлення O₂ і H₂O₂ на оксидах марганця. Theoretical and/or physical chemistry. Université de Strasbourg. – 2018. – Russian. (NNT: 2018STRAF011).
47. Sokolsky G. V., Ivanov S. V., Boldyrev E. I. et al. Li⁺-Doping-Induced Changes of Phase Composition in Electrodeposited Manganese (IV) Oxide Materials // *Solid State Phenom.* 2015. **230**: 85.
48. Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck J., Gui S., Webb S., Jachandre V., Jano J. Jaramillo J. In Situ X ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. **135**(23): 8525.
49. Doyle R. L.; Godwin I. J.; Brandon M. P.; Lyons M. E. G. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. **15**: 13737.
50. Li C., Han X., Cheng F., Hu Y., Chen C., Chen J., Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. // *Nat. Commun.* 2015. **6**: 7345.
51. Jung J.-I., Risch M., Park S., Kim M. G., Nam G., Jeong H.-Y., Shao-Horn Y., Cho J. Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis // *Energy Environ. Sci.* 2016. **9**: 176.
52. Guo C., Zheng Y., Ran J., Xie F., Jaroniec M., Qiao S. Z. Engineering High-Energy Interfacial Structures for High-Performance Oxygen-Involving Electrocatalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. **56**(29): 8539.
53. Gupta S., Qiao L., Zhao S., Xu H., Lin Y., Devaguptapu S. V., Wang X., Swihart M. T., Wu G. Highly Active and Stable Graphene Tubes Decorated with FeCoNi Alloy Nanoparticles via a Template-Free Graphitization for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution // *Adv. Energy Mater.* 2016. **6**: 1601198.
54. Yi. Wu, Wang T., Zhang Yi., Xin S., He X., Zhang D., Shui J. Electrocatalytic performances of g-C₃N₄-LaNiO₃ composite as bi-functional catalysts for lithium-oxygen batteries // *Sci. Rep.* 2016. **6**: 24314.
55. Koninck M., Marsan B. Mn_xCu_{1-x}Co₂O₄ used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium // *Electrochimica Acta*. 2008 **53**(23): 7012.
56. Xu Y., Tsou A., Fu Y., et al. Carbon-coated perovskite BaMnO₃ porous nano-rods with enhanced electrocatalytic properties for oxygen reduction and oxygen evolution // *Electrochim. Acta*. 2015. **174**: 551.
57. Nishio K., Molla S., Okugaki T., et al. Effects of carbon on oxygen reduction and evolution reactions of gas-diffusion air electrodes based on perovskite-type oxides // *J. Power Sources*. – 2015. – 298: 236.
58. Bersirova O., Kublanovsky V., Cesiulis H. Electrochemical formation of functional silver coatings: Nanostructural peculiarities // *ECS Transactions*. 2013. **50**(52):155.
59. Cesiulis H., Sinkevičiūtė J, Bersirova O., Ponthiaux P. Tribocorrosion testing of self-passivating molybdenum and tungsten alloys containing cobalt and iron // – *BALTTTRIB'2009: Int. Conf. TB, Proceedings*, 2009: 253.

Стаття надійшла 11.12.2020.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ СПОЛУК КОФЕЇНУ З ПОЛІАНІОНАМИ Мо ТА W З 1,3,5-ТРИФЕНІЛВЕРДАЗИЛЬНИМ РАДИКАЛОМ

Ольга С. Пантелеєва^{1*}, Катерина А. Плясовська², Олександр В. Штеменко¹

¹Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 702, м. Дніпро, 49005, Україна

*e-mail: panniolga3788@gmail.com

АНОТАЦІЯ

У роботі продовжено вивчення особливостей взаємодії сполук 1,3,7-триметилксантинію (кофеїну) з поліоксометалатами Мо та W із 1,3,5-трифенілвердазилем (ТФВ). Результати досліджень показали, що характер руйнування радикалу при взаємодії з $(\text{HCaf})_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (де М = Мо, W) відрізняється від більшості відомих систем, для яких характерним є механізм диспропорціювання. Одержані дані підтвердили зроблене раніше припущення щодо хімічного характеру цих взаємодій. Для встановлення стехіометрії реакції між ТФВ та $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проведено електрохімічні дослідження, які показали, що активність радикалу відновлюється після перевищення співвідношення концентрацій 12 : 1 відповідно. Показано синергізм дії компонентів сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: за взаємодії ТФВ із $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ характерний для ТФВ максимум катодного струму з'являється вже при співвідношенні концентрацій 4 : 1 відповідно, а кофеїн взагалі не проявляє антирадикальної дії. Наведені дані корелюють із раніше отриманими результатами спектрофотометричного аналізу та даними РСА.

Ключові слова: поліоксометалати; ТФВ-радикал; антирадикальна дія; 1,3,7-триметилксантин.

ВСТУП. Поліоксометалати (ПОМ) – великий клас металоокисневих кластерів з О-збагаченими поверхнями. У каркаси ПОМ може бути включено велику кількість інших елементів [1], таких як Мо, W, V, Nb, Cr, Та, Al тощо, і це призводить до їхньої структурної універсальності та широкого спектру фізико-хімічних властивостей [1]. Тому не дивно, що ПОМ використовують

у різних промислових сферах, включаючи катализ [2,3], матеріалознавство [4], хімічний аналіз, медицину [5] і таке інше.

Відомо, що поліоксометалати завдяки противірусній, антибактеріальній та протипухлинній активностям є актуальними кандидатами у матеріали для розроблення ліків нового покоління [6–8]. Також відомо, що деякі поліоксометалати ($\text{H}_3\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}$)

успішно пройшли тест на протипухлинну дію кишково-шлункового тракту [1; 4] та, наприклад, значну протипухлинну ефективність $[\text{NH}_3\text{Pri}]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ було виявлено на аденокарциномі MM46 і саркомі MethA [9]. Науковці спостерігали значну протипухлинну активність $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CrTi})]_7$ на трьох типах ракових клітин: HL-60 (лейкемія), SSMC-7721 (клітина раку печінки) і HLC (клітина раку товстої кишки) [10, 11]. Однією з найбільш важливих причин, що перешкоджає застосуванню ПОМ у медицині, є нестабільність поліоксометалатів за фізіологічного рН: вони зазвичай деградують у суміш неорганічних продуктів. Більш того, надлишкові оксоліганди ПОМ призводять до появи негативно заряджених поверхонь, чиї розміри набагато більші, ніж у малих наномолекулярних протипухлинних молекул [10–12]. Очікували, що поверхнева модифікація ПОМ органічними молекулами (наприклад, 1,3,7-триметилксантинієм) надасть гібридним органічно-неорганічним сполукам нових властивостей, функцій або створить синергетичний ефект. Цей підхід вже призвів до появи та використання великої кількості органofункціональних сполук [13]. Експериментальні тести показали посилений протипухлинний ефект органогібридів на основі ПОМ [11]. Виходячи з вищеописаного, синтезовані нами органічно-неорганічні гібридні сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11] є актуальними для більш детального вивчення їхньої антирадикальної дії.

У попередній роботі [14] авторами було описано синтез та будову вказаних сполук іонного типу, які мають загальні формули: $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot$

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У роботі [15] було доведено, що цим іонним солям притаманна антирадикальна дія, причому доведено, що у сполуці катіон та аніон проявляють синергізм щодо зниження активності радикалів. Але дані електронної спектроскопії (ЕСП) взаємодії розчинів $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із модельним штучним радикалом 1,3,5-трифенілвердазілом (ТФВ) показали, що характер руйнування радикалу відрізняється від більшості відомих систем, у яких спостерігають диспропорціювання радикалу на катіон та аніон:



де: RN^* – вердазильні радикали; RN^+ – катіонна форма; RNH – лейкосполука.

У цій роботі продовжено дослідження взаємодії поліоксометалатів (ПОМ) молібдену та вольфраму з 1,3,7-триметилксантинієм зі штучними радикалами електрохімічним методом.

Проведення поглиблених електрохімічних досліджень є цілком доцільним для більш детального розуміння взаємодії синтезованих сполук кофеїну з ПОМ і ТФВ.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Для дослідження антирадикальної дії $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ було використано такі реактиви: 1,3,7-триметилксантин (кофеїн) марки ч. д. а; 12-молібдофосфатна гетерополікислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ПОМ молібдену) марки ч. д. а; 12-вольфрамофосфатна гетерополікислота $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (ПОМ вольфраму) марки ч. д. а. На сьогодні відома велика кількість штучних радикалів, але враховуючи, що 1,3,5-трифенілвердазіл (ТФВ) є

одним із найстабільніших штучних радикалів [16–18], ми визнали його використання обґрунтованим.

Сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ було синтезовано за методикою, яку описано у [1]. 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) було синтезовано авторами за методикою [12; 24].

Етиловий 50%-розчин як розчинник було обрано, виходячи з того, що для модельних досліджень на антирадикальну дію, як стверджують автори [16–18], найкраще підходять розчини метилового або етилового спирту (ТФВ у етиловому розчині є стабільним упродовж 6 місяців). І треба зазначити, що саме в етиловому розчині є добре розчинними сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для дослідження взаємодії штучних радикалів зі сполуками 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів електрохімічними методами використовували потенціостат «ПІ-50-1» та стандартну триелектродну комірку з платиновими електродами. Електроди підготовлювали шляхом витримування у суміші концентрованої сульфатної кислоти та гідрогенпероксида з подальшим ретельним промиванням у бідистильованій воді. 0,1 моль/л розчин LiClO_4 готували за точною наважкою відповідної солі. Розчини робочих концентрацій від 10^{-3} до $13 \cdot 10^{-3}$ моль/л ТФВ-радикалу готували шляхом розведення $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л відповідного розчину. Розчини $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та його компонентів – кофеїну та ПОМ – готували шляхом розведення відповідних розчинів із концентрацією 10^{-2} моль/л. рН розчинів електродолів, які містили $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, становило близько 2,8.

Інші електроліти мали нейтральне середовище. Усі виміряні потенціали в статті наведено відносно насиченого (KCl) хлоридно-срібного електроду.

