

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 09

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Л. Б. Харькова, О. Г. Янко, С. І. Орисик, Донгчу Чен, В. М. Огенко
СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu(II),
Ni(II) ТА Fe(III) НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК. 3

І. В. Лісовський, М. А. Барикін, С. О. Солопан, А. Г. Білоус
ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ СИНТЕЗІ СКЛАДНИХ
ЛІТІЙ- ПРОВІДНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ 14

М. М. Семенішин, С.С. Смола, М.Ю. Русакова, Н.В. Русакова
4f-ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНІДІВ У РЕГІОІЗОМЕРНИХ КОМПЛЕКСАХ ІЗ КОРОЛАМИ. . . 35

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Л. І. Лейбович., Б. В., Димо, С. Н. Анастосенко, Ю. В Євстегнеєв.
ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО – ВОДЕНЬ 45

КОРОТКЕ ПОВІДОМЛЕННЯ

Ф. Щольц
ЕЛЕКТРОХІМІЯ ІММОБІЛІЗОВАНИХ МІКРОЧАСТИНОК І МІКРОКРАПЕЛЬ: ПІДХІД
ДО ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ІОНІВ 55

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

L.B. Kharkova, O.G. Yanko, Dongchu Chen, S.I. Orysyk, V.M. Ohenko SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF Cu(II), Ni(II) AND Fe(III) NANOSIZED COMPLEXES ON THE SURFACE OF CARBON QUANTUM DOT.	3
---	---

I.V. Lisovskyi, M. A. Barykin, S.O. Solopan, A.G. Belous FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN THE SYNTHESIS OF COMPLEX LITHIUM-CONDUCTING OXIDE MATERIALS.	14
---	----

N.N. Semenishyn, S.S. Smola, M.Yu. Rusakova, N.V. Rusakova 4 <i>f</i> -LUMINESCENCE OF LANTHANIDE IONS IN REGIOISOMERIC CORROLE COMPLEXES	35
---	----

PHYSICAL CHEMISTRY

L.I. Leybovych, B.V. Dymo, S.N. Anastasenko Y.V. Yevstigneyev RESEARCH OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF DIESEL FUEL-HYDROGEN MIXTURES.	45
---	----

SHORT MESSAGE

F. Scholz ELECTROCHEMISTRY OF IMMOBILIZED MICROPARTICLES AND MICRODROPLETE: ACCESS TO FUNDAMENTAL DATA OF SOLID MATERIALS AND IONS	55
---	----

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu(II), Ni(II) ТА Fe(III) НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК

Л. Б. Харькова, О. Г. Янко, Донгчу Чен, С. І. Орисик, В. М. Огенко

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
*e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com

Методами електронної та ІЧ-спектроскопії досліджено поведінку солянокислих суспензій хлоридів міді(II), нікелю(II) та заліза(III) у поверхневому шарі вуглецевих квантових точок (ВКТ). Встановлено, що відповідні зміни смуг поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронних переходів в УФ-області ВКТ, а також смуг поглинання переходів із переносом заряду з ліганду на метал і d-d-електронних переходів у солянокислих суспензіях (у видимій області) свідчать як про сорбцію металів на поверхні ВКТ, так і про координування їх із ВКТ. Аналіз ІЧ-спектрів ВКТ також показав наявність низки характеристичних смуг поглинання для функціалізованих ВКТ, що підтверджує коорди-націю металів на поверхні ВКТ.

Ключові слова: квантово-розмірні, метал-вуглецеві, каталітичні системи, мідь, нікель, залізо.

ВСТУП. Значний науковий інтерес до вуглецевих квантових точок (ВКТ) як нового типу наноматеріалів на основі вуглецю, зумовлено їхньою різноманітною фізико-хімічною формою та властивостями, такими як хороша біосумісність, унікальні оптичні властивості, низька вартість, екологічність, наявність поліфункціональних груп (аміної, гідроксильної, карбоксильної), висока стабільність та рухливість електронів. Якщо нанести на поверхню ВКТ спеціально підібрані молекулярні комплекси, то можна управляти оптичними властивостями ВКТ,

що, як наслідок, впливає на діапазон їхнього випромінювання (наприклад, зміщує у червону область), що важливо для різних застосувань у нанофотоніці та біології [1–9]. У медицині – можна отримати цінні дані для діагностики та раннього запобігання захворюванням, у хімічному та біологічному зондуванні є важливим доправлення лікувальних засобів або хімічних реагентів через клітинні бар'єри до відповідних органів [10–11].

Необхідно зазначити, що використання ВКТ є найбільш доцільним для створення

квантоворозмірних систем заданого розміру. У каталізі їх можна використовувати як поверхні носіїв квантоворозмірних каталітично активних центрів, наприклад, координованих іонів міді, нікелю або вуглецевих нанотрубок, як фотокаталізатори у процесах: деградації забруднюючих речовин (органічних барвників [11], іонів металів [12]), розщеплення води та зменшення концентрації CO_2 [13]. Їх використовують також у створенні сенсорів, суперконденсаторів та джерел струму – для фіксації відстані між шарами графену у гетероструктурних плівкових електродних композитах [14].

Останнім часом значну зацікавленість викликають ВКТ, модифіковані міддю та бором, перспективу яких пов'язують зі створенням противірусних матеріалів для боротьби з новими небезпечними вірусами [15].

У цій роботі досліджено синтез та представлено спектральні дослідження потенційно перспективних нанокаталізаторів на основі вуглецевих квантових точок і осаджених та відновлених на них металів: Cu(II), Ni(II) та Fe(III) із солянокислих суспензій їхніх хлоридів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Розчин ВКТ синтезували автоклавним гідротермальним методом із лимонної кислоти та етилендіаміну новим способом [16] при співвідношенні вихідних реагентів 1.0 : 1.8. Суміш реагентів нагрівали за температури 180 °C упродовж 5 годин. Продукт синтезу охолоджували до кімнатної температури протягом 15 год. Перевагою цього методу є можливість одержання водної суспензії ВКТ без домішок вихідних реагентів у формі нанодисперсних структур із конденсованими

вуглецевими кільцями та карбоксильними та амініними групами, що, як наслідок, характеризує їх як ВКТ із багатьма крайовими дефектами ґратки, де присутні O,N-вмісні функціональні групи (рис. 1).

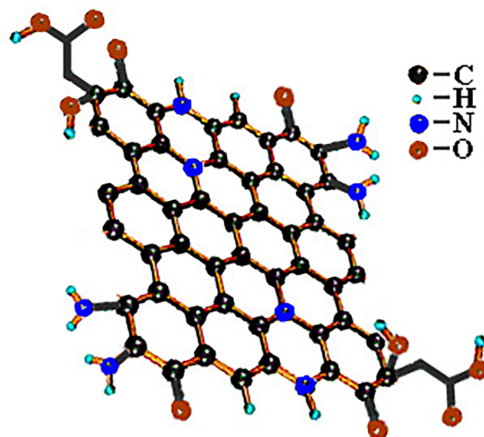


Рис. 1. Молекулярна форма ВКТ

Концентрацію ВКТ у водних суспензіях визначали ваговим методом. Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі «Spesord M40» у діапазоні 50000–11000 см^{-1} . Товщина кварцових кювет – 1 мм. Коефіцієнт екстинкції (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) визначали на основі Закону Бугера – Ламберта – Бера. Мікрофотографії структури ВКТ отримали на електронному мікроскопі «ПРЕМ-200». Спектри ЯМР ^1H записано на спектрометрі «Bruker Avance DRX-400» (400 МГц) у D_2O .

Дані електронної мікроскопії показали, що ВКТ мають розміри 8–12 нм та шарувату структуру з відстанями між шарами 0.180–0.230 нм (1.8–2.3 Å) (рис. 2).

Спектр ^1H ЯМР ВКТ у дейтероводі містить наступні сигнали протонів: 5.899 с (1H), 5.830 с (1H) 2,5-діоксоциклогексенілового ядра, 5.5 с (OH), 4.65 ш. с (4H, 2 NH_2), 4.016 м (3H), 3.601 м (3H) CH_2 та CH груп

насиченого вуглецевого циклічного скелету, 2.893 м (4Н, 2СН₂ групи –СН₂–СООН) та показує, що вуглецеві квантові точки, синтезовані за новим способом [16], не мають домішок лимонної кислоти та етилендіаміну (рис. 3).

У водну суспензію ВКТ додавали соляну кислоту (2.5 мг/мл для попередження процесу утворення гідроксидів металів та виділення їхніх осадів при нагріванні) та розраховану кількість хлоридів міді(ІІ), нікелю(ІІ) або заліза(ІІІ) ($C_M = 5\%$ стосовно $C_{ВКТ}$). Нагрівали суспензію за 180 °С про-

тягом 1–3 годин та охолоджували її до кімнатної температури упродовж 15 годин.

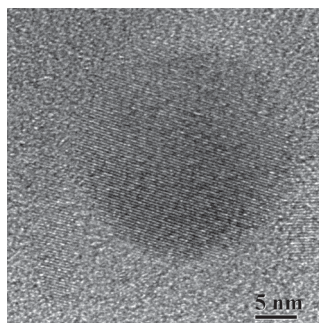


Рис. 2. Мікрофотографії структури вуглецевих квантових точок

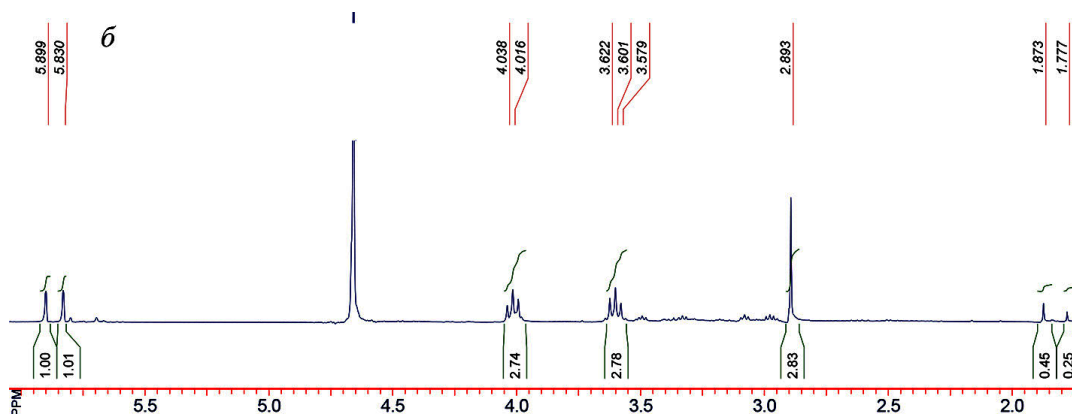


Рис. 3. Спектр ¹Н ЯМР ВКТ у D₂O

В електронному спектрі поглинання суспензії ВКТ (рис. 4, кр.1, табл. 1), в ультрафіолетовій області присутні три смуги поглинання (СП), характерні для вуглеводнів із конденсованими кільцями, які відрізняються за інтенсивністю [17]. Найінтенсивнішими є плечеподібна СП при 48 402 см⁻¹ ($\epsilon = 111.26$) та СП при 28 740 см⁻¹ ($\epsilon = 24.95$). Крім того, зареєстровано слабо інтенсивну СП у видимій області при 22 070 см⁻¹, що свідчить про модифікацію ВКТ та ймовірну появу несиметричних конденсованих кілець, що зумов-

лює зміщення електронного переходу $n \rightarrow \pi^*$ у довгохвильову область за рахунок впливу наявних груп NH₂ та OH.

При введенні у водну суспензію ВКТ соляної кислоти відбувається суттєве батохромне зміщення середньої СП (із 28 740 см⁻¹ до 27 455 см⁻¹) на 1285 см⁻¹ (рис. 4, кр. 2) зі зменшенням інтенсивності СП 27 455 см⁻¹ ($\epsilon = 23.39$). Присутність у суспензії ВКТ міді за кімнатної температури (рис. 4, кр. 3) призводить до зменшення інтенсивності зазначеної СП ($\epsilon = 21.80$), що свідчить про взаємодію ВКТ з іонами металу.

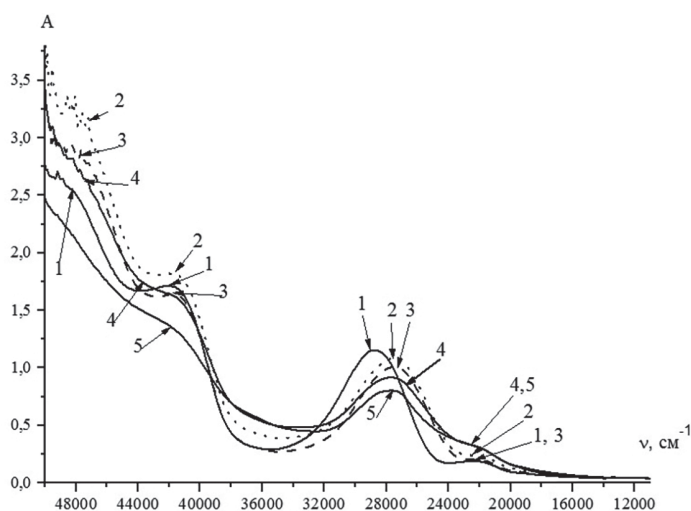


Рис. 4. Спектри поглинання солянокислих суспензій ВТК із CuCl_2 без нагрівання і залежно від часу нагрівання за 110°C : 1 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 0$ мг/мл; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 2 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 3 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 4 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 1$ год.; 5 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 3$ год.

Після нагрівання суспензії протягом 1 та 3 год. зафіксовано гіпсохромний зсув зазначеної СП (на 335 cm^{-1}) до $27\,790\text{ cm}^{-1}$ відносно кривої 3 зі зменшенням інтенсивності залежно від часу нагрівання (рис. 4, кр. 4, 5). Такі зміни в ЕСП зумовлено перерозподілом електронної густини $n \rightarrow \pi^*$ електронних переходів за рахунок координації функціональних груп з іонами металу та

появи переходів із переносом заряду з ліганду на метал ($\text{ВКТ} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$). При нагріванні суспензій значно збільшується інтенсивність поглинання СП при 22070 cm^{-1} : від $\epsilon = 4.59$ до $\epsilon = 6.75$, що саме і вказує на утворення переходів із переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) за рахунок координації іонів міді з ВКТ.

