

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 08

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

П. В. Торчинюк, О. І. В'юнов, В. О. Юхимчук, О. М. Грещук, С. В. Вакаров, А. Г. Білоус
ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСКІТІВ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
ПРИ ВИКОРИСТАННІ РОЗЧИННИКА ДМФА..... 63

В. Я Черній, І. М. Третьякова, Л. А. Томачинська, Ю. С. Герасимчук,
С. В. Черній, В. І. Пехньо
ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНІ ФТАЛОЦІАНІНАТИ ЦИРКОНІЮ(IV)
І ГАФНІЮ(IV) 82

А. М. Міщенко, О. К. Трунова, Т. О. Макотрик
ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК La(III)
ІЗ АЛІФАТИЧНИМИ β -КЕТОЕСТЕРАМИ..... 99

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

В. Х. Козін, А. В. Близнюк
ПОВЕДІНКА НІОБІУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ..... 116

Р. А. Пантелеймонов, О. В. Бойчук, К. Д. Першина, В. М. Огенко
ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ГРАФЕНУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ
ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ ГРАФЕН — ГРАФІТ 127

Contents

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

P.V. Torchyniuk, O.I. V'yunov, V.O. Yukhymchuk, O.M. Hreshchuk, S.V. Vakarov, A.G. Belous PHASE FORMATION PROCESSES OF ORGANIC-INORGANIC $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ PEROVSKITES USING A DMF SOLVENT	63
--	----

V.Y. Chernii, I.M. Tretyakova, L.A. Tomachynska, Y.S. Gerasymchuk, S.V. Chernii, V.I. Pekhnyo OUT-OF-PLANE COORDINATED ZIRCONIUM(IV) AND HAFNIUM(IV) PHTHALOCYANINATES	82
---	----

A.M. Mishchenko, E.K. Trunova, T.A. Makotryk THERMODESTRUCTION OF La(III) COORDINATION COMPOUNDS WITH ALIPHATIC β -KETOESTERS	99
--	----

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

V. Kozin, A. Blyzniuk NIOBIUM'S BEHAVIOR IN AQUEOUS HYDROFLUORIC ACID SOLUTION	116
--	-----

R.A. Panteleimonov, O.V. Boichuk, K.D. Pershina, V.M. Ogenko IMPACT OF THE GRAPHENE SYNTHESIS AND CONCENTRATION CONDITIONS ON ELECTRICAL PARAMETERS OF GRAPHENE — GRAPHITE SYSTEM	127
--	-----

PHASE FORMATION PROCESSES OF ORGANIC-INORGANIC $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ PEROVSKITES USING A DMF SOLVENT

P.V. Torchyniuk¹, O.I. V'yunov^{1}, V.O. Yukhymchuk², O.M. Hreshchuk²,
S.V. Vakarov¹, A.G. Belous¹*

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

²*V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine, Nauky Avenue, Kyiv 03028, Ukraine*

**e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua*

The organic-inorganic perovskite films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ were synthesized from solutions with different ratios (1:1, 1:2 and 1:3) of initial reagents (PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) in a DMF solvent. XRD and Raman spectroscopy shows that the perovskites are formed according to different schemes depending on the ratio of PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. At the ratio 1:1 of initial reagents, three intermediate compounds are formed: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$. At the ratio 1:2 of initial reagents four intermediate compounds are formed: in addition to the above phases, the phase $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ is found. And at the ratio 1:3 of initial reagents, only two intermediate phases, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$, are observed. The morphology of the perovskite films was established to depend primarily on the ratio of the initial reagents. The temperature of heat treatment changes only the grain size of films.

Keywords: organic-inorganic perovskite, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, intermediate compounds, stability.

INTRODUCTION. Nowadays, much of the energy comes from hydrocarbons, coal and other fossil fuels. Their usage in electricity generation leads to significant CO_2 emissions in the atmosphere, increases the greenhouse effect and changes the climate across the globe in disastrous proportions. The increase of energy produced by photovoltaic elements contributes to solving the problem of global warming [1]. Today, most solar panels are manufactured based on indirect band gap silicon. The active layers of these materials are relatively thick

(~200 μm) for the complete absorption of solar radiation in the visible and near-infrared ranges. This increases their cost and holds back the growth of solar power plants. Therefore, the direct band gap semiconductors with a high absorption coefficient in the visible spectral range based on environmentally friendly and economically attractive materials are of interest. They are characterized by a high level of properties, which allows them to be considered as promising materials for next-generation PV technologies: high electron mobility

($800\text{ cm}^2/\text{Vs}$) [2], long carrier diffusion length (over $1\text{ }\mu\text{m}$) [3, 4], ambipolar nature of moving charges [5], high absorption coefficient (greater than 105 cm^{-1}) [3], etc. The search for such materials is going in several directions. In particular, the following materials are investigated as an active layer of solar cells: multicomponent metal chalcogenides $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [6], organic semiconductors [7], semiconductor quantum dots [8], and organic-inorganic halides $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-y}\text{X}_y$ with perovskite structure [9].

In recent years, the efficiency of perovskite solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ has dynamically increased [9–11]. Indeed, they are quite promising materials for producing solar cells. The organic-inorganic perovskite films are relatively easy to synthesize, they have high light absorption coefficients in the visible spectral range and a large diffusion length of charge carriers [10]. Over the last 10 years, the efficiency of solar-to-electrical conversion of perovskite-based photoelectric elements has grown from 3% [11] to 25.2% [12].

However, organic-inorganic perovskites have some drawbacks. In particular, their structure degrades due to atmospheric humidity. To overcome the above problems, the processes in the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films have to be clearly described.

The ratio of starting reagents and the chemistry of precursors are the main factors affecting the structural and, as a result, physical and chemical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites [13–18]. The complex chemical interaction of an organic cation, a coordinating solvent, and an inorganic component determines the processes of crystal nucleation and formation [19] and consequently affects the properties of crystalline films. However, practically no data is published about the phase transfor-

mations during the synthesis of samples in different synthesis conditions (ratios of initial reagents, solvents, heat-treatment temperatures).

The aim of this work was to study in a wide temperature range (from 20 to $175\text{ }^\circ\text{C}$) the processes in the synthesis of organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films using the initial reagents $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2 in different ratios, which are dissolved in dimethylformamide (DMF).

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Materials. Lead iodide (PbI_2), methylammonium chloride ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) and pre-synthesized methylammonium iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) were used as starting materials. To stabilize the perovskite structure, iodine was partially substituted with chlorine by the addition of methylammonium chloride ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) [19]. In this paper, for simplicity, the solid solution $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$ will be further written as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Dried dimethylformamide (DMF) was used as the solvent.

Synthesis of methylammonium iodide and organic-inorganic perovskites. Methylammonium iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) was synthesized by the dropwise addition of aqueous HI (Sigma Aldrich, 57%, 1.0eq) into methylamine (Sigma Aldrich, aqueous, 40%, 1.05eq) under stirring at $10\text{ }^\circ\text{C}$. The solution was stirred for two hours, then the solvent was removed by rotary evaporation. The yellow-white crystals were washed three times with methyl tert-butyl ether, filtered, and dried overnight under vacuum to yield white crystals of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

For the deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films, the initial reagents, PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ with molar ratios of 1:1; 1:2; 1:3 were dissolved in DMF and stirred at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour. The crystalline $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films were formed in a dry

box. The previously prepared clear solution was deposited on to a purified glass substrate by spin-coating with a speed of 2400 rpm for 30 seconds. The films were thermally treated on a preheated hot plate at temperatures from 20 to 180 °C for 15 min.

The microstructure and the elemental composition of organic-inorganic perovskites were controlled using a scanning electron microscope SEC miniSEM SNE 4500MB equipped with EDAX Element PV6500/00 F spectrometer.

The phase composition of films was identified by X-ray diffractometry (XRD) using a DRON-4-07 diffractometer (CuK α -radiation, 40 kW, 20 mA) at $2\Theta = 5-50^\circ$, a step of 0.04° and a count time of 4 s.

Experimental Raman scattering spectra were studied at room temperature in the back-scattering geometry with an MDR-23 single-stage spectrometer equipped with a CCD detector (Andor) using $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm (diode-pumped

solid-state laser, CNILaser). The laser excitation power was kept as low as possible, to avoid the damage of molecules under investigation either due to heating or photochemical reactions.

Figure 1 shows SEM images of the surface of the synthesized films obtained on glass substrates at different ratios of the initial PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ reagents and heat treatment temperatures of 25 °C (a, b, c) and 75 °C (d, e, f). The ratio of the starting reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ has a decisive influence on the morphology of the synthesized films. The ratio of the initial components significantly affects the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ precursors and, accordingly, the subsequent growth of perovskite crystals and their shape [19, 20]. The heat treatment of films at different temperatures also affects their morphology. As the temperature of the heat treatment of films increases, the shape of the characteristic structures (grains) on their surface remains similar, although their dimensions are significantly reduced.

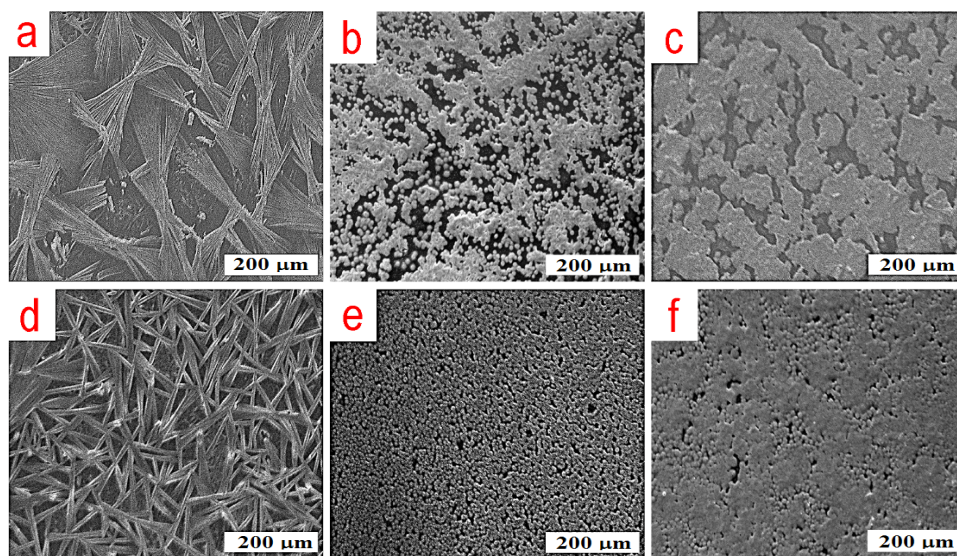


Fig. 1. SEM image of the surface of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films deposited on glass substrates at different ratios of the initial reagents: $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1$ (a, d); $1:2$ (b, e); $1:3$ (c, f), and at the temperatures: 25 °C (a, b, c) and 75 °C (d, e, f).

Table 1 shows literature data [21–28] on the unit cell parameters of the initial reagents, probable intermediate and terminal compounds in the films formed in a DMF solvent at different ratios of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

Table 1

Unit cell parameters at room temperature of the initial reagents, probable intermediate and terminal compounds in the synthesis of organic-inorganic perovskite films.

Compound	Symmetry and space group	Unit cell parameters	References
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$	Monoclinic $\text{P2}_1/\text{c}$ (№ 14)	$a = 4.5647(9) \text{ \AA}$ $b = 25.446(5) \text{ \AA}$ $c = 12.119(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 96.75(3)^\circ$ $Z = 4$ $V = 1397.9(5) \text{ \AA}^3$	[21]
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$	Orthorhombic Pnnm (№ 58)	$a = 17.165(9) \text{ \AA}$ $b = 21.955(4) \text{ \AA}$ $c = 4.5549(9) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Z = 2$ $V = 1716.6(6) \text{ \AA}^3$	[21]
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$	Triclinic P-1 (№ 2)	$a = 10.1714(15) \text{ \AA}$ $b = 11.335(3) \text{ \AA}$ $c = 12.394(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 111.18(3)^\circ$ $\beta = 101.11(3)^\circ$ $\gamma = 109.80(3)^\circ$ $Z = 2$ $V = 1170.0(7) \text{ \AA}^3$	[21]
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$	-	-	[22]
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic $\text{P2}_1/\text{n}$ (№ 14)	$a = 10.421(3) \text{ \AA}$ $b = 11.334(2) \text{ \AA}$ $c = 10.668(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 91.73(2)^\circ$ $Z = 2$ $V = 1259.4(5) \text{ \AA}^3$	[23]

Table 1

Compound	Symmetry and space group	Unit cell parameters	References
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclinic P21/m (№ 11)	$a = 10.46 \text{ \AA}$ $b = 4.63 \text{ \AA}$ $c = 11.10 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 101.50^\circ$ $Z = 2$ $V = 536.05(19)$	[24,25]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Tetragonal I4/mcm (№ 140)	$a = 8.870(2) \text{ \AA}$ $c = 12.669(8) \text{ \AA}$ $V = 996.8(7) \text{ \AA}^3$	[26]
PbI_2	Trigonal P-3m1 (№ 164)	$a = 4.558 \text{ \AA}$ $c = 6.986 \text{ \AA}$ $V = 125.69 \text{ \AA}^3$	[27]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	Tetragonal P4/nmm (№ 129)	$a = 5.12729(1) \text{ \AA}$ $c = 9.01794(2) \text{ \AA}$ $V = 237.074(1) \text{ \AA}^3$	[28]

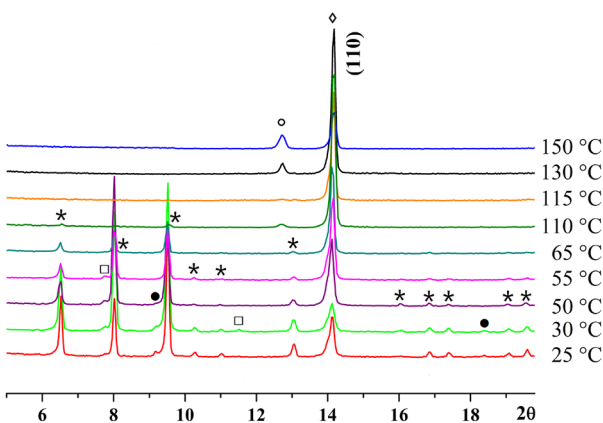


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of films prepared with the ratio 1:1 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ with heat treatment at different temperatures. The second phases are denoted by "□" – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$; "*" – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$; "●" – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$; "◊" – PbI_2 ; and "◊" – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Figure 2 shows the results of an XRD analysis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films prepared at a ratio of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ of 1:1 and at different temperatures of heat treatment.

The X-ray diffraction patterns of the films show the peaks corresponding to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (14.1 °) and second phases. In particular, the peaks at $2\Theta = 6.53^\circ, 8.04^\circ, 9.5^\circ, 10.03^\circ, 6.53^\circ, 11.06^\circ, 13.08^\circ, 16.13^\circ, 17.46^\circ, 19.18^\circ$ and 19.68° (denoted in Fig. 1 as "*") correspond to the phase $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ [21]. The X-ray peaks at $2\Theta = 7.71^\circ$ and 11.48° (denoted in Fig. 2 as "□") correspond to the compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$ [22], the peaks at $2\Theta = 9.15^\circ, 16.94^\circ$ and 18.36° (denoted in Fig. 2 as "●") correspond to the compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ [21], and the peaks

at $2\Theta = 12.7^\circ$ (denoted in Fig. 2 as “o”) correspond to the PbI_2 . Thus, depending on the temperature of heat treatment, the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films prepared with the ratio 1:1 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ contain three intermediate phases.

Figure 3 shows the results of an XRD analysis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films obtained at a ratio of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 1:2 after heat treatment in the temperature range from 20 to 170°C .

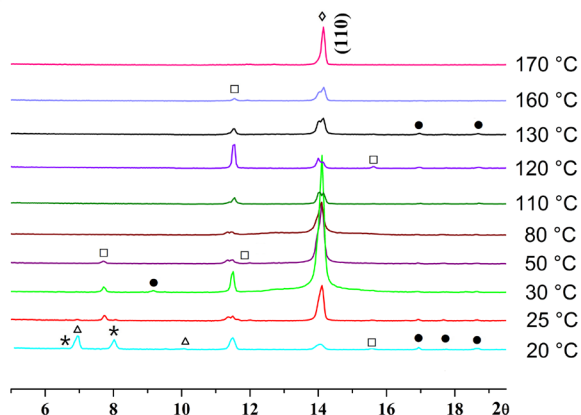


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of films prepared with the ratio 1:2 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ with heat treatment at different temperatures. The second phases are denoted by “□” – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$; “*” – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$; “●” – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$; “Δ” – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$; and “◇” – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

The analysis of the X-ray diffraction pattern of films shows that in addition to the peaks of the perovskite phase (14.1°), the peaks of other intermediate compounds are present. In particular, the peaks at 7.71° , 11.35° , 11.48° , 12° , and 15.59° indicate the formation of an intermediate compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ or $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$. The peaks at $2\Theta = 9.16^\circ$, 16.94° , 17.75° , and 18.66° indicate the

formation of the compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$; at $2\Theta = 6.94^\circ$ and 10.1° for the formation of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ and at $2\Theta = 6.53^\circ$ and 8.04° for the formation of $((\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8)$ compounds.

Figure 4 shows the results of an XRD analysis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films prepared at the ratio 1:3 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ at different temperatures of heat treatment.

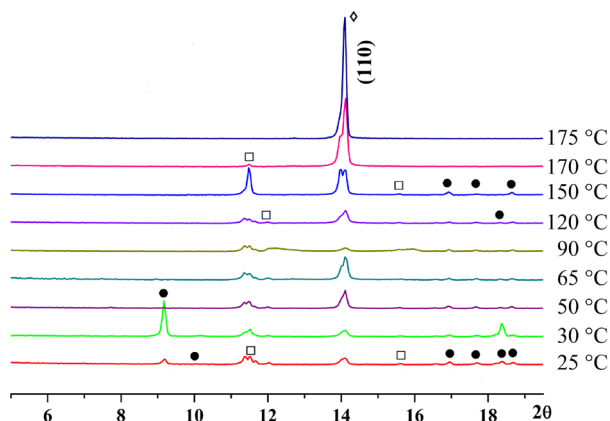


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of films prepared with the ratio 1:3 of the starting reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ with heat treatment at different temperatures. The second phases are denoted by “□” – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$; “●” – $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$; and “◇” – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Intense peaks of the perovskite phase (14.1°) and peaks from other intermediate phases are observed. In particular, the peaks at 2Θ angles of 11.35° , 11.48° , 11.64° , 12° , and 15.59° can be attributed to the intermediate phase $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$, at 2Θ angles of 9.16° , 10.1° , 16.94° , 17.75° , 18.36° , and 18.66° to $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$.

To determine the temperature ranges of the formation of the intermediate compounds in the synthesized films, Raman spectroscopy was used. It should be noted that the interac-

tion of laser excitation with the sample results in several types of radiation: inelastic (Raman) scattering, elastic (Rayleigh) scattering, and photoluminescence (PL). The intensity of Rayleigh scattering depends significantly on the morphology of films, which, like PL, interferes with the recording of Raman spectra of perovskite films [29,30]. In the presence of intense PL, it is not possible at all to record the Raman spectrum of these films. The PL band of perovskites is quite wide (675–850 nm), so to excite Raman spectra, the laser radiation in the spectral regions before and after the PL band should be used [31,32]. However, if the film consists of several compounds, it is difficult to consider all of these factors. That is why a change in the film composition may not result in the appearance/disappearance of Raman bands of a particular compound. In this case, the spectrum changes as a whole due to the overlapping of the contribution of Raman and Rayleigh scattering, and PL. The analysis of such changes allows us to evaluate the phase,

component and morphological changes that occurred during the formation of the film at different ratios of the initial reagents and temperature of heat treatment.

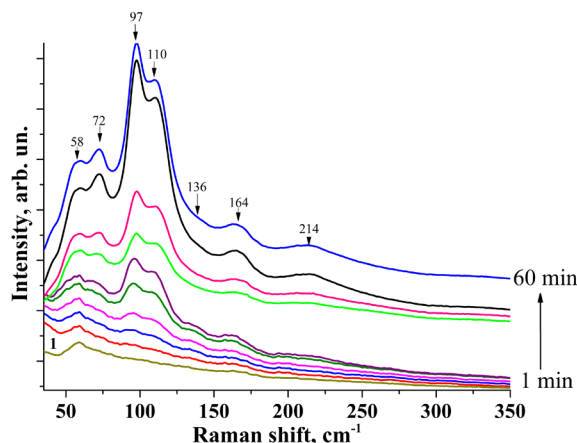


Fig. 5. Raman spectra of a film obtained at a ratio of the starting reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ of 1:1 at a temperature of 90 °C with intensive laser treatment (laser radiation density $\sim 1.5 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$) and varying the irradiation time from 1 to 60 minutes.

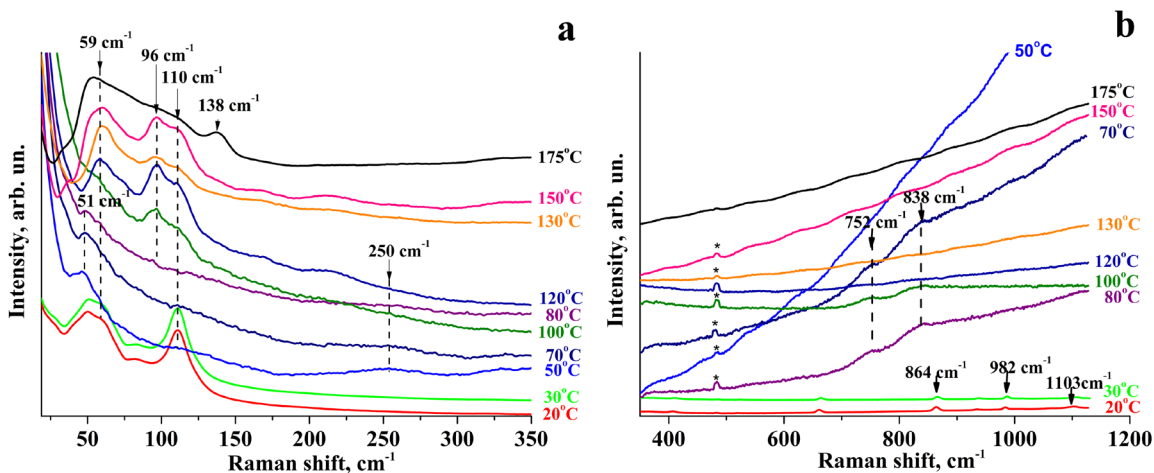


Fig. 6. Raman spectra of films prepared at the ratio 1:1 of initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and with heat treatment at different temperatures. (a) Raman spectra in the low-frequency range, (b) Raman spectra in the high-frequency range.

Figure 5 shows that in the spectrum of the original film (curve 1) there is a low-intensity band in the region of 58 cm^{-1} , which corresponds to I-Pb-I vibrations [33]. As the irradiation time increases, perovskite decomposes into $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2 , as evidenced by an increase in the intensity of the bands of the latter compound over time. Subsequently, to record the Raman spectra of perovskite films, the intensity of laser excitation radiation was chosen such that it did not lead to degradation of the film under investigation, even prolonged action.

Figure 6 shows Raman spectra of the synthesized films prepared at the ratio 1:1 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ after heat treatment at different temperatures.

The Raman spectrum of a film formed at 20 to $30\text{ }^\circ\text{C}$ contains intense bands of Pb-I vibrations (59 and 110 cm^{-1}), CH_3NH_3 vibrations (110 and 138 cm^{-1}) corresponding to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite and intermediate compounds, and bands of the DMF solvent (864 , 982 , 1103 cm^{-1} , etc.). Increasing the temperature of the film heat treatment to $30\text{ }^\circ\text{C}$ leads to the disappearance of the bands at 59 and 110 cm^{-1} and the emergence of a low-frequency band with a maximum of 51 cm^{-1} and intense photoluminescence (PL)

The emergence of intensive PL is most likely associated with the compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$. According to X-ray diffraction data at temperatures above $30\text{ }^\circ\text{C}$, the content of the compound in the film increases due to the decomposition of the compounds $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$.

At temperatures of 50 – $100\text{ }^\circ\text{C}$, in the spectra there appear bands at 51 , 250 , 752 , 838 cm^{-1} , which can be assigned to the compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$. When the tempera-

ture rises to $100\text{ }^\circ\text{C}$, the intensity of PL decreases, which is associated with a decrease in the content of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ in the film of organic-inorganic perovskite. At temperatures of 50 – $100\text{ }^\circ\text{C}$, the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite content increases. During the formation of films at a temperature of $100\text{ }^\circ\text{C}$, bands with frequencies of 110 and 96 cm^{-1} , which are characteristic of PbI_2 , appear in the Raman spectrum. According to X-ray diffraction at a temperature of $100\text{ }^\circ\text{C}$, in addition to perovskite, phases of PbI_2 and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ are present in the film. At $115\text{ }^\circ\text{C}$, a single-phase film of organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite is formed. At temperatures above $120\text{ }^\circ\text{C}$, PbI_2 bands (51 , 59 and 110 cm^{-1}) have appeared, and their intensity increases.

When using starting reagents with a ratio of PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ of 1:1 for the synthesis of perovskite film, the single-phase perovskite is formed at $115\text{ }^\circ\text{C}$, which degrades at temperatures above $115\text{ }^\circ\text{C}$ with the formation of PbI_2 .

Figure 7 shows Raman spectra of films prepared at a ratio of 1:2 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and heat-treated at different temperatures. As for the films obtained at a ratio of PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ of 1:1, bands of Pb-I vibrations (~ 65 – 106 cm^{-1}) corresponding to perovskite, intermediate compounds, and the DMF solvent (864 , 982 , 1103 cm^{-1}) are present in the Raman spectra of films obtained at temperatures from 20 to $30\text{ }^\circ\text{C}$. At higher temperatures, bands of DMF do not appear in the spectra. Instead, in the temperature range of 40 to $90\text{ }^\circ\text{C}$ in the low-frequency region of the Raman spectra, bands appear with maxima in the region of 80 and 106 cm^{-1} , which are characteristic of perovskites and other phases. At the same time, in the high-frequency part of the spectrum for films formed in the tem-

perature range from 50 to 120 °C, bands with a frequency of $\sim 1207\text{ cm}^{-1}$ appear, which most likely correspond to the phases $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$.

According to X-ray data, these phases are present in the perovskite film in this tem-

perature range. Heating such films even to 175 °C does not lead to their decomposition into $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2 . The presence of the $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$ phase in the film may lead to greater stability of perovskite.

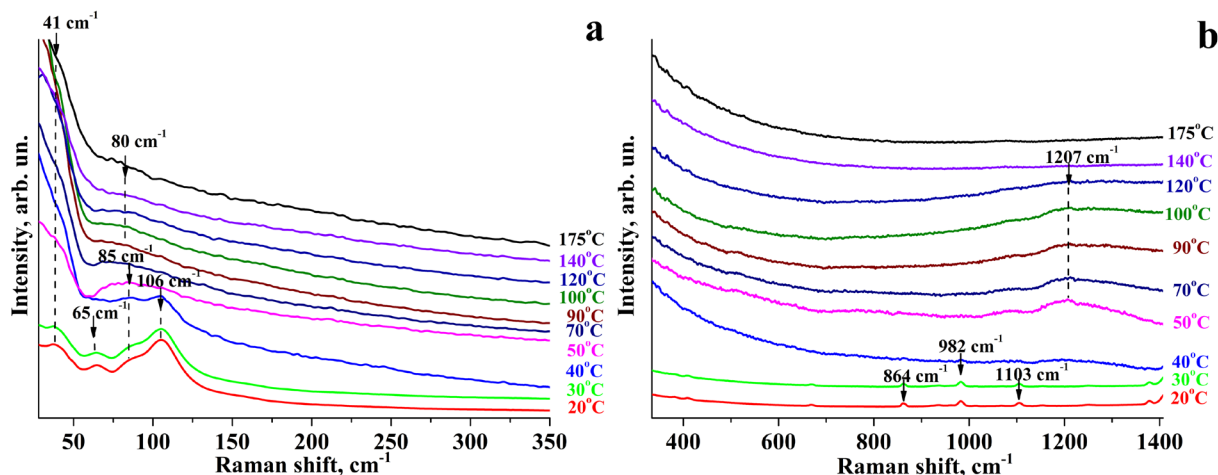


Fig. 7. Raman spectra of films prepared at the ratio 1:2 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and heat-treated at different temperatures. (a) Raman spectra in the low-frequency range, (b) Raman spectra in the high-frequency range.