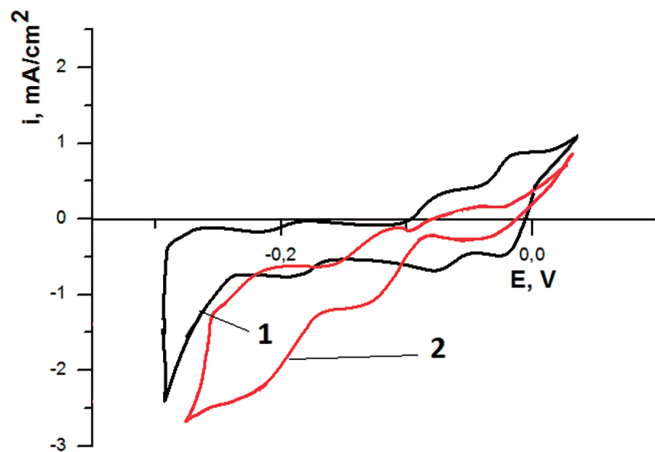


Рис. 1. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М H_2SO_4 за присутності: 1. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Електрохімічні дослідження системи ТФВ- $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили спочатку з фоновим електролітом – сульфатною кислотою. Але для стабільної відтворюваності результатів вольтамперометрії для розчинів поліоксокислот та їхніх сполук із кофеїном (рис. 1), якість поляризаційних кривих для розчину ТФВ залишалася незадовільною, що могло свідчити про складні взаємодії між компонентами такої системи. Тоді фоновий електроліт було замінено на LiClO_4 , який поведився інертно у широкому діапазоні потенціалів (рис. 2, крива 3). Слід відзначити, що за присутності обох фонових електролітів на вольтамперних залежностях як у розчинах $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, так і $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ спостерігали три хвилі струму (рис 1, 2), які, найвірогідніше, відповідають триелектронним

переходам ПОМ-аніона. Також відзначимо, що електроактивність ПОМ нижча порівняно з її сполукою з кофеїном. В обох випадках дослідження проводили у широко-

му інтервалі потенціалів, але в анодній області електроактивність не було помічено до області виділення кисню.

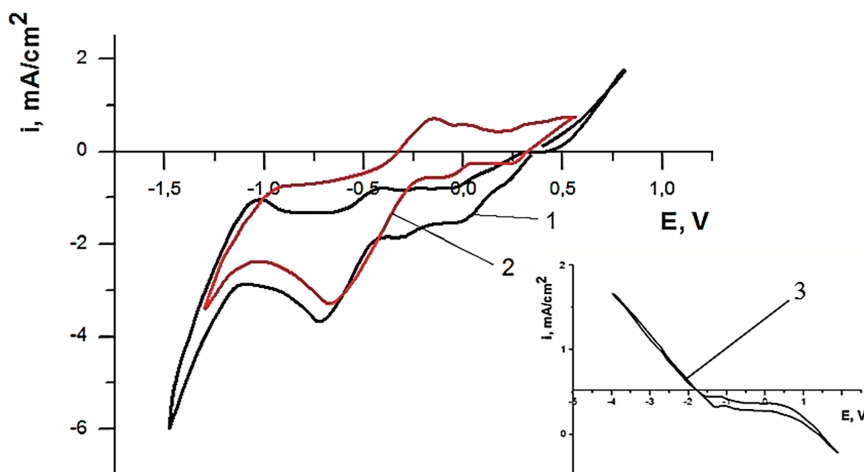


Рис. 2. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М LiClO_4 за присутності: 1. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; 3. – без добавок $0,1$ М розчин LiClO_4

Як було зазначено у [15], вольтамперна залежність ТФВ-радикала у розчинах 0.1 М LiClO_4 має характерний катодний максимум при $E = -0,35$ В, який зникає за присутності $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ навіть за умови десятикратного надлишку радикала. Але цей процес відповідає утворенню тільки ТФВ-аніона, а будь-які ознаки того, що виникає ТФВ-катион, є відсутніми. Це добре узгоджується з спектродетричними дослідженнями взаємодії $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ та ТФВ [15] у видимій та УФ-областях. На цих спектрах спостерігали чітко зниження характеристичного максимуму радикала та виникнення характеристичного максимуму ТФВ-аніона за майже повної відсутності максимуму катіона. Ми висловлю-

вали думку, що мають місце хімічні взаємодії між $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ і ТФВ, але для хімічних взаємодій характерною є певна стехіометрія. Співвідношення відповідно із зарядом ПОМ (3-) явно не здійснюється. Як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу сполук $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1], орієнтація протонованого кофеїну відносно поліоксаметалат-аніона можлива завдяки водневим зв'язкам $=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}=\text{O}$ (рис. 3). Цей процес може призвести до делокалізації заряду за усю O -збагаченою поверхнею всіма дванадцятьма групами $[\text{O}-\text{Me}-\text{O}]^-$, які входять у ПОМ, зробивши останні активними центрами, що здатні взаємодіяти з ТФВ.

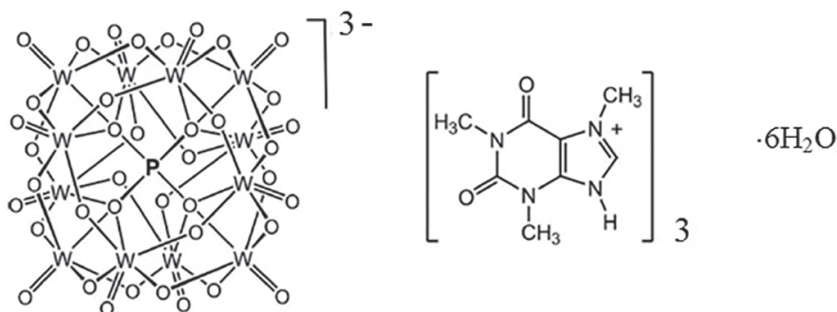


Рис.3. – Графічне зображення сполуки аніон $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ з кофеїном [14]

Для перевірки запропонованої гіпотези нами було проведено додаткові дослідження, в ході яких концентрацію ТФВ послідовно збільшували до співвідношення з концентрацією $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}]$ як 13 : 1 відповідно. Результати наведено на рис. 4.

Як видно з рис. 4, характер Е-залежності при збільшенні концентрації ТФВ до $13 \cdot 10^{-3}$ М помітно змінюється. Виникає катодний максимум при $E = -0,42$ В, якого не було за співвідношення ТФВ: $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] = 12 : 1$. Значення потенціалу цього максимуму близьке до потенціалу відновлення чистого ТФВ ($-0,35$ В), що дає можливість припустити, що при збіль-

шенні стехіометричного відношення 1 : 12 у розчині залишається надлишок ТФВ. Звісно, запропонована нами гіпотеза потребує більш ретельного дослідження іншими методами, але отримані факти свідчать на її користь.

Також було цікаво перевірити вплив саме кофеїну на антирадикальну дію ПОМ. Тому було проведено аналогічні вищеписаним дослідження, але замість $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}]$ виступав $H_3[PW_{12}O_{40}]$. Так само послідовно змінювали співвідношення реагентів, збільшуючи концентрацію ТФВ. Результати наведено на рис. 5.

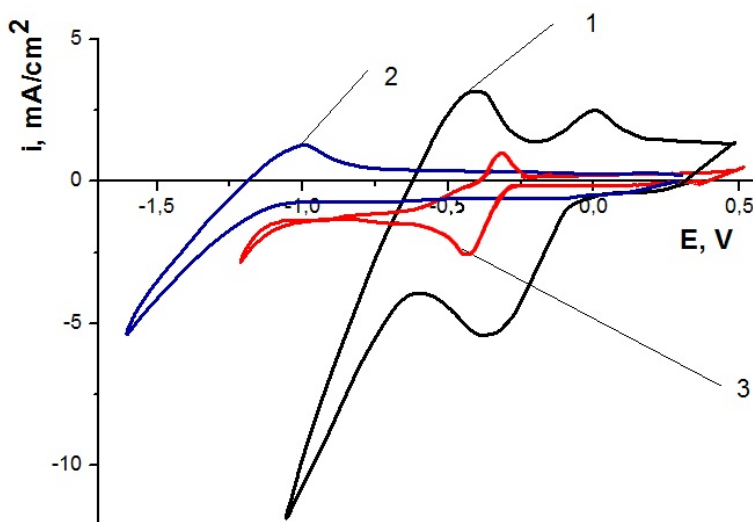


Рис. 4. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 моль/л $LiClO_4$ за присутності: 1. – $1 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала [2]; 2. – $12 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$; 3. – $13 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$

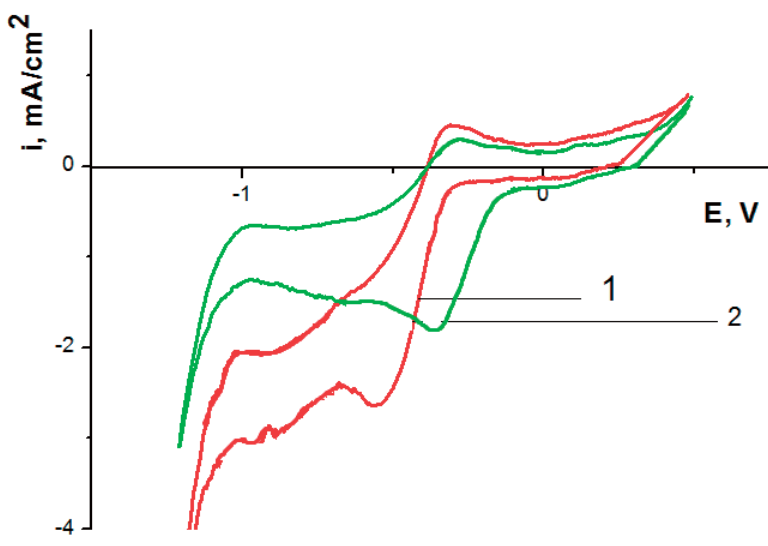


Рис. 5. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М LiClO_4 за присутності: 1. – $2 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. – $4 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Вже за 4-кратного надлишку ТФВ катодний максимум при $E = -0,7$ В, який спостерігали на рис. 2, крива 2 у розчині чистого ПОМ зсувається до $E = -0,38$, що є характерним для ТФВ. Таким чином враховуючи, що кофеїн взагалі не виявив антирадикальної активності, можна зробити висновок про синергічну дію ПОМ та кофеїну у сполуці $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ щодо руйнування ТФВ.

ВИСНОВКИ

У результаті вивчення взаємодії сполук ПОМ (на прикладі аніонів $[\text{PW}(\text{Mo})_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) з кофеїном і штучним радикалом 1,3,5-трифенілвердазилем було зроблено припущення, що характер руйнування радикалу відрізняється від більшості відомих систем. Одержані результати підтвердили зроблені раніше припущення щодо хімічного характеру цих взаємодій.