Таблиця 1

Смути поглинання та коефіцієнти екстинції суспензій ВКТ із хлоридом Cu(II)

Розчин	ν_1, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ν_2, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ν_3, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ν_4, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ВКТ	48402 п.	111,26	41680	37,09	28740	24,95	22070	4,23
ВКТ + HCl	48402 п.	142,55	41680	39,26	27455	23,39	22070 п.	4,95
ВКТ+ HCl +Cu	48402 п.	126,31	41680	35,50	27455	21,80	22070 п.	4,59
ВКТ+ HCl +Cu 1 год, 110°C	48402 п.	121,71	41680 п.	35,02	27790	19,75	22070 п.	6,77
ВКТ+ HCl +Cu 3 год, 110°C	48402 п.	–	41680 п.	28,84	27790	17,34	22070 п.	6,75

Електронні спектри поглинання солянокислих суспензій ВКТ із Ni(II) несуттєво відрізняються від попередніх (рис. 5, таблиця 2).

У спектрах поглинання суспензій ВКТ із NiCl₂ до нагрівання зареєстровано гіпсохромний зсув СП 27305 см⁻¹ на 150 см⁻¹ та збільшення інтенсивності СП 22070 до $\epsilon = 4.95$. Тобто, іони Ni(II) також утворюють координаційні зв'язки з функціональними групами на периферії ВКТ.

Після нагрівання солянокислих суспензій ВКТ із хлоридом Fe(III), на відміну від хлоридів попередніх металів, в ЕПС в УФ-області (рис. 6, кр. 4, 5, таблиця 3) зареєстровано плечеподібну СП 31545 см⁻¹, інтенсивність якої збільшується з часом нагрівання (від $\epsilon = 9.59$ до $\epsilon = 12.10$), а у видимій області слабо інтенсивну плечеподібну СП 19345 см⁻¹ ($\epsilon = 3.71$ та 4.58), пов'язану з наявністю dd-електронних переходів в іоні металу.

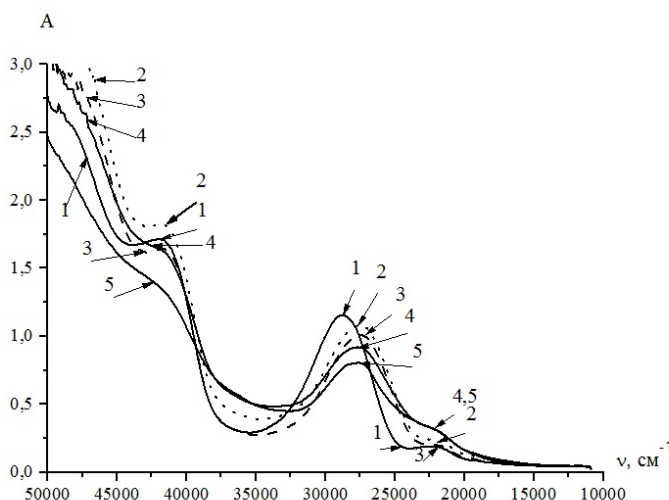


Рис. 5. Спектри поглинання солянокислих суспензій ВКТ з NiCl₂ без нагрівання і залежно від часу нагрівання за 110 °С: 1 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 0$ мг/мл; $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 2 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 3 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 4 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 1$ год.; 5 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 3$ год.

Таблиця 2

Смуги поглинання та коефіцієнти екстинкції суспензій ВКТ із хлоридом Ni(II)

Розчин	ν_1, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ν_2, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ν_3, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ν_4, cm^{-1}	$\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ВКТ	48402 п.	111,26	41680	37,09	28740	24,95	22070	4,23
ВКТ + HCl	–	–	41680	39,26	27455	23,39	22070 п.	4,95
ВКТ+ HCl +Ni	47665 п.	123,16	41680	35,54	27305	21,76	22070 п.	4,95
ВКТ+ HCl +Ni 1 год, 110°С	48097 п.	109,87	41680 п.	35,10	27800	19,74	22070 п.	6,76
ВКТ+ HCl +Ni 3 год, 110 °С	–	–	41680 п.	29,11	27800	17,33	22070 п.	6,76

Таблиця 3

Смути поглинання та коефіцієнти екстинції суспензій ВКТ із хлоридом Fe(III)

Розчин	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\nu_4, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\nu_5, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\nu_6, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$
ВКТ	48402 п.	111,26	41680	37,09			28740	24,95	22070	4,23		
ВКТ+ HCl	48402 п.		41680 п.	39,26			27455	23,39	22070 п.	4,95		
ВКТ+ HCl +Fe			41475 п.	39,59			27455	22,59	22070 п.	4,49		
ВКТ+ HCl +Fe 1 год, 110 °C			41520 п.	26,39	31545 п.	9,59	27455	14,95	22070 п.	6,54	19345 п.	3,71
ВКТ+ HCl +Fe 3 год, 110 °C			41520 п.	28,79	31545 п.	12,10	27455	16,47	22070 п.	7,85	19345 п.	4,58

Такі зміни у спектрах поглинання пояснюють тим, що залізо може по-різному взаємодіяти з ВКТ (окрім координації з функціональними донорними групами, можливе утворення координаційних зв'язків із π -електронною системою спряжених зв'язків ВКТ), що зумовлює появу додаткової, слабо вираженої плечеподібної СП при 31545 см^{-1} .

В ІЧ-спектрах ВКТ із міддю, нікелем та залізом присутня низка характеристичних смуг поглинання для функціалізованих ВКТ. У високочастотній області присутні широкі СП при 3500, 3260 та 2930–3000 см^{-1} , характерні для валентних коливань H_2O , $\nu(\text{N-H})$ та $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ [29]. Наявність кількох смуг поглинання валентних коливань карбонільної групи (C=O) при 1830, 1840 та 1850 см^{-1} свідчить про присутність у

досліджуваному зразку ангідридної групи з шестичленними спряженими насиченими та ненасиченими циклами; СП дублетного характеру при 1770 см^{-1} свідчить про наявність у зразку групи атомів -C=O(NH) , а СП при 1680 см^{-1} та дублет при 1640 см^{-1} характеризують коливання $\nu(\text{C=N})$ та $\delta(\text{N-H})$ [18, 19]. Валентні коливання (C=C) ароматичних кілець проявляються кількома СП в області 1610–1540 см^{-1} . При 1420 та 1280 см^{-1} присутні площинні деформаційні коливання (C-H) та $\nu(\text{-C-N-})$, а при 980 см^{-1} – позаплощинні $\delta(\text{C-H})$. Також у спектрах присутні СП $\delta(\text{C-H})$, характерні для 1,3- та 1,2,3-заміщених ароматичних похідних, а у низькочастотній області при 320–360 см^{-1} присутні СП $\nu(\text{Cu-Cl, Ni-Cl, Fe-Cl})$ [18–20].

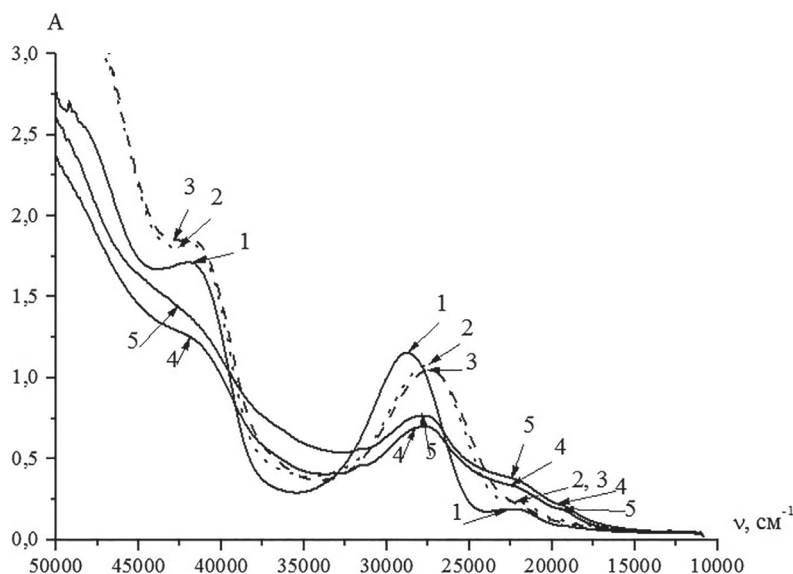


Рис. 6. Спектри поглинання солянокислих суспензій ВКТ із хлоридом Fe^{3+} без нагрівання і залежно від часу нагрівання за 110°C : 1 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 0$ мг/мл; $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 2 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 3 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 0$ год.; 4 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 1$ год.; 5 – $C_{\text{ВКТ}} = 0.22$ мг/мл, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ мг/мл; $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.011$ мг/мл, $\tau = 3$ год.

ВИСНОВКИ. Таким чином, дослідження поведінки суспензій хлоридів міді(II), нікелю(II) та заліза(III) у поверхневому шарі ВКТ показало координацію металів на поверхні ВКТ з ймовірним утворенням координаційних зв'язків із ними на їхній доступній поверхні, що важливо для синтезу дво- та трикомпонентних перспективних каталізаторів на основі послідовного нанесення заданих кількостей хлоридів металів із наступним їхнім відновленням до нульвалентного стану.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Фізико-неорганічна хімія функціонально орієнтованих наносистем, гетероструктур та композитів», державний реєстраційний номер: 0118U004559.

SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF Cu(II), Ni(II) AND Fe(III) NANOSIZED COMPLEXES ON THE SURFACE OF CARBON QUANTUM DOT

L.B. Kharkova, O.G. Yanko, Dongchu Chen, S.I. Orysyk, V.M. Ogenko,*

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

**e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com*

Processes of interaction between carbon quantum dots (CQDs) and solutions of Cu(II) Ni(II) and Fe(III) chlorides in the surface layer have been investigated by electron and IR spectroscopy.

When hydrochloric acid is added to the aqueous suspension of CQDs, there is a significant bathochromic shift of the average absorption band (AB) by 1285 cm^{-1} with a decrease in its intensity to $\varepsilon = 23.39$. The presence of copper in the suspension of CQDs at room temperature leads to a decrease in the intensity of this AB ($\varepsilon = 21.80$), which indicates the interaction of CQDs with metal ions.

After heating the suspension for 1 and 3 hours, the hypsochromic shift of this ABs (by 335 cm^{-1}) to 27790 cm^{-1} with a decrease in intensity depending on the heating time was recorded. Such changes in the UV-Vis Spectrum are due to the redistribution of the electron density of electron transitions $n \rightarrow \pi^*$ due to the coordination of functional groups with metal ions and the appearance of transitions with charge transfer from ligand to metal (CQD $\rightarrow$ Cu $^{2+}$).

When heating the suspensions significantly increases the absorption intensity of the AB at 22070 cm^{-1} : from $\varepsilon = 4.59$ to $\varepsilon = 6.75$, which indicates the formation of transitions with charge transfer from ligand to metal (ChTLM) due to the coordination of copper ions with CQD.

In the absorption spectra of CQD suspensions with NiCl $_2$ before heating, a hypsochromic shift of AB at 27305 cm^{-1} by 150 cm^{-1} and an increase in the intensity of its to $\varepsilon = 4.95$ were registered. That is, Ni(II) ions also form coordination bonds with functional groups on the periphery of the CQD.

After heating hydrochloric acid suspensions of CQD with FeCl $_3$, in contrast to the chlorides of previous metals, in the UV-region registered shoulder-shaped AB at 31545 cm^{-1} , the intensity of which increases with heating time (from $\varepsilon = 9.59$ to $\varepsilon = 12.10$), and in the visible region, a weakly intense shoulder-shaped AB

at 19345 cm^{-1} ($\varepsilon = 3.71$ and 4.58), associated with the presence of dd-electron transitions in the metal ion.

Such changes in the absorption spectra are explained by the fact that iron may interact with CQD in different ways (in addition to coordination with functional donor groups, the formation of coordination bonds with the π -electron system of conjugated CQDs bonds), which leads to additional weak shoulder-like AB at 31545 cm^{-1} .

The IR-spectra data of CQDs showed the presence of a number of characteristic ABs for functionalized CQDs: $\nu(\text{N-H})$ at 3260 cm^{-1} , (C=O) at $1830, 1840$ and 1850 cm^{-1} , $-\text{C=O}(\text{NH})$ at 1770 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ at 1680 and $\delta(\text{N-H})$ at 1640 cm^{-1} and $320\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ CП $\nu(\text{Cu-Cl}, \text{Ni-Cl}, \text{Fe-Cl})$, which confirms the coordination of metals on the surface of CQDs.

Keywords: quantum-dimensional, metal-carbon, catalytic systems, copper, nickel, iron.

ЛІТЕРАТУРА

1. Junjun Liu, Rui Li and Bai Yang. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *Americal Chemical Society*, 2020. **6**, (12). pp. 2179–2195.
2. Yan Y., Gong J., Chen J., Zeng Z., Huan W., Pu K. Liu, J. Chen, P. Recent. Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications. *Advance Materials*, 2019. **31**: P.1808283.
3. Liu J., Geng Y., Li D., Yao H., Huo Z., Li Y., Zhang K., Zhu S., Wei H., Xu W., Jiang J., Yang B. Deep/ Red Emissive Carbonized Polymer Dots with Unprecedented Narrow Full Width at Half Maximum. *Advance Materials*, 2020. **32**. P.1906641.