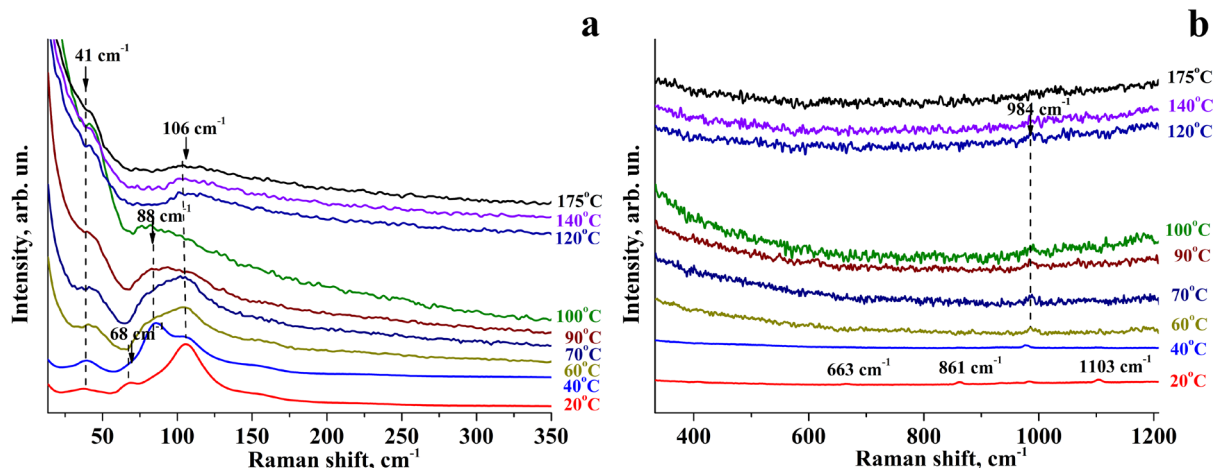


Fig. 8. Raman spectra of films prepared at the ratio 1:3 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and heat-treated at different temperatures. (a) Raman spectra in the low-frequency range, (b) Raman spectra in the high-frequency range.

Figure 8 shows Raman spectra of films prepared at the ratio 1:3 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and the variation of the heat treatment temperature from 20 to 175 °C. In the temperature range from 20 to 30 °C, bands characteristic of DMF (861, 982, 1103 cm^{-1}) appear in the spectra. At temperatures above 30 °C, DMF bands in the spectra are no longer visible. For films formed at temperatures in the range from 20 to 100 °C, bands characteristic of perovskite and other phases appear in the Raman spectra. Indeed, when the film formation temperature changes, the intensity of the bands is redistributed in the range from 80 to 110 cm^{-1} , which is characteristic of the vibrations of different phases, both $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$. At temperatures above 120 °C, bands characteristic of perovskite with a maximum of 106 cm^{-1} appear in the spectra and, as in the case of film synthesis using the starting components in a ratio of 1:2, degradation of the perovskite phase to PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ is not observed. The band at 980 cm^{-1} can be assigned to the compounds $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$. At a temperature of 175 °C, this band is not observed, which indicates the decomposition of compounds and the formation of a single-phase film of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite.

XRD and Raman spectroscopy data allows the reaction schemes of the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite and intermediate compounds at different ratios of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ to be recorded.

Figure 9 shows the scheme of the formation reaction of perovskite and intermediate phases at the ratio 1:1 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and using the DMF solvent.

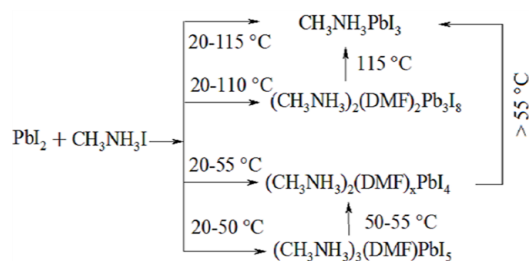


Fig. 9. The scheme of the formation of perovskite and intermediate compounds at the ratio 1:1 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and using DMF.

In this case, the intermediate phases are $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$.

Figure 10 shows the scheme of the formation reaction of perovskite and intermediate phases at the ratio 1:2 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and using the DMF solvent.

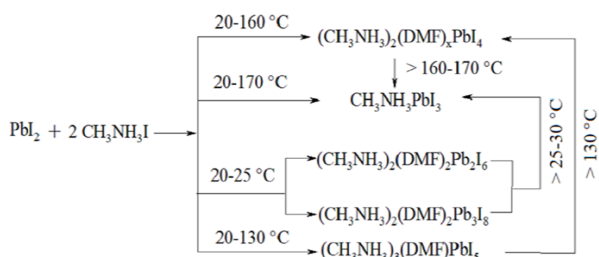


Fig. 10. The scheme of the formation of perovskite and intermediate compounds at the ratio 1:2 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and using DMF.

In this case, among the intermediate phases, besides $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$, the phase $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ is additionally observed.

Figure 11 shows the scheme of the formation reaction of perovskite and intermediate phases at the ratio 1:3 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and using the DMF solvent.

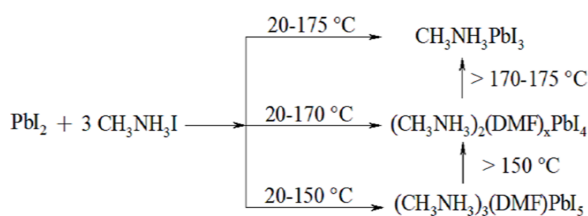


Fig. 11. The scheme of the formation of perovskite and intermediate compounds at the ratio 1:3 of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and using DMF.

In this case, the intermediate phases are only $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$.

At the first glance, the schemes presented above are contradictory, while they show that the same intermediate phases may exist at different temperatures depending on the initial reaction conditions. However, XRD proves this fact. Indeed, the stability of the intermediate compounds and the sequence of their conversion to perovskite depend on their properties. The difference in temperature stability can be

shown based on the enthalpies of intermediate compounds formation (Table 2). The compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ is the most stable at the ratio 1:1 of the initial components PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Increasing the ratio of the initial reagents decreases the temperature of interval of the existence of this compound. In contrast to $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, the temperature interval of existence of the unstable compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ increased with an increase in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ amount (Table 2).

XRD shows that $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films prepared on glass substrates at different ratios of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ may contain other intermediate compounds after heat treatment at different temperatures. The phase composition of the film depends on the ratio of the initial reagents and the temperature of heat treatment. The presence of other compounds in the film, on the one hand, reduces the proportion of perovskite and, on the other hand, can contribute to its stability in the surrounding atmosphere.

Table 2

Enthalpy of formation [14] and temperature interval of existence of intermediate compounds at different ratios of starting reagents.

Compound	Enthalpy of formation (kcal/mol)	Temperature interval of existence		
		1:1	1:2	1:3
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$	-180.1	20-110 °C	20-25 °C	–
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$	-177.6	–	20-25 °C	–
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$	-133.8	20-50 °C	20-130 °C	20-150 °C
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$	–	20-55 °C	20-160 °C	20-170 °C

The influence of moisture on the stability of organic-inorganic perovskite has been studied. The stability of organic-inorganic perovskite films was determined by X-ray diffractometry.

The stability of the films was evaluated from the content of the PbI_2 phase, which is formed as a result of the degradation of the organic-inorganic perovskite film. The diffractometry

results are analyzed and presented as the dependence of the PbI_2 phase content on the time of exposure to moisture (Fig. 12.).

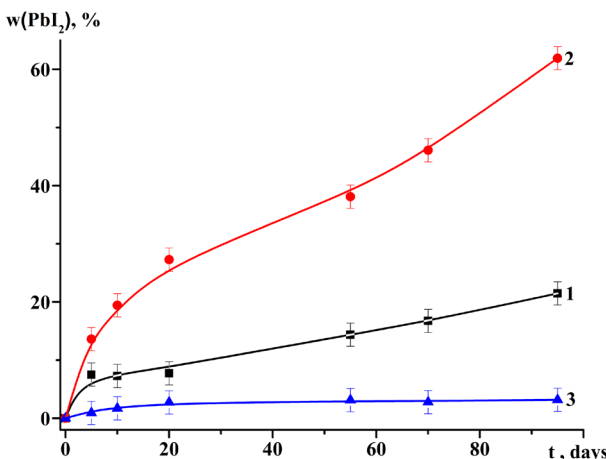


Fig. 12. The dependence of the PbI_2 phase content in the decomposition of perovskite prepared with different ratios of starting reagents: (1) 1:1; (2) 1:2; (3) 1:3.

It was established that moisture significantly affects the stability of organic-inorganic perovskite films. The films obtained at a ratio of starting reagents of 1:3 are the most stable. The formation of these films of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite occurs through the formation of 2 intermediate compounds. The films obtained at a ratio of starting reagents of 1:2 show the least resistance to moisture, they are characterized by the formation of 4 intermediate compounds. The formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite at a ratio of 1:1 occurs through the formation of 3 intermediate compounds, and these films show better stability to moisture than the films obtained at a ratio of starting reagents of 1:2, but lower stability than for films at a ratio of 1:3. Thus, the presence of a certain number of intermediate compounds affects the properties of organic-inorganic perovskite.

Raman spectroscopy confirms the formation of the intermediate compounds and determines the temperature intervals of their existence. The ratio of initial reagents and the temperature of heat treatment should be controlled at the synthesis of perovskite films since it affects the presence of intermediate phases and, as a result, the morphology of films and the processes of their degradation.

CONCLUSIONS. The formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films at different ratios (1:1, 1:2 and 1:3) of the initial reagents PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ dissolved in the DMF and after heat treatment at different temperatures from 20 to 175 °C has been investigated. SEM established that the morphology of the films mainly depends on the ratio of the initial reagents. The temperature of heat treatment changes only the dimensions of the characteristic structures of films. The presence of other compounds in the film influences the morphology of the film and, as a result, the reflection and absorption of solar radiation.

XRD and Raman spectroscopy show that depending on the ratio of the initial reagents and the heat treatment temperature of films, the formation of organic-inorganic perovskite occurs according to different schemes: through the formation of 3, 4 or 2 intermediate compounds at the ratio of the initial reagents of 1:1, 1:2 or 1:3, respectively. The intermediate phases $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ in the films were found. The presence of intermediate compounds can significantly affect the degradation of films. It has been established that moisture significantly affects the stability of organic-inorganic perovskite films. The films obtained at a ratio of starting reagents of 1:3 are the most stable.



Acknowledgements

The authors acknowledge the support from the Targeted Program of Basic Research of the National Academy of Sciences of Ukraine “Advanced fundamental research and innovative development of nanomaterials and nanotechnologies for the needs of industry, healthcare, and agriculture” (State registration № 0120U102242).

ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСКІТІВ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РОЗЧИННИКА ДМФА

П. В. Торчинюк¹, О. І. В'юнов^{1*},
В. О. Юхимчук², О. М. Грещук²,
С. В. Вакаров¹, А. Г. Білоус¹

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

²Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, Київ 03028, Україна

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Плівки органо-неорганічних перовскітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ було синтезовано з розчинів із різним співвідношенням (1:1, 1:2 та 1:3) вихідних реагентів (PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) у розчиннику ДМФА. Методами рентгенофазового аналізу та раманівської спектроскопії було показано, що органо-неорганічні перовскіти утворюються за різними схемами залежно від співвідношення PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

При співвідношенні вихідних реагентів 1:1, крім органо-неорганічного перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, утворюються три проміжні сполуки: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$. При співвідношенні вихідних реагентів 1:2 утворюються чотири проміжні сполуки: крім зазначених фаз, виявляється фаза $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$. При збільшенні співвідношення вихідних реагентів до 1:3 спостерігають лише дві проміжні фази $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{DMF})_x\text{PbI}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$. Встановлено, що морфологія плівок перовскітів залежить, перш за все, від співвідношення вихідних реагентів. Температура оброблення змінює лише розміри зерен плівок.

Наявність проміжних сполук при синтезі органо-неорганічних перовскітів може суттєво впливати на властивості плівок. Методом РФА було досліджено вплив вологи на стійкість плівок органо-неорганічних перовскітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, отриманих при співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:1, 1:2, 1:3$. Стійкість плівок оцінювали за вмістом фази PbI_2 , яка утворюється в результаті деградації плівки органо-неорганічного перовскіту. Показано, що стійкість плівок залежить від кількості проміжних сполук, які утворюються при синтезі перовскіту. Плівки перовскіту, які утворюються при співвідношенні 1:3 через формування та розпад двох проміжних сполук, є найстійкішими до дії вологи. Плівки перовскіту, отримані при співвідношенні 1:2 і в яких утворення перовскіту відбувається через утворення чотирьох проміжних сполук, є найменш стійкими до дії вологи.

Для синтезу плівок органо-неорганічних перовскітів необхідно контролювати

співвідношення вихідних реагентів і температуру оброблення плівки, оскільки це впливає на кількість проміжних фаз і, як результат, морфологію плівок, процеси їхньої деградації.

Ключові слова: органо-неорганічний перовскит, рентгенофазовий аналіз, раманівська спектроскопія, проміжні сполуки, стабільність.

ЛІТЕРАТУРА

1. Noh J. H., Im S. H., Heo J. H., Mandal T. N., Seok S. I., Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 2013, **13** (4). P. 1764–1769.
2. Valverde-Chávez D. A., Ponseca C. S., Stoumpos C. C., Yartsev A., Kanatzidis M. G., Sundström V., Cooke D. G., Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8** (12). P. 3700–3707.
3. Miyata A., Mitoglu A., Plochocka P., Portugall O., Wang J. T.-W., Stranks S. D., Snaith H. J., Nicholas R. J., Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 2015, **11** (7). P. 582–587.
4. Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Grätzel M., Mhaisalkar S., Sum T. C., Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 2013, **342** (6156). P. 344–347.
5. Gonzalez-Pedro V., Juarez-Perez E. J., Arsyad W.-S., Barea E. M., Fabregat-Santiago F., Mora-Sero I., Bisquert J., General working principles of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite solar cells. *Nano Letters*, 2014, **14** (2). P. 888–893.
6. Valakh M. Y., Kolomys O. F., Ponomaryov S. S., Yukhymchuk V. O., Babichuk I. S., Izquierdo-Roca V., Saucedo E., Perez-Rodriguez A., Morante J. R., Schorr S., Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2013, **7** (4). P. 258–261.
7. Abdulrazzaq O. A., Saini V., Bourdo S., Dervishi E., Biris A. S., Organic solar cells: a review of materials, limitations, and possibilities for improvement. *Particulate science and technology*, 2013, **31** (5). P. 427–442.
8. Nozik A. J., Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2002, **14** (1–2). P. 115–120.
9. Della Gaspera E., Peng Y., Hou Q., Spiccia L., Bach U., Jasieniak J. J., Cheng Y.-B., Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2015, **13**. P. 249–257.
10. Baig H., Kanda H., Asiri A. M., Nazeeruddin M. K., Mallick T., Increasing efficiency of perovskite solar cells using low concentrating photovoltaic systems. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, **4** (2). P. 528–537.
11. Rajagopal A., Yao K., Jen A. K. Y., Toward perovskite solar cell commercialization: a perspective and research roadmap based on interfacial engineering. *Advanced Materials*, 2018, **30** (32). P. 1800455.
12. Zhao W., Yang D., Liu S. F., Organic-inorganic hybrid perovskite with controlled dopant modification and application in

- photovoltaic device. *Small*, 2017, **13** (25). P. 1604153.
13. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131** (17). P. 6050–6051.
 14. Best Research-Cell Efficiency Chart. In *National Renewable Energy Laboratory*, 2020, Vol. 2020.
 15. Xie H., Liu X., Lyu L., Niu D., Wang Q., Huang J., Gao Y., Effects of precursor ratios and annealing on electronic structure and surface composition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120** (1). P. 215–220.
 16. Cui D., Yang Z., Yang D., Ren X., Liu Y., Wei Q., Fan H., Zeng J., Liu S., Color-tuned perovskite films prepared for efficient solar cell applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120** (1). P. 42–47.
 17. V'yunov O. I., Belous A. G., Kobylinska S. D., Kovalenko L. L., Impedance Analysis of Thin Films of Organic-Inorganic Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ with Control of Microstructure. *Nanoscale Research Letters*, 2018, **13** (1). P. 98.
 18. Belous A. G., V'yunov O. I., Kobylinska S. D., Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Influence of Synthesis Conditions on the Morphology and Spectral-Luminescent Properties of Films of Organic-Inorganic Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, **88** (1). P. 114–119.
 19. Belous A., Kobylinska S., V'yunov O., Torchyniuk P., Yuhymchuk V., Hreshchuk O., Effect of non-stoichiometry of initial reagents on morphological and structural properties of perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Nanoscale Research Letters*, 2019, **14** (4). P. 1–9.
 20. Торчинюк П. В., В'юнов О. І., Іщенко О. О., Курдюкова І. В., Власюк В. М., Костильов В. П., Білоус А. Г. Органо-неорганічний перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: морфологічні, структурні та електрофізичні властивості. *Український хімічний журнал*, 2019, **85** (9). P. 31–43.
 22. Petrov A. A., Sokolova I. P., Belich N. A., Peters G. S., Dorovatovskii P. V., Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Petrov A. V., Grätzel M., Goodilin E. A., Crystal structure of DMF-intermediate phases uncovers the link between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ morphology and precursor stoichiometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121** (38). P. 20739–20743.
 23. Roghabadi F. A., Ahmadi V., Aghmiuni K. O., Organic-Inorganic Halide Perovskite Formation: In Situ Dissociation of Cation Halide and Metal Halide Complexes during Crystal Formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121** (25). P. 13532–13538.
 24. Vincent B. R., Robertson K. N., Cameron T. S., Knop O., Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Canadian Journal of Chemistry*, 1987, **65** (5). P. 1042–1046.
 25. Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G., Chen Y., Walsh A., Critical Role of Water in Defect Aggregation and Chemical Degradation of Perovskite Solar Cells. *The journal of physical chemistry letters*, 2018, **9** (9). P. 2196–2201.
 26. Immler G. H., Li X., Xu B., Dobereiner G. E., Dai H.-L., Rao Y., Wayland B. B., Solid state transformation of the crystalline monohydrate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ to

- the $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ perovskite. *Chemical Communications*, 2015, **51** (56). P. 11290–11292.
27. Kawamura Y., Mashiyama H., Hasebe K., Structural study on cubic-tetragonal transition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2002, **71** (7). P. 1694–1697.
 28. Palosz B., The structure of PbI_2 polytypes 2H and 4H: a study of the 2H-4H transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1990, **2** (24). P. 5285.
 29. Yamamuro O., Matsuo T., Suga H., David W., Ibberson R., Leadbetter A., Neutron diffraction and calorimetric studies of methylammonium iodide. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1992, **48** (3). P. 329–336.
 30. Srimath Kandada A. R., Petrozza A., Photophysics of hybrid lead halide perovskites: The role of microstructure. *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49** (3). P. 536–544.
 31. Antoniadou M., Siranidi E., Vaenas N., Kontos A. G., Stathatos E., Falaras P., Photovoltaic Performance and Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskites. *Journal of Surfaces and Interfaces of Materials*, 2014, **2** (4). P. 323–327.
 32. Merdasa A., Bag M., Tian Y., Källman E., Dobrovolsky A., Scheblykin I. G., Super-resolution luminescence microscopy reveals the mechanism of photoinduced degradation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120** (19). P. 10711–10719.
 33. Barugkin C., Cong J., Duong T., Rahman S., Nguyen H. T., Macdonald D., White T. P., Catchpole K. R., Ultralow absorption coefficient and temperature dependence of radiative recombination of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite from photoluminescence. *The Journal of physical chemistry letters*, 2015, **6** (5). P. 767–772.
 34. Niemann R. G., Kontos A. G., Palles D., Kamitsos E. I., Kaltzoglou A., Brivio F., Falaras P., Cameron P. J., Halogen effects on ordering and bonding of CH_3NH_3^+ in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) hybrid perovskites: a vibrational spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120** (5). P. 2509–2519.

REFERENCES

1. Noh J. H., Im S. H., Heo J. H., Mandal T. N., Seok S. I., Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*. 2013. **13** (4): 1764–1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
2. Valverde-Chávez D. A., Ponseca C. S., Stoumpos C. C., Yartsev A., Kanatzidis M. G., Sundström V., Cooke D. G., Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Energy & Environmental Science*. 2015. **8** (12): 3700–3707. <https://doi.org/10.1039/c5ee02503f>.
3. Miyata A., Mitoglu A., Plochocka P., Portugall O., Wang J. T.-W., Stranks S. D., Snaith H. J., Nicholas R. J., Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*. 2015. **11** (7): 582–587. <https://doi.org/10.1038/nphys3357>.
4. Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Grätzel M., Mhaisalkar S., Sum

- T. C., Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*. 2013. **342** (6156): 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>.
5. Gonzalez-Pedro V., Juarez-Perez E. J., Arsyad W.-S., Barea E. M., Fabregat-Santiago F., Mora-Sero I., Bisquert J., General working principles of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite solar cells. *Nano Letters*. 2014. **14** (2): 888–893. <https://doi.org/10.1021/nl404252e>.
6. Valakh M. Y., Kolomys O. F., Ponomaryov S. S., Yuhymchuk V. O., Babichuk I. S., Izquierdo Roca V., Saucedo E., Perez Rodriguez A., Morante J. R., Schorr S., Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. 2013. **7** (4): 258–261. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307073>.
7. Abdulrazzaq O. A., Saini V., Bourdo S., Dervishi E., Biris A. S., Organic solar cells: a review of materials, limitations, and possibilities for improvement. *Particulate science and technology*. 2013. **31** (5): 427–442. <https://doi.org/10.1080/02726351.2013.769470>.
8. Nozik A. J., Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2002. **14** (1–2): 115–120. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0).
9. Della Gaspera E., Peng Y., Hou Q., Spiccia L., Bach U., Jasieniak J. J., Cheng Y.-B., Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells. *Nano Energy*. 2015. **13**: 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.028>.
10. Baig H., Kanda H., Asiri A. M., Nazeeruddin M. K., Mallick T., Increasing efficiency of perovskite solar cells using low concentrating photovoltaic systems. *Sustainable Energy & Fuels*. 2020. **4** (2): 528–537. <https://doi.org/10.1039/c9se00550a>.
11. Rajagopal A., Yao K., Jen A. K. Y., Toward perovskite solar cell commercialization: a perspective and research roadmap based on interfacial engineering. *Advanced Materials*. 2018. **30** (32): 1800455. <https://doi.org/10.1002/adma.201800455>.
12. Zhao W., Yang D., Liu S. F., Organic-inorganic hybrid perovskite with controlled dopant modification and application in photovoltaic device. *Small*. 2017. **13** (25): 1604153. <https://doi.org/10.1002/smll.201604153>.
13. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. **131** (17): 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
14. Best Research-Cell Efficiency Chart. In *National Renewable Energy Laboratory*, 2020. Vol. 2020.
15. Xie H., Liu X., Lyu L., Niu D., Wang Q., Huang J., Gao Y., Effects of precursor ratios and annealing on electronic structure and surface composition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. **120** (1): 215–220. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07728>.
16. Cui D., Yang Z., Yang D., Ren X., Liu Y., Wei Q., Fan H., Zeng J., Liu S., Color-tuned perovskite films prepared for efficient solar cell applications. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. **120** (1): 42–47. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09393>.
17. V'yunov O. I., Belous A. G., Kobylanska S. D., Kovalenko L. L., Impedance Analysis of Thin Films of Organic-Inorganic

- Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ with Control of Microstructure. *Nanoscale Research Letters*. 2018. **13** (1): 98.
<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2509-2>.
18. Belous A. G., V'yunov O. I., Kobylanskaya S. D., Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Influence of Synthesis Conditions on the Morphology and Spectral-Luminescent Properties of Films of Organic-Inorganic Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.98}\text{Cl}_{0.02}$. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018. **88** (1): 114–119. <https://doi.org/10.1134/S1070363218010188>.
19. Belous A., Kobylanska S., V'yunov O., Torchyniuk P., Yuhymchuk V., Hreshchuk O., Effect of non-stoichiometry of initial reagents on morphological and structural properties of perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Nanoscale Research Letters*. 2019. **14** (4): 1–9.
<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2841-6>.
20. Torchyniuk P., V'yunov O., Ishchenko A., Kurdyukova I., Vlasyuk V., Kostilyov V., Belous A., Organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: morphological, structural and photoelectrophysical properties. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85** (9): 31–43. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.31-41>.
22. Petrov A. A., Sokolova I. P., Belich N. A., Peters G. S., Dorovatovskii P. V., Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Petrov A. V., Grätzel M., Goodilin E. A., Crystal structure of DMF-intermediate phases uncovers the link between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ morphology and precursor stoichiometry. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. **121** (38): 20739–20743.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>.
23. Roghabadi F. A., Ahmadi V., Aghmiuni K. O., Organic-Inorganic Halide Perovskite Formation: In Situ Dissociation of Cation Halide and Metal Halide Complexes during Crystal Formation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. **121** (25): 13532–13538.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03311>.
24. Vincent B. R., Robertson K. N., Cameron T. S., Knop O., Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Canadian Journal of Chemistry*. 1987. **65** (5): 1042–1046.
<https://doi.org/10.1139/v87-176>.
25. Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G., Chen Y., Walsh A., Critical Role of Water in Defect Aggregation and Chemical Degradation of Perovskite Solar Cells. *The journal of physical chemistry letters*. 2018. **9** (9): 2196–2201.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00406>.
26. Immler G. H., Li X., Xu B., Dobereiner G. E., Dai H.-L., Rao Y., Wayland B. B., Solid state transformation of the crystalline monohydrate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3(\text{H}_2\text{O})$ to the $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ perovskite. *Chemical Communications*. 2015. **51** (56): 11290–11292.
<https://doi.org/10.1039/C5CC03741G>.
27. Kawamura Y., Mashiyama H., Hasebe K., Structural study on cubic-tetragonal transition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*. 2002. **71** (7): 1694–1697. <https://doi.org/10.1143/jpsj.71.1694>.
28. Palosz B., The structure of PbI_2 polytypes 2H and 4H: a study of the 2H-4H transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1990. **2** (24): 5285.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/24/001>.
29. Yamamuro O., Matsuo T., Suga H., David W., Ibberson R., Leadbetter A., Neutron diffraction and calorimetric studies of

- methylammonium iodide. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1992. **48** (3): 329–336. <https://doi.org/10.1107/S0108768192000260>.
30. Srimath Kandada A. R., Petrozza A., Photophysics of hybrid lead halide perovskites: The role of microstructure. *Accounts of Chemical Research*. 2016. **49** (3): 536–544. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00464>.
31. Antoniadou M., Siranidi E., Vaenas N., Kontos A. G., Stathatos E., Falaras P., Photovoltaic Performance and Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskites. *Journal of Surfaces and Interfaces of Materials*. 2014. **2** (4): 323–327. <https://doi.org/10.1166/jsim.2014.1060>.
32. Merdasa A., Bag M., Tian Y., Källman E., Dobrovolsky A., Scheblykin I. G., Super-resolution luminescence microspectroscopy reveals the mechanism of photoinduced degradation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. **120** (19): 10711–10719. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03512>.
33. Barugkin C., Cong J., Duong T., Rahman S., Nguyen H. T., Macdonald D., White T. P., Catchpole K. R., Ultralow absorption coefficient and temperature dependence of radiative recombination of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite from photoluminescence. *The journal of physical chemistry letters*. 2015. **6** (5): 767–772. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00044>.
34. Niemann R. G., Kontos A. G., Palles D., Kamitsos E. I., Kaltzoglou A., Brivio F., Falaras P., Cameron P. J., Halogen effects on ordering and bonding of CH_3NH_3^+ in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) hybrid perovskites: a vibrational spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. **120** (5): 2509–2519. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11256>.

Стаття надійшла 23.07.2021.

OUT-OF-PLANE COORDINATED ZIRCONIUM(IV) AND HAFNIUM(IV) PHTHALOCYANINATES

V.Y. Chernii*, I.M. Tretyakova¹, L.A. Tomachynska¹, Y.S. Gerasymchuk²,
S.V. Chernii¹, V.I. Pekhnyo¹

¹V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Akad. Palladina Ave., Kyiv, Ukraine

²Institute of Low Temperatures and Structural Research of the Polish Academy of Sciences, st. Okolna 2, 50-422, Wroclaw, Poland

*e-mail: v.chernii@gmail.com

The article is devoted to methods of synthesis, the structure, and spectral characteristics of zirconium and hafnium phthalocyaninates with out-of-plane coordinated ligands. The general scheme for the synthesis of out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines includes obtaining initial dichloride or dihydroxo complexes, which then undergo substitution reactions with β -dicarbonyl compounds, hydroxybenzoic, sulfo- and aliphatic carboxylic acids, etc. In the case of polyphenols, which are bidentate ligands, one ligand is coordinated to the central atom of the macrocycle. If β -dicarbonyl compounds or carboxylic acids are introduced into the reaction, two ligands are coordinated. The reactivity of the out-of-plane coordinated ligands of Zr and Hf phthalocyanines was also investigated. In all obtained out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines, the ligands are located in the *cis* position relative to the plane of the phthalocyanine macrocycle. X-ray diffraction, NMR, and UV-Vis spectroscopy have proved this arrangement of ligands. According to the X-ray diffraction data of Zr and Hf dibenzoylmethanato phthalocyanines, the metal atom is out of the plane of the phthalocyanine macrocycle, which itself is not planar. The central atoms are located almost in the middle between the N4 planes of the phthalocyanine macrocycle and the O4 of the extraplanar ligands. The UV-Vis spectra of out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines in organic solvents have a typical appearance for most metal phthalocyanines, characterized by a B-band of absorption in the region of 335–350 nm, a Q-band at 680–690 nm, and its satellite in the region of 615–620 nm. If the extraplanar ligand is a chromophore (e.g., curcumin or condensed derivatives of dehydroacetic acid), there are additional absorption bands in UV-Vis spectra located between the B- and Q-bands. The influence of the nature of the central metal atoms, ligands and solvents on the fluorescent properties of the out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines was also discussed.