Проведені електрохімічні дослідження виявили, що активність радикала відновлюється після перевищення співвідношення концентрацій $12 : 1$ (ТФВ до $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Продемонстро-

вано синергізм дії компонентів сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: при взаємодії ТФВ із $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ характерний для ТФВ максимум катодного струму з'являється вже при співвідношенні концентрацій $4:1$ відповідно, а кофеїн взагалі не проявляє антирадикальної дії. Тобто, отримані дані співпадають із раніше зробленими висновками щодо синергізму катіонату аніона по відношенню до зниження активності ТФВ, а також про хімічну взаємодію сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PW}(\text{Mo})_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з ТФВ-радикалом, що призводить до руйнації останнього.



Виконана робота є частиною наукових досліджень кафедри неорганічної хімії ДВНЗ УДХТУ у рамках держбюджетних КНДР другої половини робочого дня: «Сполуки та матеріали подвійного призначення на основі координаційних та гібридних систем» (державний реєстраційний номер 0116U001717, 2016–2020 рр.).

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE INTERACTION OF CAFFEINIUM COMPOUNDS WITH POLYANIONES OF Mo AND W WITH OF 1,3,5 - TRIPHENYL VERDAZYL RADICAL

Olha S. Panteleieva^{1*}, *Kateryna A. Plyasovska*², *Olexandr V. Shtemenko*¹

^{1*} *Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Avenue, 8, Dnipro, Ukraine, 49005*

² *Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue, 702, Dnipro, Ukraine, 49005*

*e-mail: panniolga3788@gmail.com

Abstract

The work continues the study on the peculiarities of the interaction of 1,3,7-trimethylxanthine (caffeine) compounds with polyoxometalates of molybdenum and tungsten with the artificial radical of 1,3,5- triphenyl verdazyl (TFV). Using the example of a model reaction with the TFV radical, these compounds showed a special antiradical action. Based on the research results, it was found that the nature of the destruction of the radical when interacting with $(HCaf)_3[PM_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (where M = Mo, W) differs from most known systems, which are characterized by a mechanism of disproportionation. The data obtained confirmed the previously made assumption about the chemical nature of these interactions. To establish the stoichiometry of the reaction between TFV and $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}]$, electrochemical studies were conducted which showed that the activity of the radical is restored after exceeding the concentration ratio of 12 : 1, respectively. The synergism of the components of the compound $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}]$ is shown: when TFV inter-

acts with $H_3[PW_{12}O_{40}]$, the maximum cathode current characteristic of TFV occurs at a concentration ratio of 4 : 1, respectively, while caffeine has no antiradical effect at all. Previously obtained data from X-ray diffraction analysis of compounds $(HCaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ prove that the orientation of protonated caffeine relative to polyoxamethalate-anion is possible due to hydrogen bonds =O...H-N=. This process can result in the delocalization of the charge over the entire O-enriched surface, by all twelve groups [O-Me-O]-, which are part of the POM, making the latter active centers capable of interacting with TFV.

Therefore, the data presented correlate with the previously obtained results of spectrophotometric analysis and X-ray diffraction data and confirm the previously made conclusions.

Keywords: polyoxometalates; 1,3,5-triphenyl-verdazyl radical; 1,3,7-trimethylxanthine; anti-radical action.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Amiri R., Zarkesh-Esfahani S. H., et al.* In vitro antitumor activity of free and nano-encapsulated $Na_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot nH_2O$ and its binding properties with ctDNA by using combined spectroscopic methods // *J Inorg Biochem.* – 2015. – **152**. – P.74–8.
2. *Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K.* Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates // *Coordin Chem Rev.* – 2005. – **249** (17–18). – P. 1944–56.

3. Hill C. L. Progress and challenges in polyoxometalate-based catalysis and catalytic materials chemistry // *J Mol Catal a-Chem.* – 2007. – **262** (1–2). – P.2–6.
4. Du D. Y., Qin J. S., Li S. L., Lan Y. Q., Wang X. L., Su Z. M. 3d-4f Heterometallic Complexes for the Construction of POM-based Inorganic-Organic Hybrid Compounds: from Nanoclusters to One-Dimensional Ladder-Like Chains // *Aust J Chem.* – 2010. – **63** (9). – P. 1389–95.
5. Muller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D. Polyoxometalates: Very large clusters – Nanoscale magnets // *Chem Rev.* – 1998. – **98** (1). – P.239–71.
6. Kortz U., Muller A., van Slageren J., Schnack J., Dalal N. S., Dressel M. Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties // *Coordin Chem Rev.* – 2009. – **253** (19–20). – P.2315–27.
7. Izarova M. P., Kortz U. Edelmetalle in Polyoxometallaten // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2012. – **124** (38). – P.9630–49.
8. Dolbecq A., Dumas E., Mayer C. R., Mialane P. Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications // *Chem Rev.* – 2010. – **110** (10). – P.6009–48.
9. Yamase T., Fujita H., Fukushima K. Medical chemistry of polyoxometalates. Part 1. Potent antitumor activity of polyoxomolybdates on animal transplantable tumors and human cancer xenograft // *Inorg Chim Acta.* – 1988. – **151** (1). – P. 15–8.
10. Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Zarkesh-Esfahani S. H., Habibi P. ctDNA binding affinity and in vitro antitumor activity of three Keggin type polyoxotungstates // *J Photoch Photobio B.* – 2013. – **124**. – P.27–33.
11. Wang X. H., Liu J. F., Li J. X., Yang Y., Liu J. T., Bin L., et al. Synthesis and antitumor activity of cyclopentadienyltitanium substituted polyoxotungstate $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CpTi})]^{7-}$ (CP = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) // *J Inorg Biochem.* – 2003. – **94** (3). – P. 279–84.
12. Liu J. T., Lu Y. F., Fan S. D. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antitumor Activities of Cyclopentadienylvanadium Derivatives of Polyoxotungstates // *Spectrosc Spect Anal.* – 2012. – **32** (9). – P. 2512–4.
13. Lee C. H., Cheng S. H., Huang I. P., Souris J. S., Yang C. S., Mou C. Y., et al. Intracellular pH-Responsive Mesoporous Silica Nanoparticles for the Controlled Release of Anticancer Chemotherapeutics // *Angew Chem Int Edit.* – 2010. – **49** (44). – P.8214–9.
14. Panteleieva O. S., Shtemenko A. V., K. V. Domasevitch K. V. Face-to-face stacking of caffeineium and $[\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine bases // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2018. – **94**. – P. 119–122.
15. Пантелеева О.С., Плясовська К. А., Штеменко А. В. Взаємодія комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію із аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму з штучними радикалами // *Journal of Chemistry and Technologies.* – 2019. – **2**. – С. 140–147.
16. Третьяк С. Ю. Взаимодействие биядерных кластеров рения(III), содержащих связь металл – металл повышенной кратности со свободными радикалами: дисс. ... кандидата хим. наук: 02.00.01 / Светлана Юрьевна Третьяк. – Д., 2009. – 138 с.

17. Дегтярев Л. С., Малетин Ю. А., Стеценко А. А. О диспропорционировании вердазильных радикалов в присутствии ионов цинка и кадмия // Журн. Общей химии. – 1981. – **51**, № 10. – С. 2387–2388.
18. Пантелеєва О. С., Штеменко О. В. Синтез, будова та антирадикальна дія комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму // XVII Наукова конф. «Львівські хімічні читання – 2019». : збірник наукових праць. XVII Наукова конф. «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів, 2-5 червня 2019 р.) – Львів, 2019. – С. 11.

REFERENCES

- Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Amiri R., Zarkesh-Esfahani S. H., et al. In vitro antitumor activity of free and nano-encapsulated $\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and its binding properties with ctDNA by using combined spectroscopic methods. *J Inorg Biochem.* 2015. **152**: 74–81.
- Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. *Coordin Chem Rev.* 2005. **249** (17–18): 1944–1956.
- Hill C. L. Progress and challenges in polyoxometalate-based catalysis and catalytic materials chemistry. *J Mol Catal a-Chem.* 2007. **262** (1–2): 2–6.
- Du D. Y., Qin J. S., Li S. L., Lan Y. Q., Wang X. L., Su Z. M. 3d-4f Heterometallic Complexes for the Construction of POM-based Inorganic-Organic Hybrid Compounds: from Nanoclusters to One-Dimensional Ladder-Like Chains. *Aust J Chem.* 2010. **63** (9): 1389–1395.
- Muller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D. Polyoxometalates: Very large clusters – Nanoscale magnets. *Chem Rev.* 1998. **98** (1): 239–271.
- Kortz U., Muller A., van Slageren J., Schnack J., Dalal N. S., Dressel M. Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties. *Coordin Chem Rev.* 2009. **253** (19–20): 2315–2327.
- Izarova M. P., Kortz U. Edelmetalle in Polyoxometallaten. *Angewandte Chemie-International Edition.* 2012. **124** (38): 9630–9649.
- Dolbecq A., Dumas E., Mayer C. R., Mialane P. Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. *Chem Rev.* 2010. **110** (10): 6009–6048.
- Yamase T., Fujita H., Fukushima K. Medical chemistry of polyoxometalates. Part 1. Potent antitumor activity of polyoxomolybdates on animal transplantable tumors and human cancer xenograft. *Inorg Chim Acta.* 1988. **151** (1): 15–8.
- Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Zarkesh-Esfahani S. H., Habibi P. ctDNA binding affinity and in vitro antitumor activity of three Keggin type polyoxotungstates. *J Photoch Photo-bio B.* 2013. **124**: 27–33.
- Wang X. H., Liu J. F., Li J. X., Yang Y., Liu J. T., Bin L., et al. Synthesis and antitumor activity of cyclopentadienyltitanium substituted polyoxotungstate $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CpTi})]^{7-}$ ($\text{CP} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). *J Inorg Biochem.* 2003. **94** (3): 279–284.