4. Jiang K., Wang Y., Gao, X., Cai C., Facile Lin H. Quick and Gram-Scale Synthesis of Ultralong-Lifetime Room-Temperature-Phosphorescent Carbon Dots by Microwave Irradiation. *Angewandte International Edition Chemical International Edition*, 2018. **57**. pp. 6216–6220.
5. Hu C., Li M., Qiu J., Sun, Y. P. Design and Fabrication of Carbon Dots for Energy Conversion and Storage. *Chemical Society Review*. 2019. **48**. pp. 2315–2337.
6. Liu M. L., Chen, B. B., Li C. M., Huang C. Z. Carbon Dots: Synthesis, Formation Mechanism, Fluorescence Origin and Sensing Applications. *Green Chemistry*, 2019. **21**. pp. 449–471.
7. Hoang V. C., Dave K., Gomes V. G. Carbon Quantum Dot-Based Composites for Energy Storage and Electrocatalysis: Mechanism, Applications and Future Prospects. *Nano Energy*, 2019. **66**. P.104093p.
8. Zhang Z., Yi G., Li P., Zhang X., Fan H., Zhang Y., Wang X., Zhang C. A. Minireview on Doped Carbon Dots for Photocatalytic and Electrocatalytic Applications. *Nanoscale*, 2020. **12**. pp.13899–13906.
9. Singh M. I., Voznyy K., O., Bakr O. M., Lu Z. H., Sargent E. H. Bright High-Colour-Purity Deep-Blue Carbon Dot Light-Emitting Diodes via Efficient Edge Amination. *Natural Photonics*, 2020. **14**. pp. 171–176.
10. Gao Y., Jiao, Y., Lu W., Liu Y., Han H., Gong X., Xian M., Shuang S., Dong C. Carbon Dots with Red Emission as a Fluorescent and Colorimetric Dual-Readout Probe for the Detection of Chromium(vi) and Cysteine and Its Logic Gate Operation. *Journal Materials Chemistry*, 2018. **6**. pp. 6099–6107.
11. Gong P., Sun L., Wang F., Liu X., Yan Z., Wang M., Zhang L., Tian Z., Liu Z., You J. Highly Fluorescent N-Doped Carbon Dots with Two-Photon Emission for Ultrasensitive Detection of Tumor Marker and Visual Monitor Anticancer Drug Loading and Delivery. *Chemistry English Journal*, 2019. **356**. pp. 994–1002.
12. Cailotto S., Negrato M., Daniele S., Luque R., Selva M., Amadio E., Perosa A. Carbon Dots as Photocatalysts for Organic Synthesis: Metal-Free Methylene-Oxygen-Bond Photocleavage. *Green Chemistry*, 2020. **22**. pp. 1145–1149.
13. Xu L., Bai X., Guo L., Yang S., Jin P., Yang L. Facial Fabrication of Carbon Quantum Dots (CDs)-Modified N-TiO₂-x Nanocomposite for the Efficient Photoreduction of Cr(VI) under Visible Light. *Chemistry English Journal*, 2019. **357**. pp. 473–486.
14. Qing Y., Jiang Y., Lin H., Wang L., Liu A., Cao Y., Sheng R., Guo Y., Fan C., Zhang S., Jia D., Fan Z. Boosting the Supercapacitor Performance of Activated Carbon by Constructing Overall Conductive Networks Using Graphene Quantum Dots. *Journal Materials Chemistry. A*. 2019, (7). pp. 6021–6027.
15. Hola K., Sudovska M., Kalitchuk S. et al. Grafting nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. *Americical Chemical Society NANO*, 2017. **11**. (12). pp. 12402–12410.
16. Спосіб синтезу вуглецевих квантових точок: заявка на патент України на корисну модель № u 2021 00294: МПК⁷ C 01 B 31/02; заяв. 27.01.2021.
17. В. М. Огенко, С. І. Орисик, Л. Б. Харькова, О. Г. Янко. Синтез та спектральні характеристики перспективних нанорозмірних вуглецевих носіїв для адсорбційних та каталітичних процесів. *Український хімічний журнал*, 2020. **86**, (1). pp. 3–11.
18. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учебн. пособие для вузов. Москва: Высшая школа, 1971. 264 с.
19. Bel'skaya O.B., Gulyaeva O.B., Gulyaeva T.I. et al. Interaction between Pt(IV) and Pd(II) Chloro Complexes in Solution and on the Al₂O₃ Surface. *Kinetics and Catalysis*, 2010. **51**, (1). pp. 105–119.

20. Сапарова Д. С., Багати́ков Н. А., Манулис В. М., Дехтярик М. М., Ивашкевич О. А. ИК-спектры монометаллических комплексов галогенидов меди(II) с 1- тетра-бутил-1,2,4-триазолом: экспериментальное и квантово-химическое исследование. *Химия: Белорусский госуниверситет*, 2019. (2). С. 12–20.

REFERENCES

1. Junjun Liu, Rui Li and Bai Yang. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *Americical Chemical Society*. 2020. **6** (12): 2179–2195.
2. Yan Y., Gong J., Chen J., Zeng Z., Huan W., Pu K. Liu, J. Chen, P. Recent. Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications. *Advance Materials*. 2019. **31**: 1808283.
3. Liu J., Geng Y., Li D., Yao H., Huo Z., Li Y., Zhang K., Zhu S., Wei H., Xu W., Jiang J., Yang B. Deep/ Red Emissive Carbonized Polymer Dots with Unprecedented Narrow Full Width at Half Maximum. *Advance Materials*. 2020. **32**: 1906641.
4. Jiang K., Wang Y., Gao, X., Cai C., Facile Lin H. Quick and Gram-Scale Synthesis of Ultralong-Lifetime Room-Temperature-Phosphorescent Carbon Dots by Microwave Irradiation. *Angewandte International Edition Chemical International Edition*. 2018. **57**: 6216–6220.
5. Hu C., Li M., Qiu J., Sun, Y. P. Design and Fabrication of Carbon Dots for Energy Conversion and Storage. *Chemical Society Review*. 2019. **48**: 2315–2337.
6. Liu M. L., Chen, B. B., Li C. M., Huang C. Z. Carbon Dots: Synthesis, Formation Mechanism, Fluorescence Origin and Sensing Applications. *Green Chemistry*. 2019. **21**: 449–471.
7. Hoang V. C., Dave K., Gomes V. G. Carbon Quantum Dot-Based Composites for Energy Storage and Electrocatalysis: Mechanism, Applications and Future Prospects. *Nano Energy*. 2019. **66**: 104093.
8. Zhang Z., Yi G., Li P., Zhang X., Fan H., Zhang Y., Wang X., Zhang C. A. Minireview on Doped Carbon Dots for Photocatalytic and Electrocatalytic Applications. *Nanoscale*. 2020. **12**: 13899–13906.
9. Singh M. I., Voznyy K. O., Bakr O. M., Lu Z. H., Sargent E. H. Bright High-Colour-Purity Deep-Blue Carbon Dot Light-Emitting Diodes via Efficient Edge Amination. *Natural Photonics*. 2020. **14**: 171–176.
10. Gao Y., Jiao Y., Lu W., Liu Y., Han H., Gong X., Xian M., Shuang S., Dong C. Carbon Dots with Red Emission as a Fluorescent and Colorimetric Dual-Readout Probe for the Detection of Chromium(vi) and Cysteine and Its Logic Gate Operation. *Journal Materials Chemistry*. 2018. **6**: 6099–6107.
11. Gong P., Sun L., Wang F., Liu X., Yan Z., Wang M., Zhang L., Tian Z., Liu Z., You J. Highly Fluorescent N-Doped Carbon Dots with Two-Photon Emission for Ultrasensitive Detection of Tumor Marker and Visual Monitor Anticancer Drug Loading and Delivery. *Chemistry English Journal*. 2019. **356**: 994–1002.
12. Cailotto S., Negrato M., Daniele S., Luque R., Selva M., Amadio E., Perosa A. Carbon Dots as Photocatalysts for Organic Synthesis: Metal-Free Methylene-Oxygen-Bond Photocleavage. *Green Chemistry*. 2020. **22**: 1145–1149.
13. Xu L., Bai X., Guo L., Yang S., Jin P., Yang L. Facial Fabrication of Carbon Quantum Dots (CDs)-Modified N-TiO₂-x Nanocomposite for the Efficient Photoreduction of Cr(VI) under Visible Light. *Chemistry English Journal*. 2019. **357**: 473–486.
14. Qing Y., Jiang Y., Lin H., Wang L., Liu A., Cao Y., Sheng R., Guo Y., Fan C., Zhang S., Jia D., Fan Z. Boosting the Supercapacitor Performance of Activated Carbon by Constructing Overall Conductive Networks

- Using Graphene Quantum Dots. *Journal Materials Chemistry*. A. 2019. 7: 6021–6027.
15. Hola K., Sudovska M., Kalitchuk S. et al. Grafiticnitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. *Americal Chemical Society NANO*. 2017. 11 (12): 12402–12410.
16. Method for the synthesis of carbon quantum dots: application for a patent of Ukraine for a utility model u 2021 00294: MPK⁷ C 01 B 31/02; claimed 27.01.2021.
17. Ogenko V.M., Orysyk S.I., Kharkova L.B., Yanko O.G. Synthesis and spectral characteristics of perspective nanosized carbon carries for adsorption and catalytic processes *Ukrainian Chemical Journal*. 2020. 86 (1) 3–11 [in Ukrainian].
18. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. The application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry.
19. Textbook for Universities. *Higher School Publishing House Moscow*. 1971. 264. [in Russian].
20. Bel'skaya O.B., Gulyaeva O.B., Gulyaeva T.I. et al. Interaction between Pt(IV) and Pd(II) Chloro Complexes in Solution and on the Al₂O₃ Surface. *Kinetics and Catalysis*. 2010. 51(1): 105–119.
21. D.S. Saparova, N.A. Bagatkov, V.M. Manulis, M.M. Dekhtiaric O.A. Ivashkevich IR spectra of monometallic complexes of copper (II) halides with 1-tetra-butyl-1,2,4-triazole: experimental and quantum chemical research. *Journal Belorusskogo gosuniversiteta. Chemistry*. 2019. 2: 12–20.

Стаття надійшла 21.10.2021.

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ СИНТЕЗІ СКЛАДНИХ ЛІТІЙ-ПРОВІДНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

І. В. Лісовський^{1*}, М. А. Барикін², С. О. Солопан¹, А. Г. Білоус¹

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

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

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

Досліджено фазові перетворення, які відбуваються під час синтезу складних літій-провідних оксидів, а саме $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON, $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту та $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ зі структурою гранату методом твердофазних реакцій (ТФР) в атмосфері повітря. Визначено оптимальні умови для синтезу кожної з вищезазначених сполук, а саме: для одержання однофазного $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів упродовж 1 год за температури 850 °С, для $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ – впродовж 4 годин за температури 1300 °С, а для $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ – упродовж 12 год за температури 850 °С.

Ключові слова: NASICON, гранат, перовскіт, фазові перетворення.

ВСТУП. Літій-іонні акумулятори (ЛІА) широко використовують у побутовій електроніці, мобільних телефонах, персональних комп'ютерах, а також у гібридних і електричних транспортних засобах [1]. Для перенесення іонів літію в ЛІА, як правило, використовують рідкі електроліти, які в основному складаються з апротонних органічних розчинників і літій-провідних солей [2]. Проте використання рідких електролітів у ЛІА призводить до цілої низки проблем, а саме: через наявність у своєму складі легкозаймистих органічних розчинників рідкі електроліти можуть займатися в процесі роботи акумулятора [3], взаємодія

рідкого електроліту з електродними матеріалами в процесі циклювання призводить до втрати ємності і старіння катодного матеріалу [4], а громіздкий процес заповнення і змочування комірок електролітом під час виробництва призводить до великих економічних втрат [5, 6].

Альтернативою, яка може забезпечити безпечність і надійність літієвих акумуляторів, є розроблення твердотільних акумуляторів (ТТА) [1]. ТТА не тільки за своєю природою більш безпечні через відсутність легкозаймистих органічних компонентів, але й мають також потенціал для значного підвищення щільності енергії [2]. Замість

пористого сепаратора на основі поліпропілену, просоченого рідким електролітом, у ТТА використовують твердий електроліт, який діє як електричний ізолятор та іонний провідник водночас. Використання компактного твердого електроліту, який виконує функції фізичного бар'єру, що перешкоджає росту дендритів літію, також дозволяє використовувати металевий літій як матеріал анода [7].

На сьогодні твердотільні літієві акумулятори розробляють на основі полімерних електролітів [8], неорганічних оксидних [9, 10] і сульфідних [11] систем, а також на основі композитних твердих електролітів, які включають полімерну матрицю, наповнену неорганічними наночастинками [12, 13]. Кожний з цих типів електролітів має свої переваги і недоліки. Наприклад, «гелеві» полімерні електроліти, які включають органічні розчинники, мають літієву провідність за кімнатної температури близько 10^{-2} – 10^{-3} См/см, тоді як «сухі» полімерні електроліти характеризуються низькою іонною провідністю (нижче 10^{-5} – 10^{-8} См/см). Проте «гелеві» електроліти часто мають незадовільні механічні характеристики [14]. Сульфідні неорганічні електроліти характеризуються високою літієвою провідністю $\sim 10^{-3}$ См/см [15], проте вони не стабільні під дією кисню та вологи [16]. Оксидні ж системи, хоч і характеризуються нижчою іонною провідністю, ніж сульфідні електроліти (10^{-4} – 10^{-5} См/см), є стійкими до дії вологи та атмосферного повітря [17]. Тому як тверді електроліти для твердотільних акумуляторів бажано використовувати оксидні системи.

До оксидних літій-провідних матеріалів, які демонструють відносно високу літієву

провідність за кімнатної температури та які можна використати як твердий електроліт у повністю твердотільних акумуляторах, літій-повітряних акумуляторах та інших електрохімічних пристроях, найбільш перспективними є матеріали зі структурою NASICON, перовськіту та гранату.

Серед відомих на сьогодні літій-іонних провідників зі структурою NASICON, матеріал із хімічною формулою $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ має найбільшу провідність по об'єму зерна за кімнатної температури ($\sigma \approx 3 \times 10^{-3}$ См/см) [9]. Крім цього, NASICON-подібні провідники, як правило, характеризуються високою стабільністю до дії кисню і води, а також стабільні за високих електродних потенціалів [18].

Літій-провідні матеріали зі структурою перовськіту $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ вперше було синтезовано авторами робіт [19, 20, 21]. Найвищу літієву провідність у сімействі перовскітів було виявлено для матеріалу хімічного складу $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ із загальною літієвою провідністю $\sim 7 \times 10^{-5}$ См/см та провідністю по об'єму зерна $\sim 10^{-3}$ См/см. Хоча титанати літію – лантану вважають стабільними за високих потенціалів, відомо, що вони відновлюються приблизно за 1,5 В відносно Li/Li^+ , що робить їх непридатними для використання з літієвими та графітовими анодами [22, 23].