Keywords: phthalocyanines, zirconium, hafnium, synthesis, spectroscopy.

INTRODUCTION. The phthalocyanine macrocycle was first obtained by chance in 1907 [1] and its copper salt in 1927 [2] as a by-product of reactions of phthalic acid derivatives. The new unknown substance attracted attention because it had deep blue color, was thermally stable, and did not decompose in alkalis and acids. In 1934, Linstead showed that phthalocyanines are formed at high temperatures from various phthalic acid derivatives via the stage of formation of 1,2-dicyanobenzene, and that phthalocyanine itself is its tetramer and may contain a metal ion [3]. The following year, Robertson confirmed the structure and aromaticity of the phthalocyanine macrocycle by X-ray diffraction [4]. Subsequently, Linstead developed general methods for the synthesis of various phthalocyanine precursors, in particular, o-dinitriles [5–8], metal phthalocyanines [9–13], substituted phthalocyanines [14, 15], and their analogues [16–23]. To date, complexes of phthalocyanines with most metals and some nonmetals have been described [24].

Phthalocyanines are aromatic systems wherein the number of π -electrons in the conjugate system corresponds to Huckel's rule ($4n + 2$) and is 42 electrons. Their aromaticity is confirmed by the proximity of the bond lengths in the molecule: the bond length (C-N) in the macrocycle (1.35 Å) is close to the bond length in benzene nuclei (1.40 Å). At the same time, the bond length (C-C) between the macrocycle and benzene rings is significantly longer; it is 1.50 Å, which is close to the length of the σ -bond (1.54 Å). This indicates that the coupling between the π -electron systems of the macrocycle and benzene nuclei is weak. Thus, there are two quasi-autonomous aromatic sys-

tems of benzene nuclei and an aromatic macrocyclic system in the molecule [25]. The π -electron system of the phthalocyanine molecule is quite large; the difference in the energy level of HOMO and LUMO corresponds to the photon energy of the long-wavelength part of the spectrum. This causes a deep blue or green color of these compounds.

The aromaticity of phthalocyanines explains their high thermal and chemical stability and low tendency to open the conjugate macrocycle system [24]. The phthalocyanine macrocycle, as an aromatic system, undergoes electrophilic substitution reactions: chlorination, bromination, sulfochlorination, sulfonation, etc. However, these reactions result in a nonstoichiometric mixture of different isomeric compounds. Therefore, appropriate substituted o-dinitriles are generally used to produce peripherally substituted phthalocyanines. Nevertheless, individual compounds are formed only from symmetric o-dinitriles (for example, 4,5- or 3,6-substituted 1,2-dicyanobenzenes). In all other cases, mixtures of isomeric products are formed.

Phthalocyanine ligand is a dibasic, tetradentate acid. The cavity diameter of the phthalocyanine macrocycle is 3.65–4.50 Å [24], which is suitable for the coordination of most metal ions. If the valence of the metal ion in the phthalocyanine complex is more than two, or its coordination number is more than four, then such a central metal atom (CA) contains (or may contain) additional axial or out-of-plane ligands. In [24], some possible types of out-of-plane ligands coordinating to the phthalocyanine macrocycle are presented (Fig. 1).

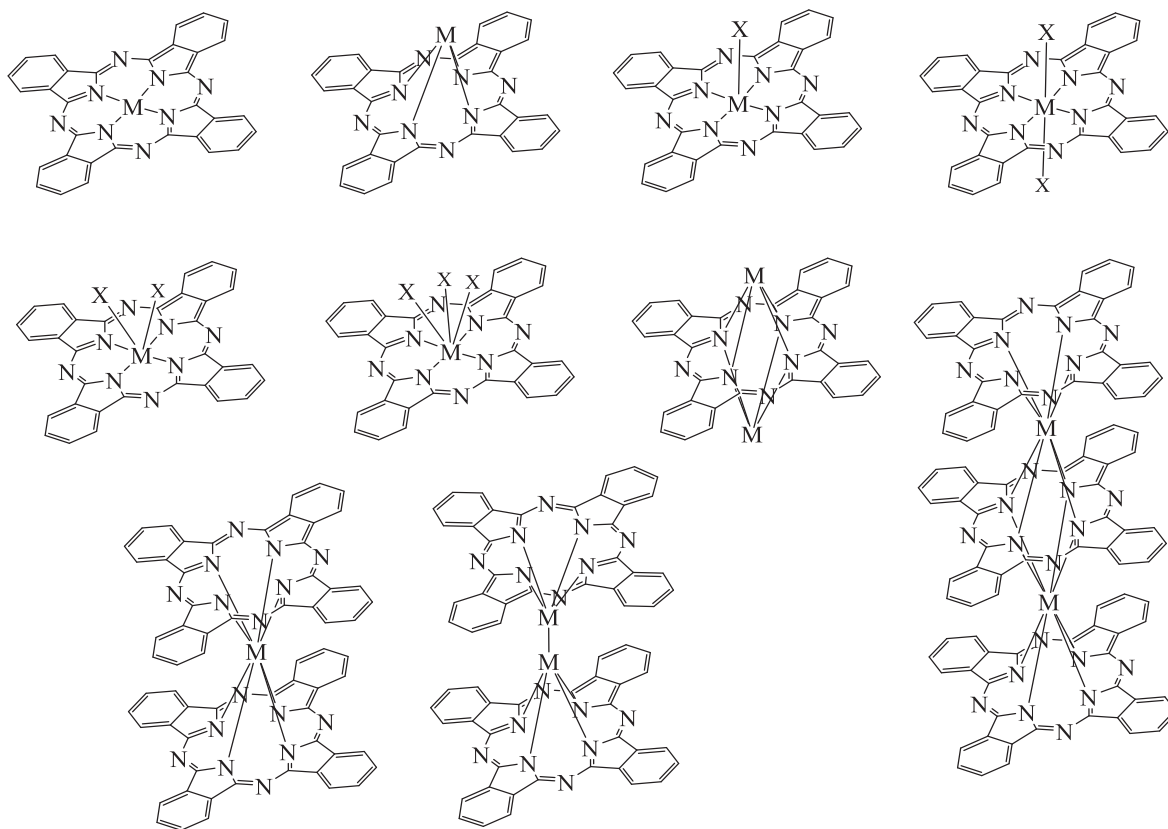


Fig. 1. Molecular structures of different types of phthalocyanine complexes PcM_mX_n [24].

The high coordination numbers of the CA make it possible to form out-of-plane coordinated complexes of various compositions and structures. For example, carboxylate complexes are described for phthalocyanines of tin with coordination numbers (CN) 7 or 8 [26, 27] and phthalocyanines of Zr and Hf with CN 8, in which the carboxylate ligand can be bridged between two macrocyclic systems [28]. (Fig. 2). For phthalocyanines of Zr and Hf, out-of-plane coordinated complexes with a reasonably wide range of ligands are described.

Methods of synthesis of zirconium and hafnium phthalocyaninates with out-of-plane coordinated ligands. Zr and Hf phthalocyanine dichloride complexes were first obtained by

fusing 1,2-dicyanobenzene with the corresponding metal tetrachlorides [29]. However, it was found [30] that the reaction produces Zr and Hf phthalocyanines with a chlorinated macrocycle, which was assigned the formula $ClPcMCl_2$. It was later proved [31–33] that $ClPcMCl_2$ is not an individual compound, it is a statistical mixture of chlorinated phthalocyanines with different numbers of chlorine atoms in the molecule, which corresponds to the general formula $ClPcMCl_2$. This conclusion was confirmed by NMR spectra of bis-(acetylacetonato)phthalocyanines of Zr and Hf obtained from corresponding dichloride complexes described in [29, 30] and pure $PcMCl_2$ [31–33].

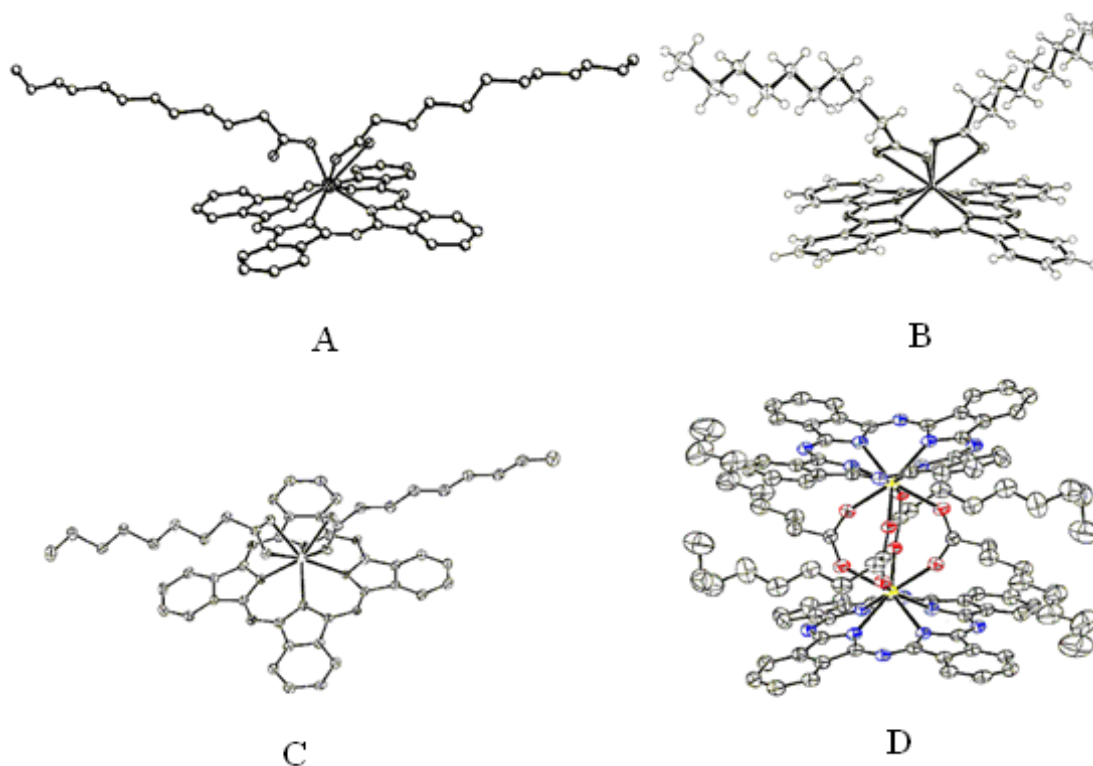


Fig. 2. Crystal structure of Sn didodecanoato phthalocyaninate, CN = 7 (A) [26]; Sn didecanoato phthalocyaninate, CN = 8 (B) [27]; Hf dinonanoato phthalocyaninate, CN = 8 (C) and Zr bis(dinonanoato phthalocyaninate), CN = 8 (D) [28].

The out-of-plane chlorine atoms in Zr and Hf phthalocyanines are quite “mobile”, they undergo hydrolysis to form corresponding dihydroxo complexes $\text{PcM}(\text{OH})_2$ [30, 32, 34, 35]. This feature was used for the synthesis of PcML (L = pyrocatechins) and PcML_2 (L = β -dicarbonyl compounds, hydroxybenzoic, sulfo- and aliphatic carboxylic acids, etc) [28, 36–38].

The general scheme for the synthesis of out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines is presented in Fig. 3. In the case of polyphenols, which are bidentate ligands, one ligand is coordinated to the CA of the macrocycle with CN = 6. If β -dicarbonyl compounds or carboxylic acids are introduced into the re-

action, two ligands are coordinated [36–38] and the CN of the CA is 8 (Fig. 3). In this case, the carboxylic acid is a bidentate or bridging bidentate ligand [28].

According to the scheme shown in Fig. 3, out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines with more complex ligands were also obtained [37, 39–44] (Fig. 4). The reactivity of out-of-plane coordinated ligands of Zr and Hf phthalocyanines was also investigated. It was found [37] that the “mobility” of the chlorine atom in the 3-chloro-2,4-pentanedionate ligand is very low (in contrast to free 3-chloro-2,4-pentanedione), so it does not interact with thiol-containing compounds

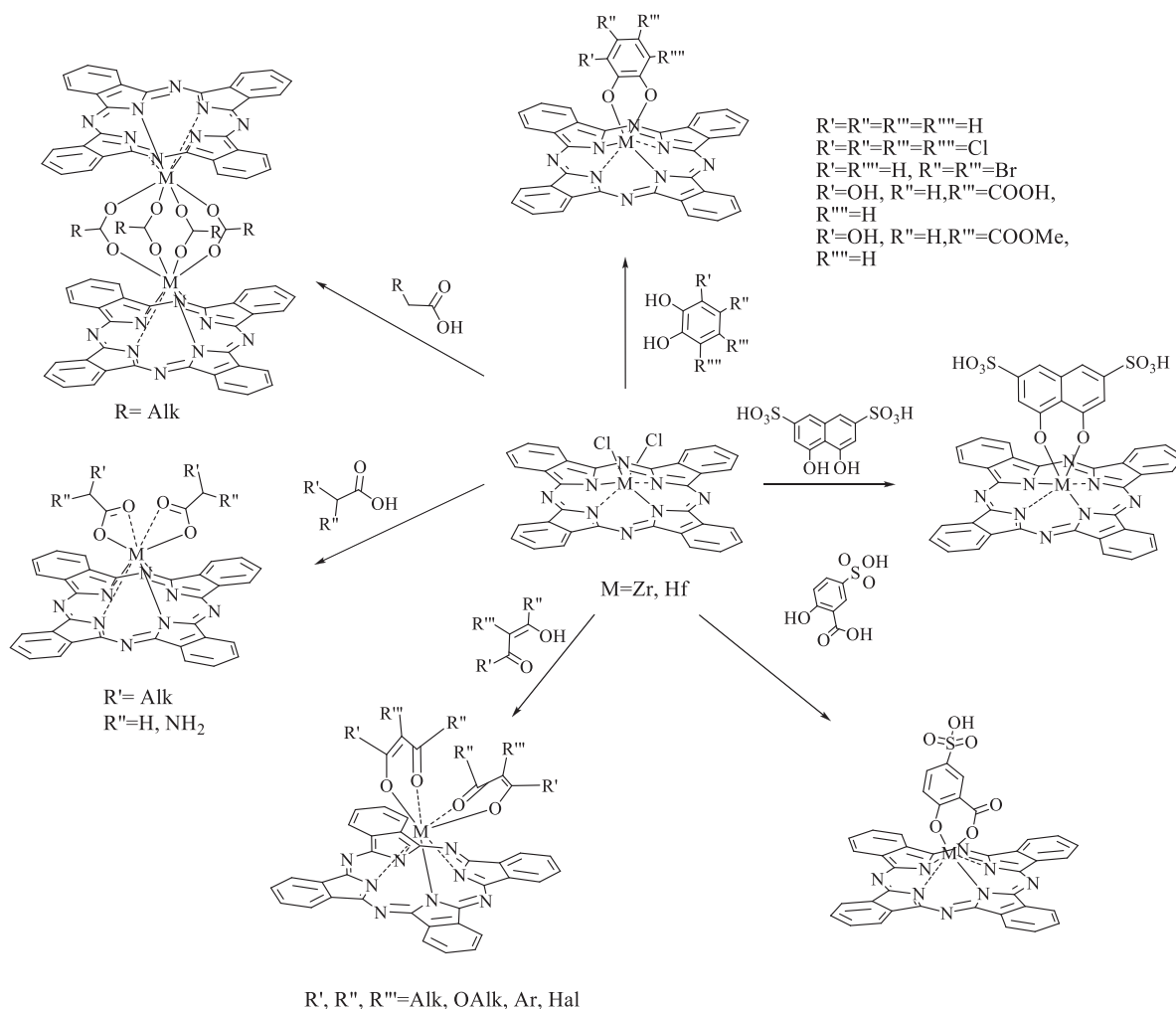


Fig. 3. Scheme of synthesis of some out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines.

(Fig. 5, reaction A). As a result of complexing, the phthalocyanine macroring stabilizes the formed cyclic system of the β -diketonate ligand, and the mobility of the chlorine atom sharply decreases [28, 37]. During the reaction of the ester group, the formation of amides (Fig. 5, reaction B) was proved [28]. However, when a reaction with ammonia or hydrazine takes place, a mixture of indeterminate products is formed, or destruction of the macro-

cyclic system is observed. The synthesis reaction of Zr and Hf dibromide bis-(N-(5-pentanoato)-4-methyl-pyridiniumcarboxylato) phthalocyanines proved to be quite indicative. When dichloride complexes of Zr and Hf phthalocyanines react with N-(5-pentanoato)-4-methyl-pyridiniumcarboxylic acid bromide, a corresponding cationic complex is formed, but the anion is a mixture of chlorides and bromides (Fig. 5, reaction B).

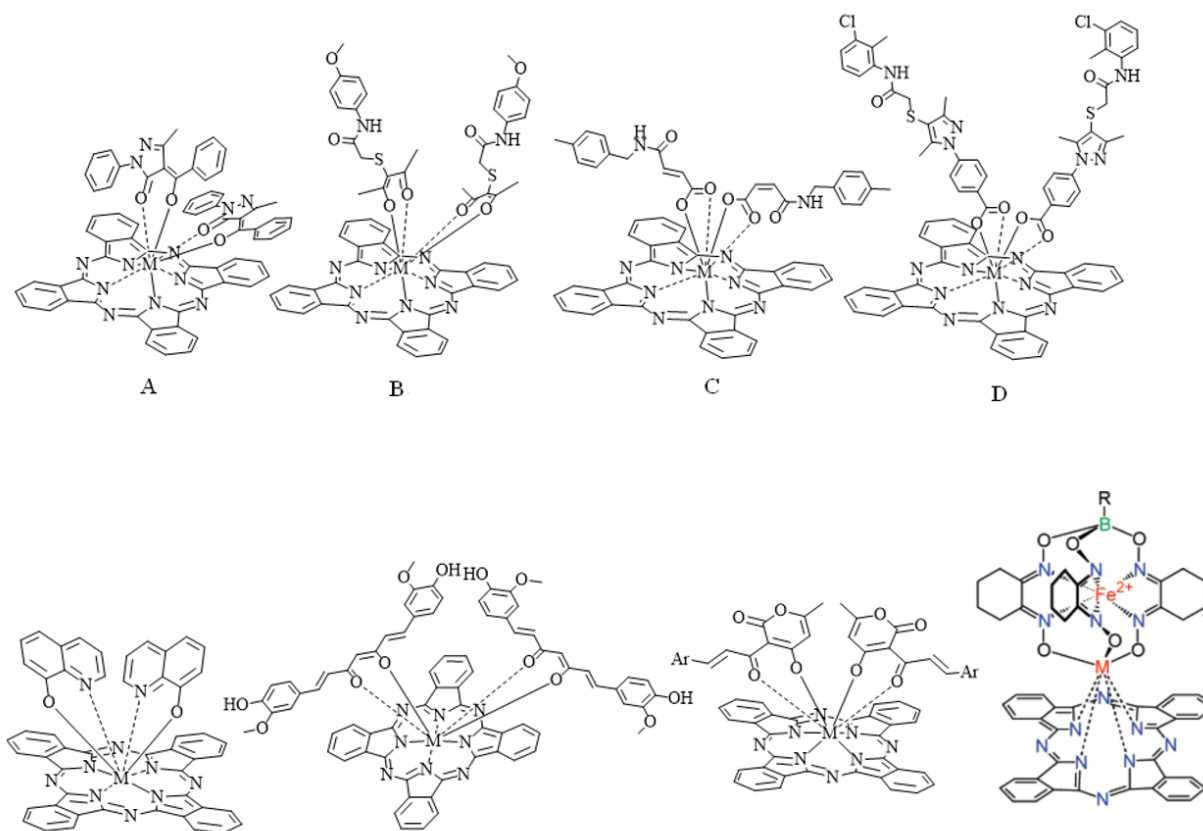


Fig. 4. Out-of-plane coordinated derivatives of Zr and Hf phthalocyanines with: 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-onate (A) [39]; 2-(2,4-dioxopentane-3-ylthio)-N-(4-methoxyphenyl)acetamide (B) [40]; 2Z)-4-[(4-methylphenyl)-amino]-2-ovate (C) [37]; (4-[4-(2-[(2-methylphenyl)amino]-2-oxoethyl)thio]-3-dimethyl-1pyrazol-1-yl)benzoic (D) [37]; oxyquinolate (E) [41], curcuminat (F) [42], dehydroacetate and its condensed derivatives (G) [43, 44] as ligands, and clathrochelate (H) [45].

If the bis- ω -bromopentanoates of Zr and Hf phthalocyanines react with 4-methylpyridine individual cationic complexes are formed (Fig. 5, reaction D) [28, 37]. In [35], it was recommended to carry out similar reactions based on Zr and Hf dihydroxo phthalocyanines.

Structure of out-of-plane coordinated zirconium and hafnium phthalocyanines. In all out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines, the ligands are located in the *cis* position relative to the plane of the phthalocyanine

macrocycle. This arrangement of ligands has been proven by X-ray diffraction, NMR, and UV-Vis spectroscopy [36–38, 46].

According to the X-ray diffraction data of Zr and Hf dibenzoylmethanato phthalocyanines, the CA of the metal is out of the plane of the phthalocyanine macrocycle, which itself is not planar [46]. The central atoms are located almost in the middle between the N4 planes of the phthalocyanine macrocycle and the O4 of the extraplanar ligands (Table 1).

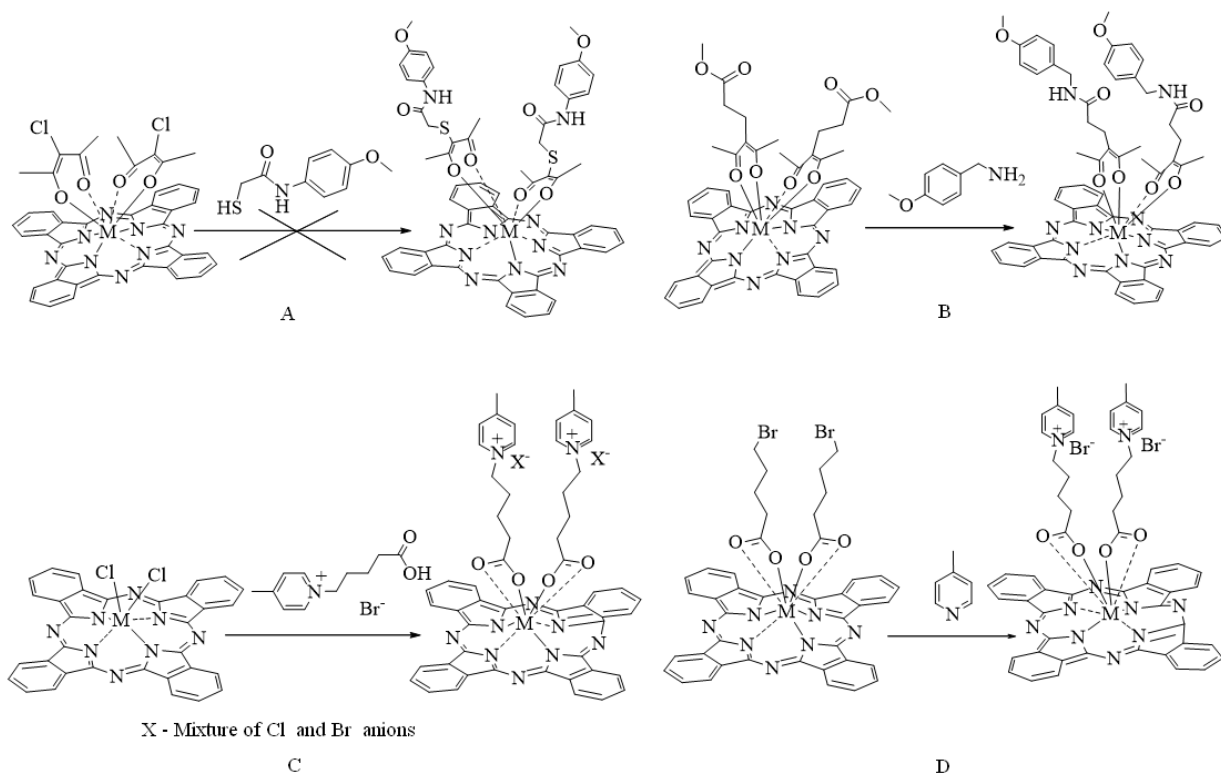


Fig. 5. Reactivity of extraplanar ligands in Zr and Hf phthalocyanines.

The similarity of the structural parameters of Zr and Hf bis-(dibenzoylmethanato)phthalocyanines is observed (see Table 1). This similarity exists for the very close atomic radii of Zr and Hf ions due to lanthanide compression

[47]. This leads to the similarity of both structural parameters and other spectral characteristics, such as the position of signals in NMR spectra and absorption maxima in UV-Vis spectra [46].

Table 1

Selected parameters of bond lengths and distances to the planes N4 and O4 of Zr and Hf bis-(dibenzoylmethanato)phthalocyanines.

Bond	Length, Å	Angle	ω , degree	Distance to the plane, Å
Zr - O	2.1610(16) - 2.1807(16)	O - Zr - O	71.41 - 74.52	1.184
Hf - O	2.1577(14) - 2.1719(14)	O - Hf - O	70.99 - 74.91	1.181
Zr - N	2.282(2) - 2.303(2)	N - Zr - N	73.35 - 74.26	1.211
Hf - N	2.2641(17) - 2.2919(16)	N - Hf - N	73.58 - 74.58	1.194

Most of the described out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines were investigated by NMR spectroscopy. As concerns the complexes with pyrocatechinate and sulfosalicylate ligands, their solubility is too low for accurate NMR studies [36]. However, complexes of Zr and Hf phthalocyanines with β -diketones, β -ketoethers, and carboxylic acids as extraplanar ligands have been studied extensively [39, 48–50]. In the case of β -dicarbonyl complexes, the coordination of two ligands to the CA of the macrocycle was established. Proton signals in the NMR spectra can be divided into two groups [48]. The first group is the signals of phenyl protons of the phthalocyanine macrocycle located in the region of 9.5–8.0 ppm. Their position and morphology of multiplets are similar to the data given in the literature for β -dicarbonyl phthalocyanine complexes of thorium and uranium [51]. The second group is proton signals of extraplanar ligands. They are always upfield shifted compared to uncoordinated ligands. Analysis of NMR spectre data for pairs of complexes (Zr-Hf) with the identical ligands shows that the CA has almost no effect on the position of the signals in the spectra because they have very similar values [36, 37, 46]. In the case of complexes with asymmetric β -dicarbonyl ligands, the formation of a mixture of *cis*- and *trans*-isomers has been proved [36, 48] (Fig. 6).

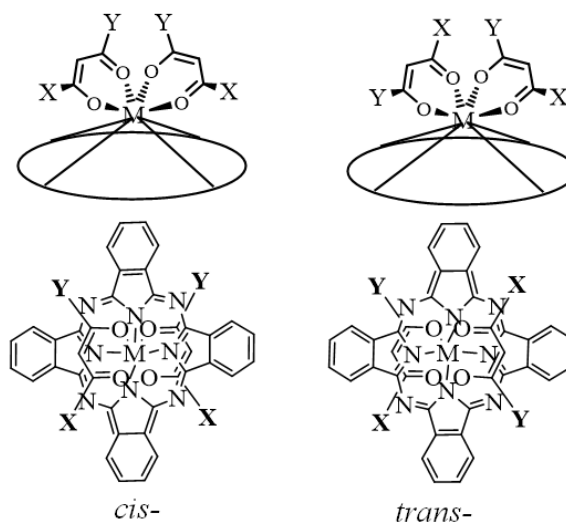


Fig. 6. Coordination of asymmetric β -diketones to the CA of the phthalocyanine macrocycle with the formation of a mixture of isomers.

Spectral characteristics. The UV-Vis spectra of out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines in organic solvents have a typical appearance for most metal phthalocyanines, characterized by a B-band of absorption in the region of 335–350 nm, a Q-band of 680–690 nm, and its satellite in the region of 615–620 nm (Table 2) [36–38]. If the extraplanar ligand is a chromophore (e.g., curcumin or condensed derivatives of dehydroacetic acid), there are additional absorption bands in the UV-Vis spectra located between the B- and Q-bands [38, 42, 44].

Table 2

UV-Vis data of out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines in toluene.