12. Liu J. T., Lu Y. F., Fan S. D. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antitumoral Activities of Cyclopentadienylvanadium Derivatives of Polyoxotungstates. *Spectrosc Spect Anal.* 2012. **32** (9): 2512–2604.
13. Lee C. H., Cheng S. H., Huang I. P., Souris J. S., Yang C. S., Mou C. Y., et al. Intracellular pH-Responsive Mesoporous Silica Nanoparticles for the Controlled Release of Anticancer Chemotherapeutics. *Angew Chem Int Edit.* 2010. **49** (44): 8214.
14. Panteleieva O. S., Shtemenko A. V., Domasevitch K. V. Face-to-face stacking of caffeine and $[\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine. *Inorganic Chemistry Communications.* 2018. **94**: 119–122.
15. Panteleieva O. S., Plyasovska K. A., Shtemenko A. V. Interaction of complex compounds of 1,3,7-trimethylxanthine with anions of polyoxometalates of molybdenum and tungsten with artificial radical. *Journal of Chemistry and Technologies.* 2019. **27** (2): 141–148. [in Ukrainian].
16. Tretiak, S. Yu. Vzaymodeistvye byadernnykh klasterov renyia(III), soderzhashchykh sviaz metall – metall povyshennoi kratnosti so svobodnyy radykalamy (Unpublished doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine. 2009 [in Russian].
17. Dehtiarev L. S., Maletyn Yu. A., Stetsenko A. A. O dysproportsyonyrovany verdzylnykh radykalov v prysutstvyy yonov tsynka y kadmyia *Zhurn. Obshchei khymy.* 1981. **51** (10): 2387–2388. [in Russian].
18. Panteleieva, O. S., Shtemenko, O. V. Syntez, budova ta antyradykalna diia kompleksnykh spoluk 1,3,7 – trymetylksantyniiu z anionamy polioksometalativ molibdenu ta volframu. *Zbirnyk naukovykh prats. XVII Naukova konf. «Lvivski khimichni chytannia - 2019»* .2019. 11. [in Ukrainian].

Статтю надіслано 16. 12. 2020.

КАТАЛІТИЧНИЙ СИНТЕЗ ГЛІКОЛЕВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ МЕТИЛОВОГО ЕСТЕРУ З ГЛЮКСАЛЮ

С. І. Левицька*, А. М. Милін

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13; Київ 03164, Україна

*e-mail: s_levytska@ukr.net

Досліджено процес одержання гліколевої кислоти та її метилового естеру з глюксалю на низці кислотних і основних каталізаторів на основі змішаних оксидів алюмінію, олова, титану, цирконію та магнію. Показано, що синтезовані оксидні каталізатори через 5 год реакції при 100 °С забезпечують до 98% конверсії водного розчину глюксалю в гліколову кислоту з селективністю 83–100%. Виявлено, що на досліджених основних каталізаторах небажаний процес олігомеризації утвореної гліколевої кислоти відбувається меншою мірою і в підсумку вихід моногліколевої кислоти є значно вищим (60–69%), ніж на кислотних (28–40%). Найбільш селективний MgO-ZrO₂-каталізатор через 1 год реакції перетворення метанольного розчину глюксалю при 150 °С забезпечує практично 100% вихід метилгліколату.

Ключові слова: гліколева кислота, метилгліколат, глюксаль, оксидні каталізатори.

ВСТУП. Гліколева кислота (гідроксиоцтова, 2-гідроксиетанова) – це найменша α-гідрокси кислота, молекула якої, внаслідок сусідства карбоксильної і спиртової груп, має досить високу кислотність (рКа 3,83) і сильні хелатуючі властивості до іонів металів. Ця сполука практично нетоксична для людини, має бактерицидні властивості та слабкий запах, що зумовлює її широке використання в харчовій (як ароматизатор і консервант), текстильній (як фарбувальний та дубильний засіб), косметичній та фармацевтичній промисловості (як кератолітик у складі засобів для догляду за шкірою) [1–5]. Низька корозійна здатність у поєднанні з високою хелатуючою активністю стосовно іонів кальцію робить гліколову кислоту

безпечним та ефективним побутовим і промисловим очищуючим засобом, особливо для харчового обладнання [1, 4]. Полігліколева кислота (PGA) – це полімер із хорошими механічними властивостями та відмінною біосумісністю, з якого виготовляють імпланти та хірургічний шовний матеріал [6,7]. Світовий ринок гліколевої кислоти в 2015 році становив 160 млн доларів США, у 2018 році – 280 млн і за оцінками в 2024 р. сягне 395–415 млн дол. США [8, 9].

З огляду на сфери застосування гліколевої кислоти ставлять високі вимоги до її чистоти, що є певною проблемою для промислового виробництва.

Першим реалізованим у промисловості способом виробництва гліколевої кисло-

ти є карбонілювання формальдегіду [10]. Процес проводять за температури 130–200 °С, тиску 300–900 бар, використовуючи як каталізатори досить агресивні кислоти (H_2SO_4 , HCl , HF), що спричиняє корозію обладнання і забруднення продукту домішками металів. Разом із цільовим продуктом, вихід якого становить 20–95 мас.%, одержаний після реакції розчин містить формальдегід, мурашину і оцтову кислоту, етери і естери гліколевої кислоти.

Іншим відомим способом одержання гліколевої кислоти є омилення хлороцтової кислоти двократним надлишком лугу ($NaOH$, KOH) за температури 100–160 °С і надлишкового тиску до 10 бар [11]. У результаті одержують розчин, що містить 20–70 % мас. гліколевої кислоти. Для очищення одержаного продукту використовують метод електродіалізу. Також у промисловості гліколеву кислоту одержують шляхом гідролізу гідроксиацетонітрилу (ціангідрину) під впливом кислот (переважно H_2SO_4 , H_3PO_3) [12] або ферменту нітрилази [13, 14]. Крім неекологічності процесу одержання вихідної сировини (ціангідрин синтезують із формальдегіду і синильної кислоти [15]) залишаються проблеми очищення цільового продукту та вартості і нестабільності ферменту. З огляду на це актуальним є пошук нових ефективних способів виробництва гліколевої кислоти та її похідних.

Гліколеву кислоту можна синтезувати за реакцією Канніццаро шляхом внутрішньомолекулярного диспропорціонування гліюксалу (етандіалу, $C_2H_2O_2$) – малотоксичного, доступного багатотоннажного продукту (об'єм щорічного виробництва складає ~220,000 тонн), який в промисловості виробляють з оцтового альдегіду або ети-

ленгліколю [16], а також є побічним продуктом (2–3%) піролізу лігноцелюлози [17].

Автори [2] досліджували перетворення гліюксалу у гліколеву кислоту або її метиловий естер, використовуючи як каталізатори солі (переважно нітрати, рідше хлориди) низки металів: Al , Zr , Cu , Ni , Fe , Co , Cr , Pb , Mn , Ce , La , Zn , Cd та Mg і визначили, що найбільш ефективними є іони алюмінію і оксидирконію. І нітрати, і хлориди цих двох металів $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$, $AlCl_3 \times 6H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \times 2H_2O$, $ZrOCl_2 \times 8H_2O$ при 180 °С забезпечували 100%-ву конверсію гліюксалу з селективністю 91–94% за гліколевою кислотою та 85–87% за метилгліколатом. У роботі [3] як каталізатори перетворення гліюксалу в гліколеву кислоту досліджували різні сполуки Al , Si , Ga , Sn , B , Mn , Fe , серед яких найвищу активність мали солі (хлорид, нітрат, сульфат) та гідроксид алюмінію. Найкращим каталізатором, на думку авторів, є $Al(OH)_3$, який при використанні 15%-го розчину гліюксалу через 3 години реакції в інертній атмосфері при 165 °С забезпечував 92%-й вихід гліколевої кислоти.

Однак спільним недоліком вищезазначених процесів є складність очищення цільового продукту, зокрема від гомогенних каталізаторів.

Автори [18] досліджували перетворення водних і спиртових розчинів гліюксалу (5%) на різних гетерогенних каталізаторах: «Amberlyst-15» та низці целітів як промислових (CBV300, CBV500, CBV600, CBV712, CBV720, CBV760, CBV780, HSZ390 HUA, HSZ890 H0A), так і синтезованих авторами (Ti-MFI, Sn-MFI, MFI-ATSn, CBV720-ATGa). Найкращі результати (вихід гліколевої кислоти до 91% та до 83% метилгліколату) забезпечував Sn-MFI. Однак слід зауважити,

що для досягнення такого результату необхідний досить тривалий (6–18 годин) час реакції із використанням низькоконцентрованих (5%) розчинів.

З огляду на вищезазначене, розроблення ефективних каталізаторів та пошук оптимальних умов процесу одержання гліколевої кислоти та її похідних залишається актуальним завданням.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Оскільки за наведеними вище літературними даними сполуки алюмінію, цирконію і олова ефективно активували перетворення глюксалю, нами було синтезовано і протестовано каталізатори, які містили оксиди цих металів, а також оксиди титану і магнію. Для синтезу зразків змішаних оксидів MgO-ZrO_2 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ використовували водні розчини відповідних нітратів $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ і розчин гідроксиду амонію як осаджувач. Осад гідроксидів старили 20 год за температури 80°C , відфільтровували, промивали дистильованою водою (до $\text{pH} \approx 7$ фільтрату) і екструдували у вологому стані через отвір діаметром 2 мм. Потім висушували (120°C) та кальцинували 2 години при 550°C .

Зразок $20(\text{MgO-ZrO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ зі вмістом нанесеної фази 20% (мас.) синтезували методом просочення гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (виробництво НТЦ «Алвіго») сумісним розчином нітратів магнію і цирконію. Певну фракцію (0,5–2 мм) попередньо просушених (250°C 1 год) гранул оксиду алюмінію поміщали в розчин солей, обсяг якого визначали експериментально (за водопоглинанням). Потім зразок висушували за 120°C і кальцинували за 600°C , 2 год зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C} / \text{хв}$.

Для синтезу нанесених зразків $x\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (цифра в маркуванні зразка відповідає вмісту нанесеної оксидної фази в мас. %) гранули носія просочували відповідно розрахованою кількістю водного розчину тетраклориду олова та ізопропанольним розчином тетрабутоксиду титану. Далі зразки сушили при 110°C і прожарювали на повітрі 2 год при 550°C .

Текстурні параметри каталізаторів було розраховано з ізотерм-адсорбції-десорбції азоту на приладі «Quantachrome Nova 2200e Surface Area a. Pore Size Analyser».

Силу (H_0 , H_-) і концентрацію кислотних та основних центрів синтезованих оксидів було визначено з використанням індикаторів Гаммета (Aldrich) та методом зворотнього титрування, відповідно *n*-бутиламіну чи 2,4 динітрофенолу, адсорбованих на поверхні зразків у присутності бромтимолового синього [19].

Рентгенограми каталізаторів реєстрували на дифрактометрі «ДРОН-4-07» у випромінюванні Cu K_α лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку з геометрією зйомки за Бреггом – Brentано.