Загальновідомо, що Li-провідні матеріали зі структурою гранату можна поділити на чотири підтипи: $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{M}_2^{6+}\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}$; $\text{M}^{6+} = \text{Te}, \text{W}$), $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2^{5+}\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{5+} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Bi}, \text{Sb}$), $\text{Li}_6\text{M}'^{2+}\text{La}_2\text{M}_2^{5+}\text{O}_{12}$ ($\text{M}'^{2+} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) та $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2^{4+}\text{O}_{12}$ ($\text{M}_2^{4+} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$). Для матеріалів зі структурою гранату є характерним майже експоненціальне збільшення літієвої провідності зі збільшенням

вмісту Li на формульну одиницю речовини ($\text{Li}_3 < \text{Li}_5 < \text{Li}_6 < \text{Li}_7$) [24]. Хоча теоретичний вміст літію в матеріалах зі структурою гранату може досягати значення 7,5 іонів Li на формульну одиницю [25], однак із термодинамічних розрахунків відомо, що такі структури стабільні лише у тетрагональних модифікаціях, які, своєю чергою, характеризуються низькою іонною провідністю [26]. На відміну від тетрагональних модифікацій, кубічні модифікації характеризуються високою іонною провідністю. Для одержання стабільної кубічної модифікації необхідно, щоб вміст Li у матеріалі становив 6,5–6,6 іонів на формульну одиницю [27].

Літій-провідні оксиди зі структурою гранату $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), які були відкриті авторами роботи [28] у 2007 р., розглядають як перспективні тверді електроліти, оскільки вони мають високу хімічну стійкість та широке вікно електрохімічної стабільності. Загальна літієва провідність LLZO становить $\sim 2 \times 10^{-4}$ См/см за кімнатної температури, що лише на 2 порядки поступається провідності рідких електролітів. Багато робіт присвячено легуванню LLZO з метою стабілізації його кристалічної ґратки у кубічній сингонії та підвищення іонної провідності [–]. У випадку заміщення Zr (IV) на Ta (V) чи Nb(V) спостерігаємо зниження температури спікання кінцевого продукту та підвищення іонної провідності [31, 32]. Легування елементами з більш валентними за Zr катіонами збільшує концентрацію вакансій Li-іонів у LLZO, що значно зменшує ступінь локального впорядкування Li в структурі і, як наслідок, збільшує провідність іонів Li. Матеріал із хімічною формулою $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ характеризується

високою провідністю і стабільністю при розряд-зарядному циклюванні в електрохімічних системах із літієвим анодом [33].

За синтезу літій-провідних матеріалів зі структурами NASICON, перовськіту та гранату найбільш розповсюдженим методом є метод твердофазних реакцій (ТФР) [19, 34]. Перевагою методу ТФР, беззаперечно, є простота і відсутність необхідності введення допоміжних реагентів у процесі синтезу, що робить цей метод одним із найбільш продуктивних серед існуючих на сьогодні. Проте порівняно з іншими відомими методами синтезу (сумісним осадженням чи золь – гель-методом [35, 36]), метод ТФР вимагає високих температур синтезу, що, своєю чергою, призводить до утворення частинок великого розміру і не забезпечує досягнення високої хімічної однорідності. Варто зазначити, що високі температури синтезу та викликане цим випаровування оксиду літію є однією з основних проблем за синтезу Li-вмісних матеріалів.

Однак у літературі відсутні систематизовані дослідження умов, які необхідні для одержання зазначених вище оксидних літій-провідних матеріалів і фазових перетворень, які відбуваються в процесі їхнього синтезу методом ТФР. Для оптимізації технології багатотонажного промислового виробництва літій-провідних матеріалів важливо чітко розуміти, які фазові перетворення відбуваються на всіх етапах синтезу кожного з матеріалів.

Тому метою цієї роботи було дослідження фазових перетворень, які відбуваються за синтезу матеріалів $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON, $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту та $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ зі структурою гранату

методом твердофазних реакцій в атмосфері повітря та встановити оптимальні умови синтезу кожного матеріалу методом ТФР.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні реагенти для синтезу літій-провідних матеріалів, а саме $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON, $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту та $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ зі структурою гранату, методом твердофазних реакцій використовували гідроксид літію $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), оксид алюмінію Al_2O_3 (х.ч.), оксид титану TiO_2 (х.ч.), дигідроортофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (х.ч.), оксид лантану La_2O_3 (Ла-О-Л, ОСТ 48–192–81), оксид ніобію Nb_2O_5 (ос.ч.) та оксид цирконію ZrO_2 (ос.ч.). Для видалення вологи і адсорбованих газоподібних речовин оксид La_2O_3 попередньо прожарювали впродовж 4 годин за температури 900 °С. Згідно результатів РФА вихідний порошок La_2O_3 містив гідроксид $\text{La}(\text{OH})_3$ і монооксикарбонат лантану $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$. Температуру прожарювання визначали згідно результатів термографічного аналізу. На кривих ДТА La_2O_3 спостерігаємо ендоефекти, які супроводжуються втратою маси (20%) (ДТГ, ТГ), що зумовлено дегідратацією гідроксиду $\text{La}(\text{OH})_3$ і монооксикарбонату лантану $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ (350–390 °С) та частковою (450–510 °С) і повною (750–800 °С) декарбонізацією $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ [37]. Прожарювання інших вихідних реагентів ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2) здійснювали за 400 °С упродовж 2 год. Після прожарювання вихідні реагенти охолоджували в ексікаторі з P_2O_5 . Враховуючи високу гігроскопічність вихідних реагентів, особливо La_2O_3 , наважки при приготуванні стехіометричних сумішей вихідних реагентів (шихти) робили безпосередньо

після охолодження вихідних реагентів. Гомогенізуючий помел суміші вихідних реагентів здійснювали в цирконієвому барабані з цирконієвими шарами діаметром 0,5 см у планетарному млині «PM100» фірми «Retsch» у середовищі ізопропілового спирту впродовж 4–6 год за швидкості обертання 300 об/хв. Попередньо висушену за 80 °С шихту просіювали через капронове сито (0.150 мм). Одержану шихту прожарювали впродовж 1 години в інтервалі температур від 100 до 1400 °С із кроком у 100°, подрібнювали у фарфоровій ступці та проводили аналіз фазового складу методом ретгенофазового аналізу (РФА). Після встановлення інтервалу температур, в якому фазовий склад матеріалу найбільше відповідає однофазному кінцевому продукту з найменшим вмістом проміжних фаз, вихідну шихту прожарювали в цьому інтервалі температур упродовж різного часу (від 1 до 12 годин) із метою встановлення оптимальних умов одержання кожного з вищезазначених оксидних літій-провідних матеріалів.

Обладнання. Термічні ефекти, що супроводжують фазові перетворення при термообробленні прекурсорів, які відповідають формулам $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (LLTO) та $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZO), вивчали методами термічного аналізу (термогравіметричного (ТГ), диференціально-термогравіметричного (ДТГ) та диференціально-термічного аналізу (ДТА)) з використанням дериватографа «Q–1500D» фірми «МОМ» (Угорщина). Досліджувані зразки (0,2 г) насипали в корундовий тигель, як еталон для порівняння використовували Al_2O_3 . Швидкість нагріву – 5 °/хв. Точність підрахунку кривої ТГ $\pm 0,2$ %. Точність виміру наважки на терезах $\pm 0,5$ –1 %.

Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі «ДРОН-4-07» (CuK α -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10-90^\circ$ із кроком зйомки $0,05^\circ$ та експозицією 5с. Для розшифрування фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних даних (ICDD) та комп'ютерну програму Match, розроблену Dr. K. Brandenburg & Dr. H. Putz GbR (Germany).

Дослідження стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. Згідно результатів ТГ та ДТГ аналізів шихти LATP (рис.1), від початку термооброблення до температури в 150°C спостерігаємо лінійне зменшення маси зразка на 0,4%, що пов'язано з десорбцією H_2O та CO_2 , сорбованих на поверхні частинок компонентів суміші. В інтервалі температур від 150 до 550°C спостерігаємо стрімке зменшення маси зразка на 23,1 % з очевидними максимумами в інтервалах температур $150-185$, $185-200$ та $365-400^\circ\text{C}$. В інтервалі температур $550-750^\circ\text{C}$ втрата маси зразка становить $\sim 1\%$, що, вочевидь, пов'язано з остаточним видаленням залишкових NH_3 та CO_2 з реакційної суміші. Загальна втрата маси зразка впродовж термооброблення становить 24,5%.

На кривій ДТА наявні два екзо- та один ендоефект. Від початку термооброблення до 185°C у суміші вихідних реагентів LATP спостерігаємо екзоефект, який є характерним для твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин. В інтервалі температур $185-200^\circ\text{C}$ спостерігаємо ендоефект, який у поєднанні зі стрімкою втратою маси на кривій ТГ свідчить про часткове розкладання $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з виділенням

NH_3 та H_2O . Екзоефект в інтервалі температур $365-400^\circ\text{C}$ у поєднанні з даними кривої ДТГ свідчить, що в цьому інтервалі відбуваються твердофазні реакції з виділенням газоподібних речовин.

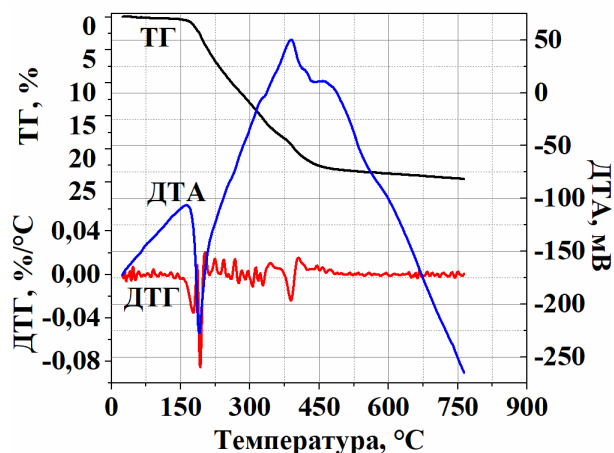


Рис. 1. Криві термогравіметричного, диференціально-термічного та диференціально-термогравіметричного аналізів стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, зняті за швидкості нагріву $5^\circ/\text{хв}$

На рис. 2 представлено результати РФА шихти LATP після термооброблення за різних температур. Проаналізувавши результати термічного аналізу та зіставивши їх із результатами РФА, було встановлено хімічні перетворення, які відбуваються у шихті LATP у процесі термооброблення. В інтервалі температур $100-200^\circ\text{C}$ відбувається часткова взаємодія LiOH із $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, внаслідок якої утворюється Li_3PO_4 та виділяються вода та аміак у вигляді газів. В інтервалі температур $300-400^\circ\text{C}$ протікають дві хімічні реакції. По-перше, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ взаємодіє з Al_2O_3 з утворенням $\text{NH}_4\text{AlP}_2\text{O}_7$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.95 \text{P}_2\text{O}_5$, аміаку та води. По-друге,

частина TiO_2 реагує з $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з утворенням TiP_2O_7 , аміаку та води. В інтервалі температур 400–500 °C протікають три хімічні реакції, а саме: 1) TiP_2O_7 взаємодіє із залишками LiOH з утворенням $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та Li_3PO_4 ; 2) Li_3PO_4 розкладається з утворенням $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та Li_2O ; 3) внаслідок взаємодії $\text{NH}_4\text{AlP}_2\text{O}_7$ з TiO_2 утворюються AlPO_4 , TiP_2O_7 , а також аміак із водою у газоподібному стані. В температурному інтервалі 400–600 °C відбувається взаємодія $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ з TiO_2 , що призводить до утворення $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та Li_3PO_4 . В інтервалі температур 500–700 °C відбувається розкладання $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.95 \text{P}_2\text{O}_5$ на AlPO_4 та Al_2O_3 . За температури близько 600 °C Al_2O_3 вступає у взаємодію з Li_2O , внаслідок чого утворюється LiAlO_2 .

В температурному інтервалі 600–700 °C відбувається реакція часткового заміщення між $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та LiAlO_2 , внаслідок якої утворюється $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ та TiO_2 . В температурному інтервалі 700–800 °C по черзі протікають дві хімічні реакції, а саме: 1) TiP_2O_7 взаємодіє з Li_3PO_4 з утворенням $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 2) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, що утворився внаслідок попередньої реакції, взаємодіє із залишками TiO_2 , внаслідок чого утворюється $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та Li_3PO_4 . На завершальних стадіях синтезу, а саме в інтервалі температур 700–850 °C, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ вступає у взаємодію з AlPO_4 та Li_3PO_4 з утворенням літій-алюміній-титан-фосфату. Відповідні хімічні реакції та інтервали температур, в яких вони протікають, наведено у таблиці 1.