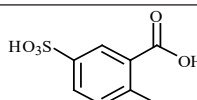
M	Ligand	λ , nm (log ϵ)		
		B-band	Q-satellite	Q-band
Zr		342 (4.72)	618 (4.44)	686 (5.18)
Hf		349 (4.70)	618 (4.38)	688 (5.19)

Table 2

M	Ligand	λ , nm (log ϵ)		
		B-band	Q-satellite	Q-band
Zr		343 (4.88)	617 (4.54)	688 (5.28)
Hf		349 (4.89)	620 (4.56)	690 (5.28)
Zr		344.6 (4.78)	617.2 (4.58)	684.9 (5.29), 688.1 (5.29) d
Hf		340.9 (4.82)	616.7 (4.61)	684.2 (5.37), 686.8 (5.38) d
Zr		340.0 (5.05)	617.0 (4.56)	656.0 (4.48), 683.0 (5.31) w
Hf		340.0 (5.05)	617.0 (4.54)	655.0 (4.48), 683.0 (5.30) w
Zr		336.1 (4.63)	618.8(4.29)	685.2 (5.00), 689.4(5.00) d
Hf		345.0 (4.74)	619.4 (4.40)	682.1 (5.08), 693.3 (5.09) d
Zr		342.8 (4.58)	618.2 (4.30)	686.4 (5.13) w
Hf		342.8 (4.53)	616.9 (4.27)	684.9 (5.17) w
Zr		341.7 (4.80)	617.1 (4.52)	654.7 (5.28), 685.0 (5.31) w
Hf		337.1 (4.87)	616.3 (4.61)	683.7 (5.57), 685.6 (5.57) w
Zr		341.7 (4.85)	618.1 (4.52)	686.9 (5.27) w
Hf		339.5 (4.78)	616.2 (4.42)	684.1 (5.22) w
Zr	$C_7H_{15}CO_2H$	341	620 sh	684
Hf		340	616 sh	684

In the case of water-soluble Zr and Hf phthalocyanines, such as sulfosalicylate, galate, chromotropic and amino acids, absorption bands characteristic of phthalocyanine aggregates are observed in water [52].

The authors showed [46, 48, 49] that in some cases broadening or splitting of the Q-band in the UV-Vis spectra of β -diketonate and β -ketoester complexes is observed. Such spectral characteristics are untypical of phthalocyanine complexes and associated with a significant

decrease in molecule symmetry, proving the *cis*-coordination of the ligands relative to the plane of the phthalocyanine macrocycle.

In [50], the luminescent properties of Zr and Hf phthalocyanines with extraplanar ligands in various solvents were investigated. Analyzing the experimental data, the authors concluded that the heavy central metal atom reduces the fluorescence intensity of the complexes. For example, in the series Zn, Zr, Hf, the highest fluorescence is shown by zinc phthalocyanine

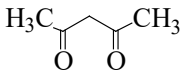
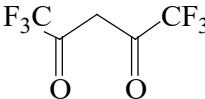
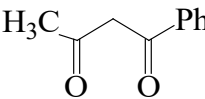
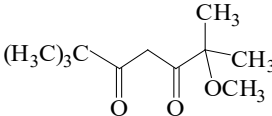
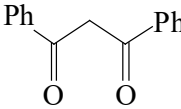
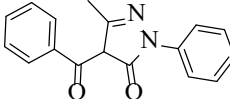
(0.200 in DMSO), the quantum yield of fluorescence of Zr phthalocyanine is about an order of magnitude lower (Table 3), and Hf complexes do not fluoresce, or their fluorescence is very low. The highest Stokes shift is 20 nm which is typical of phthalocyanine complexes.

The influence of the nature of the ligands and solvents on the quantum yield of fluorescence and the lifetime of excited states in out-of-plane coordinated Zr phthalocyanines was also established. The lowest fluorescence quantum yield was observed for Zr phthalocyanine dichloride (in DMSO it is 0.006), and for the

complex of Zr phthalocyanine with 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazole-5(4H)-one it is 0.073 (Table 3). Slightly lower quantum yields were also observed for carboxylate complexes of Zr phthalocyanine in comparison with β -diketonate [39, 46, 49, 50]. Regarding the nature of the solvent, in toluene, the largest values of the molar extinction coefficient and the smallest values of the lifetime of the excited state were observed. At the same time, the highest values of the quantum yield of fluorescence and the lifetime of the excited state were obtained in DMSO (Table 3).

Table 3

Fluorescence data of out-of-plane coordinated PcZrL_2 .

L	Solvent	λ_F , nm	Φ_F	$\Delta\lambda$	τ , ns
	toluene	708	0.054	20	1.66
	DMSO	702	0.073	18	6.33
	toluene	702	0.063	16	2.58
	DMSO	700	0.075	18	8.87
	toluene	701	0.042	13	1.66
	DMSO	703	0.072	17	5.42
	toluene	695	0.004	13	1.27
	DMSO	697	0.069	12	5.72
	toluene	693	0.010	10	
	DMSO	695	0.020	8	
	toluene	708	0.073	17	1.99
	DMSO	709	0.063	15	5.79
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2\text{H}$	toluene	697	0.009	13	9.08
	DMSO	703	0.013	15	8.46

Prospects for application. Phthalocyanine complexes are widely used in many fields of science and technology [53]. The areas of their application can be divided into two groups. The first group is based on the use in a homogeneous phase, such as in photodynamic therapy, catalysis, etc. The second one is based on transformations at the phase boundary, as in sensors, photovoltaic cells, and others. Depending on the chemical nature of the extraplanar ligand, the prospects of its application are studied in different fields. Zr and Hf bis-(β -diketonato)phthalocyanines due to high electrochemical stability, fluorescence properties [46, 49, 50], and prominent electrochromism are promising for use as sensors and the creation of photovoltaic [40, 54, 55] and OLED elements [56–58]. Watersoluble complexes with citrate, lysinate, sulfosalicylate and other ligands show high cytostatic and cytotoxic activity and can be proposed as agents for the photodynamic and dark therapy of malignant neoplasms [59, 60]. The complexes containing a free amino or carboxy group in extraplanar ligands show high antimicrobial activity in the composite cement with graphite oxide used in dentistry [61, 62]. Zr and Hf phthalocyanines with extraplanar ligands can inhibit or redirect the fibril formation of proteins associated with neurodegenerative diseases [63–67].

CONCLUSIONS. Thus, it is shown that the coordination of out-of-plane ligands to the central metal atom in Zr and Hf phthalocyanines makes it possible to change their physicochemical properties in a targeted manner. This approach is much simpler than the in-

roduction of substituents on the periphery of the phthalocyanine macrocycle. It opens up prospects for using out-of-plane coordinated Zr and Hf phthalocyanines as photosensitive, electrochromic, photoelectrocatalytic materials. Hydrophilic groups in the out-of-plane ligands provide their biological activity and the possibility of use as antitumor, antimicrobial agents.



ACKNOWLEDGEMENT. This article is dedicated to our teachers, friends, and colleagues: Professor Stanislaw Radzki (1950–2008) from the Maria Curie-Skłodowska University of Lublin, Academician Serhiy Volkov (1935–2016) and Doctor of Chemical Sciences Oleg Varzatskii (1970–2017) from the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Biological Sciences Vladyslava Kovalska (1972–2020) from the Institute of Molecular Biology and Genetics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

The work was performed within the state budget theme «Molecular design, directed synthesis, physical, biochemical study of coordination and supramolecular systems of biogenic, pharmaceutically important metals for medicine and technology», state registration number: 0121U108899 and with financial support of the NAS of Ukraine research project 0120U101275 of joint competition of projects of the NAS of Ukraine – NAS of Belarus. Also V.C. and S.C. thank Igor Siedov and his team for their help and support.

ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНІ ФТАЛОЦІАНІНАТИ ЦИРКОНІЮ(IV) І ГАФНІЮ(IV)

В. Я Черній*¹, **І. М. Третьякова**¹,
Л. А Томачинська¹, **Ю. С. Герасимчук**²,
С. В. Черній¹, **В. І. Пехньо**¹

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

²Інститут низьких температур та структурних досліджень Польської Академії наук,
вул. Околна 2, 50–422, Вроцлав, Польща

*e-mail: v.chernii@gmail.com

Статтю присвячено методам синтезу, будові та спектральним характеристикам фталоціанінатів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими лігандами. Наведено загальну схему синтезу позаплощинно координованих фталоціанінів Zr та Hf. Методами РСА, ЯМР та ЕСП показано, що в усіх отриманих позаплощинно координованих фталоціанінах Zr і Hf ліганди розташовані в цис-положенні щодо площини макроциклу. Атом металу виходить із площини макроциклу фталоціаніну і розташований майже посередині між площинами N4 макроциклу фталоціаніну та O4 позаплощинних лігандів. ЕСП позаплощинно координованих фталоціанінів Zr та Hf в органічних розчинниках мають типовий вигляд для фталоціанінів металів, що характеризується В-смугою поглинання в області 335–350 нм, Q-смугою – 680–690 нм, та коливальним супутником при 615–620 нм. Якщо позаплощинний ліганд є хромофором (наприклад, куркумін

або конденсовані похідні дегідрацетової кислоти), у ЕСП спостерігаються додаткові смуги поглинання, що знаходяться між В- та Q-смугами. Також обговорено вплив центрального атома металу, лігандів та розчинників на флуоресцентні властивості позаплощинно координованих фталоціанінів Zr та Hf.

Ключові слова: фталоціаніни, цирконій, гафній, синтез, спектроскопія.

REFERENCES

1. Braun A. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Chem.Ber.* 1907. **40**: 2709–2713. <https://doi.org/10.1002/cber.190704002202>
2. Venkataraman K. Chemistry of synthetic dyes. L. GNTIHL. 1957. Т. 2: 1278 (*In Russian*).
3. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *J. Chem. Soc.* 1934. **9**: 1016–1017. <https://doi.org/10.1039/JR9340001016>
4. Robertson J.M. An X-Ray study of the structure of the Phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds. *J. Chem. Soc.* 1935. **1**: 615–621. <https://doi.org/10.1039/JR9350000615>
5. Bradbrook E.F., Linstead R.P. The preparation of the ten dicyanonaphthalenes and the related naphthalenedicarboxylic acids. *J. Chem. Soc.* 1936. 1739–1744. <https://doi.org/10.1039/JR9360001739>
6. Linstead R.P., Rowe G.A. Phthalocyanines and related compounds. Part XVII. Intermediates for the preparation of tetrabenzoporphins: Acids derived from phthali-

- midine. *J. Chem. Soc.* 1940. 1070–1076.
<https://doi.org/10.1039/JR9400001070>
7. Barrett, P.A., Linstead, R.P., Leavitt, J.J., Rowe, G.A. Phthalocyanines and related compounds. Part XVIII. Intermediates for the preparation of tetrabenzporphins: The thorpe reaction with phthalonitrile. *J. Chem. Soc.* 1940. 1076–1079.
<https://doi.org/10.1039/JR9400001076>
 8. Coe D.G., Gale M.M., Linstead R.P., Timmons C.J. The cis- and trans- $\alpha\beta$ -dicyanostilbenes. Part I. The geometrical configuration and cyclisation of the trans-isomer; the previously alleged diphenylmaleidinitrile. *J. Chem. Soc.* 1957. 123–130.
<https://doi.org/10.1039/JR9570000123>
 9. Dent C.E., Linstead R.P. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines. *J. Chem. Soc.* 1934. 1027–1031.
<https://doi.org/10.1039/JR9340001027>
 10. Linstead, R.P., Lowe, A.R. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *J. Chem. Soc.* 1934. 1031–1033.
<https://doi.org/10.1039/JR9340001031>
 11. Byrne G.T., Linstead R.P., Lowe A.R. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. *J. Chem. Soc.* 1934. 1017–1022.
<https://doi.org/10.1039/JR9340001017>
 12. Barrett P.A., Dent C.E., Linstead R.P. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *J. Chem. Soc.* 1936. 1719–1736.
<https://doi.org/10.1039/JR9360001719>
 13. Barrett P.A., Frye D.A., Linstead R.P. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives. *J. Chem. Soc.* 1938. 1157–1163.
<https://doi.org/10.1039/JR9380001157>
 14. Bradbrook E.F., Linstead R.P. Phthalocyanines. Part VIII. 1:2-Naphthalocyanines. *J. Chem. Soc.* 1936. 1744–1748.
<https://doi.org/10.1039/JR9360001744>
 15. Barrett P.A., Bradbrook E.F., Dent C.E., Linstead R.P. Phthalocyanines and related compounds. Part XVI. The halogenation of phthalocyanines. *J. Chem. Soc.* 1939. 1820–1828.
<https://doi.org/10.1039/JR9390001820>
 16. Bilton J.A., Linstead R.P. Phthalocyanines. Part X. Experiments in the pyrrole, isooxazole, pyridazine, furan, and triazole series. *J. Chem. Soc.* 1937. 922–929.
<https://doi.org/10.1039/JR9370000922>
 17. Cook A.H., Linstead R.P. Phthalocyanines. Part XI. The preparation of octaphenylporphyrazines from diphenylmaleinitrile. *J. Chem. Soc.* 1937. 929–933.
<https://doi.org/10.1039/JR9370000929>
 18. Linstead R.P., Noble E.G. Phthalocyanines. Part XII. Experiments on the preparation of tetrabenzporphyrins. *J. Chem. Soc.* 1937. 933–936.
<https://doi.org/10.1039/JR9370000933>
 19. Linstead R.P., Noble E.G., Wright J.M. Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, pyrazine, and a note on the nomenclature. *J. Chem. Soc.* 1937. 911–921.
<https://doi.org/10.1039/JR9370000911>
 20. Barrett P.A., Linstead R.P., Tuey G.A.P., Robertson J.M. Phthalocyanines and related compounds. Part XV. Tetrabenztriazaporphin: Its preparation from phthalonitrile and a proof of its structure. With a note on a preliminary X-ray investigation.

- J. Chem. Soc.* 1939. 1809–1820.
<https://doi.org/10.1039/JR9390001809>
21. Barrett P.A., Linstead R.P., Rundall F.G., Tuey G.A.P. Phthalocyanines and related compounds. Part XIX. Tetrabenzporphin, tetrabenzmonazaporphin and their metallic derivatives. *J. Chem. Soc.* 1940. 1079–1092.
<https://doi.org/10.1039/JR9400001079>
22. Clark P.F., Elvidge J.A., Linstead R.P. Conjugated macrocycles. Part XXV. Cross-conjugated macrocycles with inner great rings of 16, 20, and 24 atoms. *J. Chem. Soc.* 1954. 2490–2497.
<https://doi.org/10.1039/JR9540002490>
23. Elvidge J.A., Golden J.H., Linstead R.P. Conjugated macrocycles. Part XXIX. Tribenzotetrazaporphin metal derivatives and dibromotribenzotetrazaporphin. *J. Chem. Soc.* 1957. 2466–2472.
<https://doi.org/10.1039/JR9570002466>
24. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Phthalocyanines: Properties and Materials. *The Porphyrin Handbook*. Amsterdam: Elsevier Science. 2003. 17: 289.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-22720-6>
25. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. M: Science. 1978. 280 (*In Russian*).
26. Silver J., Frampton C. S., Fern G. R., Davies D.A., Miller J.R., Sosa-Sanchez J.L. Novel seven coordination geometry of Sn(IV): Crystal structures of phthalocyaninato bis(undecylcarboxylato)Sn(IV), its Si(IV) analogue, and phthalocyaninato Bis(chloro) silicon(IV). The electrochemistry of the Si(IV) analogue and related compounds. *Inorg. Chem.* 2001. 40(21): 5434–5439.
<https://doi.org/10.1021/ic001120a>
27. Beltran H.I., Esquivel R., Sosa-Sanchez A., Sosa-Sánchez J.L., Höpfl H., Barba V., Farfán N., García M.G., Olivares-Xomet L.O., Zamudio-Rivera L.S. Microwave assisted stereoselective synthesis of cis-substituted TinIV phthalocyanine dicarboxylates. Application as corrosion inhibitors. *Inorg. Chem.* 2004. 43(12): 3555–3557.
<https://doi.org/10.1021/ic049634n>
28. Chernii V.Ya. Synthesis, structure, properties and prospects of phthalocyanine complexes of titanium, zirconium and Hf with extraplanar ligands. Dis. Dr. Science. Kyiv. 2012. 330 (*In Ukrainian*).
29. Taube R. Über Titanphthalocyanine. *Z. Chem.* 1963. 3(5): 194.
30. Plyushchev V.E., SHklover L.P., Rozdin I.A. Sintez ftalocianinov cirkoniya i gafniya. *ZH. neorg. him.* 1964. 9(1): 125–127 (*In Russian*).
31. Pat. 38908 A, 7 C07D487/22, C07F19/00. Tomachynska L.A., Cherniy V.Ya., Volkov S.V. Method for synthesis of metallophthalocyanines from orthodinitriles and Lewis acids. – Publ. 15.05.2001, Bull. № 4 (*In Ukrainian*).
32. Tomachinskaya, L.A., Chernii, V.Ya., Volkov, S.V. Synthesis of dichloro phthalocyaninato complexes of titanium, zirconium, and hafnium. *Zhurn. Neorgan. Khim.* 2002. 47(2): 254–258 (*In Russian*).
33. Chernii V.Ya. Features of synthesis and ¹H NMR spectroscopy of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium. *Ukr. Bi-oorg. Acta.* 2010. 8(2). 41–46 (*In Ukrainian*).
34. Goedken V.L., Dessy G., Ercolani C., Fares V. Synthesis, reactivity, and X-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium (IV). *Inorg. Chem.* 1985. 24(7): 991–995.
<https://doi.org/10.1021/ic00201a006>

35. Chernii V., Tretyakova I., Selin R., Fedosova N., Kovalska V. Synthesis and Reactivity of Zirconium and Hafnium Dihydroxophthalocyaninates. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2020. **65**(10): 1489–1493.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100046>
36. Tomachynska L.A. Synthesis and spectroscopy of chelato-phthalocyanine complexes of titanium(IV), zirconium(IV) and hafnium(IV). Dis. Cand. Sciences. Kiev. 2002 (*In Ukrainian*).
37. Tretyakova I.N. Synthesis, fluorescent and electrochemical properties of phthalocyanine complexes of zinc, zirconium, hafnium. Dis. Cand. Sciences. Kiev. 2006 (*In Russian*).
38. Dovbii Ya.M. Synthesis, structure and properties of zirconium(IV) and hafnium(IV) with out-of-plane coordinated β -ketoenole chromophore ligands. Dis. Cand. Science. Kyiv. 2021 (*In Ukrainian*).
39. Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Tomachinskaya L.A., Volkov S.V. Physicochemical properties of novel mixed-ligand complexes of zirconium and hafnium bis(4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-onato)phthalocyaninates. *Theor. Experim. Chem.* 2006. **42**(3): 175–180.
<https://doi.org/10.1007/s11237-006-0034-3>
40. Tretyakova I.M., Tomachynska L.A., Kolotilova Yu.Yu., Cherniy V.Ya. Electrochemical behavior of bis(3-substituted-2,4-pentanedionate)phthalocyanine complexes of Zr(IV) and Hf(IV) in non-aqueous media. *Ukr. khim. zhurn.* 2003. **69**(3): 75–77 (*In Ukrainian*).
41. Chernii V.Ya., Tretyakova I.N., Dovbii Ya.M., Volkov S.V. Synthesis of phthalocyanine complexes of d- and f-metals. *Ukr. khim. zhurn.* 2015. **81**(11): 34–38 (*In Russian*).
42. Chernii V.Ya., Tretyakova I.N., Dovbii Ya.M., Gorsky A.V. Zirconium and hafnium phthalocyanines with out-of-plane coordinated curcumin ligands – synthesis and spectral properties. *Ukr. khim. zhurn.* 2017. **83**(12): 69–75 (*In Russian*).
43. Cherniy V.Ya., Dovbii Ya.M., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Synthesis and properties of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with dehydroacetic acid. *Ukr. khim. zhurn.* 2015. **81**(1): 3–7 (*In Russian*).
44. Dovbii Ya.M., Chernii V.Ya., Tretyakova I.M., Gorski A.V., Starukhin A.S., Volkov S.V. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine. *Ukr. khim. zhurn.* 2015. **81**(12): 79–82.
45. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V., Chernii V.Y., Volkov S.V., Tomachynski L.A., Pehnò V.I., Antipin M.Yu., Starikova Z.A. Ditopic macropolycyclic complexes: Synthesis of hybrid phthalocyaninocathrochelates. *Inorg. Chem.* 2005. **44**(4): 822–824.
<https://doi.org/10.1021/ic048189t>
46. Chernii V.Ya., Bon V. V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigments.* 2012. **94**(2): 187–194.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>
47. Sheka I.A., Karlysheva K.F. Chemistry of hafnium. Kiev: Naukova dumka. 1973. 456 (*In Russian*).
48. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and spectral characterization

- of bis(β -diketonato)zirconium(IV) and – hafnium(IV) phthalocyaninates. *J. Porph. Phthalocyan.* 2002. **6**: 114–121.
<https://doi.org/10.1142/S1088424602000154>
49. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki St. Synthesis and spectral properties of Zr(IV) and Hf(IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 2008. **361**(9–10): 2569–2581.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
50. Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Tomachynski L.A., Volkov S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out planed ligands. *Dyes Pigments.* 2007. **75**(1): 67–72.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>
51. Guillard R., Dormond A., Belkalem M., Anderson J.E., Liu Y.H., Kadish K.M. First example of 1:1 actinide-phthalocyanine complexes: synthesis, electrochemical, and spectral characterization of bis(diketonato)thorium(IV) and uranium(IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chem.* 1987. **26**: 1410–1414. <https://doi.org/10.1021/ic00256a016>
52. Nevin W.A., Liu W., Lever A.B.P. Dimerisation of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines. *Can. J. Chem.* 1987. **65**: 855–858.
<https://doi.org/10.1139/v87-144>
53. Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Tomachinskaya L.A., Volkov S.V. Applied aspects of the chemistry of phthalocyanine metal complexes. *Ukr. khim. zhurn.* 2005. **71**(11–12): 85–92 (*In Russian*).
54. Tomachinskaya L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu. Redox properties of bis-(β -dicarbonyl) phthalocyanine complexes of zirconium(IV) and hafnium(IV). *Ukr. khim. zhurn.* 2002. **68**(3): 64–65 (*In Russian*).
55. Tomachinskaya L.A., Kolotilova Y.Y., Chernii V.Y., Volkov S.V. Electrochemical Behavior of Novel Bis(β -diketonate) phthalocyanine Complexes of Zr(IV) and Hf(IV). *Theor. Experim. Chem.* 2003. **39**(2): 104–108.
<https://doi.org/10.1023/A:1024077725675>
56. Ou Zh., Zhan R., Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kadish K.M. Electrochemistry and spectroelectrochemistry of zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with β -diketone axial ligands in nonaqueous media. *Macrocyclic.* 2011. **4**(3): 164–170.
57. Kolbasov G.Ya., Krasnov Yu.S., Vorobets V.S., Chernii V.Ya., Tomachynska L.A., Tretyakova I.M., Volkov S.V. Electrochromic, electrocatalytic and photoelectrochemical properties of mixed ligand phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium. *Nauk. Visnyk Chernivtsi Univer.* 2008. **401**: 71–73 (*In Ukrainian*).
58. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Tretyakova I.N., Tomachynska L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium(IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands. *Solid State Ionics.* 2009. **180**: 928–933.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.019>
59. Tomachinskaya L.A., Gorbenko E.N., Filonenko V.V., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Cytotoxic antitumor activity of a new mixed ligand phthalocyanine complex of zirconium with lysine. *Ukr. khim. zhurn.* 2003. **69**(3): 11–13 (*In Russian*).
60. Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H.,

- Filonenko V., Volkov S. Synthesis, Spectral Properties, and Antitumor Activity of a New Axially Substituted Phthalocyanine Complex of Zirconium (IV) with Citric Acid. *Chemistry & Biodiversity*. 2004. **1**: 862–867.
<https://doi.org/10.1002/cbdv.200490068>
61. Gerasymchuk Y., Kałas W., Arkowski J., Marciniak Ł., Hreniak D., Wysokińska E., Strządała L., Obremska M., Tomachynski L., Chernii V., Stręk W. Gallato Zirconium(IV) Phtalocyanine Complex Conjugated with SiO₂ Nanocarrier as a Photoactive Drug for Photodynamic Therapy of Atheromatic Plaque. *Molecules*. 2021. **26**: 260.
<https://doi.org/10.3390/molecules26020260>
62. Gerasymchuk Y., Lukowiak A., Wedzynska A., Kedziora A., Bugla-Ploskonska G., Piatek D., Bachanek T., Chernii V., Tomachynski L., Strek W. New photosensitive nanometric graphite oxide composites as antimicrobial material with prolonged action. *J. Inorg. Biochem.* 2016. **159**: 142–148.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.02.019>
63. Chernii S., Gerasymchuk Y., Losytskyy M., Szymański D., Tretyakova I., Łukowiak A., Pekhnyo V., Yarmoluk S., Chernii V., Kovalska V. Modification of insulin amyloid aggregation by Zr phthalocyanines functionalized with dehydroacetic acid derivatives. *PLoS ONE*. 2021. **16**(1): e0243904.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0243904>
64. Losytskyy M., Akbay N., Chernii S., Avcı E., Chernii V., Yarmoluk S., Culha M., Kovalska V. Characterization of the Interaction between Phthalocyanine and Amyloid Fibrils by Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Analyt. Let.* 2018. **51**(1–2): 221–228.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1321655>
65. Kovalska V., Chernii S., Cherepanov V., Losytskyy M., Chernii V., Varzatskii O., Naumovets A., Yarmoluk S. The impact of binding of macrocyclic metal complexes on amyloid fibrillization of insulin and lysozyme. *J. Mol. Recognit.* 2017. **30**: e2622.
<https://doi.org/10.1002/jmr.2622>
66. Kovalska V., Cherepanov V., Losytskyy M., Chernii S., Senenko A., Chernii V., Tretyakova I., Yarmoluk S., Volkov S. Anti-fibrillogenic properties of phthalocyanines: Effect of the out-of-plane ligands. *Bioorg. Med. Chem.* 2014. **22**(240): 6918–6923.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.10.024>
67. Kovalska V.B., Losytskyy M.Yu., Chernii S.V., Chernii V.Ya., Tretyakova I.M., Yarmoluk S.M., Volkov S.V. Towards the anti-fibrillogenic activity of phthalocyanines with out-of-plane ligands: correlation with self-association proneness. *Biopolym. Cell.* 2013. **29**(6): 473–479.
<http://dx.doi.org/10.7124/bc.00083C>

Стаття надійшла 13.09.2021.

ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК La(III) ІЗ АЛІФАТИЧНИМИ β -КЕТОЕСТЕРАМИ

А. М. Міщенко, О. К. Трунова*, Т. О. Макотрик

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

*e-mail: trelkon@gmail.com

Методом TGA-MS в інтервалі температур 25–900 °C в атмосфері гелію досліджено термодеструкцію комплексів La(III) з аліфатичними β -кетоестерами: $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (L=meacac, etacac, alacac), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Показано, що залежно від ліганду дегідратація гідроксокомплексів La(III) відбувається в температурному діапазоні 120–180 (meacac), 120–190 (etacac) та 110–160 °C (alacac). Розклад різнолігандних комплексів починається в інтервалі температур 60–100 °C із відщеплення метанолу. У випадку $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ процес деструкції супроводжується частковим окисненням метанолу до вуглекислого газу за рахунок відновлення нітрат-аніона до оксиду азоту(IV). Подальше зростання температури до 300–400 °C призводить до деструкції органічних частин комплексів із виділенням низькомолекулярних кисневмісних органічних сполук (альдегідів, кетонів, спиртів), CO_2 та води. За температур ~500 °C всі досліджені комплекси повністю розкладаються з утворенням оксокарбонату $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, а при подальшому нагріванні зразків до 850 °C відбувається поступовий розклад $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до La_2O_3 з виділенням CO_2 .

Ключові слова: комплекси лантану, β -кетоестери, термічний аналіз.