Для каталітичних досліджень використовували глюксаль у вигляді комерційно доступного 40%-го водного розчину (виробництва Китаю) і метанол (99 %, «Merck»). Каталітичні експерименти проводили в автоклавах із тефлоновими вкладишами (25 мл) при обертанні зі швидкістю 60 об/хв протягом 0,5–5 годин за температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Після проведення реакції автоклави охолоджували у льодяній бані, видаляли каталізатор шляхом фільтрування через паперовий фільтр. Для ідентифікації продуктів і оцінки конверсії глюксалю використовували метод ^{13}C ЯМР-спектроскопії («Bruker

Avance 400»). Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Також для аналізу використовували газовий хроматограф «Agilent Technologies 7820A GC System» та рідинний хроматограф «Waters System Brees» (HPLC) із рефрактометричним детектором.

Як еталони використовували гліколеву кислоту («Merck», high purity, 70 wt. % in water) та метилгліколат («Sigma-Aldrich», 98%). Значення конверсії глюксалу (X) та селективності продуктів (S) розраховували в мольних %. Вихід (Y) розраховували як $Y = S \cdot X$.

Текстурні характеристики, силу та концентрацію кислотних та основних центрів синтезованих каталізаторів представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Структурні та кислотно-основні характеристики синтезованих каталізаторів

Каталізатор	Склад	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$r_{\text{сеп}}$, нм	$C_{\text{кисл (основ), центрів}}$, ммоль/г	$H_{-} (H_{0})_{\text{max}}$
Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	280	0.82	5.1	1.1±0,05	≤+3.3
5TiO ₂ /Al ₂ O ₃ *	5мас.% TiO ₂	265	0.74	5.1	1.1±0,05	≤+0.8
10SnO ₂ /Al ₂ O ₃ *	10мас.% SnO ₂	250	0.67	5.6	1.3±0,05	≤+1.5
30SnO ₂ /Al ₂ O ₃ *	30 мас.% SnO ₂	230	0,62	5.4	1.6±0,05	≤+0.8
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ **	Al:Zr = 1.5 (моль)	280	0.28	2.0	1.1±0,05 (0,9±0,05)	+9.3 (≥-3.0)
MgO-Al ₂ O ₃ **	Mg:Al = 3 (моль)	260	0.40	2.4	0,9±0,05	≤+17.2
MgO-ZrO ₂ **	Mg:Zr = 4 (моль)	95	0.52	11.0	1.3±0,05	≤+17.2
20(MgO-ZrO ₂)/Al ₂ O ₃ *	20мас.% (Mg:Zr = 4)	195	0,60	6.1	1.45±0,05	≤+15,0

* синтез методом просочення

** синтез методом співосадження

Всі синтезовані зразки характеризуються розвинутою поверхнею 95–280 м²/г та середнім радіусом пор від 2 до 11 нм (табл. 1). γ-Al₂O₃ – це слабкокислотний оксид із $H_{0\text{max}} = +3,3$. Нанесення на оксид алюмінію TiO₂ або SnO₂ дозволяє одержати каталізатори з більш сильними кислотними центрами ($H_{0} = +0,8$). Збільшення кислотності каталізаторів TiO₂/Al₂O₃ та SnO₂/Al₂O₃

визначають кислотними центрами Льюїса – тетраедрично координованими іонами IVTi⁴⁺ та IVSn⁴⁺ відповідно, що було показано в роботах [20, 21]. На дифрактограмах зразків 5TiO₂/Al₂O₃ та 10SnO₂/Al₂O₃ присутні лише рефлекси оксиду алюмінію (рис. 1), тобто нанесені діоксиди титану і олова знаходяться в високодисперсному аморфному стані. Для зразка 30SnO₂/Al₂O₃, що містить

30 % оксиду олова (рис. 1), спостерігають невеликі піки при $2\theta = 26,5, 34,0$ та $51,7^\circ$, які відносяться до тетрагонального SnO_2 (JCPDS, № 41-1445).

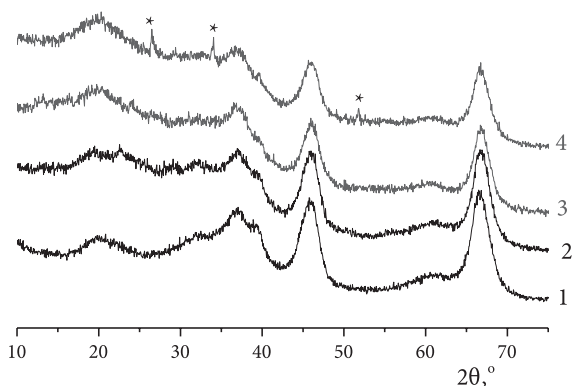


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1. – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2. – $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 3. – $10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4. – $30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (* SnO_2).

Синтезований методом співосадження зразок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ із співвідношенням $\text{Al}:\text{Zr} = 1.5$ – це амфотерний оксид, який характеризують наявністю як кислотних, так і основних центрів (табл. 1), а співосаджені $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ і MgO-ZrO_2 є досить сильними твердими основами з $\text{H}_\leq +17.2$ (табл. 1). Нанесення 20 мас % змішаного оксиду магнію і цирконію на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результаті дає катализатор з $\text{H}_\leq +15,0$ і концентрацію основних центрів 1,45 ммоль/г. За даними рентгеноструктурного аналізу, MgO-ZrO_2 , нанесений на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, залишається в аморфному стані. На дифрактограмі катализатора $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, крива 1) відсутні піки, притаманні синтезованому масивному MgO-ZrO_2 (рис. 2, крива 2), в якому присутні дві фази: MgO у формі периклазу (піки при $2\theta = 42,9^\circ$ та $62,2^\circ$) і $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ (піки при $2\theta = 30,6^\circ; 35,1^\circ; 50,9^\circ$ та $60,8^\circ$).

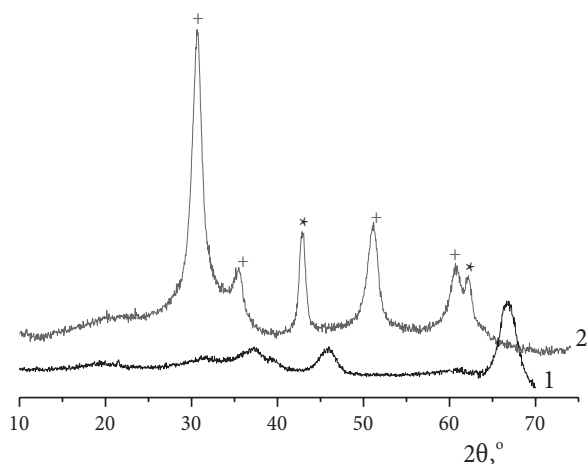


Рис. 2. Дифрактограми катализаторів: 1. – $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2. – $\text{MgO-ZrO}_2 (+\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}; *$ – MgO).

Каталітична конверсія водного розчину гліоксалу

На першому етапі було досліджено перетворення на синтезованих катализаторах водного розчину гліоксалу. Умови реакції було обрано, спираючись на літературні дані з певними змінами. Як і в роботі [18], автори якої досліджували конверсію гліоксалу на низці цеолітів, вміст катализатора складав 40% від маси чистого гліоксалу, що, відповідно, становить 16 % від маси розчину. Однак ми зменшили час реакції до 5 год замість 18 і використовували більш концентрований розчин гліоксалу (40%, а не 5%). Крім конверсії гліоксалу і селективності за гліколевою кислотою було визначено, яка частина утвореної гліколевої кислоти олігомеризується, що є, по суті, небажаним побічним процесом. У графі «вихід» наведено вихід мономерної форми гліколевої кислоти, який розраховували за формулою $Y = X S_1 S_2$, де X – конверсія гліоксалу, S_1 та S_2 – загальна селективність утворення гліколевої кислоти та її мономерної форми відповідно. Результати тестування наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Перетворення 40 % водного розчину гліюксалю в гліколеву кислоту
на синтезованих оксидних каталізаторах*.**

Каталізатор	Конверсія гліюксалю, %	Селективність за гліколевою кислотою, моль%	Співвідношення форм гліколевої кислоти, %		Вихід мономерної гліколевої кислоти, %
			мономер	олігомери	
----	4		100		4
Al_2O_3	83	94	36	64	28
$10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	91	95	38	62	30
$30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	97	100	46	54	45
$5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	98	100	41	59	40
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	78	82	59	41	38
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	94	85	76	24	60
$\text{MgO}-\text{ZrO}_2$	96	88	82	18	69
$20(\text{MgO}-\text{ZrO}_2)/$ Al_2O_3	96	87	80	20	67

* Умови реакції: 100 °С, 5 год, вміст каталізатора 16% від маси водного розчину гліюксалю

Без каталізатора в зазначених умовах спостерігали незначну конверсію гліюксалю (близько 4%, табл. 1). На чистому Al_2O_3 спостерігали 83 % конверсії гліюксалю, однак більша частина (64%) утвореної гліколевої кислоти олігомеризується, що зумовлює певну в'язкість утвореного продукту і ускладнює відділення гранул каталізатора методом фільтрування. На $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторах зростає конверсія і селективність утворення гліколевої кислоти, причому більшою мірою на $30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі, що має більшу концентрацію і силу кислотних центрів порівняно з $10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1). Подібні показники демонструє каталізатор $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, якому як і $30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, притаманні кислотні центри з $\text{H}_0 \leq +0.8$. Однак на всіх вищевказаних каталізаторах утворена гліколева кислота значною мірою перетво-

рюється в небажані олігомери. Результати показали, що на основних каталізаторах процес олігомеризації відбувався меншою мірою і в підсумку вихід моногліколевої кислоти був значно вищий. Таким чином, на протестованих змішаних оксидах можна одержувати гліколеву кислоту із гліюксалю, однак процес супроводжується побічними реакціями і утворений продукт потребує очищення. Проблема полягає в тому, що гліколева кислота термічно досить нестійка, має значну розчинність у воді і тому методи кристалізації чи фракційної перегонки є малоефективними. Як зазначалося вище, для її очищення зазвичай використовують метод електродіалізу.

Із точки зору розділення реакційної суміші і виділення цільового продукту алкілові естери гліколевої кислоти, зокрема метилгліколат, мають незаперечні переваги

порівняно з гліколевою кислотою, адже їх можна виділити методом перегонки.

Каталітична конверсія метанольного розчину гліоксалу

Синтезовані каталізатори було протестовано в реакції перетворення гліоксалу в метилгліколат ($C_3H_6O_3$). Для досліджень використовували 20%-й метанольний розчин гліоксалу, який готували шляхом розчинення зневодненого гліоксалу (у вигляді тримеру) в метанолі. Згідно одержаних результатів (табл. 3) за досліджуваних умов на кислотних Al-вмісних каталізаторах

спостерігали конверсію гліоксалу 15–53 % з утворенням значної кількості побічного продукту – диметилацеталю гліоксалу (1,1,2,2-тетраметоксиетану, $C_6H_{14}O_4$).