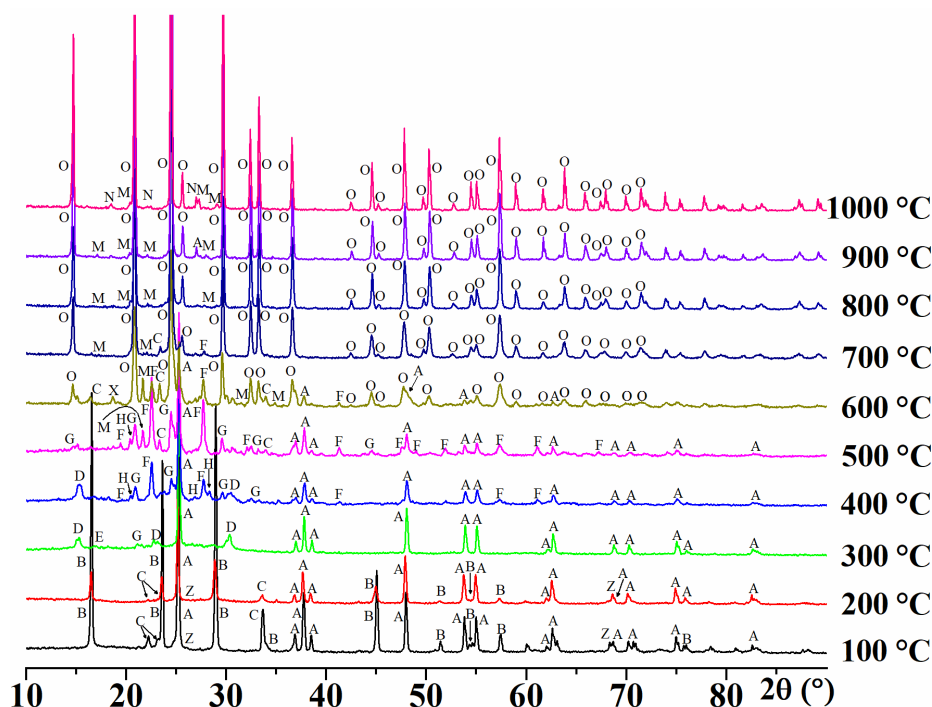


Рис. 2. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ після термооброблення за різних температур (умовні позначення: А – TiO_2 ; В – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; С – Li_3PO_4 ; D – $\text{NH}_4\text{AlP}_2\text{O}_7$; E – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.95\text{P}_2\text{O}_5$; F – TiP_2O_7 ; G – $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$; H – $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; Z – Al_2O_3 ; O – $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; M – AlPO_4 ; N – $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$; X – LiAlO_2)

Аналіз результатів РФА шихти LATP показав, що для одержання однофазного матеріалу необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів в інтервалі температур 800–900 °С, оскільки за температури 700 °С спостерігаємо велику кількість компонентів, які ще не вступають у взаємодію, тоді як на рентгенограмі продукту, одержаного після термооброблення за температури 900 °С наявні піки TiO_2 та AlPO_4 , поява яких викликана нестачею літію через його сублімацію. З метою встановлення оптимальних умов для отримання однофазного продукту було проведено термооброблення шихти за температури 850 °С упродовж 1, 2, 4, 8 та 12 годин. Результати РФА

продуктів, одержаних після термооброблення, представлено на рис. 3. Варто зазначити, що рентгенограми матеріалів, одержаних після термооброблення впродовж 1 та 2 годин, є майже ідентичні між собою, тоді як на рентгенограмах матеріалів, одержаних після термооброблення протягом 4, 8 та 12 годин, спостерігаємо піки, що відповідають TiO_2 та AlPO_4 . Їхня поява, вочевидь, пов'язана з нестачею літію внаслідок його сублімації. Отже, з одержаних даних можна зробити висновок, що для одержання однофазного $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON методом твердофазних реакцій оптимальною є термооброблення впродовж 1 години за температури 850 °С.

Таблиця 1.

Хімічні реакції, які відбуваються у суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ за певних температур

Температура, °С	Хімічні реакції
100–200	$3 \text{LiOH} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \uparrow + 3 \text{H}_2\text{O} \uparrow$
300–400	1) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5.9 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_4\text{AlP}_2\text{O}_7 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.95 \text{P}_2\text{O}_5 + 3.9 \text{NH}_3 \uparrow + 6.85 \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 2) $\text{TiO}_2 + 2 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{TiP}_2\text{O}_7 + 2 \text{NH}_3 \uparrow + 3 \text{H}_2\text{O} \uparrow$
400–500	1) $2 \text{TiP}_2\text{O}_7 + 4 \text{LiOH} \rightarrow \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 2) $2 \text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{O}$ 3) $2 \text{NH}_4\text{AlP}_2\text{O}_7 + \text{TiO}_2 \rightarrow 2 \text{AlPO}_4 + \text{TiP}_2\text{O}_7 + 2 \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
400–600	$4 \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 5 \text{Li}_3\text{PO}_4$
500–700	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.95 \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 1.9 \text{AlPO}_4 + 0.05 \text{Al}_2\text{O}_3$
~ 600	$\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{LiAlO}_2$
600–700	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 0.3 \text{LiAlO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3 + 0.3 \text{TiO}_2$
700–800	1) $2 \text{TiP}_2\text{O}_7 + 3 \text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 2 \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 2) $4 \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 5 \text{Li}_3\text{PO}_4$
700–850	1) $1.7 \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 + 0.6 \text{AlPO}_4 \rightarrow 2 \text{Li}_{1.3-3x}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_{3-x}$ 2) $\text{Li}_{1.3-3x}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_{3-x} + x \text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

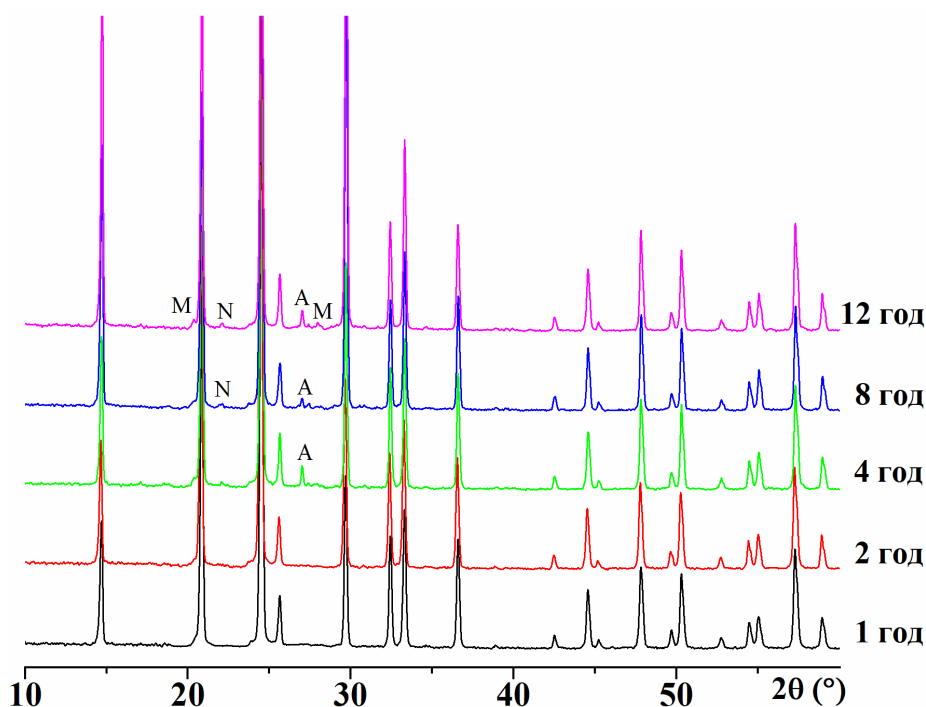


Рис. 3. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ після термооброблення за температури 850 °С упродовж різного часу. Умовні позначення: А – TiO_2 ; М – AlPO_4 ; N – $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$)

Дослідження стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$. Згідно результатів ТГ та ДТГ аналізів шихти, яка відповідає складу $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (рис. 4), від початку термооброблення до 50°C спостерігаємо збільшення маси зразка на 0,35 %, що пов'язано з адсорбцією La_2O_3 парів H_2O та його перетворенням на $\text{La}(\text{OH})_3$. В інтервалі від 50 до 80 °С спостерігаємо зменшення маси зразка на ~ 0,2 % відносно початкової маси і до 290°C маса зразка лінійно зменшується ще на 0,3%. В інтервалі температур 290–365 °С спостерігаємо стрімке зменшення маси зразка на 4,5% відносно початкової маси шихти. Надалі на кривій ТГ наявні дві області поступового зменшення маси зразка,

а саме: на 2,9% та на 2% в інтервалах температур 365–570 та 570–850°C відповідно. На момент завершення термооброблення маса зразка становила 90,1% від початкової маси шихти.

На кривій ДТА наявні три ендо- та чотири екзоефекти. Зіставивши одержані дані з результатами ТГ, було зроблено припущення щодо природи кожного з ефектів. Перший ендоєфект спостерігаємо в інтервалі від початку термооброблення і до 160 °С, що у поєднанні з даними ТГ свідчить про десорбцію H_2O , сорбованої поверхнею компонентів шихти. Екзоефект в інтервалі температур 160–330°C характерний для твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин, тоді як ендоєфект, який

спостерігаємо в інтервалі температур 330–360 °С – для процесів десорбції та розкладання, що, ймовірно, пов'язано з частковою дегідратацією $\text{La}(\text{OH})_3$ до LaOON . Екзо-ефект в інтервалі температур 410–545 °С, так само як і два наступні екзо ефекти в інтервалах температур 585–645 та 645–665, характерний для твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин. Ендо-ефект, який спостерігаємо в інтервалі температур 545–585 °С, має аналогічний характер з ендо ефектом, який спостерігаємо за температури 330–360 °С і пов'язаний з частковою декарбонізацією $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

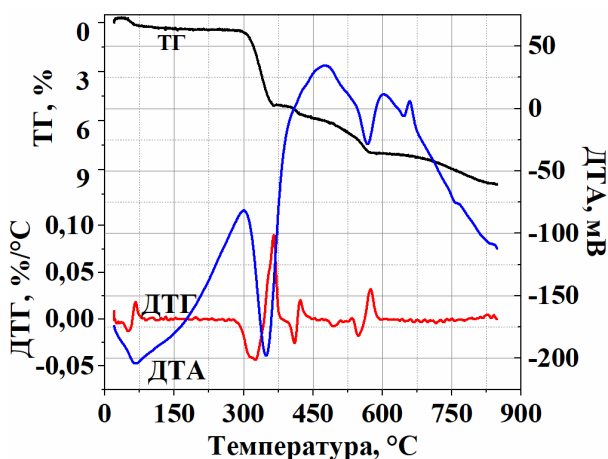


Рис. 4. Криві термогравіметричного, диференціально-термічного та диференціально-термогравіметричного аналізів стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, зняті за швидкості нагріву 5 °/хв.

На рис. 5 представлено результати РФА шихти LLTO після термооброблення за різних температур. Проаналізувавши результати термічного аналізу та зіставивши їх із результатами РФА, було встановлено хімічні перетворення, які відбуваються у шихті LLTO впродовж термооброблення.

Варто зазначити, що згідно рентгенограми шихти після термооброблення за температури 100 °С, майже весь La_2O_3 через свою високу гігроскопічність перейшов у $\text{La}(\text{OH})_3$, внаслідок чого на рентгенограмах спостерігаємо дуже малу інтенсивність піків, які відповідають оксиду лантану La_2O_3 .

Крім цього, на рентгенограмах продукту, одержаного після термооброблення за 800 °С, наявні піки, які характерні для $\text{La}(\text{OH})_3$. Це пов'язано з тим, що, по-перше, після термооброблення продукт охолоджували в атмосфері повітря, а по-друге, зйомку РФА також проводили в атмосфері повітря. Внаслідок цього частина La_2O_3 , яка ще не вступила у взаємодію з іншими компонентами шихти, знову перейшла у форму $\text{La}(\text{OH})_3$ через свою високу гігроскопічність. Враховуючи вищезазначене, у рівняннях реакцій, які протікають за температур вище 800 °С, надалі використовують La_2O_3 .

В інтервалі температур 100–200 °С відбувається взаємодія LiOH із вуглекислим газом повітря, внаслідок якої утворюється Li_2CO_3 та виділяється вода у вигляді газу. В температурному інтервалі 200–300 °С $\text{La}(\text{OH})_3$ частково взаємодіє з вуглекислим газом повітря з утворенням $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ та води, яка виводиться з реакційної суміші у вигляді пари, а за температури 300–400 °С відбувається часткова дегідратація $\text{La}(\text{OH})_3$, який не вступив у реакцію на попередньому етапі, внаслідок чого утворюється LaOON та вода у вигляді пари. В температурному інтервалі 400–800 °С протікають три хімічні реакції, а саме: 1) відбувається часткова декарбонізація $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, внаслідок чого утворюється $\text{La}_2\text{O}_{2.3}(\text{CO}_3)_{0.85}$ та вуглекислий газ; 2) LaOON взаємодіє з TiO_2 з утворенням

$\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ та води; 3) внаслідок взаємодії Li_2CO_3 з TiO_2 утворюється $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та виділяється вуглекислий газ. В інтервалі температур 800–900 °C $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ розкладається на $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та TiO_2 . В інтервалі температур 900–1000 °C $\text{La}(\text{OH})_3$ взаємодіє з TiO_2 з утворенням $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та води. В температурному інтервалі 1000–1400 °C відбувається взаємодія $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ із $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, внаслідок якої утворюються $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та TiO_2 .

На завершальному етапі синтезу, а саме в температурному інтервалі 1100–1400 °C, $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ розкладається на $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, LiLaO_2 та Li_2O . Водночас LiLaO_2 , що утворився внаслідок попередньої реакції, реагує з TiO_2 з утворенням $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ та Li_2O . Відповідні хімічні реакції та інтервали температур, в яких вони відбуваються, наведено у таблиці 2.