ВСТУП. Координаційні сполуки лантанідів (Ln) із β -кетоестерами на сьогодні вивчено менш ґрунтовно, ніж відповідні комплекси з β -дикетонами. Зокрема наявні в літературі дані щодо складу β -кетоестератів лантанідів у змішаних водно-органічних розчинниках є нечисельними та суперечливими. Так, згідно з [1], у водно-діоксановому середовищі хлориди La(III) і Er(III) взаємодіють з етилацетоацетатом (etacac) з утворенням мономерних комплексів скла-

ду $\text{Ln}(\text{etacac})_3$. Ці сполуки розчинні як у полярних, так і у неполярних розчинниках, однак при контакті з вологою вони з часом перетворюються на гідроксокомплекси, які нерозчинні в органічних розчинниках. Методом спектрофотометрії встановлено утворення *трис*-комплексів у системах Ln(III)–etacac (Ln(III) = Nd, Ho, Er) у водно-етанольному розчині (80 % об. етанолу) [2]. Аналогічний результат отримано також для комплексів Ln(III) з феніловими

естерами бензоїл- і бромбензоїлоцтової кислот [3]. У роботі [4] з водно-етанольного розчину отримано *трис*-комплекс Eu(III) з етил-(2-фторобензоїл)ацетатом, тоді як у водно-ацетоновому середовищі (75 % об. ацетону) зафіксовано існування лише катіонних *біс*-комплексів $\text{Ln}(\text{etacac})_2^+$ [5]. Авторами [6] з етанольних розчинів у твердому стані виділено нейтральні гідрокомплекси складу $\text{Ln}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, а з водно-спиртових розчинів одержано гідрокомплекси Y(III), Er(III) і Yb(III) з алілацетоацетатом (alacac) [7, 8], хоча в [9, 10] авторами показано утворення ербієвих комплексів складу $\text{Er}(\text{alacac})_3$. Тверді гідрокомплекси Eu(III) з етилтрифтороацетоацетатом [11] та Eu(III) і Gd(III) з трихлорофенілацетоацетатом [12] синтезовано у середовищі тетрагідрофурану. Досить ґрунтовно комплекси іонів Ln(III) з метил- (meacac), етил- і алілацетоацетатом як у розчинах, так і в твердому стані досліджено у роботах [13–17]. Так, у водно-органічних розчинниках (етанол – вода, діоксан – вода – етилацетат) залежно від pH середовища доведено утворення β -кетоестератів лантанідів різного лігандного складу LnL_n ($n = 1, 2, 3$), для яких визначено логарифми ступінчастих констант утворення $\lg k_n$ ($n = 1 \div 3$) та області існування [15–17]. Показано, що незалежно від ліганду стійкість відповідних комплексних форм LnL_n зростає зі збільшенням порядкового номера металу, що зумовлено зменшенням іонних радіусів лантанідів внаслідок лантанідного стиснення. Встановлено, що *трис*-комплекси з метил- і етилацетоацетатом, незважаючи на схильність β -кетоестератів лантанідів до гідролізу, є стабільними у змішаному водно-етанольному розчинни-

ку ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 90 % мас.) і домінують у розчині при $\text{pH} > 7$. При цьому $\lg k_n$ лантанідних комплексів однакового складу з метил- і етилацетоацетатом близькі, що зумовлено незначним впливом вуглеводневого ланцюга алкоксильного замісника ліганду на розподіл електронної густини у хелатному фрагменті [OCCCCO]. Для сполук з алілацетоацетатом встановлено існування лише катіонних *моно*- і *біс*-комплексів незалежно від природи лантаніду [14]. Утворення *трис*-комплексів $\text{Ln}(\text{alacac})_3$ не відбувається внаслідок стеричних ускладнень, зумовлених наявністю в молекулі ліганду довгого алільного ланцюга. За даними ЕСП, ІЧ-спектроскопії, РСА встановлено будову β -кетоестератів лантанідів. Наприклад, у *трис*-комплексах Nd(III), Ho(III) і Er(III) з метилацетоацетатом внутрішня координаційна сфера Ln сформована 8 атомами кисню: 6 від трьох аніонів meacac^- і 2 від молекул води [15, 16]. У випадку безводних β -кетоестератів Ln(III) участь у координації можуть брати обидва атоми кисню естерної C(O)O-групи лігандів, як це має місце в димерних *трис*-комплексах Dy(III) з естерами малонової кислоти [18]. В молекулах цих сполук, незалежно від будови радикалу алкоксильних груп, координаційна сфера кожного з іонів диспрозію доповнюється до КЧ=8 (викривлена двошарпкова тригональна призма) за рахунок двох атомів кисню естерної групи одного з лігандів іншого фрагменту $[\text{DyL}_3]$. В роботі [7] одержано координаційні сполуки Y(III), Er(III) і Yb(III) з етил- і алілацетоацетатом загальної формули $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6][\text{Ln}_9\text{O}_2(\text{OH})_8\text{L}_{16}]$, причому для комплексу ітрію з етилацето-ацетатом визначено молекулярну структуру. Сполука $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6][\text{Y}_9\text{O}_2(\text{OH})_8(\text{etacac})_{16}]$

містить високосиметричний дев'ятиядерний комплексний аніон, що складається з двох квадратно-пірамідальних кластерів $[Y_5]$, сполучених спільною вершиною. Атоми металу, що знаходяться у вершинах трикутних граней пірамід, сполучені між собою μ_3 -ОН групами, а в центрі основи кожної з пірамід міститься по одному з μ_4 -О атомів кисню двох оксо-груп. Половина із 16 β -кетоестератних лігандів координована хелатно, а решта – хелатно-містково. Координаційний поліедр апікального атома ітрію представляє собою квадратну антипризму, а поліедри восьми екваторіальних іонів Y(III) мають геометрію викривлених додекаедрів. Негативний заряд комплексного аніона компенсовано іоном натрію, сольватованого шістьма молекулами етанолу. Загалом, тверді β -кетоестерати лантанідів представлено лише поодинокими прикладами [7, 11, 19]. Що стосується термічних властивостей вищезазначених сполук, то вони майже не досліджені, хоча продукти їхнього термічного розкладу можуть являти собою практичний інтерес для створення ефективних каталізаторів, напівпровідникових або люмінесцентних матеріалів.

Тому метою зазначеного дослідження є вивчення термічної стійкості аліфатичних β -кетоестератів лантанідів (на прикладі лантану), визначення температурних інтервалів їхнього розкладу та складу газоподібних продуктів термолізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ I ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. β -Кетоестерати лантану одержували взаємодією нітрату La(III) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ з відповідним β -кетоестером у водних (measac, etasac) або водно-діоксанових (alacas) розчинах. Метилацетоацетат $CH_3C(O)CH_2C(O)OCH_3$ (measac) і

етилацетоацетат $CH_3C(O)CH_2C(O)OC_2H_5$ (etasac) очищували вакуумною дистиляцією, алілацетоацетат $CH_3C(O)CH_2C(O)OC_3H_5$ (alacas) кваліфікації «ч. д. а.» використовували без додаткового очищення. Синтез проводили за невеликого надлишку β -кетоестеру і мольному співвідношенні метал:ліганд:основа = 1:3:3, яке зазвичай використовують для одержання *трис*- β -дикетонатів лантанідів [20]. Як основу використовували водний розчин аміаку з масовою часткою 10 %. Отримані комплекси являють собою аморфні порошки, забарвлені у білий колір.

Окрім гідроксокомплексів було також одержано дві різнолігандні внутрішньоконплексні сполуки (РЛК) складу $La(measac)_2L$ ($L=NO_3^-, CH_3COO^-$), в яких позитивний заряд *біс*-комплексу $La(measac)_2^+$ компенсовано нітрат- або ацетат-аніоном. Синтез різнолігандних комплексів проводили в етанольних розчинах взаємодією $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ з measac та CH_3COOH , як основу використовували спиртовий розчин NaOH. Отримані комплекси очищували перекристалізацією з метанолу, з якого вони виділялися у формі метанольних сольватів, що встановлено за результатами термогравіметрії.

Склад комплексів La(III) визначали напівкількісним енерго-дисперсійним рентгенівським (EDX) аналізом (рис.1) і кількісним елементним мікроаналізом (табл. 1). Елементний аналіз на вміст вуглецю, водню та азоту виконували на CHN-аналізаторі «Vario MICRO» (Elementar Analysensysteme). Масову частку металу в комплексах визначали трилонометричним титруванням з індикатором арсеназо I [21]. Енерго-дисперсійний рентгенівський

(EDX) аналіз проводили на електронному мікроскопі «JEOL JSM-7500F» (напруга прискорення 16 кВ), який було оснащено двома EDX-детекторами «Oxford Instruments»,

розміщеними з протилежних сторін під кутом 28° до поверхні зразка. Результати аналізу опрацьовували у програмному пакеті Aztec 3.3.

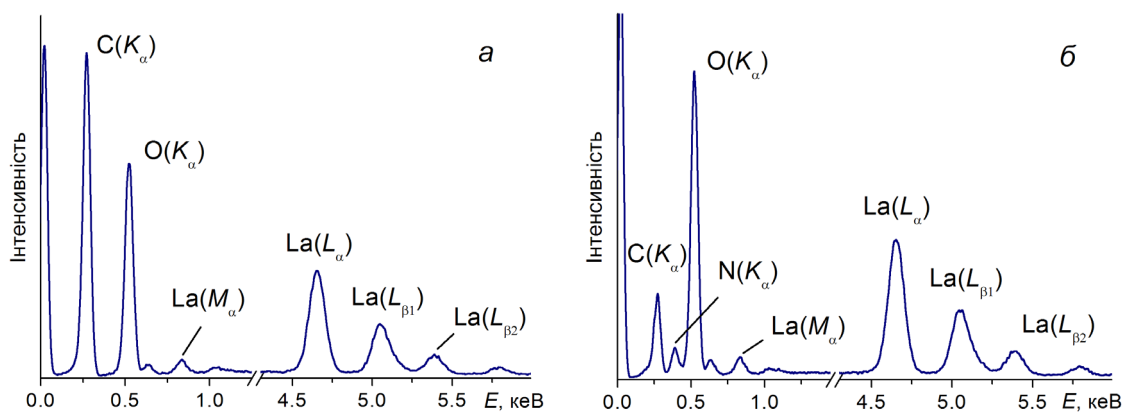


Рис. 1 – EDX-спектри $\text{La}(\text{measac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (б)

Як видно з рис. 1, в EDX-спектрах усіх досліджених комплексів спостерігаємо сигнали K_α -ліній С (0,28 кеВ) та О (0,52 кеВ) і група L_α -ліній La в діапазоні 4,5–6 кеВ. У спектрі $\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ при 0,39 кеВ також присутній K_α -сигнал азоту (рис. 1, б), що підтверджує наявність нітрат-іона у складі комплексу. Результати

елементного аналізу свідчать про те, що синтезовані β -кетоестери лантану є гідратованими гідроксокомплексами складу $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, що узгоджується з літературними даними [6, 8], а склад РЛК відповідає формулам $\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{measac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів La(III) з β -кетоестерами

Комплекс	Елемент, знайдено (розраховано), мас. %			
	La	C	H	N
$\text{La}(\text{measac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	34,2 (34,4)	28,8 (29,7)	4,6 (4,3)	–
$\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	32,9 (32,1)	32,9 (33,2)	5,1 (5,3)	–
$\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	31,0 (30,5)	30,1 (30,6)	4,8 (5,0)	–
$\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	27,8 (28,1)	29,0 (29,1)	4,9 (4,5)	3,0 (2,8)
$\text{La}(\text{measac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	29,7 (30,1)	33,0 (33,9)	4,2 (4,6)	–

На основі аналізу характеристичних смуг поглинання ІЧ-спектрів різнолігандних комплексів (табл. 2). одержано дані про спосіб координації La(III) з функціональними групами лігандів. В ІЧ-спектрах комплексних сполук $\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

та $\text{La}(\text{measac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ відсутня смуга деформаційного коливання La–O–H, яка в спектрі $\text{La}(\text{measac})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ спостерігається при 966 cm^{-1} [22], а натомість присутні смуги характеристичних коливань координованих аніонів NO_3^- і CH_3COO^- .

Таблиця 2

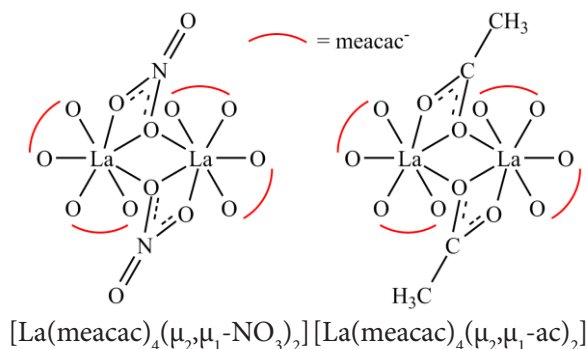
Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах різнолігандних комплексів La(III) та їхнє віднесення (cm^{-1})

$\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{La}(\text{measac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	Віднесення
1632	1633, 1618	$\nu_s(\text{CO})$
–	1555	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1530, 1518, 1508	1545, 1530, 1518	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$
–	1464	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1408	1412	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
1384	–	$\nu(\text{NO})$
1196	–	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1066	1065	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{CC})$
1035	–	$\nu_s(\text{NO}_2)$
913	910	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
813	–	$\delta(\text{NO}_3)$
787	794, 784	$\pi(\text{OCO}) + \pi(\text{CH})$
752	–	$\pi(\text{NO}_3)$
740	738	$\delta(\text{OCO}) + \delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
–	672	$\delta(\text{COO}^-)$
620	626, 608	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$
–	472	$\pi(\text{COO}^-)$
423	424	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{Ln}-\text{O})$

У спектрі $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ у діапазоні $750\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ зафіксовано смуги коливання, зумовлені 3 валентними (1384 , 1196 і 1035 cm^{-1}) та 2 деформаційними (813 і 752 cm^{-1}) коливаннями нітрат-аніона (табл. 2). Така кількість смуг свідчить про зниження локальної симетрії іона NO_3^- з D_{3h} до C_{2v} внаслідок його координації до катіона La(III) [23, 24]. Різниця частот коливань $\nu(\text{NO}) - \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 188\text{ cm}^{-1}$ вказує на хелатну або хелатно-місткову форму координації [25].

ВІЧ-спектрі $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ в області $1450\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ спостерігаємо смуги, які відповідають симетричному та асиметричному валентному коливанню карбоксильної групи ацетат-аніона. Різниця в положенні смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 91\text{ cm}^{-1}$ свідчить про хелатно-містковий спосіб координації іона CH_3COO^- [26].

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії дозволяють зробити висновок про те, що розглянуті РЛК лантану мають димерну (або олігомерну) будову і складаються з катіонних фрагментів $[\text{La}(\text{meacac})_2]^+$, сполучених містковими аніонами NO_3^- або CH_3COO^- [27, 28]:



Встановлення сольватного складу і дослідження процесів термодеструкції комплексів β -кетоестерів виконували за допомогою термогравіметричного аналізу з мас-спектроскопічним детектуванням продуктів (TGA-MS) на термовагах «TG 209 F1 Libra» («Netzsch»), сполучених з мас-спектрометром «GSD 301 T32» («Pfeiffer Vacuum»), в інтервалі температур $25\text{--}900^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $2,5^\circ\text{C/хв}$. Іонізацію здійснювали за методом електронного удару (енергія іонізуючих електронів 75 eV). Іони розділяли у **квадрульному** мас-фільтрі. Дослідження проводили в потоці гелію з об'ємною витратою 10 мл/хв . Результати аналізу опрацьовували у програмних пакетах Proteus 6.0.0 та Quadstar 7.03.

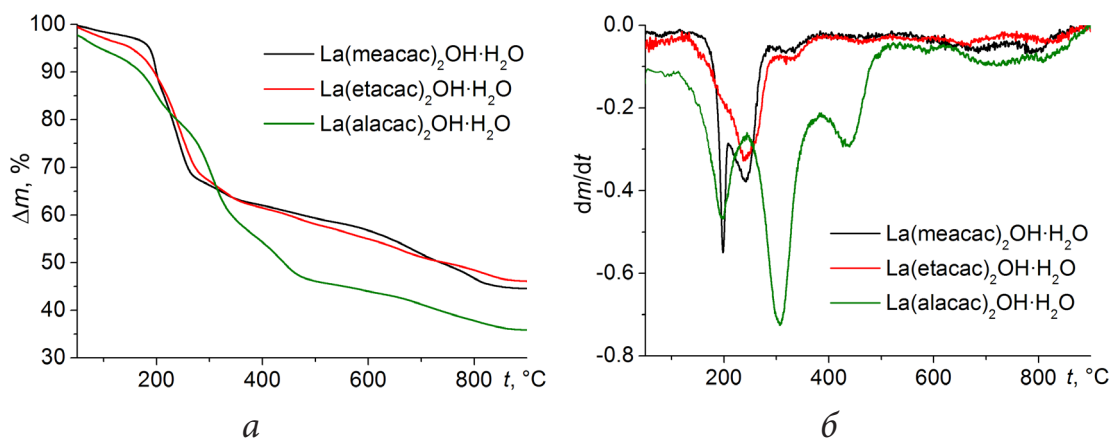


Рис. 2. Криві TG (а) та DTG (б) комплексів $\text{LaL}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

На рис. 2 наведено термограми гідроксо-комплексів лантану з β -кетоестерами.

Дегідратація комплексу $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ відбувається в інтервалі температур 120–180 °С і супроводжується видаленням однієї координованої молекули води ($\Delta m = 3,7\%$, $\Delta m_{\text{теор.}} = 4,5\%$). При цьому в мас-спектрах газоподібних продуктів розкладу (рис. 3, а) домінують сигнали іонів

з $m/z = 18$ (H_2O^+) і 17 (OH^+). У діапазоні температур 200–300 °С відбувається де-струкція органічної частини комплексу ($\Delta m = 28,7\%$). Основними продуктами піролізу є формальдегід, ацетальдегід, ацетон, CO_2 і H_2O , на що вказують сигнали іонів з $m/z = 29$ (CHO^+), 30 (CH_2O^+), 43 (CH_3CO^+), 58 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^+$), а також $m/z = 44$ (CO_2^+), 12 (C^+), 18 і 17 (рис. 3, б–г).

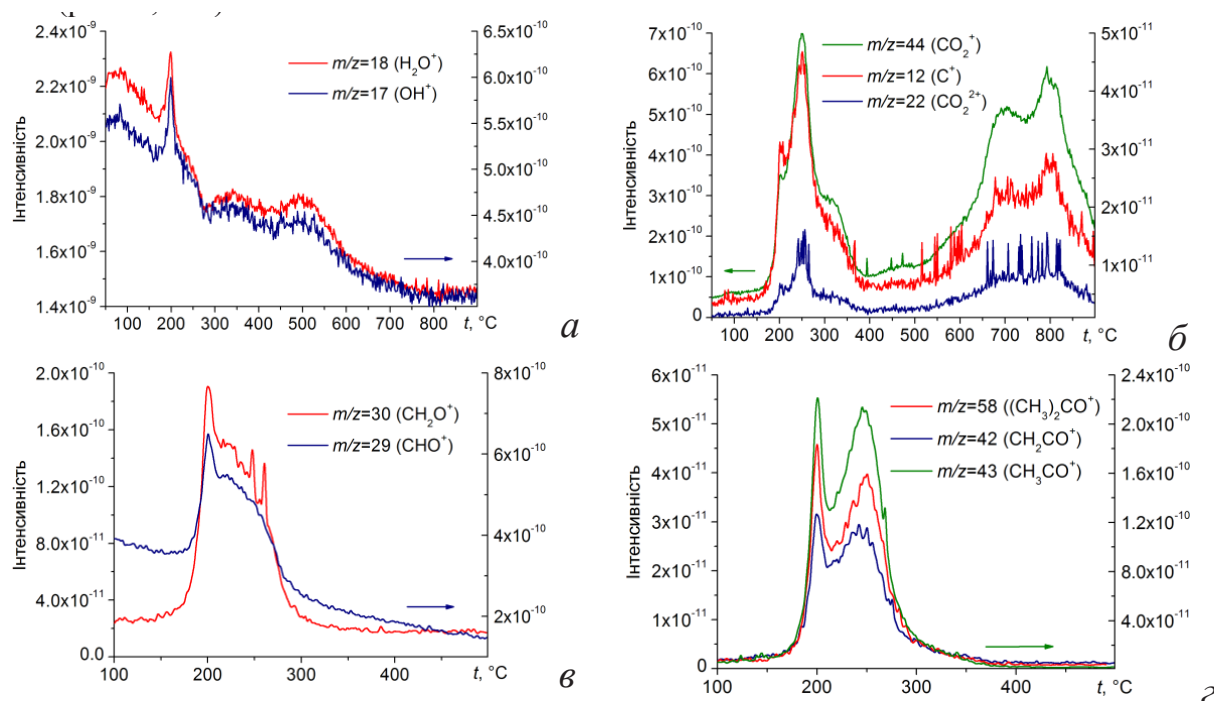


Рис. 3. Криві TGA-MS $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ для іонів з $m/z = 17, 18$ (а); $12, 22, 44$ (б); $29, 30$ (в); $42, 43, 58$ (г)

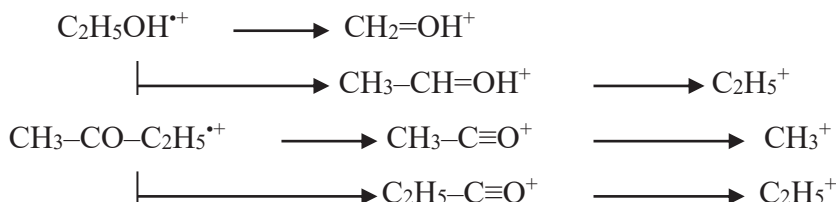
Окрім цього, у мас-спектрах газоподібних продуктів зафіксовано сигнали молекулярних іонів $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ (метилетилкетон, $m/z = 72$) та $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}^+$ (бутанол або діетиловий ефір, $m/z = 74$). Слід відзначити, що процес розкладу комплексу протікає у дві стадії, про що свідчить наявність на кривих DTG (рис. 3, б) і TGA-MS (рис. 3, г) двох ек-

стремумів за 200 і 250 °С. Нагрівання зразка до 500 °С призводить до повного руйнування органічної частини молекули комплексу.

Дегідратація комплексу $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ з видаленням однієї внутрішньосферної молекули води ($\Delta m = 4,7\%$, $\Delta m_{\text{теор.}} = 4,2\%$) відбувається в інтервалі температур 120–190 °С, а розклад органічної частини

проходить у температурному діапазоні 150–350 °C ($\Delta m = 31,7\%$). Серед органічних фрагментів у мас-спектрах найбільш інтенсивними є сигнали вуглеводневих CH_3^+ ($m/z=15$), $\text{C}_2\text{H}_2^{*+}$ ($m/z=26$), C_2H_3^+ ($m/z=27$), C_2H_5^+ ($m/z=29$) та кисневмісних іонів

CH_2OH^+ ($m/z=31$), CH_3CO^+ ($m/z=43$), $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ ($m/z=45$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{*+}$ ($m/z=46$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$ ($m/z=57$). Це вказує на те, що основними органічними продуктами піролізу є етанол та метилетилкетон, які фрагментуються за відомими схемами [29]:



Також при термодеструкції $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ виділяються CO_2 і H_2O , про що свідчать сигнали іонів CO_2^{*+} , C^+ , H_2O^{*+} і OH^+ на кривих TGA-MS (табл. 2). Подальше нагрівання зразка до 500 °C призводить до повного розкладу органічної частини комплексу.

Дегідратація комплексу $\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ відбувається в інтервалі температур 110–160 °C і супроводжується видаленням однієї молекули води ($\Delta m=4,1\%$, $\Delta m_{\text{теор.}}=3,9\%$). Подальше зростання температури до

400 °C призводить до деструкції органічної частини комплексу ($\Delta m = 37,1\%$). При цьому на кривих DTG (рис. 2, б) спостерігаються два мінімуми за 200 і 300 °C, які вказують на те, що процес терморозкладу проходить у дві стадії. Основними органічними продуктами піролізу є ацетальдегід та ацетон, про що свідчать сигнали іонів CHO^+ , CH_3CO^+ і $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^{*+}$ в мас-спектрах (табл.2).

Термограми різнолігандних координаційних сполук $\text{La}(\text{meacac})_2\text{L}$ ($\text{L}=\text{NO}_3^-$, CH_3COO^-) наведено на рис. 4.

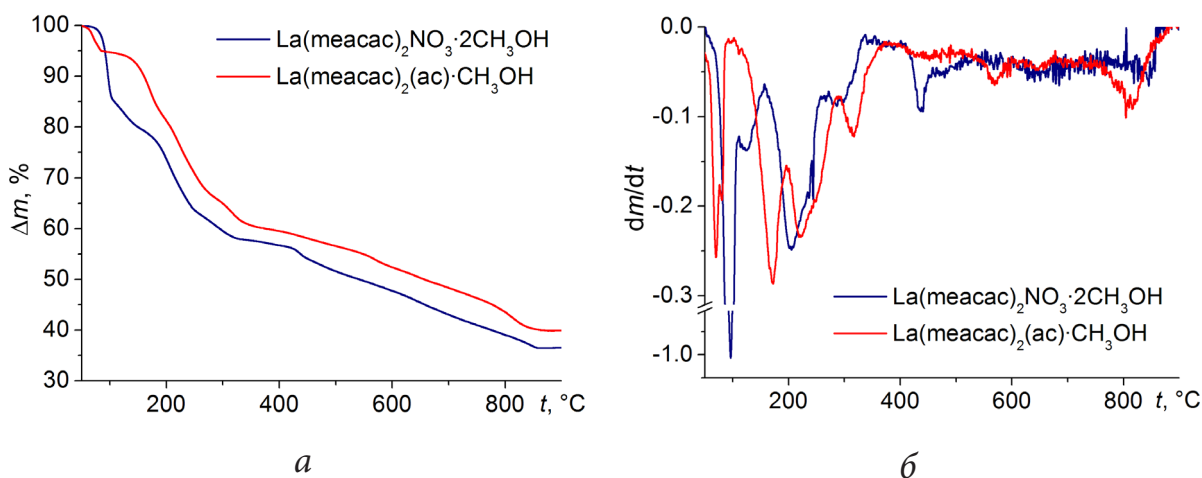


Рис. 4. Криві TG (а) та DTG (б) комплексів $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Розклад комплексів починається у діапазоні температур 60–100 °С із відщеплення метанолу: однієї молекули у випадку $\text{La}(\text{measac})_2(\text{ac}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($\Delta m = 5,1 \%$, $\Delta m_{\text{теор.}} = 7,0 \%$) і двох – у випадку $\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($\Delta m = 14,3 \%$, $\Delta m_{\text{теор.}} = 12,9 \%$). При цьому в мас-спектрах спостерігаємо сигнали продуктів фрагментації CH_3OH : CH_2OH^+ , CH_2O^+ , CHO^+ і CH_3^+ (рис. 5). У випадку нітрат-вмісного комплексу процес деструкції супроводжується частковим окисненням метанолу до вуглекислого газу за рахунок відновлення нітрат-аніона до оксиду азоту(IV), на що вказує наявність окремих піків на кривих TGA-MS для іонів CO_2^+ і NO_2^+ при ~100 °С.

Подальше зростання температури до 400 °С призводить до повного руйнування РЛ комплексів незалежно від типу протиіона. Як і для $\text{La}(\text{measac})_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, основними продуктами піролізу РЛК є CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 і H_2O . Нітрат-аніон в $\text{La}(\text{measac})_2\text{NO}_3$ розкладається з виділенням NO_2 . Слід відзначити, що для нітратного комплексу на кривих DTG спостерігається один чітко виражений екстремум за ~210 °С, зумовлений руйнуванням органічної частини комплексу, тоді як для $\text{La}(\text{measac})_2(\text{ac})$ в області 150–400 °С спостерігаємо три мінімуми за 170, 220 і 320 °С, що свідчить про протікання термодеструкції за кілька стадій.

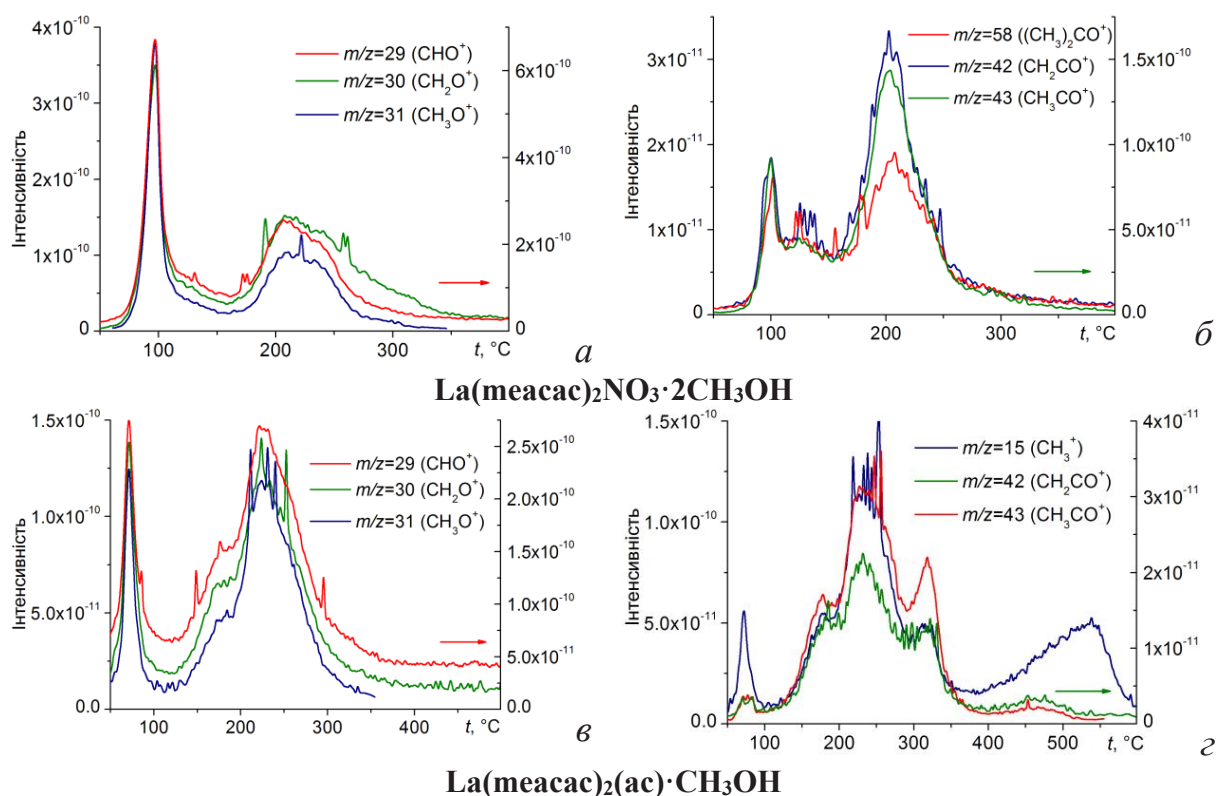


Рис. 5. Криві TGA-MS продуктів термічного розкладу РЛК La(III) для іонів з $m/z = 29$, 30, 31 (а, в); 42, 43, 58 (б, г)

Із літератури відомо, що безводний ацетат лантану $\text{La}(\text{ac})_3$ стійкий до температури $\sim 300^\circ\text{C}$ [30, 31], тому останню стадію можна віднести до розкладу ацетат-іона.