Більш ефективними каталізаторами синтезу метилгліколату з гліоксалу і метанолу є синтезовані основні оксиди, які забезпечують більшу селективність за цільовим продуктом. На рис. 3 наведено ^{13}C ЯМР-спектр продукту перетворення метанольного розчину гліоксалу на $MgO-ZrO_2$ -каталізаторі. У спектрі присутні лише сигнали метилгліколату і метанолу.

Таблиця 3

Перетворення 20 % метанольного розчину гліоксалу в метилгліколат на синтезованих оксидних каталізаторах *

Каталізатор	Конверсія гліоксалу, %	Селективність за метилгліколатом, моль%	Вихід метилгліколату, %	Ідентифіковані побічні продукти
----	4	0	0	
Al_2O_3	11	99	11	диметилацеталь гліоксалу
$10SnO_2/Al_2O_3$	51	56	29	ацеталь
$30SnO_2/Al_2O_3$	53	55	29	диметилацеталь гліоксалу
$5TiO_2/Al_2O_3$	19	80	15	диметилацеталь гліоксалу
$Al_2O_3-ZrO_2$	64	70	45	диметилацеталь гліоксалу
$Al_2O_3-ZrO_2^{**}$	91 ^{**}	59	54	диметилацеталь гліоксалу
$MgO-Al_2O_3$	78	100	78	-----
$MgO-ZrO_2$	89	100	89	-----
$MgO-ZrO_2^{**}$	100	100	100	-----
$20(Mg-Zr)/Al_2O_3^{**}$	97	98	95	сліди диметилацеталю гліоксалу

* Умови реакції: 100 °C, 3 год, вміст каталізатора 40% від маси гліоксалу

** 150°C, 1 год

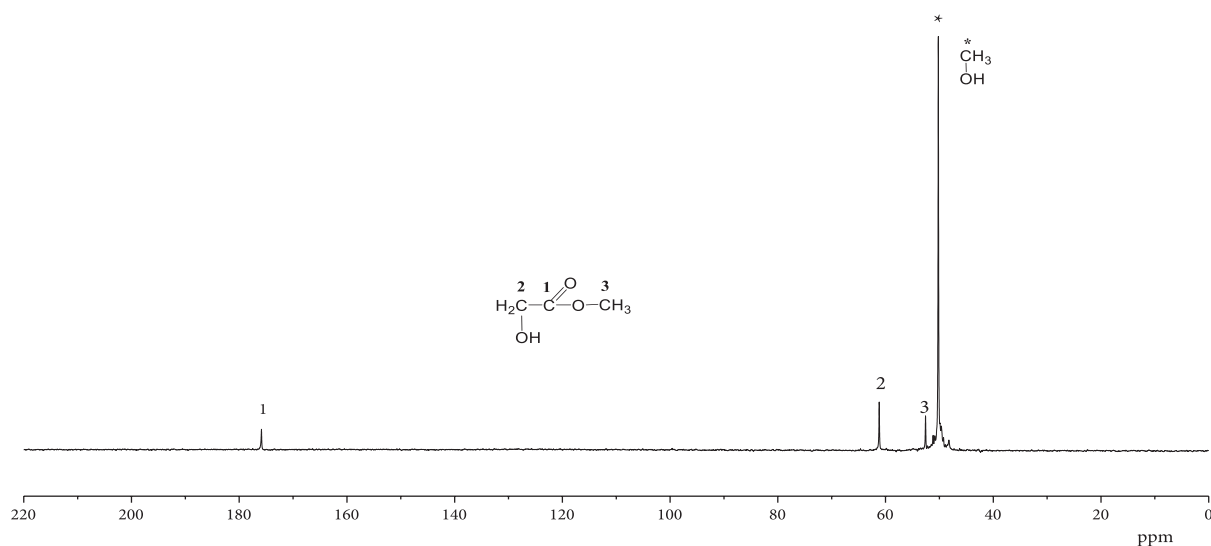


Рис 3. ^{13}C ЯМР-спектр продукту перетворення метанольного розчину гліоксалу на MgO-ZrO_2 -катализаторі після 1 год реакції при 150°C

Каталітична конверсія водно-метанольного розчину гліоксалу

Оскільки гліоксаль у вигляді 40%-го водного розчину, який виробляють у промислових масштабах, є значно доступнішим, ніж у безводному вигляді («Sigma-Aldrich», 95%, trimer), ми дослідили можливість синтезу метилгліколату з метанолу і водного розчину гліоксалу на MgO-ZrO_2 -катализаторах. Водно-метанольні розчини гліоксалу з мольним співвідношенням метанол : гліоксаль від 5 до 20 готували, додаючи до 40 %-го водного розчину гліоксалу розраховану кількість метанолу.

Таблиця 4

Каталітична конверсія водно-метанольних розчинів гліоксалу*

Мольне співвідношення ГЛ:МЕ**	Склад вихідного розчину, мас. %			Мольне співвідношення МЕ: H_2O ,	Конверсія гліоксалу, %	Селективність, моль%			Вихід МГ, %
	ГЛ	МЕ	H_2O			МГ**	ГК**	ДГЛ**	
MgO-ZrO_2									
1:5	19	52	29	1	93	63	37	0	58
1:10	12	69	19	2	98	79	21	0	77

Одержані дані (табл. 4) показують, що в результаті конверсії водно-метанольного розчину гліоксалу на MgO-ZrO_2 -катализаторах утворюється метилгліколат і гліолева кислота, кількість якої залежить від вмісту води в реакційній суміші (табл. 4). Обидва протестовані катализатори забезпечують досить високу конверсію гліоксалу і вихід метилгліколату, однак на масивному MgO-ZrO_2 селективність за метилгліколатом дещо вища за рахунок практично повної відсутності побічного продукту – диметилацеталю гліоксалу, певну кількість якого фіксували для нанесеного $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора.

Продовження таблиці 4

1:15	9	77	14	3	99	93	7	0	92
1:20	7	82	11	4	≈100	≈100	0	0	≈100
$20(\text{MgO-ZrO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$									
1:5	19	52	29	1	86	62	34	4	53
1:10	12	69	19	2	95	76	20	4	72
1:15	9	77	14	3	97	79	16	5	76
1:20	7	82	11	4	98	94	2	4	92

*Умови реакції: 150 °С, 1 год, вміст каталізатора 40% від маси гліоксалу.

** МЕ – метанол, ГЛ – гліоксаль, ГК – гліколева кислота, МГ – метилгліколат, ДГЛ – диметил-ацеталь гліоксалу

ВИСНОВКИ

Синтезовані каталізатори на основі оксидів магнію і цирконію є досить ефективними в процесі перетворення гліоксалу в гліколеву кислоту та її метиловий естер – метилгліколат, вихід якого за досліджених умов може досягати практично 100%.



Роботу виконано в рамках бюджетної теми 39 НТ ІСПЕ НАН України.

CATALYTIC SYNTHESIS OF GLYCOLIC ACID AND ITS METHYL ESTER FROM GLYOXAL

S. I. Levytska*, A. M. Mylin

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine

*e-mail: s_levytska@ukr.net

Glycolic acid is practically non-toxic to humans, has bactericidal properties and a weak odor, which makes it widely used in food (as a flavoring and preservative) textile (as a dye and tanning agent), cosmetics and pharmaceuticals (as a keratolytic and a skin care agent). Glycolic acid can also be converted to biodegradable polymer with good mechanical properties and excellent biocompatibility, which is used for different medical applications. In industry, glycolic acid is obtained by carbonylation of formaldehyde using as catalysts quite aggressive acids (H_2SO_4 , HCl , HF), hydrolysis of hydroxyacetonitrile under the influence of

acids (H_2SO_3 , H_3PO_3) or the enzyme nitrilase and saponification of chloroacetic acid with a double excess of alkali (NaOH, KOH). In addition to the non-ecological nature of used raw materials for this process there is a problem associated of purification of the product especially from homogeneous catalysts. The process of obtaining glycolic acid and its methyl ester from glyoxal over a number of solid acid and basic catalysts based on mixed oxides of aluminum, tin, titanium, zirconium, and magnesium has been studied. In study, commercially available 40% aqueous solution of glyoxal, anhydrous glyoxal trimer (Sigma-Aldrich, 95%) and methanol (99%, Merck) were used. Catalytic experiments were carried out in rotated steel autoclave (60 rpm) for 0.5–5 hours at temperatures of 100–170 °C. It is shown that the synthesized oxide catalysts after 5 h of reaction at 100 °C provide up to 98% conversion of an aqueous solution of glyoxal to glycolic acid with a selectivity of 83–100%. It was found that over the studied basic catalysts the undesirable oligomerization process of the formed glycolic acid occurred to a lesser extent and as a result the yield of monoglycolic acid was much higher (60–69%) than over acid catalysts (28–40%). The most selective MgO-ZrO_2 catalyst after 1 h of the reaction at 150 °C of methanolic glyoxal solution provides almost 100% yield of methyl glycolate.