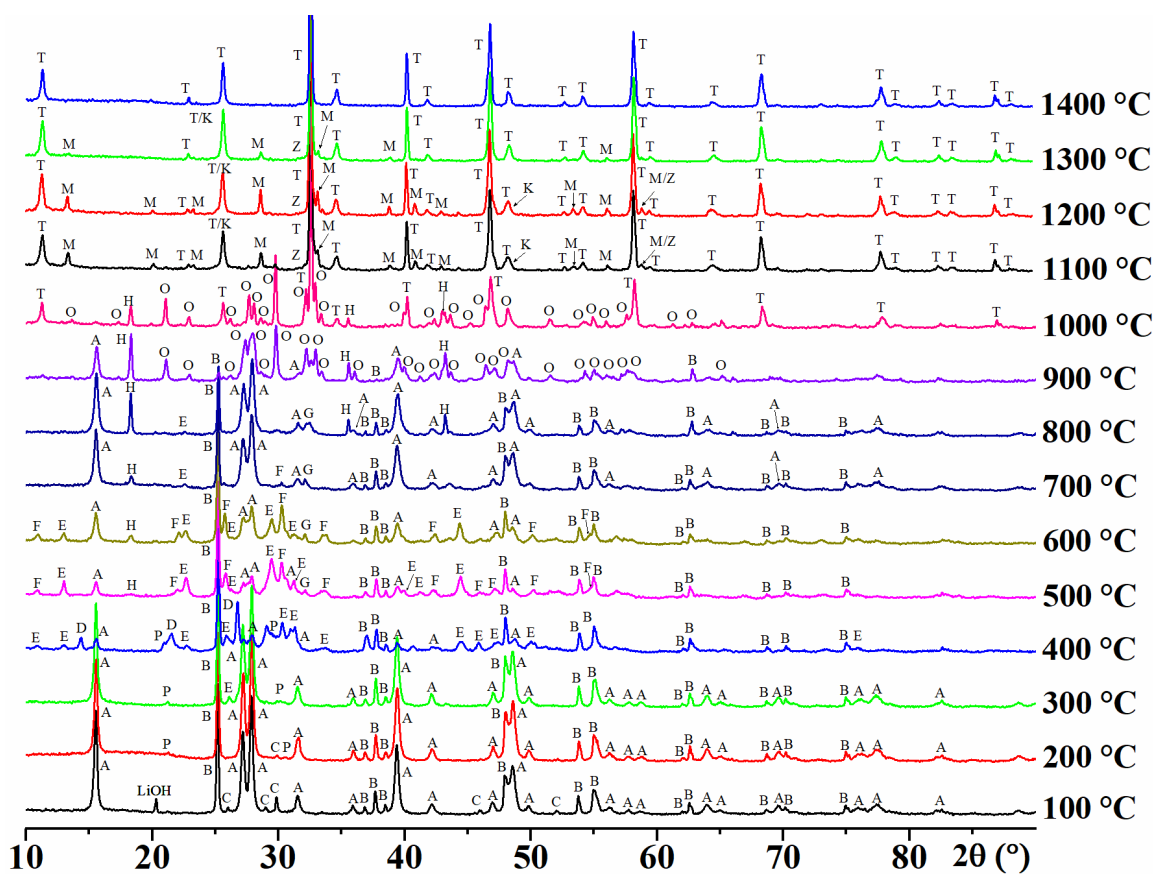


Рис. 5. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ після термооброблення за різних температур (умовні позначення: А – $\text{La}(\text{OH})_3$; В – TiO_2 ; С – La_2O_3 ; D – LaOOH ; Е – $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; F – $\text{La}_2\text{O}_{2.3}(\text{CO}_3)_{0.85}$; G – LaTiO_3 ; P – Li_2CO_3 ; H – $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$; O – $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; T – $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$; M – $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)

Аналіз результатів РФА шихти LLTO показав, що для одержання однофазного матеріалу необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів за температури вище 1300–1400 °С, оскільки за температури 1200 °С спостерігаємо велику кількість компонентів, які ще не вступають у взаємодію. Однак термооброблення за температури 1400 °С призведе до великих втрат літію внаслідок його сублімації. З метою встановлення оптимальних умов для отримання однофазного продукту було проведено термооброблення суміші вихідних реагентів за температури 1300 °С упродовж 1, 2, 4, 8 та 12 годин. Результати РФА продуктів, одержаних після термооброб-

лення, представлено на рис. 6. Варто зазначити, що на рентгенограмах матеріалів, одержаних після термооброблення шихти впродовж 1 та 2 годин, все ще наявні піки проміжних фаз, тоді як на рентгенограмах матеріалів, одержаних після термооброблення шихти протягом 4, 8 та 12 годин, спостерігаємо виключно піки, що відповідають кристалічній структурі перовськіту $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$. Отже, з одержаних даних можна зробити висновок, що для одержання однофазного $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту методом твердофазних реакцій оптимальною є термооброблення впродовж 4 годин за температури 1300 °С.

Таблиця 2.

Хімічні реакції, що відбуваються у суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ за певних температур

Температура, °С	Хімічні реакції
100–200	$2 \text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
200–300	$2 \text{La}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \uparrow$
300–400	$\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
400–800	1) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_{2.3}(\text{CO}_3)_{0.85} + 0.075 \text{CO}_2 \uparrow$ 2) $2 \text{LaOOH} + 3 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 3) $2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 5 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 2 \text{CO}_2 \uparrow$
800–900	$\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{TiO}_2$
900–1000	$\text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{TiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
1000–1400	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 2 \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} + 3 \text{TiO}_2$
1100–1400	$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \rightarrow 3 \text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3 + 0.32 \text{LiLaO}_2 + 0.36 \text{Li}_2\text{O} \uparrow$ $0.56 \text{LiLaO}_2 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3 + 0.22 \text{Li}_2\text{O} \uparrow$

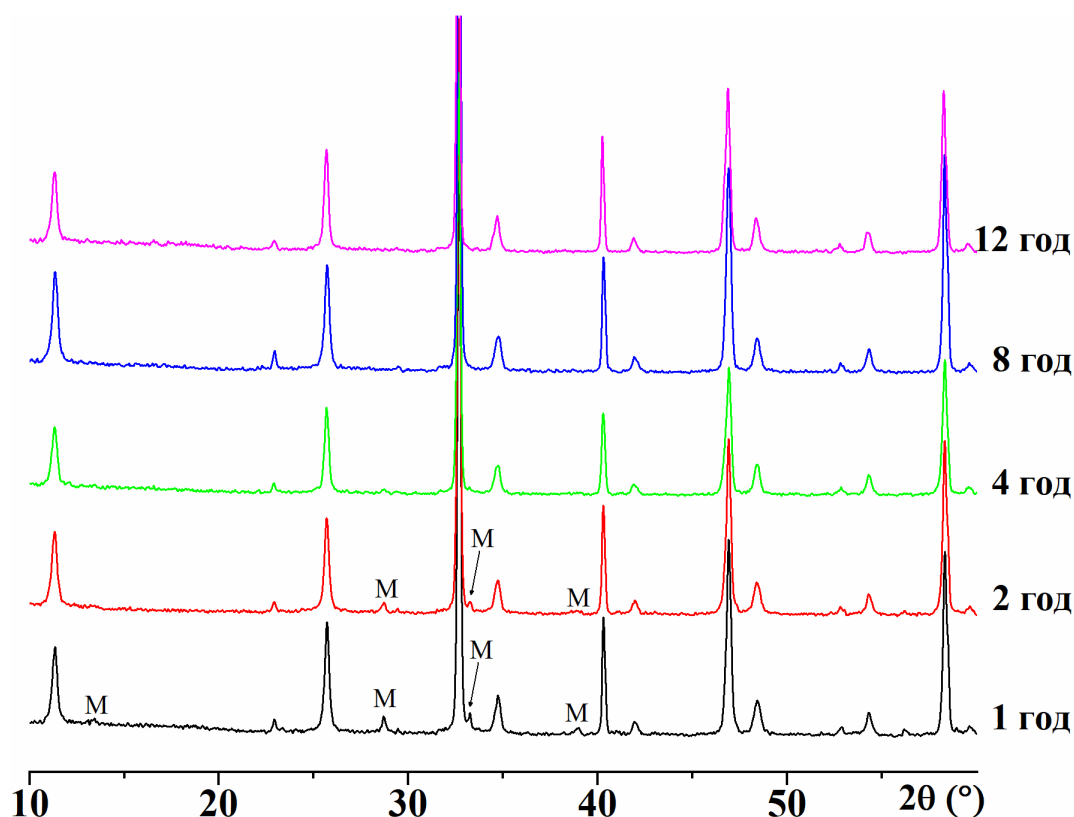


Рис. 6. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ після термооброблення за температури 1300°C упродовж різного часу (умовні позначення: М – $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)

Дослідження стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$. Згідно результатів ТГ та ДТГ аналізів шихти, яка відповідає складу $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ (рис.7). Загальний характер зміни маси зразка LLZO подібний до LLTO, що може бути пов'язано з наявністю La_2O_3 як одного з компонентів шихти цих матеріалів. Так само, як і у випадку з LLTO, від початку термооброблення до температури в 50°C спостерігаємо збільшення маси зразка на 0,12 %, що пов'язано з переходом La_2O_3 у $\text{La}(\text{OH})_3$. В інтервалі від 50 до 85°C спостерігаємо зменшення маси зраз-

ка на ~ 1,6 % відносно початкової маси і до 280°C маса зразка лінійно зменшується ще на 0,4%. В інтервалі температур $290\text{--}365^\circ\text{C}$ спостерігаємо стрімке зменшення маси зразка на 4,7% відносно початкової маси. Надалі на кривій ТГ наявна область поступового зменшення маси зразка в інтервалі температур $365\text{--}430^\circ\text{C}$ на 0,5%. В інтервалі температур $430\text{--}850^\circ\text{C}$ маса зразка зменшується майже лінійно і на завершення термооброблення становить 83,87% від початкової маси шихти.

На кривій ДТА наявні чотири ендо- та чотири екзоефекти. Ендоефекти спостері-

гаємо в інтервалах температур 40–110, 320–360, 415–445, 490–510 °С, а екзоефекти – 235–320, 380–415, 450–490 та 520–720 °С. Зіставивши одержані дані з результатами ТГ, можна зробити висновок, що I ендоефект пов'язаний з десорбцією H_2O , сорбованої поверхнею компонентів шихти; II – з частковою дегідратацією $\text{La}(\text{OH})_3$ до LaOON ; III та IV – з розкладанням компонентів реакційної суміші та десорбцією газоподібних речовин. Природа усіх екзоефектів, які спостерігаємо на кривій ДТА, ідентична. Вони свідчать про протікання твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин.

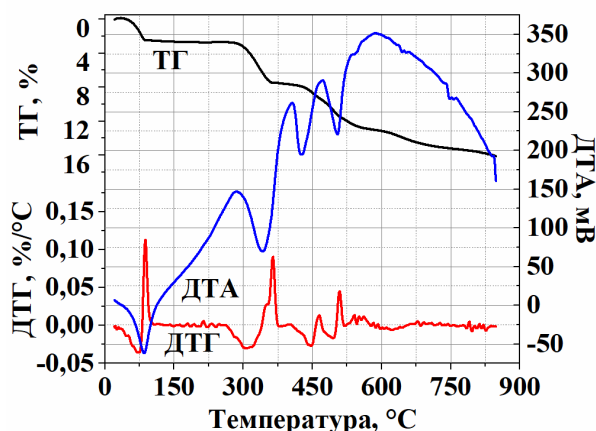


Рис. 7. Криві термогравіметричного, диференціально-термічного та диференціально-термогравіметричного аналізів стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$, зняті за швидкості нагріву 5 °/хв

На рис. 8 представлено результати РФА шихти LLZO після термооброблення за різних температур. Проаналізувавши результати термічного аналізу та зіставивши їх із результатами РФА, було встановлено

хімічні перетворення, які відбуваються у шихті LLTO впродовж термооброблення. В інтервалі температур 100–200 °С відбувається взаємодія LiOH із вуглекислим газом повітря, внаслідок чого утворюється Li_2CO_3 та вода. В інтервалі температур 200–400 °С відбуваються дві хімічні реакції: 1) часткова карбонізація $\text{La}(\text{OH})_3$, що призводить до утворення LaCO_3OH та води; 2) взаємодія $\text{La}(\text{OH})_3$ та частини Li_2CO_3 , внаслідок чого утворюється LiLaO_2 та виділяються вода та вуглекислий газ. Крім того, в інтервалі температур 300–400 °С, Li_2CO_3 , який не вступив у взаємодію з $\text{La}(\text{OH})_3$ на попередньому етапі, розкладається на Li_2O вуглекислий газ. В інтервалі температур 400–600 °С відбуваються п'ять хімічних процесів: 1) LaCO_3OH взаємодіє з Li_2O , внаслідок чого утворюється LiLaO_2 , а також виділяється вода у вигляді пари та вуглекислий газ; 2) внаслідок взаємодії ZrO_2 з Li_2O утворюється Li_2ZrO_3 ; 3) LiLaO_2 вступає у взаємодію з Li_2ZrO_3 , що призводить до утворення $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. У температурному інтервалі 600–800 °С також спостерігаємо 3 реакції: 1) взаємодія $\text{La}(\text{OH})_3$ та Li_2O , які ще не вступили у реакцію, призводить до утворення LiLaO_2 та води, 2) Nb_2O_5 взаємодіє з Li_2O з утворенням LiNbO_3 ; 3) внаслідок взаємодії LiNbO_3 з LiLaO_2 утворюється $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. У температурному інтервалі 800–900 °С спостерігаємо лише одну хімічну реакцію, а саме реакцію сполучення між $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ та $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, внаслідок якої утворюється $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$. Відповідні хімічні реакції та інтервали температур, в яких вони відбуваються, наведено у таблиці 3.

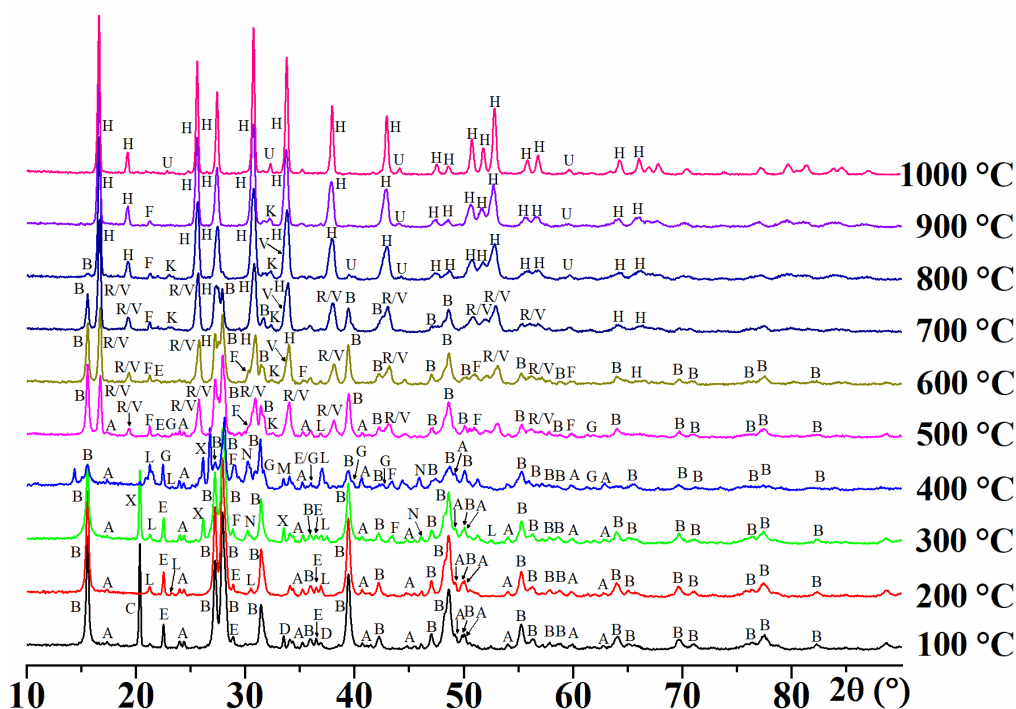


Рис. 8. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ після термооброблення за різних температур (умовні позначення: А – ZrO_2 ; В – $\text{La}(\text{OH})_3$; С – LiOH ; D – $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Е – Nb_2O_5 ; F – LiLaO_2 ; H – $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$; М – Li_2O ; L – Li_2CO_3 ; N – La_2O_3 ; X – LaCO_3OH ; G – Li_2ZrO_3 ; K – LiNbO_3 ; V – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$; R – $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; U – не ідентифікована фаза)

Таблиця 3.