Узагальнені результати аналізу процесів термодеструкції β -кетоестератів La(III) у діапазоні температур $\leq 400^\circ\text{C}$ наведено у табл. 3. Для всіх досліджених комплексів у

мас-спектрах газоподібних продуктів розкладу, окрім вищеписаних сигналів, також спостерігається сигнал іона з $m/z = 42$ (рис. 3, г; рис. 5, б, г), який віднесено до радикал-катиона $\text{CH}_2\text{CO}^{+\bullet}$ [29]. Поява цього сигналу може бути зумовлена виділенням кетену при піролізі алкілацетоацетатних лігандів.

Таблиця 3

Сольватний склад та термічна стійкість β -кетоестератів La(III)

Комплекс	Десольватація			
	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$		Сольватний склад
		Експ.	Теор.	
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	120–180	3,7	4,5	1 моль H_2O
$\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	120–190	4,7	4,2	1 моль H_2O
$\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	110–160	4,1	3,9	1 моль H_2O
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	60–100	13,3	12,9	2 моль CH_3OH
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	60–100	6,1	7,0	1 моль CH_3OH
Комплекс	Деструкція органічної частини			
	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Основні продукти розкладу		
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	200–300	CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	150–350	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, CO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{alacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	150–400	CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	150–300	CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , NO_2 , H_2O		
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	150–400	CH_2O , CH_3COH , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CO_2 , H_2O		

За температур $\sim 500^\circ\text{C}$ всі досліджені β -кетоестери La(III) повністю розкладаються з утворенням оксокарбонату $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, що встановлено за ІЧ-спектрами

твердих залишків піролізу (рис. 6, табл. 4), які подібні до описаних у літературі спектрів оксокарбонатів рідкісноземельних елементів [32].

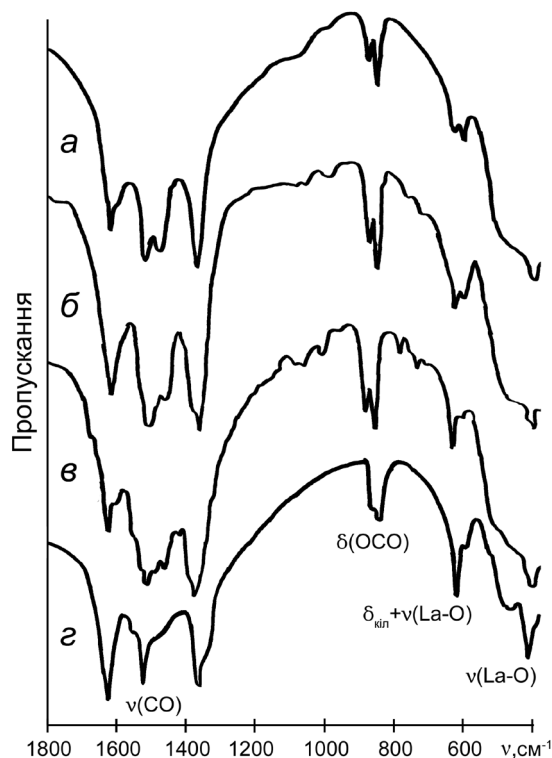


Рис. 6. ІЧ-спектри продуктів піролізу $\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (б), $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (в) і $\text{La}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (з) за 500°C

Таблиця 4

Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах продуктів термічного розкладу комплексів La(III) за 500°C та їхнє віднесення (cm^{-1})

Вихідний комплекс	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{OCO})$	$\delta_{\text{кільця}} + \nu(\text{LaO})$	$\nu(\text{LaO})$
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1616, 1512, 1368	872, 848	620	400
$\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	1616, 1508, 1368	872, 852	624	400
$\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	1616, 1500, 1368	875, 848	624	392
$\text{Ln}(\text{etacac})_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1620, 1520, 1360	875, 844	624	416

За подальшого нагрівання зразків до 850 °C відбувається поступовий розклад $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до La_2O_3 з виділенням CO_2 , що узгоджується з літературними даними [31].

ВИСНОВКИ. Синтезовано комплекси La(III) з аліфатичними β -кетоестерами (метил-, етил-, алілацетоацетатом) загальної формули $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{LaL}_2\text{X}\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{L}=\text{meacac}$, etacac , alacac ; $\text{X}=\text{NO}_3$, CH_3COO ; $n=1, 2$). Методами елементного аналізу та EDX, ІЧ-спектроскопії, TGA-MS встановлено їхній склад, будову і термічні характеристики та доведено, що: в комплексах β -дикарбонільні ліганди координовані до іона La(III) бідентатно-циклічно, а змішанолігандні комплекси $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ і $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{ac})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ мають олігомерну будову і складаються з катіонних фрагментів $[\text{La}(\text{meacac})_2]^+$, сполучених містковими нітрат- або ацетат-аніонами; основними газоподібними продуктами термолізу β -кетоестератів є низькомолекулярні кисневмісні органічні сполуки (формальдегід, ацетальдегід, ацетон, етанол), вуглекислий газ та вода, а кінцевими твердими продуктами розкладу залежно від температури є оксокарбонат $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($t \approx 500$ °C) або оксид La_2O_3 ($t \approx 850$ °C).



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Створення нових гетерополіядерних та різнолігандних комплексів 3d- та 4f-металів із фосфор- та тіовмісними комплексонами, β -дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів із біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями». Державний реєстраційний номер роботи – 0115U002223.

THERMODESTRUCTION OF La(III) COORDINATION COMPOUNDS WITH ALIPHATIC β -KETOESTERS

A.M. Mishchenko, E.K. Trunova*,
T.A. Makotryk

Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine,
Akad. Palladin Avenue, 32–34, Kyiv 03680, Ukraine

*e-mail: trelkon@gmail.com

Mono- and mixed-ligand complexes of La (III) with aliphatic β -ketoesters were synthesized in the solid state. The complexes have the general formulas $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=\text{meacac}$, etacac , alacac) and $\text{La}(\text{meacac})_2\text{X}\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{X}=\text{NO}_3$, CH_3COO ; $n=1, 2$). Their composition, structure, and thermal properties were established by chemical and thermal analysis, IR spectroscopy. It is shown that β -ketoesters are coordinated to the La (III) ion bidentate-cyclically into monoligand hydroxocomplexes. Ligand complexes with methylacetoacetate have an oligomeric structure. They consist of cationic fragments $[\text{La}(\text{meacac})_2]^+$ with bridged connection of the nitrate or acetate anions.

The thermal destructions of $\text{LaL}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=\text{meacac}$, etacac , alacac), $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{La}(\text{meacac})_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ were studied for the first time in the helium dynamic atmosphere by TGA-MS in the temperature range of 25–900 °C. Depending on the ligand, dehydration of the hydroxo-complexes takes place in the 120–180 (meacac), 120–190 (etacac) or 110–160 °C (alacac) temperature range, and the mass loss corresponds with the

detachment of one water molecule. Decomposition of mixed-ligand complexes starts with the detachment of methanol in the 60–100 °C range. For $\text{La}(\text{meacac})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ the decomposition process is attended with oxidation of methanol to carbon dioxide due to reduction of the nitrate-ion to nitrogen dioxide. Further heating to 300–400 °C leads to destruction of organic parts of the complexes attended with the release of low-molecular oxygen-containing organic compounds (aldehydes, ketones, alcohols), carbon dioxide and water. At ~500 °C all the $\text{La}(\text{III})$ complexes under study totally decompose, yielding the oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, which was fixed by IR spectroscopy. Under further heating to 850 °C oxycarbonate gradually decomposes to La_2O_3 liberating CO_2 .

Keywords: lanthanum complexes, β -ketoesters, thermal analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. И. *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов*. Киев: Наукова думка, 1966.
2. Полуэктов Н. С., Дробязко В. Н., Бельтюкова С. В., Кононенко Л. И. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования ионов неодима(III), гольмия(III) и эрбия(III) с ацетоуксусным эфиром. *Коорд. химия*, 1977. **3** (4): С. 476–479.
3. Бельтюкова С. В., Назаренко Н. А., Кравченко Т. Б., Полуэктов Н. С. Корреляция интенсивности сверхчувствительных переходов в растворах комплексов с поляризуемостью молекулы лиганда. *Докл. АН СССР*, 1981. **259** (2): С. 139–141.
4. Devi R., Bala M., Khatkar S.P., Taxak V.B., Boora P. Investigations of luminescent behavior and intramolecular energy transfer mechanism of europium(III) complexes with fluorinated β -ketoester ligand. *J. Fluorine Chem.* 2016, **181**: P. 36–44.
5. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earths. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969, **31** (10): P. 3177–3179.
6. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXVII. Rare earth complexes of ethylacetoacetate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. **32** (9): P. 2905–2909.
7. Hubert-Pfalzgraf L.G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. A novel example of self-assembly in lanthanide chemistry: synthesis and molecular structure of $[\text{Na}(\text{EtOH})_6][\text{Y}_9(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_8\{\mu\text{-}\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8\{\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8]$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, P. 4127–4130.
8. Savchenko I. A., Berezhnytska A. S., Ivakhina N. B., Trunova E. K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*; Fesenko O., Yatsenko L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015, P. 85–94.
9. Трунова О. К., Бережницька О. С., Иваха Н. Б., Роговцов О. О., Савченко І. О. Мономерні та полімерні комплекси ербію(III) з β -дикарбонільними лігандами. *Укр. хим. журн.* 2015, **81** (9): С. 12–19.

10. Іваха Н. Б., Бережницька О. С., Трунова О. К., Савченко І. О., Смола С. С., Русакова Н.В. Лантанідні комплекси та полімери алілацетоацетатів Nd(III), Er(III), Yb(III) як прекурсори люмінесцентних матеріалів. *Укр. хим. журн.* 2018, **84** (3): С. 3–12.
11. Souza A.P., Almeida Paz F.A., Freire R.O., Carlos L.D., Malta O.L., Alves S. Jr., de Sa G.F. Synthesis, crystal structure, and modeling of a new tetramer complex of europium. *J. Phys. Chem. B* 2007, **111**: P. 9228–9238.
12. Souza A.P., Alves S. Jr., Malta O.L. New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand. *Opt. Mater.* 2011, **33** (3): P. 402–407.
13. Berezhnyska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β -dicarbonyl ligands. *Nanoscale Research Letters*. 2017, **12** (338): P. 1–8.
14. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnyska A.S. Lanthanide complexes with allylacetoacetate in mixed waterorganic media: formation, stability and bonding. *J. Solution Chem.* 2015, **44**: P. 2117–2128.
15. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl Acetoacetate. *Spectrosc. Lett.* 2016, **49**: P. 619–625.
16. Мищенко А. М., Трунова О. К. Комплексоутворення іонів лантанідів з метилацетоацетатом у водно-етанольному розчині. *Укр. хим. журн.* 2017, **83** (9): С. 11–21.
17. Мищенко А. М., Трунова О. К. Зависимость устойчивости β -дикарбонильных комплексов лантанидов от энергии связи металл – лиганд. *Доповіди НАН України.* 2019,(4): С. 74–80.
18. Milanov A.P., Seidel R.W., Barreca D., Gasparotto A., Winter M., Feydt J., Irsen S., Becker H.-W., Devi, A. Malonate complexes of dysprosium: synthesis, characterization and application for LI-MOCVD of dysprosium containing thin films. *Dalton Trans.* 2011, **40** (1): P. 62–78.
19. Lichtenberger R., Baumann S.O., Bendovala M., Maurer C., Schubert U. Modification of yttrium alkoxides: β -ketoerate-substituted yttrium alkoxo/hydroxo/oxo clusters. *Inorg. Chim. Acta.* 2011, **376** (1): P. 463–469.
20. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 35; Gschneidner, K.A., Jr.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam, 2005; P. 107–272.
21. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970, 360 с. Schwarzenbach G., Flashch G. Complexometric titration. – М.: Chemistry. 1970: 360 [in Russian].
22. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Zheleznova L.I., Makotryk T.A. IR spectroscopic study of lanthanide hydroxo complexes with esters of acetoacetic acid. *J. Appl. Spectrosc.* 2019, **86** (2): P. 206–212.
23. Bunzli J.-C.G., Moret E., Yersin J.-R. Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium, and dysprosium nitrates and oxonitrates. *Helvet. Chim. Acta.* 1978, **61**: P. 762–771.
24. Klingenberg B., Vannice M.A. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, car-

bonate, and oxide powders. Chem. Mater. 1996. **8** (10): P. 2755–2768.

25. Nakamoto K. Infrared spectroscopy of in-organic and coordination compounds. – M.: Mir.1991: 536 p. [in Russian].
26. Ribot F., Toledano P., Sanchez C. X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate. Inorg. Chim. Acta. 1991, **185** (2): P. 239–245.
27. Wu Y., Morton S., Kong X., Nichol G.S., Zheng Z. Hydrolytic synthesis and structural characterization of lanthanide-acetylacetonato/hydroxo cluster complexes – A systematic study. Dalton Trans. 2011. **40** (5): P. 1041–1046.
28. Рогачев, А.Ю.; Миначева, Л.Х.; Сергиенко, В.С.; Кузьмина, Н.П. Синтез и кристаллическая структура гетеролигандного комплекса $[La(hfa)_2(\mu-O_2CCF_3)(H_2O)_2]_2$. Журн. неорг. химии 2004. **49**(12): С. 1955–1962.
29. Lee T.A. A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation; John Wiley & Sons: Chichester, 1998
30. Patil K.C., Chandrashekhar G.V., George M.V., Rao C.N.R. Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. Can. J. Chem., 1968, **46** (2): P. 257–265.
31. Hussein, G.A.M. Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate. J. Therm. Anal., 1994, **42**: P. 1091–1102.
32. Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eyring, L. Rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition. Inorg. Chem., 1969, **8** (2): P. 238–246.

REFERENCES

1. Yatsimirsky K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A., Davidenko N.K., Kriss E.E., Ermolenko V.I. Chemistry of complex compounds of rare earth elementsю. Kiev: Naukova Dumka, 1966 (*In Russian*).
2. Poluektov N.S., Drobyazko V.N., Beltyukova S.V., Kononenko L.I. Spectrophotometric study of the complexation of neodymium (III), holmium (III) and erbium (III) ions with acetoacetic ether. *Russ. Coord. Chemistry*. 1977. **3** (4): 476–479.
3. Beltyukova S.V., Nazarenko N.A., Kravchenko T.B., Poluektov N.S. Correlation of the intensity of hypersensitive transitions in solutions of complexes with the polarizability of the ligand molecule. *Dokl. AN URSSR*. 1981. **259** (2): 139–141 (*In Russian*).
4. Devi R., Bala M., Khatkar S.P., Taxak V.B., Boora P. Investigations of luminescent behavior and intramolecular energy transfer mechanism of europium(III) complexes with fluorinated β -ketoester ligand. *J. Fluorine Chem*. 2016. **181**: 36–44.
5. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earths. *J. Inorg. Nucl. Chem*. 1969, **31** (10): 3177–3179.
6. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons – XXVII. Rare earth complexes of ethylacetoacetate. *J. Inorg. Nucl. Chem*. 1970. **32** (9): 2905–2909.
7. Hubert-Pfalzgraf L.G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. A novel example of self-assembly in lanthanide chemistry: synthesis and molecular structure of $[Na(EtOH)_6][Y_9(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_8\{\mu-\eta^2-$

- $\text{MeC(O)CHC(O)OEt}\}_8\{\eta^2\text{-MeC(O)CHC(O)OEt}\}_8$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. 4127–4130.
8. Savchenko I.A., Berezhnytska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. In *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*; Fesenko O., Yatsenko L., Eds. Springer International Publishing: Cham. 2015. 85–94.
 9. Trunova E.K., Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Rogovtsov O.O., Savchenko I.A. Monomeric and polymeric complexes of erbium (III) with β -dicarbonyl ligands. *Ukr. Khim. Journal*. 2015. **81** (9): 12–19 (*In Ukrainian*).
 10. Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Trunova E.K., Savchenko I.A., Smola S.S., Zheleznova L.I., Allyl acetoacetate complexes of Nd(III), Er(III), Yb(III) as precursors of luminescent materials. *Ukr. Khim. Journal*. 2018. **84** (3): 3–12 (*In Ukrainian*).
 11. Souza A.P., Almeida Paz F.A., Freire R.O., Carlos L.D., Malta O.L., Alves S. Jr., de Sa G.F. Synthesis, crystal structure, and modeling of a new tetramer complex of europium. *J. Phys. Chem. B*. 2007. **111**: 9228–9238.
 12. Souza A.P., Alves S. Jr., Malta O.L. New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand. *Opt. Mater.* 2011. **33** (3): 402–407.
 13. Berezhnytska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β -dicarbonyl ligands. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12** (338): 1–8.
 14. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Berezhnytska A.S. Lanthanide complexes with allylacetoacetate in mixed waterorganic media: formation, stability and bonding. *J. Solution Chem.* 2015. **44**: 2117–2128.
 15. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Nephelauxetic effect in the lanthanide complexes with methyl Acetoacetate. *Spectrosc. Lett.* 2016. **49**: 619–625.
 16. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Complexation of lanthanide ions with methyl acetoacetate in water-ethanol solution. *Ukr. Khim. Journal*. 2017. **83** (9): 11–21 (*In Russian*).
 17. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Dependence of the stability of lanthanide β -dicarbonyl complexes on the metal–ligand bond energy. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2019. 4: 74–80.
 18. Milanov A.P., Seidel R.W., Barreca D., Gasparotto A., Winter M., Feydt J., Irsen S., Becker H.-W., Devi, A. Malonate complexes of dysprosium: synthesis, characterization and application for LI-MOCVD of dysprosium containing thin films. *Dalton Trans.* 2011. **40** (1): 62–78.
 19. Lichtenberger R., Baumann S.O., Bendovala M., Maurer C., Schubert U. Modification of yttrium alkoxides: β -ketoesterate-substituted yttrium alkoxo/hydroxo/oxo clusters. *Inorg. Chim. Acta*. 2011. **376** (1): 463–469.
 20. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 35; Gschneidner, K.A., Jr.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier North-Holland: Amsterdam. 2005. 107–272.
 21. Schwarzenbach G., Flashch G. Complexometric titration. – M.: Chemistry. 1970:

- 360 [In Russian].
22. Mishchenko A.M., Trunova E.K., Zhelezno-va L.I., Makotryk T.A. IR spectroscopic study of lanthanide hydroxo complexes with esters of acetoacetic acid. *J. Appl. Spectrosc.* 2019. **86** (2): 206–212.
 23. Bunzli J.-C.G., Moret E., Yersin J.-R. Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium, and dysprosium nitrates and oxonitrates. *Helvet. Chim. Acta.* 1978. **61**: 762–771.
 24. Klingenberg B., Vannice M.A. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate, and oxide powders. *Chem. Mater.* 1996. **8** (10): 2755–2768.
 25. Nakamoto K. Infrared spectroscopy of inorganic and coordination compounds. – M.: Mir. 1991: 536 [In Russian].
 26. Ribot F., Toledano P., Sanchez C. X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate. *Inorg. Chim. Acta.* 1991. **185** (2): 239–245.
 27. Wu Y., Morton S., Kong X., Nichol G.S., Zheng Z. Hydrolytic synthesis and structural characterization of lanthanide-acetylacetonato/hydroxo cluster complexes – A systematic study. *Dalton Trans.* 2011. **40** (5): 1041–1046.
 28. Rogache, A.Yu., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S.; Kuzmina, N.P. Synthesis and crystal structure of the heteroligand complex $[\text{La}(\text{hfa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. Russian J. Inorg. Chem. 2004. **49**(12): 1955–1962 (*In Russian*).
 29. Lee T.A. A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation; John Wiley & Sons: Chichester, 1998.
 30. Patil K.C., Chandrashekhar G.V., George M.V., Rao C.N.R. Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. *Can. J. Chem.* 1968. **46** (2): 257–265.
 31. Hussein, G.A.M. Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate. *J. Therm. Anal.* 1994. **42**: 1091–1102.
 32. Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eyring L. Rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition. *Inorg. Chem.* 1969. **8** (2): 238–246.

Стаття надійшла 21.09.2021.

ПОВЕДІНКА НІОБІЮ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ

В. Х. Козін, А. В. Близнюк

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
email: bliznyuk@ionc.kiev.ua*

Представлено результати досліджень поведінки ніобієвого електроду у водних розчинах 0,25 н. фтористоводневої кислоти. Визначено кінетичні параметри процесів, які відбуваються на межі розділу фаз. Виявлено, що анодна поляризація ніобієвого електроду супроводжується утворенням пасивуючого шару, руйнуванню якого сприяє підвищення потенціалу поляризації та аніони фтору, за присутності яких утворюються комплексні фторніобатні аніони $[\text{NbF}_7]^{2-}$ і $[\text{NbOF}_5]^{2-}$. Катодна поляризація ніобію супроводжується утворенням гідридів на його поверхні, що зумовлює збільшення перенапруги виділення водню.

Ключові слова: ніобій, електродні процеси, гідриди, кінетичні параметри.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічними властивостям ніобій та його сполуки широко використовують у різних галузях науки і техніки. Основними галузями застосування ніобію є виробництво надпровідників, атомна енергетика, хімічне машинобудування, металургія, виготовлення оптично активних матеріалів, тонкоплівкових літєвих акумуляторів, паливних елементів [1–4].

Ніобій належить до групи вентильних металів, корозійна стійкість яких визначається здатністю утворювати за взаємодії з киснем повітря, водою, або кисеньвмісними сполуками тонку, щільну, пасивуючу плівку, яка міцно і надійно захищає метал від контакту із зовнішнім середовищем [5, 6]. Ніобій добре оклюдує водень, кисень та

азот. Їхнє поглинання супроводжується структурними та фазовими змінами в металі. Особливо активно ніобій адсорбує водень з утворенням гідридів складу $\text{NbH}_{1,7}$ [7]. Згідно [8], при атмосферному тиску та за кімнатної температури 1,0 г ніобію поглинає 104 мл водню. Залежно від кількості поглинутого водню ніобій може утворювати різні фази, у тому числі й NbH_3 . Процес розчинення водню в ніобії починається лише після активації, або ж в умовах катодної поляризації, за електрохімічного насичення.

Метою цієї роботи є дослідження процесів, які протікають на ніобієвому електроді у водних розчинах фтористоводневої кислоти, а також встановлення складу сполук ніобію, що при цьому утворюються.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електрохімічну поведінку ніобію та його продуктів окислення вивчали методом циклічної вольтамперометрії у водних розчинах фтористоводневої кислоти. Дослідження проводили в електрохімічній комірці з розділеними катодним та анодним просторами. Для запобігання проникненню кисню в комірку використовували рідкий галій-індієвий затвор із температурою плавлення 16 °С. Катодний простір і електроліт очищали від розчиненого кисню продуванням високочистого аргону протягом 30 хв. Температуру в комірці підтримували постійною за допомогою термостату U-3 з точністю 0,5 °С. Електроліт перемішували, використовуючи магнітну мішалку. Потенціал ніобієвого електрода (1 см²) вимірювали відносно хлор-срібного електрода порівняння ЕВЛ-1М 3.1 у насиченому розчині KCl. Вольтамперні дослідження катодного виділення водню виконували на потенціостаті «IPC-PRO». Швидкість розгортки потенціалу становила 20 мВ/с. Перед початком експерименту робочий електрод шліфували, промивали етиловим спиртом і бідистилятом води. В ролі допоміжного електрода використовували платинову мікросітку марки Пл 99,8 0,10x0,040x5000 (платина Пл 99,8; розмір ґратки, мм 0,10; діаметр дроту, мм 0,040; кількість комірок на 1 см² 5000) площею 10 см². Вольтамперограми записували від стаціонарного потенціалу ніобієвого електрода до потенціалу виділення кисню.

Утворення сполук ніобію на межі розділу фаз Nb⁰-HF досліджували методом електронної спектроскопії на приладі «Specord UV-Vis» у герметичній кварцовій кюветі

товщиною 1 см. Кінетику утворення іонів $[\text{NbF}_7]^{2-}$ вивчали за поглинанням світла розчином заданого складу при контакті його з ніобієвою пластиною площею 2 см². Промінь світла пропускали паралельно до поверхні пластинки.

При виконанні вольтамперометричних досліджень на ніобієвих електродах у фтористоводневих електролітах реєстрували прямий і зворотний хід поляризаційних кривих. Типові вольтамперограми, отримані на ніобії в 0,25 н. розчину фтористоводневої кислоти, наведено на рис.1. Відомо, що за анодної поляризації поверхня ніобію покривається шаром оксиду. Цей стійкий шар товщиною до 0,05 мкм і визначає властивості поверхні електрода Nb-Nb_nO_y.

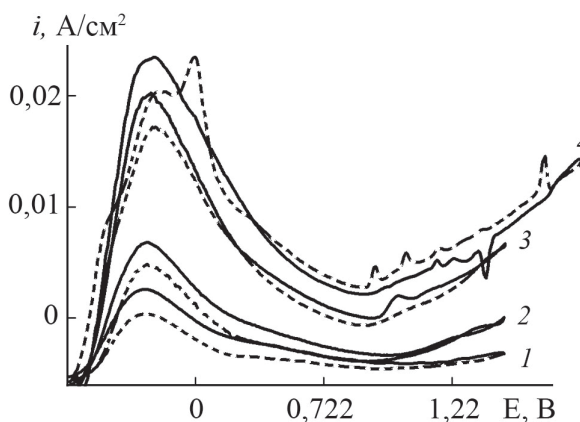
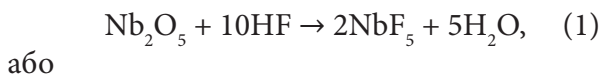


Рис.1. Циклічні анодні вольтамперограми ($V=20$ мВ/с) ніобієвого електрода в 0,25н HF за температур: 1 – 25; 2 – 45; 3 – 70; 4 – 90 °С (зворотний хід позначено пунктиром)

Аналіз отриманих результатів (рис.1) показав, що на анодних вольтамперограмах реєструють хвилю, максимум якої в широкому інтервалі температур (25÷90 °С) відповідає потенціалу $-0,27 \pm 0,03$ В і зростає зі збільшенням температури. За по-

тенціальів, що перевищують це значення, густина струму на електроді зменшується, що свідчить про пасивацію його поверхні. В області потенціалів $0,97 \pm 0,03$ В на вольтамперограмах реєструють зростання густини струму, що може бути свідченням руйнування пасивуючої плівки. Відомо [5], що руйнуванню оксидної плівки на поверхні ніобію значною мірою сприяють аніони фтору. Оскільки поляризацію ніобієвого електрода здійснювали у розчині фтористоводневої кислоти, то на його поверхні можуть відбуватися такі перетворення:



Утворенню оксофториду ніобію сприяє також взаємодія:



Від концентрації фтороводневої кислоти залежить склад комплексних сполук ніобію. Відомо [8], що за надлишку HF утворюється фтороніобієвая кислота $\text{H}_2[\text{NbF}_7]$:



За нестачі аніонів фтору комплексний іон $[\text{NbF}_7]^{2-}$ трансформується в іон $[\text{NbF}_6]^-$, який у водних розчинах гідролізує з утворенням $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ [8].

Утворення в розчинах фтористоводневої кислоти іонів ніобію складу $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{NbF}_6]^-$, $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ та їхнє накопичення при електрохімічному розчиненні металу підтверджено результатами спектrofотометричних досліджень.

На рис. 2 показано зміну інтенсивності смуг поглинання електронних спектрів іонів $[\text{NbF}_7]^{2-}$ системи $\text{Nb}^0\text{--Nb}_2\text{O}_5$ у фтористовод-

невих електролітах у часі. Перший спектр (кр. 1) записували через 1 хв після контакту ніобієвої пластинки з розчином фтористоводневої кислоти, наступні (кр. 2–6) з інтервалом 2 хв. З отриманих результатів видно, що в приповерхневому шарі системи $\text{Nb}^0\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--HF}$ реєструють інтенсивну смугу поглинання з максимумом в області 500 нм. Висока швидкість протікання реакції (4) зсуває рівновагу вправо.