Keywords: glycolic acid, methyl glycolate, glyoxal, oxide catalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Miltenberger K.* Hydroxycarboxylic acid, Aliphatic. // *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. – 2012. – **18**. – P. 481–492. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI: [10.1002/14356007.a13_507](https://doi.org/10.1002/14356007.a13_507)
2. *Kiyoura T., Kogure Y.* Synthesis of hydroxyacetic acid and its ether from glyoxal catalyzed by multivalent metal ions. // *Applied Catalysis A*. – 1997. – **156**. – P. 97–104.
3. *Ohshima T., Yamamoto Y., Takaki U., Inoue Y., Saeki T., Itou K. Maegawa Y., Iwasakia T., Mashima K.* Theoretical study of Al(III)-catalyzed conversion of glyoxal to glycolic acid: dual activated 1,2-hydride shift mechanism by protonated $\text{Al}(\text{OH})_3$ species. // *Chemical Communication*. – 2009. – P. 2688–2690.
4. *Salusjärvi L., Havukainen S., Koivistoinen O., Toivari M.* Biotechnological production of glycolic acid and ethylene glycol: current state and perspectives. // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2019. – **103**. – P. 2525–2535. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09640-2>.
5. *Cotellessa C., Peris K., Chimenti S.* Glycolic acid and its use in dermatology. // *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. – 1995. – **5**. – P. 215–217.
6. *Ginjupalli K., Shavi G. V., Averineni R. K., Bhat, M., Udupa N., Upadhya N. P.* Poly (α -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – **144** – P. 520–535. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.024>
7. *Jem K. J., Tan B.,* The Development and Challenges of Poly (lactic acid) and Poly (glycolic acid) // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2020. –

- 3 – P. 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.
8. <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-glycolic-acid-market>
9. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/glycolic-polyglycolic-acid>. Published Date: Oct 2019.
10. US Patent 2152852 Process for manufacture of glycolic acid. Loder D. J., du Pont de Nemours & Company. USA – publ.04.04.1939.
11. US Patent 5723662 Process for preparing a particularly pure glycolic acid. Ebmeyer F., et al., Hoechst Actiengesellschaft, Germany – publ.03.03.1998.
12. US Patent 3867440 Process for the preparation of glycolic acid. Kobetz P., Ethyl Corporation, USA – publ.18.02.1975.
13. US Patent 6416980 B1 Method for producing glycolic acid from glyconitrile using nitrilase. Chauhan S. et al., du Pont de Nemours & Company. USA – publ.09.07.2002.
14. US Patent 7638617 B2. Enzymatic production of glycolic acid. DiCosimo R. et al., du Pont deNemours & Company. USA – publ. 29.12.2009.
15. US Patent 7368492 B2 Process for the synthesis of glyconitrile. Foo T. et al. du Pont deNemours & Company. USA. – publ.06.05.2008.
16. *Mattioda G., Blanc A. Glyoxal // Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. – 2012. – 17. – P. 83–87. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI: 10.1002/14356007.a12_491.pub2*
17. *Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems // Energy Conversion and Management – 2009. – 50. – P 3147–3157. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>*
18. *Dapsens P. Y., Mondelli C., Kusema B. T., Verel R., Pérez-Ramírez J. A continuous process for glyoxal valorisation using tailored Lewis-acid zeolite catalysts // Green Chem. – 2014. – 16. – P. 1176–1186. DOI: 10.1039/c3gc42353k*
19. *Tanabe K. Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties; Academic Press: New York, NY, USA; London, UK. – 1970. – P. 5–35. ISBN 0-12-683250-1.*
20. Варварін А. М., Левицька С. І., Глушук Я. Р., Брей В. В. Парофазний синтез лактиду з етиллактату на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізаторі // Український хімічний журнал. – 2019. – 85(7). – P. 31–37. DOI: 10.33609/0041-6045.85.7.2019.31-37.
21. Prudius S. V., Hes N. L., Brei V. V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported $\text{SnO}_2\text{-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Colloids Interfaces – 2019. – 3. – P. 16. doi:10.3390/colloids301001.

REFERENCES

1. Miltenberger K. Hydroxycarboxylic acid, Aliphatic. *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. 2012. **18**: 481. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI: 10.1002/14356007.a13_507
2. Kiyoura T., Kogure Y. Synthesis of hydroxyacetic acid and its ether from glyoxal catalyzed by multivalent metal ions. *Applied Catalysis A*. 1997. **156**: 97.
3. Ohshima T., Yamamoto Y., Takaki U., Inoue Y., Saeki T., Itou K. Maegawa Y., Iwasakia T., Mashima K. Theoretical study of Al(III)-catalyzed conversion of glyoxal to glycolic acid: dual activated 1,2-hydride shift mechanism by protonated $\text{Al}(\text{OH})_3$ species. *Chemical Communication*. 2009. 2688.

4. Salusjärvi L., Havukainen S., Koivistoinen O., Toivari M. Biotechnological production of glycolic acid and ethylene glycol: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2019. **103**: 2525. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09640-2>.
5. Cotellessa C., Peris K., Chimenti S. Glycolic acid and its use in dermatology. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. 1995. **5**: 215.
6. Ginjupalli K., Shavi G.V., Averineni R.K., Bhat, M., Udupa N., Upadhy N.P. Poly (α -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. *Polymer Degradation and Stability*. 2017. **144**: 520. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2017.08.024>
7. Jem K.J., Tan B., The Development and Challenges of Poly (lactic acid) and Poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020. **3**: 60. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.
8. <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-glycolic-acid-market>.
9. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/glycolic-polyglycolic-acid>. Published Date: Oct 2019.
10. US Patent 2152852 Process for manufacture of glycolic acid. Loder D.J., du Pont de Nemours & Company. USA - publ.04.04.1939.
11. US Patent 5723662 Process for preparing a particularly pure glycolic acid. Ebmeyer F., et al., Hoechst Actiengesellschaft, Germany – publ.03.03.1998.
12. US Patent 3867440 Process for the preparation of glycolic acid. Kobetz P., Ethyl Corporation, USA- publ.18.02.1975.
13. US Patent 6416980 B1 Method for producing glycolic acid from glyconitrile using nitrilase. Chauhan S. et al., du Pont de Nemours & Company. USA - publ.09.07.2002.
14. US Patent 7638617 B2. Enzymatic production of glycolic acid. DiCosimo R. et al., du Pont de Nemours & Company. USA, publ.29.12.2009.
15. US Patent 7368492 B2 Process for the synthesis of glyconitrile. Foo T. et al. du Pont de Nemours & Company. USA. - publ.06.05.2008.
16. Mattioda G., Blanc A. Glyoxal. *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. 2012. **17**: 83. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI:10.1002/14356007.a12_491.pub2.
17. Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management* 2009. **50**: 3147.
18. Dapsens P. Y., Mondelli C., Kusema B. T., Verel R., Pérez-Ramírez J. A continuous process for glyoxal valorisation using tailored Lewis-acid zeolite catalysts // *Green Chem.* – 2014. **16**: 1176. DOI: 10.1039/c3gc42353k.
19. Tanabe K. *Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*; Academic Press: New York, NY, USA; London, UK, 1970. 5. ISBN 0-12-683250-1.
20. Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Brei V.V. Vapor-phase synthesis of lactide from ethyl lactate over TiO₂/SiO₂ catalyst. *Ukrainian Chemistry journal*. 2019. **85** (7): 31.
21. Prudius S. V., Hes N. L., Brei V. V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported SnO₂-ZnO/Al₂O₃. *Catalyst Colloids Interfaces* 2019. **3**: 16. doi:10.3390/colloids301001

Статтю надіслано 08.12. 2020.

Зміст

<i>Бардадим Ю. В., Кобилінський С. М., Кобріна Л. В., Рябов С. В.</i> Використання циклодекстринів для посилення ефективності діоксиду титану в процесах гетерогенного каталізу	7,	32
<i>Белан Б., Маняко М., Дзевенко М., Ковальська Д., Гладішевський Р.</i> Кристалічна структура нового силіциду $\text{Lu}_3\text{Ni}_{1,74}(2)\text{Si}_4$	5,	3
<i>Бережницька О. С., Іваха Н. Б., Роговицов О. О., Трунова О. К.</i> Синтез та дослідження лантанід-вмісних гібридних матеріалів на основі поліедральних олігомерних силсесквіоксанів	6,	74
<i>Бойчук О. В., Рябокінь О. А., Кравченко О. В., Пантелеймонов Р. А., Першина К. Д.</i> Термогальванічні ефекти у неізотермічному елементі на основі залізо-карбонowego композиційного електроду та лужного електроліту	4,	108
<i>Боровик П. В., Літвінчук М. Б., Бентя А. В., Орисик С. І., Зборовський Ю. Л., Орисик В. В., Пехньо В. І., Вовк М. В.</i> Синтез та спектральні характеристики комплексів $\text{Ru}(\text{III},\text{II})$, $\text{Rh}(\text{III})$ і $\text{Pd}(\text{II})$ з <i>N</i> -алілтіоамідами і продуктами їхньої протоно- та йодоциклізації	4,	63
<i>Бугаєнко В. В., Чуприна В. М., Лисенко О. В.</i> Властивості розплавів четверної сольової системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$	7,	65
<i>Велігіна Є. С., Качаєва М. В., Пільо С. Г., Москвіна В. С., Шабликіна О. В., Броварець В. С.</i> Синтез 4-гетарил-2-(дихлорометил)-піразоло[1,5- <i>a</i>][1,3,5]триазинів	5,	53
<i>Глоба Н. І., Лісничка Т. В., Шматок Ю. В., Сірош В. А., Кириллов С. О.</i> Структурні, поверхневі та електрохімічні характеристики TiO_2 для використання в літій-іонних акумуляторах	9,	14
<i>Гребенніков В. Н., Леоненко Є. В., Манорик П. А., Романовська Н. І., Кобилінська Н. Г., Шульженко О. В.</i> Вплив суперпарамагнітних наночастинок Fe_3O_4 на спектрально-люмінесцентні властивості сформованих у стаціонарних магнітних полях мезоструктурних плівок $\text{SiO}_2/\text{P}123/\text{Rh}6\text{G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,	78
<i>Данилюк І. Ю., Вовк М. В.</i> Синтетичні підходи до гідрованих піридо[<i>b</i>]-азепінів та їхніх бензанельзованих аналогів	8,	101
<i>Дзязько Ю. С., Федіна І. В., Захаров В. В., Коломієць Є. О., Куделко К. О.</i> Композиційні іоніти для переробки рідких відходів молочної промисловості	5,	38

- Зінченко В. Ф., Єршомін О. Г., Антонович В. П., Чівірева Н. О., Стоянова І. В., Вольчак Г. В., Дога П. Г.* Спектроскопічні властивості застиглих плавів системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ 10, 120
- Іваненко О. П., Павленко Т. В., Погоренко Ю. В., Омельчук А. О., Биков В. М.* Вплив умов синтезу оксидів кобальту та мангану та їхня здатність до каталітичного розкладу пероксиду водню 8, 111
- Кемський С. В., Юрченко О. О., Суйков С. Ю., Грозав А. М., Вовк М. В.* Pd/C-каталізоване гідрування метил пірол-3-карбоксилатів у діастереоселективному синтезі α -заміщених β -пролінів 2, 100
- Коновал О. А., Макаров А. С.* Температурна залежність динамічної в'язкості і тиксотропії високов'язкої нафти за присутності вищих спиртів при різній концентрації 6, 99
- Колбасов Г. Я.* Електрохімічний сенсор для визначення концентрації кисню у біологічних рідинах 2, 97
- Косянчук Л. Ф., Антоненко О. І., Грищенко В. К., Бусько Н. А., Ігнатова Т. Д., Воронцова Л. О.* Вплив азоініціаторів полімеризації метилметакрилату на процес утворення та морфологію поліуретан/поліметилметакрилат взаємопроникних полімерних сіток 9, 39
- Корнієнко О. А., Биков О. І., Самелюк А. В., Юрченко Ю. В.* Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ за температури 1250°C 3, 35
- Левицька С. І., Милін А. М.* Каталітичний синтез гліколевої кислоти та її метилового естеру з гліоксалу 12, 134
- Литвин В. А.* Синтетичні фульвокислоти з оплодня гранату 3, 48
- Лісовський І. В., Солопан С. О., Білоус А. Г., Хоменко В. Г., Барсуков В. З.* Розроблення та дослідження композитного електроліту на основі системи LATP/LIPF6 для літєвих акумуляторів 10, 75
- Мальцева Тетяна, Кублановський Валерій.* Електрокаталіз кисневої реакції на складних оксидах перехідних металів 12, 103
- Манілевич Ф. Д., Пірський Ю. К., Куций А. В., Данильцев Б. І.* Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та цинком 2, 63
- Мілованова О. І., Глоба Н. І., Першина К. Д., Шматок Ю. В.* Вплив концентрації і природи солі літію на характеристики гелевих електролітів ДМСО-ПВДФ-Lian 1, 22