Хімічні реакції, які відбуваються у суміші вихідних реагентів, що відповідає складу $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ за певних температур

Температура, °C	Хімічні реакції
100–200	$2 \text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
200–400	1) $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{LaCO}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 2) $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{LiLaO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$
300–400	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
400–600	1) $2 \text{LaCO}_3\text{OH} + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiLaO}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow + 2 \text{CO}_2 \uparrow$ 2) $\text{ZrO}_2 + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 3) $3 \text{LiLaO}_2 + 2 \text{Li}_2\text{ZrO}_3 \rightarrow \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Продовження таблиці 3.

Температура, °C	Хімічні реакції
600–800	1) $2 \text{La}(\text{OH})_3 + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiLaO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
	2) $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiNbO}_3$
	3) $2 \text{LiNbO}_3 + 3 \text{LiLaO}_2 \rightarrow \text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$
800–900	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + \text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12} \rightarrow 2 \text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$

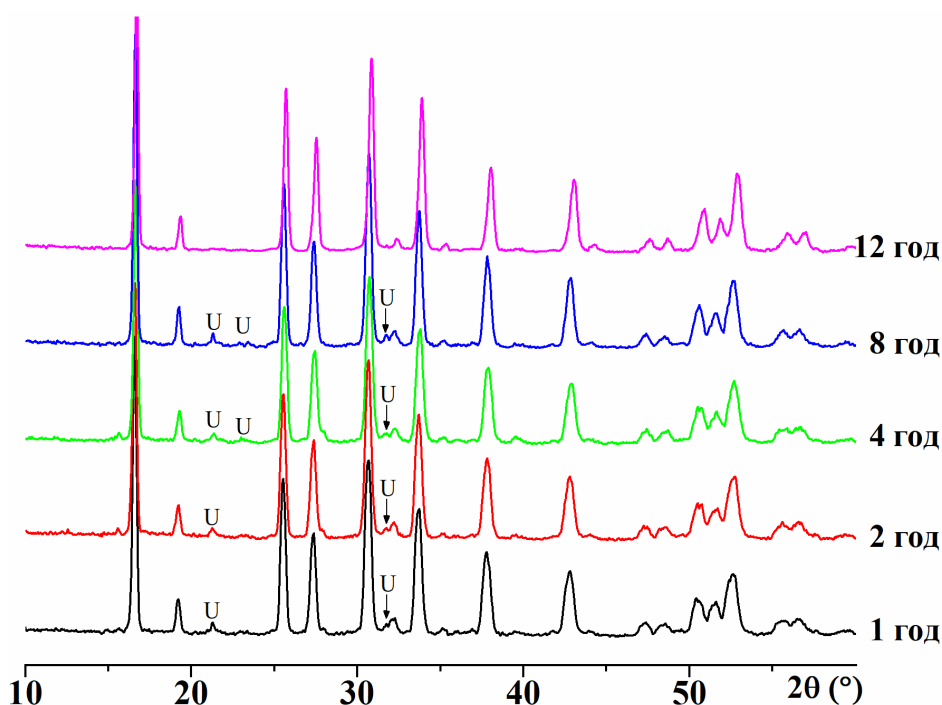


Рис. 9. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ після термооброблення за температури 850°C впродовж різного часу (умовні позначення: U – неідентифікована фаза)

Аналіз результатів РФА шихти LLZO показав, що для одержання однофазного матеріалу необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів в інтервалі температур $800\text{--}900^\circ\text{C}$, оскільки за температури 700°C спостерігаємо велику кількість компонентів, які ще не вступають у взаємодію, зокрема $\text{La}(\text{OH})_3$. Тоді

як на рентгенограмі продукту, одержаного після термооброблення за температури 900°C , наявні піки фаз, які не вдалося ідентифікувати, але було зроблено припущення, що їхню появу викликано нестачею літію через його сублімацію. З метою встановлення оптимальних умов для отримання однофазного продукту було проведено

термооброблення шихти за температури 850 °С впродовж 1, 2, 4, 8 та 12 годин. Результати РФА продуктів, одержаних після термооброблення, представлено на рис. 9. З рисунку видно, що утворення однофазного продукту відбувається після термооброблення впродовж 12 годин за температури 850 °С, тоді як у випадку менш тривалого термооброблення на рентгенограмах наявні піки інших проміжних фаз. Отже, з одержаних даних можна зробити висновок, що для одержання однофазного $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ зі структурою гранату методом твердофазних реакцій оптимальним є термооброблення впродовж 12 годин за температури 850 °С.

ВИСНОВКИ. У роботі вперше було проведено детальні дослідження фазових перетворень, які протікають під час синтезу різних літій-провідних матеріалів методом твердофазних реакцій в атмосфері повітря, а саме $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON, $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту та $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ зі структурою гранату. Було встановлено оптимальні умови синтезу кожної з вищезазначених сполук. Для одержання однофазного $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ необхідно проводити термооброблення шихти впродовж 1 год за температури 850 °С, для $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ – впродовж 4 годин за 1300 °С, а для $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ – впродовж 12 год за температури 850 °С.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Функціональні матеріали нового покоління». Державний реєстраційний номер роботи – 0120U100301.

FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN THE SYNTHESIS OF COMPLEX LITHIUM-CONDUCTING OXIDE MATERIALS

**I.V. Lisovskyi^{1*}, M. A. Barykin²,
S.O. Solopan¹, A.G. Belous¹**

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

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

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

Lithium-ion batteries (LIB's) are widely used in consumer electronics, mobile phones, personal computers, as well as in hybrid and electric vehicles. Liquid electrolytes, which mainly consist of aprotic organic solvents and lithium-conductive salts, are used for the transfer of lithium ions in LIB's. However, the application of liquid electrolytes in LIB's leads to a number of problems, the most significant of which are the risk of battery ignition during operation due to the presence of flammable organic solvents and loss of capacity due to the interaction of liquid electrolyte with electrode materials during cycling. An alternative that can ensure the safety and reliability of lithium batteries is the development of completely solid state batteries (SSB's). SSB's are not only inherently safer due to the absence of flammable organic components, but also have the potential to increase significantly the energy density. Instead of a porous separator based on polypropylene saturated with a liquid electrolyte, the SSB's use a solid electrolyte that acts as an electrical insulator and an ionic conduc-

tor at the same time. The use of a compact solid electrolyte, which acts as a physical barrier that prevents the growth of lithium dendrites, also allows using lithium metal as the anode material.

It is desirable to use oxide systems as the solid electrolytes for SSB's, as they are resistant to moisture and atmospheric air. Among the lithium-conducting oxide materials, which exhibit relatively high lithium conductivity at a room temperature and can be used as a solid electrolyte in the completely solid-state batteries, lithium-air batteries and other electrochemical devices, the most promising materials are ones with NASICON, perovskite and garnet-type structures.

The phase transformations that occur during the synthesis of complex lithium-conductive oxides, namely $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ with the NASICON-type structure, $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ with the perovskite-type structure and $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ with the garnet-type structure by the solid-state reactions method in an air were investigated. The optimal conditions for the synthesis of each of the above-mentioned compounds were determined.

Keywords: NASICON, garnet, perovskite, phase transformations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wakayama H., Kawai Y. The effect of the $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ratio on the structure and electrochemical properties of nanocomposite cathodes for all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017. **5** (35). pp. 18816–18822.
2. Schnell J., Günther T., Knoche T., Vieider C., Köhler L., Just A., Keller M., Passerini S., Reinhart G. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries—paving the way to large-scale production. *J. Power Sources*, 2018. **382**. pp. 160–175.
3. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 2015. **162** (2). P. A3084.
4. Hendricks C., Williard N., Mathew S., Pecht M. A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015. **297**. pp. 113–120.
5. Knoche T., Zinth V., Schulz M., Schnell J., Gilles R., Reinhart G. In situ visualization of the electrolyte solvent filling process by neutron radiography. *J. Power Sources*, 2016. **331**. pp. 267–276.
6. Wood III D. L., Li J., Daniel C. Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2015. **275**. pp. 234–242.
7. Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2016. **4** (44). pp. 17251–17259.
8. Liang S., Yan W., Wu X., Zhang Y., Zhu Y., Wang H., Wu Y. Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance. *Solid State Ionics*, 2018. **318**. pp. 2–18.
9. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.*, 1990. **137** (4). P. 1023.
10. Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. **43** (13). pp. 4714–4727.

11. Seino Y., Ota T., Takada K., Hayashi A., Tatsumisago M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014. **7** (2). pp. 627–631.
12. Fu K. K., Gong Y., Dai J., Gong A., Han X., Yao Y., Wang C., Wang Y., Chen Y., Yan C. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2016. **113** (26). pp. 7094–7099.
13. Wang X., Zhang Y., Zhang X., Liu T., Lin Y.-H., Li L., Shen Y., Nan C.-W. Lithium-salt-rich PEO/Li_{0.3}La_{0.557}TiO₃ interpenetrating composite electrolyte with three-dimensional ceramic nano-backbone for all-solid-state lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018. **10** (29). pp. 24791–24798.
14. Ngai K. S., Ramesh S., Ramesh K., Juan J. C. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics (Kiel)*, 2016. **22** (8). pp. 1259–1279.
15. Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M. O., Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2018. **389**. pp. 198–213.
16. Kerman K., Luntz A., Viswanathan V., Chiang Y.-M., Chen Z. practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2017. **164** (7). P. A1731.
17. Hameer S., Niekerk J. L. van. A review of large-scale electrical energy storage. *Int. J. energy Res.*, 2015. **39** (9). pp. 1179–1195.
18. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.*, 2014. **2**. P. 25.
19. Belous A. G., Gavrilova L. G., Polyanetskaya S. V., Makarova Z. Y., Chalyj V. P. Stabilization of lanthanum titanate perovskite structure. *Ukr. Khimicheskij Zhurnal*, 1984. **50** (5). pp. 460–461.
20. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Poplavko Y. M., Ushatkin E. F. Dielectric spectra of La_{2/3-x}M_{3x}TiO₃ perovskites. *Fiz. Tverd. Tela*, 1985. **27** (7). pp. 2013–2016.
21. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Polyanetskaya S. V., Poplavko Y. M., Khomenko B. S. CONDUCTIVITY OF La_{2/3-x}M_{3x}TiO₃ PEROVSKITES. *Ukr. Fiz. Zhurnal*, 1986. **31** (4). pp. 576–580.
22. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J. L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics*, 1996. **91** (1–2). pp. 21–31.
23. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D., Sann J., Janek J. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 2015. **278**. pp. 98–105.
24. Zeier W. G. Structural limitations for optimizing garnet-type solid electrolytes: a perspective. *Dalt. Trans.* 2014. **43** (43). pp. 16133–16138.
25. Xie H., Alonso J. A., Li Y., Fernández-Díaz M. T., Goodenough J. B. Lithium distribution in aluminum-free cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Chem. Mater.*, 2011. **23** (16). pp. 3587–3589.
26. Logéat A., Köhler T., Eisele U., Stiaszny B., Harzer A., Tovar M., Senyshyn A., Ehrenberg H., Kozinsky B. From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets Li_{7-x}La₃Ta_xZr_{2-x}O₁₂ (x = 0–2). *Solid State Ionics*, 2012. **206**. pp. 33–38.
27. Thompson T., Wolfenstine J., Allen J. L., Johannes M., Huq A., David I. N., Sakamoto J. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al-free Ta doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO). *J. Mater. Chem. A*, 2014. **2** (33). pp. 13431–13436.
28. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2007. **46** (41). pp. 7778–7781.
29. Dhivya L., Murugan R. Effect of simultane-

- ous substitution of Y and Ta on the stabilization of cubic phase, microstructure, and Li⁺ conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂ lithium garnet. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014. **6** (20). pp. 17606–17615.
30. Allen J. L., Wolfenstine J., Rangasamy E., Sakamoto J. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂. *J. Power Sources*, 2012. **206**. pp. 315–319.
 31. Thangadurai V., Weppner W. Li₆Ala₂Nb₂O₁₂ (A = Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005. **88** (2). pp. 411–418.
 32. Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Xie H., Goode-nough J. B. Optimizing Li⁺ conductivity in a garnet framework. *J. Mater. Chem.*, 2012. **22** (30). pp. 15357–15361.
 33. Kim Y., Yoo A., Schmidt R., Sharafi A., Lee H., Wolfenstine J., Sakamoto J. Electrochemical stability of Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}M_{0.5}O₁₂ (M = Nb or Ta) against metallic lithium. *Front. Energy Res.*, 2016. **4**. P. 20.
 34. Kobayashi Y., Seki S., Tabuchi M., Miyashiro H., Mita Y., Iwahori T. High-performance genuine lithium polymer battery obtained by fine-ceramic-electrolyte coating of LiCoO₂. *J. Electrochem. Soc.*, 2005. **152** (10). P. A1985.
 35. Wang C., Hou Y., Ge H., Zhu M., Wang H., Yan H. Sol-gel synthesis and characterization of lead-free LNKN nanocrystalline powder. *J. Cryst. Growth*, 2008. **310** (22). pp. 4635–4639.
 36. Arakawa S., Nitta H., Hayashi S. Synthesis of lanthanum lithium tantalate powders and thin films by the sol-gel method. *J. Cryst. Growth*, 2001. **231** (1–2). pp. 290–294.
 37. Fertout R. I., Ghelamallah M., Kacimi S. Effect of strontium on structure and superficial area of La₂O₃. *Adv. Mater. Phys. Chem.*, 2012. **2** (1). P. 31.
- ## REFERENCES
1. Wakayama H., Kawai Y. The effect of the LiCoO₂/Li₇La₃Zr₂O₁₂ ratio on the structure and electrochemical properties of nanocomposite cathodes for all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5** (35): 18816–18822.
<https://doi.org/10.1039/C7TA05527G>
 2. Schnell J., Günther T., Knoche T., Vieider C., Köhler L., Just A., Keller M., Passerini S., Reinhart G. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries—paving the way to large-scale production. *J. Power Sources*. 2018. **382**: 160–175.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062>
 3. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements. *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162** (2): A3084.
<https://doi.org/10.1149/2.0121502jes>
 4. Hendricks C., Williard N., Mathew S., Pecht M. A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2015. **297**: 113–120.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.100>
 5. Knoche T., Zinth V., Schulz M., Schnell J., Gilles R., Reinhart G. In situ visualization of the electrolyte solvent filling process by neutron radiography. *J. Power Sources*. 2016. **331**: 267–276.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.037>
 6. Wood III D. L., Li J., Daniel C. Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. *J. Power Sources*. 2015. **275**: 234–242.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.019>
 7. Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2016.