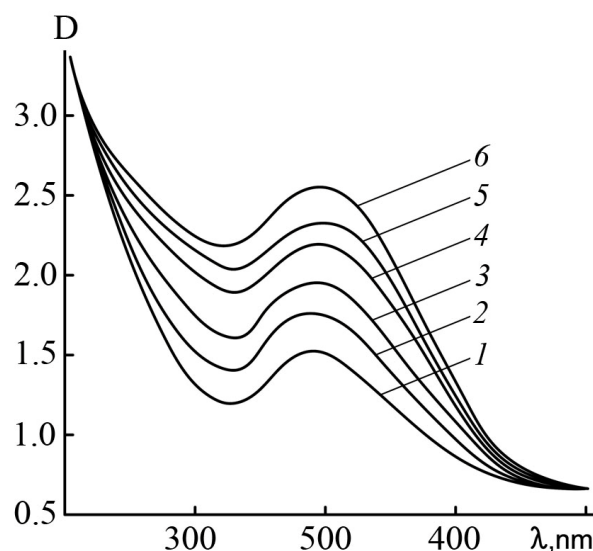


Рис. 2. Зміна інтенсивності смуг поглинання електронних спектрів реакційної суміші $\text{Nb}^0\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--HF--}[\text{NbF}_7]^{2-}$ в часі: 1 – 60; 2 – 120; 3 – 240; 4 – 360; 5 – 480; 6 – 600, сек

Залежність оптичної густини (D) від концентрації іонів $[\text{NbF}_7]^{2-}$ у фтористоводневих електролітах задовільно описано законом Бугера – Ламберта – Бера (рис. 3, а), а також є лінійною від тривалості контакту ніобієвої пластини з розчином (рис. 3, б). Це дає змогу оцінити кінетичні параметри взаємодії за реакцією (4).

Якщо оптичну густину реакційної суміші до початку взаємодії (4) позначити як

D_o , а в момент часу τ як $-D_\tau$, за нескінченно великий час, достатній для повного перетворення однієї форми сполук ніобію в іншу, як (D_∞) , то різниця оптичної густини $(D_\infty - D_\tau)$ буде пропорційною концентрації аніонів $[\text{NbF}_7]^{2-}$ в момент часу τ , а $(D_\infty - D_o)$ на початок реєстрації спектрів.

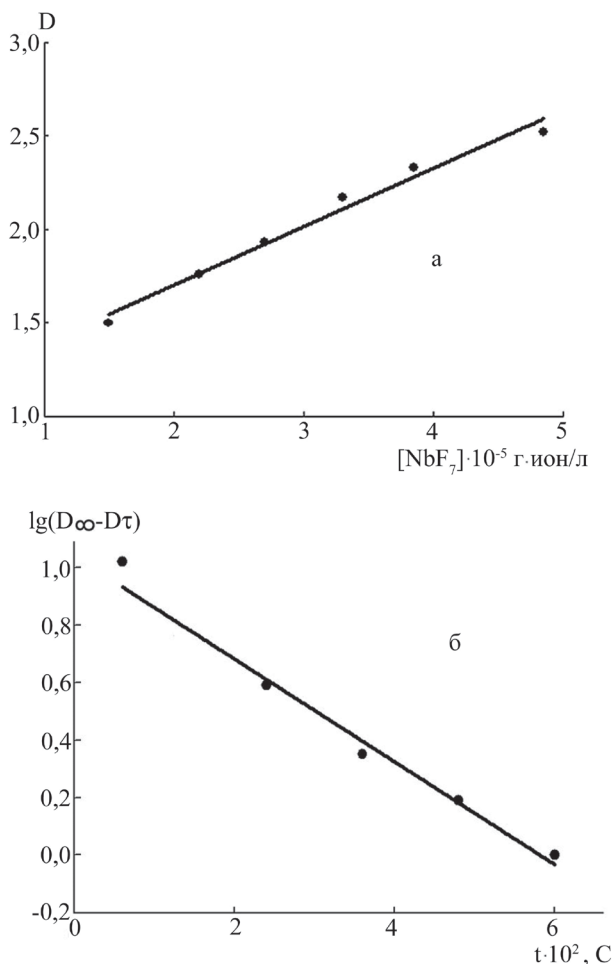


Рис. 3. Залежність оптичної густини реакційної суміші $\text{Nb}^o\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-HF-}[\text{NbF}_7]^{2-}$: а – від концентрації аніона $[\text{NbF}_7]^{2-}$; б – від тривалості контакту ніобієвої пластини з розчином

Константу швидкості взаємодії (4) можна оцінити за співвідношенням:

$$k = 2,303 / \tau \log (D_\infty - D_o) / (D_\infty - D_\tau). \quad (5)$$

Залежність рівноважної концентрації аніонів $[\text{NbF}_7]^{2-}$ в реакційній суміші від часу τ можна представити співвідношенням у системі логарифмічних координат:

$$\log (D_\infty - D_\tau) = \log (D_\infty - D_o) - k\tau/2,303, \quad (6)$$

де k і τ – константа та час утворення відповідних сполук. У логарифмічних координатах $\log (D_\infty - D_\tau)$ ця залежність має вигляд прямої з кутовим коефіцієнтом, що дорівнює $k/2,303$.

Аналіз отриманих даних показав, що зміну оптичної густини реакційної суміші у випадку утворення аніонів $[\text{NbF}_7]^{2-}$ можна описати рівнянням (6) (рис. 3, б). Константа швидкості утворення $[\text{NbF}_7]^{2-}$, обчислена за кутом нахилу лінійної залежності $\log (D_\infty - D_\tau)$ від τ , оцінюється величиною $3,78 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Взаємодія оксиду ніобію (V) із фторніобатним аніоном $[\text{NbF}_7]^{2-}$ на поверхні ніобію призводить до утворення оксифторидних комплексів за реакцією:



Константа швидкості утворення $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, визначена за кутом нахилу залежності $\log [(D_\infty - D_o) / (D_\infty - D_\tau)]$ від τ (рис. 4), складає $5,18 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Найважливішими електрохімічними характеристиками перебігу електрохімічних процесів осадження та іонізації металів є величини стандартного потенціалу та перенапруги водню [9]. Зниження перенапруги виділення водню в тому чи іншому електроліті призводить до зменшення катодного виходу за струмом, що супроводжується побічними реакціями виділення водню.

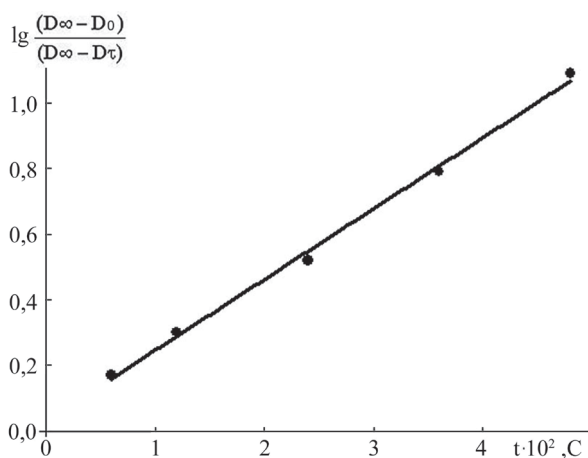


Рис. 4. Залежність оптичної густини реакційної суміші $\text{Nb}^\circ\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-HF-[NbF}_7\text{]}^{2-}$ від тривалості контакту з ніобієм

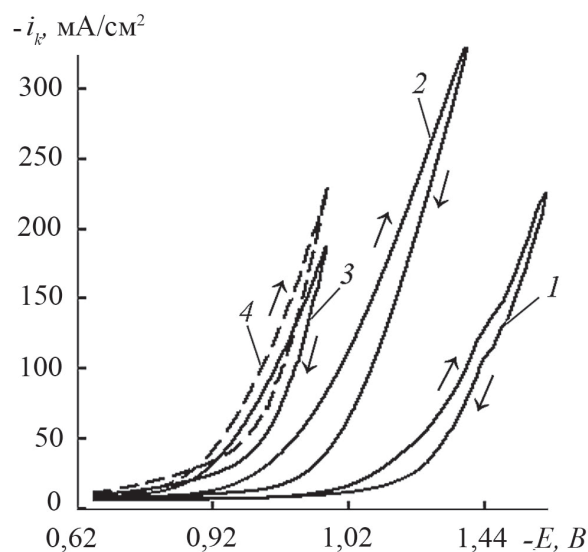


Рис. 5. Вольтамперні залежності ($V = 20 \text{ мВ/с}$) виділення водню на Nb електроді в $0,25 \text{ н HF}$ за температури: 1 – 25; 2 – 40; 3 – 55; 4 – 70°C

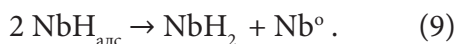
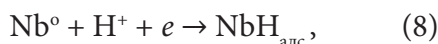
При вольтамперметричних дослідженнях катодних реакцій на ніобієвому електроді у фтористоводневому електроліті реєстрували прямий і зворотний хід поляризаційних кривих (рис 5). Виявлено, що

прямий і зворотний хід ПК не збігаються між собою, а зі зростанням температури 40 до 70 °C утворюють значний гістерезис. Такий хід кривих зумовлений впливом водню на катодний процес. Серед усіх можливих форм водню найбільшу проникаючу здатність має іон H^+ [10]. У роботі [11] зазначено можливість безпосереднього проникнення протонів у катод при електролітичному виділенні водню. Цей процес як додаткова можливість переходу водню з електроліту в газову фазу є причиною зменшення перенапруги водню на металах, здатних поглинати водень: Pt, Pd, Ru, Ir, Re порівняно з Hg, Pb, Tl, Cd, In, в яких водень не розчиняється. Відомо, що ніобій активно поглинає водень із газової фази в умовах катодної поляризації, і активує формування гідридів на межі розділу фаз [12, 13]. За даними рентгенофазового аналізу на поверхні електроду утворюються дві самостійні гідридні фази $\text{NbH}_{0,9}$ і NbH_2 [7].

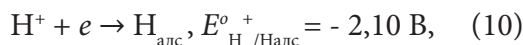
Кінетика і механізм реакції виділення водню на поверхні ніобієвого електроду суттєво залежить від утворення гідридної фази в поверхневому шарі. Механізм елементарного акту ускладнюється зміною електронної структури поверхні, на якій знаходиться адсорбований водень. Перенапруга виділення водню на гідрованому електроді істотно залежить від ступеня насичення поверхневого шару металу воднем і від інтенсивності катодного процесу [12–14].

Виділення водню на ніобієвому електроді при катодній поляризації може паралельно протікати як за хімічним механізмом Фольмера – Тафеля, так і за електрохімічним механізмом Фольмера – Гейровського [15, 16]. Поряд з електрохімічною десорбцією

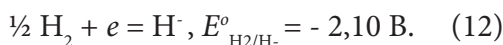
водню за механізмом Фольмера – Гейровського в результаті реакції взаємодії з іонами гідроксонію і електроном на поверхні ніобієвого катоду є можливим проходження реакцій з утворенням хемосорбованого NbH і дигідриду NbH₂:



Атомарний водень, що утворився за механізмом Фольмера – Тафеля, з високою реакційною здатністю за короткий час перетворюється на поверхні електрода в хемосорбований водень Nb(H)_{хем}. Наведені стандартні електродні потенціали напівреакцій свідчать про потенційну ймовірність проходження хімічних і електрохімічних реакцій з ніобієвим катодом:



Поява реакційного атомарного водню на поверхні катода зумовлює високу вірогідність утворення гідридів ніобію, оскільки стаціонарний потенціал напівреакції має наступне значення:



Відомо, що іони H⁺, комплексні гідриди є сильними відновниками, а тому при електролізі водних розчинів водень проникає в ніобій переважно у вигляді протонів і з часом перетворюється у гідрид-іон. При катодній поляризації ніобію в досліджуваній системі відбуваються описані вище напівреакції, які призводять до утворення NbH_y:

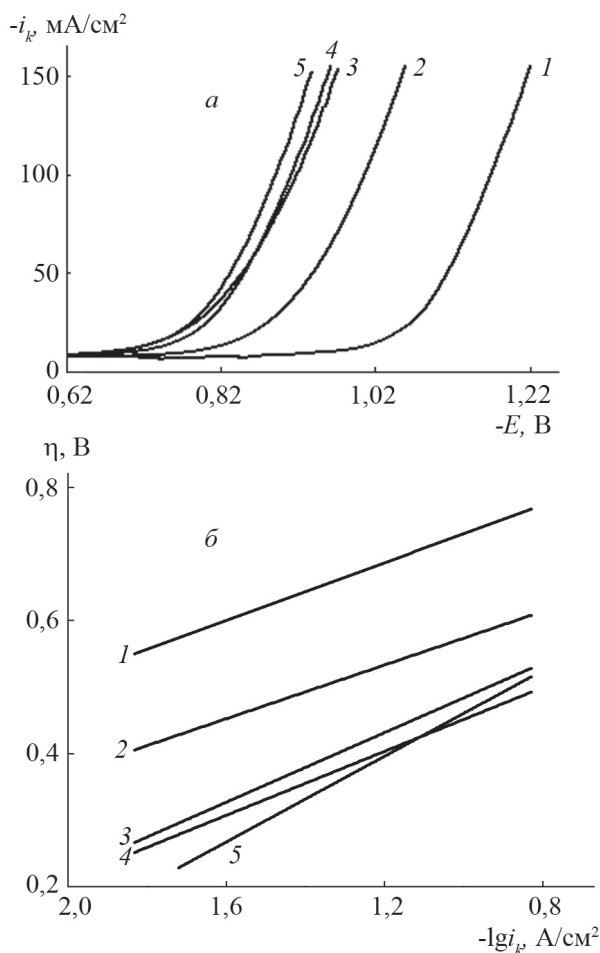
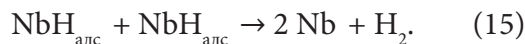
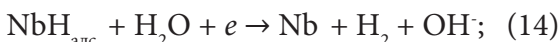
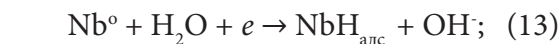


Рис. 6. Поляризаційні криві виділення водню з 0,25н розчину HF на Nb електроді за температур: 1 – 25; 2 – 40; 3 – 55; 4 – 70, 5 – 85 °С (а) і в координатах рівняння Тафеля (б)

На рис. 6а наведено прямий хід поляризаційних кривих виділення водню з водних розчинів 0,25 н. фтороводневої кислоти за різних температур (25–85 °С). Показано, що стаціонарні потенціали ($E_{\text{ст}}$) ніобі-

евих електродів по-різному залежать від температури. Значення $E_{\text{ст}}$ змінюється від -0,921 В за 25°C до -0,724 В за 85 °C. Зміщення $E_{\text{ст}}$ у сторону більш позитивних значень за підвищення температури свідчить про високу спорідненість ніобію до водню. Ніобій утворює з воднем гідриди різного стехіометричного складу Nb_xH_y , NbH_2 . Енергія зв'язку $E_{\text{Nb-H}} = 150 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, міцність поверхневого зв'язку Nb-H охоплює лише одноатомний шар на поверхні металу і становить близько $130 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [17].

Виміряні рівноважні потенціали $E_{\text{равн}}$ ніобієвого електрода було використано для розрахунку перенапруги виділення водню:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{равн}} - E_i \quad (16)$$

де $E_{\text{равн}}$ – рівноважний потенціал; E_i – потен-

ціал ніобієвого електрода поляризованого струмом i . Отримані результати залежності перенапруги водню в координатах $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$ від температури наведено на рис. 6б. Лінійна залежність між катодною густиною струму i ($\text{А}/\text{см}^2$) і перенапругою η для реакції виділення водню можна описати рівнянням Тафеля:

$$\eta_{\text{H}_2} = \alpha_k + b_k \lg i. \quad (17)$$

Аналіз отриманих даних показав, що при $i_k = 1,0 \text{ А}/\text{см}^2$ кутові коефіцієнти $\eta_{\text{H}_2} - \lg i$ не відповідають теоретичним значенням $b_{\text{ктеор}}$ для ніобієвого електрода.

Експериментальні кутові коефіцієнти b_k поляризаційних кривих наведено в таблиці за температур 298, 313, 328, 343К, відповідно, дорівнюють 0,210; 0,215; 0,250; 0,260 В.

Таблиця 1

Кінетичні параметри катодного виділення водню на ніобієвому електроді за прямої розгортки потенціалу в 0,25 н. HF і за температури 298–343 К

Т, К	α	$b_{\text{теор}}$	$b_{\text{экс}}$	$a_{\kappa} = \eta_{\text{H}_2}$	i_o ,	E_a , кДж/
		В			А/см ²	моль
298	0,282	0,118	0,210	0,754	$0,253 \cdot 10^{-3}$	4,605
313	0,289	0,124	0,215	0,473	$0,632 \cdot 10^{-2}$	4,684
328	0,260	0,143	0,250	0,711	$0,114 \cdot 10^{-2}$	4,725
343	0,262	0,136	0,260	0,757	$0,112 \cdot 10^{-2}$	4,796

Розраховані теоретичні значення $b_{\text{ктеор}}$ за досліджуваних температур складають 0,118; 0,124; 0,130; 0,136 В де $\alpha = 0,5$. Відхилення кутових коефіцієнтів $b_{\text{кэксп}}$ від теоретичних значень $b_{\text{ктеор}}$, зумовлено тим, що в катодному процесі поряд із виділенням H_2 відбувається перенос не лише адсорбованого, але й хемосорбованого водню з утворенням гідридів NbH и NbH_2 . Високі значення кутових коефіцієнтів $b_k \gg 2,303RT/\alpha F$

зумовлені високою спорідненістю ніобію до водню, що призводить до утворення на катоді гідриду ніобію і екранування частини поверхні електрода.

Таким чином, в приелектродному шарі відбуваються складні перетворення з гідридами ніобію:



Утворення гідридів ніобію на поверхні і насичення поверхні електрода воднем призводить до збільшення перенапруги, збільшення міцності міжатомного зв'язку Nb–H і, як наслідок, до зменшення швидкості обмінних процесів. При цьому зростає також значення кутового коефіцієнта. Як видно з таблиці, величина коефіцієнта $b_{\text{кксп}}$ практично не залежить від температури (в межах 298–343 К) і його середнє значення становить $b_{\text{кксп}} = 0,234$ В.

Використовуючи експериментальні значення $b_{\text{кксп}}$, можна розрахувати значення коефіцієнтів переносу електронів α в реакції виділення H_2 за рівнянням:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot RT}{b_{\text{кксп}} F} \quad (20)$$

за температур 298–343 К. Розраховані значення α наведено в таблиці та мають такі величини: $\alpha = 0,282$ при (298 К); $0,289$ (313 К); $0,261$ (328 К) і $0,262$ (343 К). Отримані значення показали, що α залежить від температури і є близьким до 0,3.

Для аналізу експериментальних даних за методом (17) використовували параметр α_k , який за густини струму $i_k = 1,0$ А/см² обчислюють за формулою:

$$\alpha_k = \frac{2,303RT}{\alpha F} \lg i_0 = \eta_{\text{H}_2}. \quad (21)$$

Величини перенапруги водню за температур (298–343 К) ($\alpha_k = \eta_{\text{H}_2}$) наведено в таблиці. Із наведених даних слідує, що перенапруга виділення водню на ніобії за по-

ляризації $i_k = 1,0$ А/см² і температури 298 і 343 К складає 0,754 і 0,757 В відповідно. В таблиці також представлено основні кінетичні характеристики, що описують електрохімічну перенапругу виділення водню: струми обміну i_0 і коефіцієнт переносу α . Струми обміну катодної реакції виділення водню на ніобієвому електроді та на благородних металах мають відносно великі значення ($1,44 \cdot 10^{-1}$ – $2,53 \cdot 10^{-2}$), що свідчить про високі швидкості відновлення і видалення водню, адсорбованого гідридами Nb на поверхні катода.

ВИСНОВКИ. Анодна поляризація ніобієвого електрода в розчині фтористоводневої кислоти зумовлює утворення на його поверхні пасивуючого шару, який з підвищенням потенціалу руйнується.

В системі Nb^o–NbO₂–0,25 н НF утворюються аніони $[\text{NbF}_7]^{2-}$, про що свідчать смуги в області 500 нм на спектрах електронного поглинання. Константи швидкості утворення $[\text{NbF}_7]^{2-}$ і $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ оцінюють величинами $3,78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ та $5,18 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ відповідно.

Відновлення водню на ніобієвому катоді з розчину фторитоводневої кислоти супроводжується утворенням гідридів, що зумовлює збільшення перенапруги виділення водню та високі значення кутових коефіцієнтів тафелівської залежності.



**Роботу виконано в рамках проекту
№ 015U002222 Національної Ака-
демії Наук України.**

NIOBIMUM'S BEHAVIOR IN AQUEOUS HYDROFLUORIC ACID SOLUTION

V. Kozin, A. Blyzniuk

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
email: bliznyuk@ionc.kiev.ua

Thanks to the unique combination of physicochemical properties, niobium and its compounds are widely used in various fields of science and technology. The main areas of niobium's applications are the production of superconductors, nuclear energy, chemical engineering, metallurgy, manufacture of optically active materials, thin-film lithium batteries, fuel cells. The aim of this work is to study the processes that take place on the niobium electrode in aqueous solutions of hydrofluoric acid, as well as to establish the composition of niobium compounds that are formed. The paper presents the results of studies the behavior of the niobium electrode in aqueous solutions 0.25 N. hydrofluoric acid. The kinetic parameters of the processes occurring at the phase boundary are determined. It was found that the anodic polarization of the niobium electrode is accompanied by the formation of a passive layer, the destruction of which is facilitated by increasing the polarization potential and fluorine anions, in the presence of which complex fluoroiobate anions $[\text{NbF}_7]^{2-}$ and $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ are formed. Cathodic polarization of niobium is accompanied by the formation of hydrides on its surface, which causes an increase in the overvoltage of hydrogen evolution.

The anodic polarization of the niobium electrode in a solution of hydrofluoric acid causes the formation on its surface of a passive layer, which is destroyed with increasing potential.

In the $\text{Nb}^0\text{--NbO}_2\text{--}0.25\text{--}0.25\text{ n HF}$ system, $[\text{NbF}_7]^{2-}$ anions are formed, as evidenced by bands in the region of 500 nm on the electron absorption spectra. The rate constants of $[\text{NbF}_7]^{2-}$ and $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ formation are estimated at $3.78 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ and $5.18 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$, respectively.

The reduction of hydrogen at the niobium cathode from a solution of hydrofluoric acid is accompanied by the formation of hydrides, which causes an increase in the overvoltage of hydrogen evolution and high values of the angular coefficients of the Tafel dependence.

Keywords: niobium, electrode processes, hydrides, kinetic parameters.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mil'vidskii M.G., Ufimtsev V.B. Semiconductor materials for present-day solid-state electronics. *Inorg Mater.* 2000. **36**(3): 287–292. <https://doi.org/10.1007/BF02757934>
2. Никишина Е. Е., Дробот Д. В., Лебедева Е. Н. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. Часть 1. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия.* 2013. **5**: 28–34.
3. Yoo J. E., Park J., Cha G., and Choi J. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications. *Thin Solid Films.* 2013. **531**: 583–587.
4. Ou J. Z., Rani R. A., Ham M.-H., Field M. R., et al. Elevated Temperature Anodized Nb_2O_5 : A Photoanode Material with

- Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies. *Acs Nano*. 2012. **6**(5): 4045–4053.
5. D'yachenko O. G., Istomin S. Y., Abakumov A. M. et al. Synthesis, structure, and properties of mixed niobium (IV,V) oxides. *Inorg Mater*. 2000. **36**(3): 247–259. <https://doi.org/10.1007/BF02757930>
6. A. Rozina, A. Zoolfakar, A. O'Mullane, M. Austin, & K. Kalantar-zadeh. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. **38**: 15683–15703. <https://doi.org/10.1039/C4TA02561J>
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия Т. 2. М.: Мир, 1987. 696 с.
8. James E. House. Inorganic Chemistry Third Edition. 2020. Academic Press. 978 p.
9. Лукомский Ю. Я, Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 424 с.
10. Левинский Ю. В., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М. Водород в металлах и интерметаллидах: справочник. М: Научный мир. 2017. 546 с.
11. Дергачёв Ю. М. Модель адсорбции водорода металлами. *Неорганические материалы*. 2009. **45**(8): 930–933.
12. Дергачёв Ю. М. Абсорбция водорода переходными металлами *Неорганические материалы*. 2006. **42**(2): 147–150.
13. Bedoch A., Koga G., Nogueira R., Zepon G. On the electrochemical hydrogenation of Nb: An insight into the effect of hydrogen absorption on the kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2021. **389**(1): 138626. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138626>
14. Андреев Ю. Я. Энергетика выделения водорода на металлах с учетом их поверхностной энергии. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. **48**(3): 242–248.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 856 с.
16. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
17. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник. 3-е изд. М.: 2008. 685 с.
1. Mil'vidskii, M.G., Ufimtsev, V.B. Semiconductor materials for present-day solid-state electronics. *Inorg Mater*. 2000. **36**(3): 287–292. <https://doi.org/10.1007/BF02757934>
2. Nikishina E.E., Drobot D.V., Lebedeva E.N. Niobij i tantal: sostojanie mirovogo rynka, oblasti primenenija, syr'evye istochniki. Chast' 1. *Izvestija VUZov Cvetnaja metalurgija*. 2013. **5**: 28–34 (in Russian).
3. Yoo J. E., Park J., Cha G., and Choi J. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications. *Thin Solid Films*. 2013. **531**: 583–587.
4. Ou J. Z., Rani R. A., Ham M.-H., Field M. R., et al. Elevated Temperature Anodized Nb₂O₅: A Photoanode Material with Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies. *Acs Nano*. 2012. **6**(5): 4045–4053.
5. D'yachenko, O.G., Istomin, S.Y., Abakumov, A.M. et al. Synthesis, structure, and properties of mixed niobium (IV,V) oxides. *Inorg Mater*. 2000. **36**(3): 247–259. <https://doi.org/10.1007/BF02757930>
6. A. Rozina, A. Zoolfakar, A. O'Mullane, M. Austin, & K. Kalantar-zadeh. Thin films

REFERENCES

- and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. **38**: 15683–15703. <https://doi.org/10.1039/C4TA02561J>
7. Ujells A. Strukturnaja neorganicheskaja himija V. 2. M.: Mir. 1987. 696 p. (in Russian)
 8. James E. House. Inorganic Chemistry Third Edition. 2020. Academic Press. 978 p.
 9. Lukomskij Ju. Ja, Gamburg Ju. D. Fiziko-himicheskie osnovy jelektrohimii. Dolgoprudnyj: Intellect, 2008. 424 p. (in Russian).
 10. Levinskij Ju. V., Patrikeev Ju. B., Filjand Ju. M. Vodorod v metallah i intermetallidah. Spravochnik. M: Nauchnyj mir. 2017. 546 p. (in Russian).
 11. Dergachjov Ju. M. Model' adsorbicii vodoroda metallami. Neorganicheskie materialy. 2009. **45**(8): 930–933 (in Russian).
 12. Dergachjov Ju. M. Absorbciya vodoroda perehodnymi metallami Neorganicheskie materialy. 2006. **42**(2): 147–150 (in Russian).
 13. Bedoch A., Koga G., Nogueira R., Zepon G. On the electrochemical hydrogenation of Nb: An insight into the effect of hydrogen absorption on the kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2021. **389**(1): 138626. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138626>
 14. Andreev Ju. Ja. Jenergetika vydelenija vodoroda na metallah s uchetom ih poverhnostnoj jenerгии. Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov. 2012. **48**(3): 242–248 (in Russian).
 15. Fetter K. Jelektrohimicheskaja kinetika. M.: Himija. 1967. 856 p. (in Russian).
 16. Frumkin A. N. Izbrannye trudy: Perenaprjazhenie vodoroda. M.: Nauka, 1988. 240 p. (in Russian).
 17. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. Konstanty neorganicheskikh veshhestv. Spravochnik. 3-e izd. M.: 2008. 685 p. (in Russian).

Стаття надійшла 08.08.2021.

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ГРАФЕНУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ ГРАФЕН — ГРАФІТ

Р. А. Пантелеймонов*, О. В. Бойчук, К. Д. Перишина, В. М. Огенко

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

*email: radik20031@gmail.com

За допомогою спектроскопії електрохімічного імпедансу було досліджено електричні параметри систем графіт – графен із різною масовою часткою графену, що синтезований з середовища води та з рідкого азоту. Отримано середні значення активного опору та електростатичної ємності цих систем. Встановлено оптимальні співвідношення компонентів із високими показниками ємності та провідності, які склали 1:1. Показано вплив термічного оброблення, адсорбованої на поверхні графена води та масової частки графіту на зміну електричних параметрів системи.

Ключові слова: графен, ємність, провідність, синтез, вода, рідкий азот.

ВСТУП. Графен належить до двовимірних (2D) матеріалів [1]. Він володіє високою жорсткістю [2] та рекордно великою теплопровідністю [3]. Через високу рухливість електронів у шарах структури графену, яка є максимальною серед усіх відомих матеріалів, він може в майбутньому замінити кремній в напівпровідниковій промисловості [4] або виступити у ролі сенсорів для вимірювання газу [5].