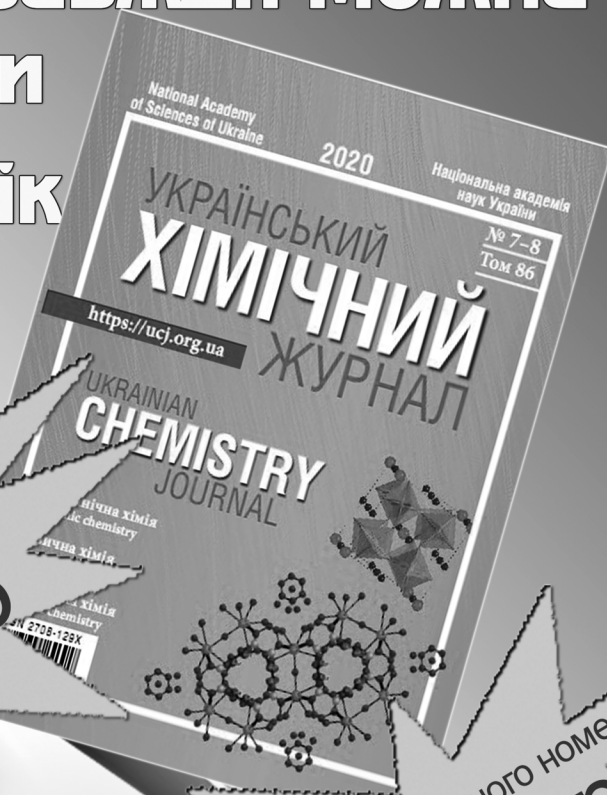
- Мороз М. В., Решетняк О. В., Демченко П. Ю., Прохоренко М. В., Соляк Л. В., Рудик Б. П., Перевізник О. Б., Прохоренко С. В. Термодинамічні властивості срібловмісних сполук системи Ag–Fe–Sn–S, отриманих низькотемпературним твердофазним синтезом 11, 34
- Нагорний П. Г. Рецензія на навчальний посібник «Нанохімія та нанотехнології» Терещенко К. В., Огєнка В. М. 10, 129
- Огєнка В. М., Орисик С. І., Харькова Л. Б., Янко О. Г. Синтез та спектральні характеристики перспективних нанорозмірних вуглецевих носіїв для адсорбційних та каталітичних процесів. 1, 3
- Омельчук А. О., Павленко Т. В., Іваненко О. П., Погорєнко Ю. В., Скриптурн І. М. Взаємодія діоксиду титану з евтектичним розплавом NaCl – CaCl₂ 11, 24
- Пантелеймонов Р. А., Крищук Т. В., Кордубан О. М., Огєнка В. М. Синтез графеноподібних структур плазмо-дуговим розрядом у середовищі рідкого азоту 10, 88
- Пантелеєва Ольга С., Плясовська Катєрина А., Штеменко Олександр В. Електрохімічні дослідження взаємодії сполук кофеїну з поліаніонами Мо та W з 1,3,5-трифєнілвердазильним радикалом 12, 124
- Першина К. Д., Бистрик О. В., Бойчук О. В., Гайдай О. Г., Ляшевський О. І., Перинська Н. І., Коваль Л. Б. Про можливості вторинного використання стічної води біоенергетичного комплексу 8, 126
- Пірський Ю. К., Лавриненко О. М., Крупєннікова О. С., Манілевич Ф. Д. Відновлення кисню на поверхні наноккомпозитів Fe₃O₄&Au 6, 87
- Пірський Ю. К., Манілевич Ф. Д., Панчишин Т. М., Колосовський Я. В., Алабут О. Г. Вплив полівінілпіролідону на синтез і каталітичні властивості платиновмісних каталізаторів електровідновлення кисню 7, 53
- Плутєнко Т. О., В'юнов О. І., Хоменко Б. С., Білоус А. Г. Синтез та діелектричні властивості кераміки La_{0,67-x}Li_xTi_{1-x}Al_xO₃ 11, 13
- Погорєнко Ю. В., Нагорний А. А., Омельчук А. О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи PbF₂–NdF₃–SnF₂ 5, 24
- Попов А. Ф., Капітанов І. В., Сердюк Г. О., Шумейко О. Є. Реакційна здатність нуклеофілів і α-ефект у процесах заміщення в електронодефіцитних центрах 7, 3

- Попов А. Ф., Капітанов І. В., Сердюк Г. О., Шумейко О. Є. Реакційна здатність нуклеофілів і α -ефект у процесах заміщення в електронodefіцитних центрах (част. 2) 8, 77
- Рождественська Л. М., Куделко К. О., Огенко В. М., Пліско Т. В., Більдюкевич О. В., Борисенко Ю. В., Чміленко В. В. Мембрани, модифіковані нанокompatитами гідратованого діоксиду цирконію та окисленого графену 4, 91
- Рождественська Л. М., Куделко К. О., Огенко В. М., Чанг М. Мембранні матеріали на основі пористого анодного оксиду алюмінію 12, 67
- Романовська Н. І., Манорик П. А., Селищев О. В., Яремов П. С., Шульженко О. В., Тербіленко А. В., Щербаков С. М., Цан Д. Р. Т. Вплив температури кальцинування на структурно-розмірні характеристики С,S-допованих TiO_2 наноструктур та їхня фотокаталітична активність у процесах фотодеградації цефтазидиму та доксицикліну 10, 95
- Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракуркчі Г. В. Особливості формування кобальтвмісних оксидних покриттів на силуміні 1, 12
- Селін Р., Черній В., Мохір А. Синтез модифікованих флуоресцеїнів для використання у клік-реакціях 3, 3
- Смола С. С., Снурнікова О. В., Алексеєва О. О., Кіріченко Т. І., Русакова Н. В. Особливості структури та спектрально-люмінесцентні властивості карбоксиметоксі заміщених калекс [4] аренів та їхні комплекси з лантанідами 3, 9
- Смола С. С., Фадєєв Є. М., Русакова М. Ю., Єфрьюшина Н. П., Русакова Н. В. SiO_2 - Al_2O_3 ксерогелі, приготовані золь-гель методом: синтез та люмінесцентні властивості 9, 3
- Смола С. С., Фадєєв Є. М., Русакова М. Ю., Снурнікова О. В., Алексеєва О. А., Русакова Н. В. Калікс[4]арени, модифіковані по нижньому ободу фрагментами ЕДТА (ДТПА), та їхні Ln(III) комплекси (Ln = Yb, Lu): синтез та люмінесцентні властивості у ближній ІЧ-області 5, 13
- Стасевич М. В., Зварич В. І., Новіков В. П., Вовк М. В. Синтетичний потенціал 9,10-антрахінонілдіазонієвих солей 9, 55
- Талібов Г. М., Багірлі А. Н., Ширінова Н. А. Синтез і визначення абсолютної конфігурації моноестерів α -гліколей аллілового та пропаргілового спиртів методом ПМР-спектроскопії 4, 126
- Тербіленко К. В., Неділько С. Г., Петренко О. В., Слободяник М. С., Чорній В. П. Синтез та люмінесцентні властивості твердих розчинів $\text{K}_{0,5x}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ 11, 3

- Фарат О. К., Залізна К. В., Варениченко С. А., Марков В. І.* Перегрупування заміщених 1,3-бензоксазінів у сполуках ксантенового типу **2**, 111
- Харченко О. Г., Смокал В. О., Крупка О. М.* Синтез мономерів на основі 6-гідроксиаурону та дослідження фотохімічних властивостей продуктів їхньої кополімеризації **4**, 118
- Хома Р. Є., Еннан А. А.-А., Чеботарьов О. М., Водзінський С. В., Длубовський Р. М., Топоров С. В.* Електрохімічні властивості водних розчинів амінометансульфонатів натрію **11**, 51
- Хоменко Д. М., Дорошук Р. О., Старова В. С., Распертова І. В., Севериновська О. В., Лампека Р. Д.* Синтез та дослідження властивостей комплексу цинку з 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазолом **6**, 65
- Чеботарьов О. М., Барбалат Д. О., Жеребко М. В., Снігур Д. В.* Комплексоутворення молібдену (VI) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілхроменієм та його галоген-похідними в розчинах. **3**, 26
- Чудінович О. В., Жданюк Н. В.* Взаємодія оксидів лантану та лютецію за температури 1500–1600 °С **3**, 19
- Штейнберг Л. Я.* Вплив замісників на швидкість реакції заміщених анілінів із бензойною кислотою, що каталізується полібутоксітitanатами **1**, 36
- Штейнберг Л. Я.* Вплив замісників на швидкість реакції мета- і паразаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксітitanатами **6**, 108
- Японцева Ю. С., Мальцева Т. В., Кублановський В. С.* Електрокаталітичне виділення водню на суперсплавах CoRe, CoWRe, осаджених із цитратного електроліту **9**, 28
- Яценко Л. М., Ярова Н. В., Воронцова Л. О., Бабіч О. В., Горбатенко О. М., Бровко О. О.* Фізико-хімічні та механічні характеристики епоксиретанових композитів **8**, 134

* Напівжирним шрифтом визначено номер журналу

**Це видання завжди можна
передплатити
на 2021 рік**



передплатний
індекс
74495

Вартість одного номера
152,20 грн.
без приймання передплати

на сайті

www.presa.ua



**та у кожному
поштовому
відділенні
України
за Каталогом
на стор. 153!**