Основним обмеженням, яке впливає на рухливість електронів та позитивних вакансій в графені, є вплив підкладки. Тому було запропоновано виготовлення вільних плівок графену, що за даними розрахунків мало б збільшити рухливість до значень $2 \cdot 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, які є рекордними [6]. В роботі [7] була досягнута висока рухливість елект-

ронів; у зразку, що мав відстань від діелектрика 150 нм завдяки частковому хімічному відділенню діелектричної частини, значення цієї рухливості склало $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для покращення рухливості носіїв заряду є можливим використання очищення поверхні підкладки від домішок за допомогою пропускання електричного струму у високому вакуумі, який нагрівав зразок до 900 К [8].

Вважалося, що електропровідність графену з ідеальною структурою перевищує відповідний показник для реальних графенів, що володіють структурними дефектами. Однак цю думку спростовано результатами експериментальних і теоретичних досліджень, виконаних великою групою вчених із різних країн (Швеція, Чехія, США),

яким вдалося виявити ефект зростання електропровідності графенів у результаті утворення структурних дефектів [9]. Ідеальний графен складається винятково з шестикутних кілець. Присутність п'яти- і семикутних кілець буде призводити до різного роду дефектів. Наявність п'ятикутних призводить до згортання атомної площини в конус. А присутність семикутних – до утворення сідлоподібних викривлень атомної площини. Комбінація цих дефектів і нормальних шестичленних кілець може призводити до утворення різних форм поверхні залежно від методу синтезу, за допомогою якого отримують графен [9]. А таких методів отримання на сьогодні є безліч, такі як: хімічні, електрохімічні, фізичні (механічні). Якщо нещодавно була тенденція отримання чистого графену з ідеальною структурою, то сучасний напрямок досліджень – це синтез графенів із дефектами. Але для керування провідними властивостями цих матеріалів потрібно знайти метод, який допоможе контролювати та цілеспрямовано формувати дефекти в структурі графену. Найбільш привабливим у цьому сенсі є фізико-хімічний метод плазмо-дугового розряду з рідкого середовища [10]. Найчастіше в ролі рідкого середовища використовують рідкий азот та воду [11]. Із використанням води як середовища встановлено її вплив на рухливість носіїв заряду в графені [1, 4]. Дослідженнями [12, 13] було встановлено, що вода в графенах знаходиться в двох основних станах: вода, яка адсорбується на поверхні першого шару графену, а також вода, яка інтеркалюється в міжшаровий простір другого та наступних шарів. При цьому на поверхні адсорбція води виникає за рахунок

ван-дер-ваальсових або електростатичних сил притягання. А інтеркаляція води відбувається за рахунок хемосорбційних сил, що в подальшому призводять до утворення зв'язку зразу з трьома найближчими атомами вуглецю. Через це температура видалення води з графену є різною: для шару поверхневої води вона складає 50–80 °С, а ось для інтеркальованої води в міжшаровому просторі це значення знаходиться в межах 250–800 °С. Але питання, що пов'язані з механізмом впливу води на електричні параметри графенів, дотепер залишаються актуальними.

Окрім рухливості зарядів є інший електричний показник, що пов'язаний з питомою площею поверхні графену, яка відповідає за накопичення електростатичного заряду та утворення електростатичної ємності. Тому отримання високопористих форм графенів чи композитів на їхній основі є теж актуальним завданням, особливо для створення суперконденсаторів нової генерації [4]. Як елементи таких композицій для збільшення питомої площі поверхні найчастіше використовують активоване вугілля чи графіти [15].

Тому метою нашого дослідження було встановлення впливу графіту, води та термічного оброблення графену на електричні параметри (провідність та електростатична ємність) графіт-графенової суміші, у якій графени отримано різними методами синтезу (з водного та неводного середовища).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ Як вихідні компоненти використовували електролітичний графіт марки ГЛ-1 та графени, що були синтезовані в плазмо-дуговому розряді в середовищі рідкого азоту та в середовищі води. Зразки

графену, що були синтезовані з води, фільтрували через фільтруючу воронку ВФ 1-40 із наступним висушуванням за температури 50 °С протягом 10 хв. Для отримання зразків залишки азоту випаровували за кімнатної температури 20 °С. Отриманий графен механічно переносили в закриту ємність.

Далі графен та графіт змішували у масовому співвідношенні згідно таблиці 1. Як пластифікатор активної маси використовували акриловий клей (5 % від маси) з домішками диметилформаміду для зниження в'язкості пластифікатора (10% від маси).

Оскільки питома поверхня графену варіюється від 250–500 м²/г, потрібно було використовувати пластифікатор із певною в'язкістю для збереження показників поверхні графену. Це зумовлено тим, що чистий пластифікатор адсорбується на поверхні та блокує її. Далі зразки пресували на пресі «Dezimalpresse DP 36» із максимальним тиском у 50 Н у круглій прес-формі з діаметром 2 см.

Термічне оброблення зразків проводили у сушильній шафі «SNOL 67/350» упродовж 1 год із поступовим підвищенням температури до 250 °С.

Таблиця 1

Склад, метод синтезу та умови оброблення графіт-графенових сумішей

№	Назва зразку	Масові співвідношення графена/ графіта	примітка
1.	Синтезований графен у азотному середовищі	1/5,26	
2.	Синтезований графен у азотному середовищі	1/3	
3.	Синтезований графен у азотному середовищі	1/1	
4.	Синтезований графен у азотному середовищі	1/1	Оброблення за 250 °С
5.	Синтезований графен у водному середовищі	1/1	
6.	Синтезований графен у водному середовищі	1/3	
7.	Синтезований графен у водному середовищі	1/3	Оброблення за 250 °С

Вимірювання СЕІ проводили на електрохімічному модулі «Autolab 30 PGSTAT301N Metrohm Autolab» у двоелектродній комірці (дисковій комірці) в діапазоні частот 10⁻²–10³ Гц. Оброблення результатів прово-

дили з використанням програмного забезпечення ZView2.

Для розрахунків ємності та отримання мап розподілу заряду було застосовано наступні рівняння:

$$Z = \frac{1}{\omega C} \quad (1)$$

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}, \quad (2)$$

$$Z' = R \quad (3)$$

де X_C – опір ємності; X_L – опір індуктивності.

При $X_L = 0$

$$Z = \sqrt{R^2 - X_C^2} \quad (4)$$

$$\sqrt{R^2 - X_C^2} = \frac{1}{\omega C}. \quad (5)$$

$$C = \frac{1}{\omega \sqrt{R^2 - X_C^2}} \quad (6)$$

Побудова мап розподілу зарядів здійснювали графічним інтегруванням результатів вимірів активного опору та ємності в частотному діапазоні $10^{-2} \div 10^3$ Гц із використанням програмного забезпечення SigmaPlot.

Розрахунками середнього опору в системах із графеном, який синтезовано у середовищі азоту, показано залежність зниження опору та збільшення ємності від вмісту графену (рис. 1, 2). Збільшення вмісту графену збільшує ємність та знижує показники активного опору системи, що свідчить про підвищення рухливості електронів (зразки 1–3) [16–17]. Високі значення ємності та провідності отримано в системах зі співвідношенням 1:1 (зразок 3). Однак максимальні середні значення ємності (майже в 2 рази вищі) спостерігаємо в системі з однаковим вмістом графену та графіту, що синтезований в середовищі азоту з термічним обробленням зразка за 250 °С (рис. 1). Також ці системи мали найменше значення активного опору, тобто мали найвищі значення провідності (рис. 3, 4). Подальший порівняльний аналіз значень активного

опору та ємності в системах із графеном, що був синтезований з водного середовища, також встановив наявність максимальних значень ємності та мінімальних значень опору при співвідношенні компонентів 1:1 (зразок 5), середні значення ємності були лише дещо меншими за значення ємності зразка 4. Але збільшення концентрації графена у суміші не призводить до збільшення ємності та провідності, а навпаки – різко знижує ці показники (зразок 6). Збільшення частки графену збільшує концентрацію води у системі. Тобто наявність води у зразку блокує поверхню графену, яка бере участь у електростатичному накопиченні заряду. Таким чином можна припустити, що адсорбована вода дезактивує поверхню графену. Це припущення узгоджується з експериментом із термічного оброблення графену, після якого при збереженні масового співвідношення компонентів (зразок 7) показники ємності та провідності збільшилися у 3 рази (рис. 1, 2) та вийшли на проміжний рівень між зразками 2 та 3. Тобто можна припустити, що при термічному обробленні за 250 °С за 1 годину зі зразка відділяється адсорбована на поверхні графену вода [12–15].

Аналіз мап розподілу зарядів у зразках 1–7 встановив, що в зразках 3 та 4 у формуванні ємності більшу участь бере складова негативного заряду, тобто у зразках графену, що синтезований з рідкого азоту у співвідношенні 1:1 без та після термічного оброблення, слід очікувати накопичення електронної густини на поверхні (рис. 3 в, г), а при збільшенні концентрації графіту та за присутності води частка позитивного заряду переважає, що може бути пов'язано з формуванням позитив-

но заряджених дефектів у присутності графіту (рис. 3 а, б, в). Збільшення частки графіту у зразках із графеном, який було отримано з водного середовища, призводить до зміни характеру розподілу зарядів, який значно відрізняється від інших зразків. У зразку 6 спостерігаємо локальні зони з підвищенням позитивного заряду всередині (рис. 4 б), що свідчить про пев-

ну зарядову неоднорідність системи. Після термічного оброблення ці зони зникають (рис. 4 в). Таким чином, адсорбована на поверхні графену вода за присутності значної кількості графіту може бути чинником виникнення перешкод у розподілі носіїв заряду та значно знижувати провідність та показники електростатичної ємності системи.

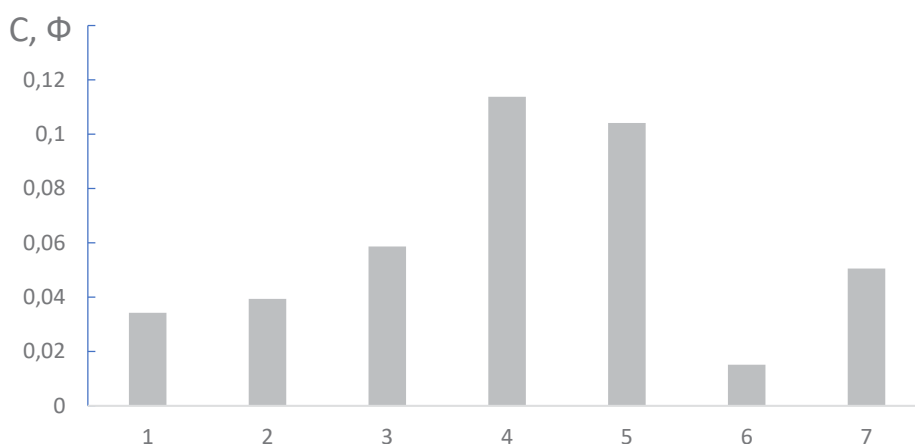


Рис. 1 Порівняння середньої ємності між зразками згідно таблиці 1

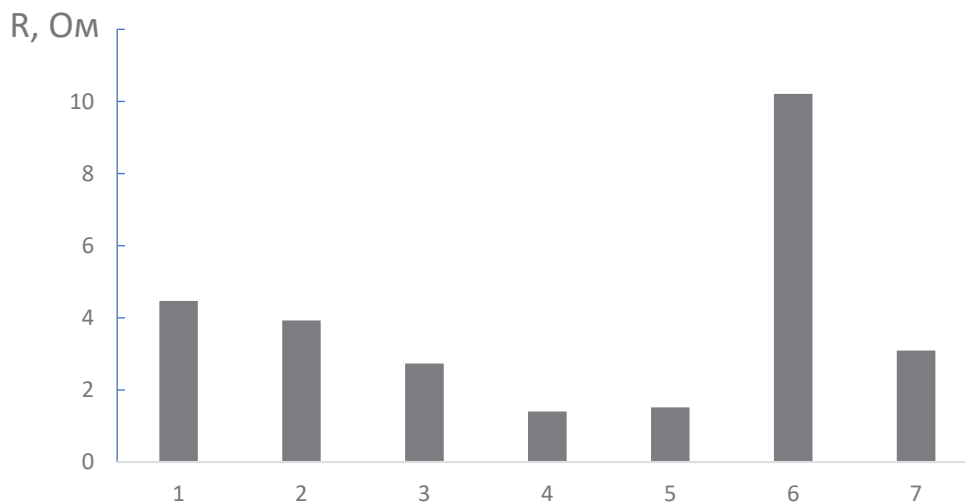


Рис. 2 Порівняння середнього опору між зразками згідно таблиці 1

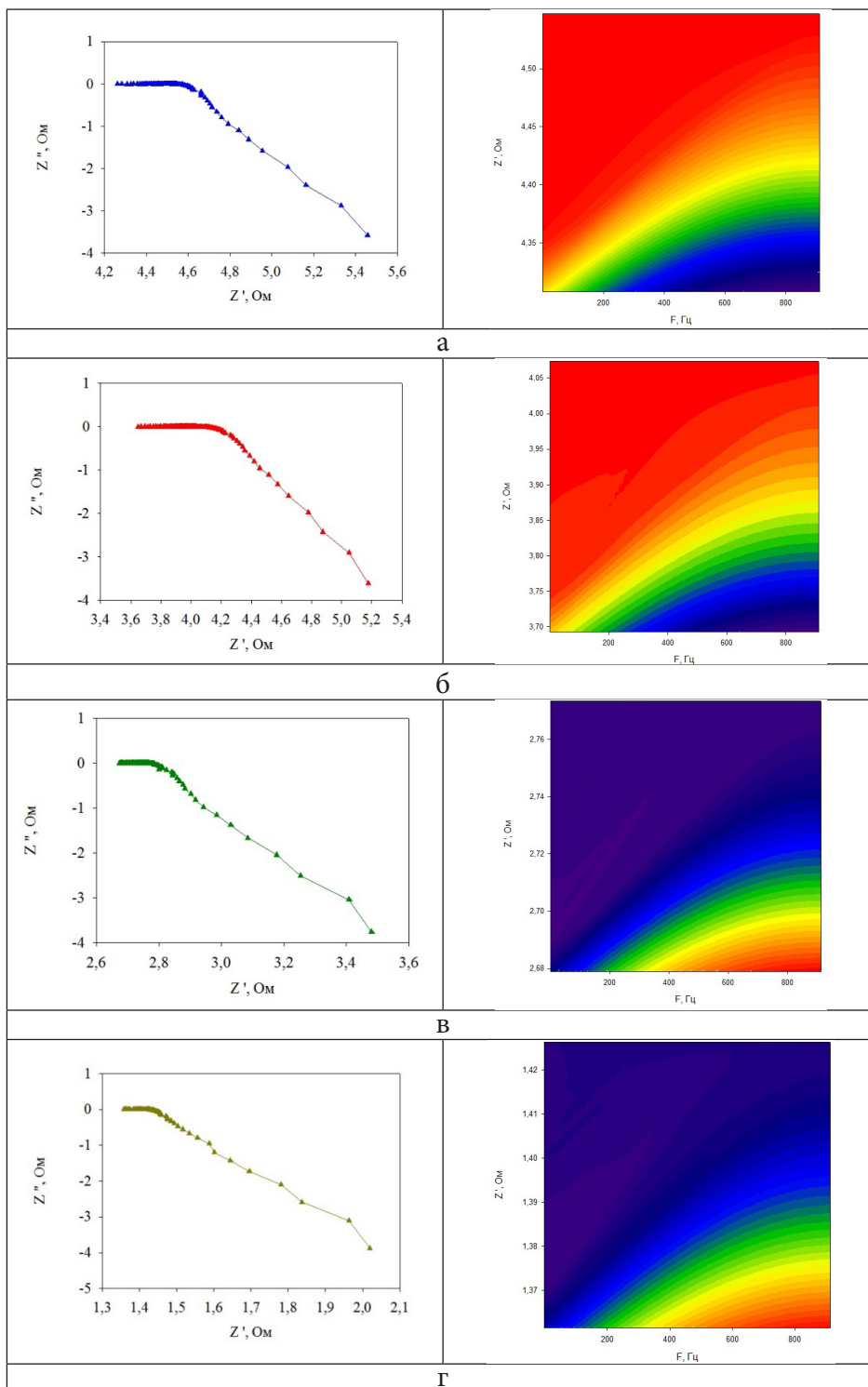


Рис. 3. Спектри імпедансу та мапи розподілу зарядів у зразках із графеном, синтезованим із середовища рідкого азоту

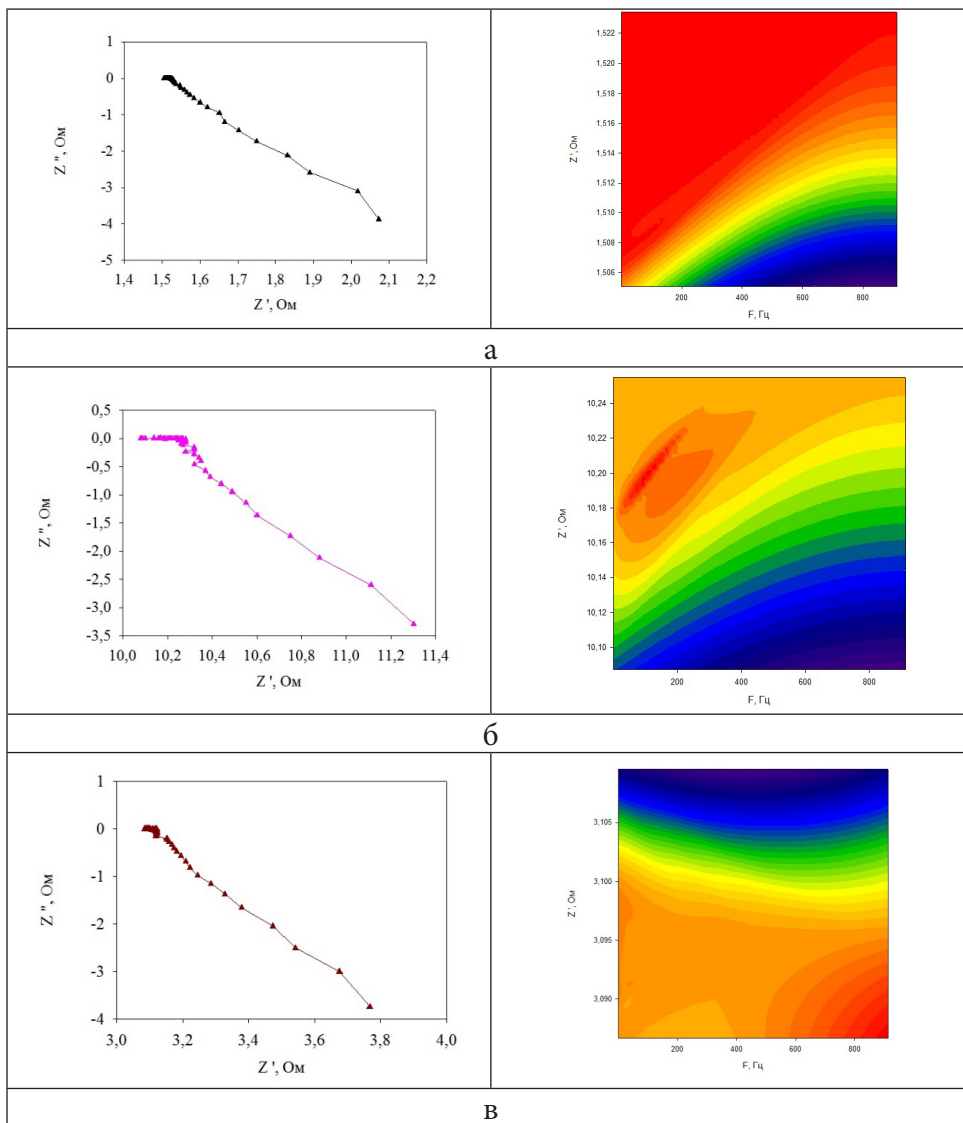


Рис. 4. Спектри імпедансу та мапи розподілу зарядів у зразках із графеном, синтезованим із середовища води

ВИСНОВОК. За допомогою імпедансної спектроскопії було досліджено електричні параметри систем графіт – графен із різною масовою концентрацією графену, що синтезований з середовища води та з рідкого азоту. Співставленням значень ємності та активного опору зразків встановлено, що наявність води в графені знижує серед-

ні значення ємності відносно графену без води у 10 разів та сімбатно збільшує активний опір при масовому співвідношенні графену до графіту 1:3, а при співвідношенні 1:1 значення є співрозмірними. Порівняння показників опору, ємності та розрахунків розподілу зарядів у суміші графіт – графен у частотному діапазоні $10^{-2} \div 10^3$ Гц

встановили вплив термічного оброблення на збільшення значень ємності та активного опору. Термічне оброблення за 250 °C графенів, що синтезовані з водного середовища, призводить до збільшення значень ємності та провідності, яка відбувається за рахунок іншого розподілу зарядів на поверхні. Аналізом мап розподілу заряду встановлено, що адсорбована на поверхні графену вода за присутності значної кількості графіту може бути чинником виникнення перешкод у розподілі носіїв заряду та значно знижувати провідність та показники електростатичної ємності системи.



Написання статті стало можливим у рамках НДР 314Е «Фізико-неорганічна хімія функціонально-орієнтованих наносистем, гетероструктур та композитів».

IMPACT OF THE GRAPHENE SYNTHESIS AND CONCENTRATION CONDITIONS ON ELECTRICAL PARAMETERS OF GRAPHENE — GRAPHITE SYSTEM

**R.A. Panteleimonov*, O.V. Boichuk,
K.D. Pershina, V.M. Ogenko**

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Akad. Palladina Ave., 32/34, Kyiv 03142, Ukraine

**email: radik20031@gmail.com*

Electrochemical impedance spectroscopy was used to study the electrical parameters of graphite-graphene systems with different mass concentrations of graphene. Graphene was synthesized using two methods of plasma arc

discharge from aqueous and non-aqueous medium (water and liquid nitrogen) to determine the impact of graphite concentration, water, and heat treatment of graphene on electrical parameters (conductivity and electrostatic capacity) of the graphite-graphene mixture. The average values of active resistance and electrostatic capacity of these systems are obtained. The optimal ratio of components with high capacitance and conductivity, which was 1:1. The influence of heat treatment adsorbed on the graphene surface of the water and mass fraction of graphite on the change of electrical parameters of the system is shown. Comparison of the values of capacity and active resistance of the samples showed that the presence of water in graphene reduces the average values of capacity relative to graphene without water by 10 times and symbatically increases the active resistance at a mass ratio of graphene to graphite 1:3, and at a ratio of 1:1 values are proportional. Comparison of resistance, capacitance, and charge distribution calculations in a graphite-graphene mixture in the frequency range $10^{-2} \div 10^3$ Hz established the effect of heat treatment on increasing the values of capacitance and active resistance. Heat treatment at 250 °C of graphene, synthesized from an aqueous medium, leads to an increase in the values of capacitance and conductivity, which occurs due to a different distribution of charges on the surface. Analysis of charge distribution maps shows that water adsorbed on the surface of graphene in the presence of a significant amount of graphite can be a factor in interfering with the distribution of charge carriers and significantly reduce the conductivity and electrostatic capacity of the system.

Keywords: graphene, capacity, conductivity, synthesis, water, liquid nitrogen.

ЛІТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 2004. 666 P.
2. Bunch J. S. et. al. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets *Science* 315, 2007. 490 P.
doi:10.1126/science.1136836.
3. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study, *Nano Letters*, Vol. 8, No. 3, 2008. pp. 902–907.
4. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer, *Phys. Rev. Lett.* 100, 2008. 016602 P.
5. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6, 2007. 652 P.
6. Hwang E. H. et al., Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 98, 2007.186806 P.
doi:10.1103/PhysRevLett.98.186806.
7. Bolotin K. I. et. al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Comm.*, 2008. pp.146, 351.
doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
8. Moser J. et. al. Current-induced cleaning of graphene. *Appl. Phys. Lett.* 91, 163513 (2007).
9. Jafri, S. H. M., Carva, K., Widenkvist, E., Blom, T., Sanyal, B., Fransson, J., Leifer, K. (2010). Conductivity engineering of graphene by defect formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(4), P. 045404.
doi:10.1088/0022-3727/43/4/045404.
10. V.I. Nosulenko Electric arc in a transverse flow of a dielectric medium as a heat source for new technologies // *ELECTRICAL PROCESSES IN ENGINEERING AND CHEMISTRY*. 2005. Volume 41, No. 2. pp. 26–33.
11. Panteleimonov, R., Korduban, O., Ogenko, V., Kryshchuk, T. (2020). SYNTHESIS OF GRAPHENE-LIKE STRUCTURES BY A PLASMA-ARC DISCHARGE IN LIQUID NITROGEN. *Ukrainian Chemistry Journal*, 86(10). pp. 88–94.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.10.2020.88-94>.
12. Tim O. Wehling, Mikhail I. Katsnelson, and Alexander I. Lichtenstein First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate // *Applied Physics Letters* 93(20), 2008. 202110–202110-3. DOI:10.1063/1.3033202
13. Tim L. Burnett, Jack Patten, Olga Kazakova Water desorption and re-adsorption on epitaxial graphene studied by SPM // *Mesoscale and Nanoscale Physics*, 2012.
14. Wehling, T. O., Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Vdovin, E. E., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., & Lichtenstein, A. I. (2008). Molecular doping of graphene. *Nano letters*, 8(1), pp. 173–177.
15. Jahanshahi M., Morad Rashidi A., & Asghar Ghoreyshi A. (2013). Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 4(1).
16. Boichuk O., Pershina K., Riabokin O., Kravchenko A., & Panteleimonov R.

- (2020). THERMO-GALVANIC EFFECTS IN A NON-ISOTHERMAL ELEMENT BASED ON THE OF IRON-CARBON COMPOSITIONAL ELECTRODE AND ALKALINE ELECTROLYTE. *Ukrainian Chemistry Journal*, 86(4). pp.108–117.
17. Diamant V. A., Malovanyy S. M., Pershina K. D., & Kazdobin K. A. (2019). Electrochemical properties of Sodium bis [salicylato (2-)]-borate- γ -butyrolactone Electrolytes in Sodium Battery. *Materials Today: Proceedings*, 6. pp. 86–94.
- ### REFERENCES
1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D.E., Zhang Y., Dubonos S.V., ... & Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. **306**(5696): 666–669.
 2. Bunch J.S., Van Der Zande A.M., Verbridge S.S., Frank I.W., Tanenbaum D.M., Parpia J.M. ... & McEuen, P. L. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science*. 2007. **315**(5811): 490–493.
 3. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study. *Nano Letters*. 2008. **8**(3): 902–907.
 4. Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M.I., Schedin F., Elias D.C., Jaszczak J.A., & Geim A.K. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters*. 2008. **100**(1): 016602.
 5. Schedin F., Geim A. K., Morozov S.V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I. & Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*. 2007. **6**(9): 652–655.
 6. Hwang E.H., Adam S., & Sarma S.D. Carrier transport in two-dimensional graphene layers. *Physical review letters*. 2007. **98**(18): 186806.
 7. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J. & Stormer H.L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*. 2008. **146**(9–10): 351–355.
 8. Moser J., Barreiro A., & Bachtold A. Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*. 2007. **91**(16): 163513.
 9. Jafri S.H. M., Carva K., Widenkvist E., Blom T., Sanyal B., Fransson J., ... & Leifer K. Conductivity engineering of graphene by defect formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. **43**(4): 045404.
 10. Nosulenko V.I. Electric arc in a transverse flow of a dielectric medium as a heat source for new technologies. *Electrical processes in engineering and chemistry*. 2005. **41**(2): 26–33.
 11. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko V., Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(10): 88–94.
 12. Wehling T.O., Lichtenstein A.I., & Katsnelson M.I. First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate. *Applied Physics Letters*. 2008. **93**(20): 202110.
 13. Burnett T.L., Patten J., & Kazakova O. Water desorption and re-adsorption on epitaxial graphene studied by SPM. arXiv preprint arXiv:1204.2012: 3323.
 14. Wehling T.O., Novoselov K.S., Morozov S.V., Vdovin E.E., Katsnelson M.I., Geim

- A.K., & Lichtenstein A.I. Molecular doping of graphene. *Nano letters*. 2008. **8**(1): 173–177.
15. Jahanshahi M., Morad Rashidi A., & Asghar Ghoreyshi A. Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*. 2013. **4**(1): 53–59.
16. Boichuk O., Pershina K., Riabokin O., Kravchenko A., & Panteleimonov R. Thermo-galvanic effects in a non-isothermal element based on the of iron-carbon compositional electrode and alkaline electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(4): 108–117.
17. Diamant V.A., Malovanyy S.M., Pershina K.D., & Kazdobin K.A. (2019). Electrochemical properties of Sodium bis [salicylato (2-)]-borate- γ -butyrolactone Electrolytes in Sodium Battery. *Materials Today: Proceedings*, 6: 86–94.

Стаття надійшла 22.09.2021.