- 4 (44): 17251–17259.
<https://doi.org/10.1039/C6TA07384K>
8. Liang S., Yan W., Wu X., Zhang Y., Zhu Y., Wang H., Wu Y. Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance. *Solid State Ionics*. 2018. **318**: 2–18.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.023>
9. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.* 1990. **137** (4): 1023.
<https://doi.org/10.1149/1.2086597>
10. Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chem. Soc. Rev.* 2014. **43** (13): 4714–4727.
<https://doi.org/10.1039/C4CS00020J>
11. Seino Y., Ota T., Takada K., Hayashi A., Tatsumisago M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7** (2): 627–631. <https://doi.org/10.1039/C3EE41655K>
12. Fu K. K., Gong Y., Dai J., Gong A., Han X., Yao Y., Wang C., Wang Y., Chen Y., Yan C. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2016. **113** (26): 7094–7099.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1600422113>
13. Wang X., Zhang Y., Zhang X., Liu T., Lin Y.-H., Li L., Shen Y., Nan C.-W. Lithium-salt-rich PEO/Li_{0.3}La_{0.557}TiO₃ interpenetrating composite electrolyte with three-dimensional ceramic nano-backbone for all-solid-state lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10** (29): 24791–24798.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b06658>
14. Ngai K. S., Ramesh S., Ramesh K., Juan J. C. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics (Kiel)*. 2016. **22** (8): 1259–1279.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4>
15. Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M. O., Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2018. **389**: 198–213.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
16. Kerman K., Luntz A., Viswanathan V., Chiang Y.-M., Chen Z. practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164** (7): A1731.
<https://doi.org/10.1149/2.1571707jes>
17. Hameer S., Niekerk J. L. van. A review of large-scale electrical energy storage. *Int. J. energy Res.* 2015. **39** (9): 1179–1195.
<https://doi.org/10.1002/er.3294>
18. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.* 2014. **2**: 25.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00025>
19. Belous A. G., Gavrilova L. G., Polyanetskaya S. V., Makarova Z. Y., Chalyj V. P. Stabilization of lanthanum titanate perovskite structure. *Ukr. Khimicheskij Zhurnal*. 1984. **50** (5): 460–461 (In Russian).
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00025>
20. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Poplavko Y. M., Ushatkin E. F. Dielectric spectra of La_{2/3-x}M_{3x}TiO₃ perovskites. *Fiz. Tverd. Tela*. 1985. **27** (7): 2013–2016 (In Russian).
21. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Polyanetskaya S. V., Poplavko Y. M., Khomenko B. S. CONDUCTIVITY OF La_{2/3-x}M_{3x}TiO₃ PEROVSKITES. *Ukr. Fiz. Zhurnal*. 1986. **31** (4): 576–580 (In Russian).
22. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J. L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics*. 1996. **91** (1–2): 21–31.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00434-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00434-1)
23. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D., Sann J., Janek J. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron

- spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2015. **278**: 98–105.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.06.001>
24. Zeier W. G. Structural limitations for optimizing garnet-type solid electrolytes: a perspective. *Dalt. Trans.* 2014. **43** (43): 16133–16138.
<https://doi.org/10.1039/C4DT02162B>
25. Xie H., Alonso J. A., Li Y., Fernández-Díaz M. T., Goodenough J. B. Lithium distribution in aluminum-free cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.* 2011. **23** (16): 3587–3589.
<https://doi.org/10.1021/cm201671k>
26. Logéat A., Köhler T., Eisele U., Stiaszny B., Harzer A., Tovar M., Senyshyn A., Ehrenberg H., Kozinsky B. From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0-2$). *Solid State Ionics*. 2012. **206**: 33–38.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.023>
27. Thompson T., Wolfenstine J., Allen J. L., Johannes M., Huq A., David I. N., Sakamoto J. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al-free Ta doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2** (33): 13431–13436.
<https://doi.org/10.1039/C4TA02099E>
28. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2007. **46** (41): 7778–7781.
<https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
29. Dhivya L., Murugan R. Effect of simultaneous substitution of Y and Ta on the stabilization of cubic phase, microstructure, and Li⁺ conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ lithium garnet. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6** (20): 17606–17615.
<https://doi.org/10.1021/am503731h>
30. Allen J. L., Wolfenstine J., Rangasamy E., Sakamoto J. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *J. Power Sources*. 2012. **206**: 315–319.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.131>
31. Thangadurai V., Weppner W. $\text{Li}_6\text{AAl}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. **88** (2): 411–418.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00060.x>
32. Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Xie H., Goodenough J. B. Optimizing Li⁺ conductivity in a garnet framework. *J. Mater. Chem.* 2012. **22** (30): 15357–15361.
<https://doi.org/10.1039/C2JM31413D>
33. Kim Y., Yoo A., Schmidt R., Sharafi A., Lee H., Wolfenstine J., Sakamoto J. Electrochemical stability of $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{12}$ (M = Nb or Ta) against metallic lithium. *Front. Energy Res.* 2016. **4**: 20.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2016.00020>
34. Kobayashi Y., Seki S., Tabuchi M., Miyashiro H., Mita Y., Iwahori T. High-performance genuine lithium polymer battery obtained by fine-ceramic-electrolyte coating of LiCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152** (10): A1985.
<https://doi.org/10.1149/1.2007207>
35. Wang C., Hou Y., Ge H., Zhu M., Wang H., Yan H. Sol-gel synthesis and characterization of lead-free LNKN nanocrystalline powder. *J. Cryst. Growth*. 2008. **310** (22): 4635–4639.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2008.08.042>
36. Arakawa S., Nitta H., Hayashi S. Synthesis of lanthanum lithium tantalate powders and thin films by the sol-gel method. *J. Cryst. Growth*. 2001. **231** (1–2): 290–294.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01434-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01434-8)
37. Fertout R. I., Ghelamallah M., Kacimi S. Effect of strontium on structure and superficial area of La_2O_3 . *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2012. **2** (1): 31.
<http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2012.21005>

Стаття надійшла 13.09.2021.

4f-LUMINESCENCE OF LANTHANIDE IONS IN REGIOISOMERIC CORROLE COMPLEXES

N.N. Semenishyn¹, S.S. Smola¹, M.Yu. Rusakova², N.V. Rusakova¹

¹ A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, 86, Lust-dorfs'ka doroga, Odessa 65080, Ukraine

² I.I. Mechnikov National University of Odessa, Dvoryanska 2, Odessa 65026, Ukraine
Email: ssmbikola@yahoo.com

Isomeric ditopic corroles and complexes of Yb (III), Nd (III) and Er (III) based on them were synthesized and corrole-photosensitized 4f-luminescence in near infrared region was revealed. The structure of isomeric complexes allows adjusting the distance between the corrole core and lanthanide ion. The obtained results show that the sensitization mechanism changes drastically for both different lanthanides and isomeric forms.

Keywords: lanthanides; corroles; isomers; 4f-luminescence; sensitization.

INTRODUCTION. In recent years, corroles and porphyrins, as separate classes of macrocyclic tetrapyrrole compounds, and their metal complexes are widely studied due to the characteristic and very intense light absorption and emission; they are also interesting as effective catalysts, as a basis for various sensors, solar panels, etc [1]. On the other hand, lanthanide compounds are in high demand primarily due to their emission features. 4f-Luminescence (as a result of *f-f* radiative transitions) is a particular kind of emission due to its strongly specific wavelengths for each lanthanide ion, to its lifetime (as a rule 4f-luminescence is a slow kind of emission and can be admitted as phosphorescence) and to a variety of regions of its appearance (UV, VIS, IR).

One of the main features of lanthanide spectroscopy is the impossibility of direct excitation of the lanthanide ion, because the *f-f* absorption of any lanthanide ion is very weak according to the Laport rule [2]. This limitation can be easily overcome by using organic chromophores, which have efficient light absorption and the ability to transfer energy to lanthanide ions.

Macrocyclic tetrapyrroles were the first among macrocyclic compounds to reveal 4f-luminescence sensitization in the early 1970s [3–4]. Lanthanide complexes with macrocyclic tetrapyrroles are promising as agents for luminescent diagnostics (LD) [5], photodynamic therapy (PDT) [6] and magnetic resonance imaging (MRI) [7] due to their

specific luminescent and magnetic properties. Note that 4f-luminescence in these complexes is possible in near-infrared (NIR) region only. Lower triplet state (T_1), which is responsible for the sensitization mechanism, can serve as an energy donor for lanthanide ions Yb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+} , which have low-lying resonant energy levels. Sensitized 4f-luminescence is a quite important phenomenon, which is already used in medicine (drugs, markers, assay) [8], technology (fiber-optics, OLED), etc. NIR 4f-luminescence is highly demanded for several important reasons: the light of NIR region can penetrate biological tissues much more effectively in comparison to UV/VIS ranges (UV = ultraviolet, VIS = visual) due to very poor overlapping with absorption of bioobjects; NIR light is absolutely safe for human in comparison to UV/VIS ranges whose action can generate dangerous radical species; NIR photons undergo much less scattering in comparison to UV/VIS light [9].

Since the core-coordinated complexes of lanthanides with porphyrins, corroles and phthalocyanines are somewhat less stable in comparison with cyclic and acyclic lanthanide aminopolycarboxylates, it was proposed to obtain tetrapyrrole-based ditopic compounds, which allow the lanthanide ion to be substantially coordinated by aminopolycarboxylate site [10,11]. This approach gave two very important achievements – outstanding stability of lanthanide-porphyrins and lanthanide-corroles and similarity in the effectiveness of both core-coordinated and side-coordinated lanthanide complexes, despite noted difference in distance between chromophore and lanthanide ion.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. The spectra of molecular fluorescence, 4f-luminescence and excitation

spectra were recorded on a spectrofluorimeter Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon) using a 450 W Xe-lamp. The spectra of 4f-luminescence of Er(III) complexes were registered in the 1500–1600 nm range (transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). The spectra of molecular fluorescence of porphyrins, corroles and phthalocyanines were registered at 550–800 nm (S_1-S_0 transitions). The integral intensity of luminescence was measured using the software of the device. The relative quantum yield of molecular fluorescence (Φ_{ML}) was determined using a solution of Zn-tpp ($\text{H}_2\text{tpp} = 5,10,15,20$ -tetraphenylporphyrin) in ethanol as a primary standard (0.022). The determination of Φ_{ML} (accuracy $\pm 10\%$) was made using the formula:

$$\Phi_{\text{ML}} = \Phi_0 I_x A_0 n_x^2 / (I_0 A_x n_0^2),$$

where Φ_0 and Φ_x – luminescence quantum yield of the standard and of the sample respectively, A_0 and A_x – absorption at the wavelength of Soret band of the standard and of the sample respectively,

I_x and I_0 – integral luminescence intensity of the standard and of the sample respectively, n_0 and n_x – refractive index of the standard solvent and of the sample solvent respectively.

Fluorescence lifetime (τ) was measured under excitation at the Soret band.

The synthesis of starting corroles **1**, **2**, **4** and complexes **6**, **8** and **10** was performed previously [10, 12]. The purity of the obtained compounds was checked by TLC Sorbfil plates (grain 5–17 μm , UV-254, thickness 0.1 mm) by Imid Ltd. ^1H NMR and ^{19}F NMR spectra were recorded using Bruker Avance 600 or 400 MHz in CD_3OD . Mass spectra (MS) were registered on the spectrometer Waters ESI TOF Premier

and the Varian MAT CH-112 spectrometer. The elemental analysis was performed on the CHNS analyzer Flash 2000 Thermo Scientific.

{Carboxymethyl-[2-(carboxymethyl)-{3-(5,10-diphenyl-corrol-5-yl)-phenylcarbamoyl]-methyl}-amino)-ethyl]-amino}-acetic acid (*m*-H₃edta-corrole 3).

A solution of **1** (150 mg, 0.14 mmol) in dry DMF (5 ml) was added dropwise to a stirred solution (80°C) of H₄edta dianhydride (52 mg, 0.2 mmol) in dry DMF (5 ml), containing a catalytic amount of triethylamine (1 drop), during 10 minutes. After adding, the reaction was continued at the same conditions for 1 hour until the starting corrole was determined by TLC in the reaction mixture. Crude product was precipitated with water, filtered and dried to provide the title compound as a purple powder in 90% yield (185 mg). ¹H NMR (MeOD) δ 9.03 (d, 2H, J=4.16Hz), 8.83 (d, 2H, J=4.4Hz), 8.69 (d, 2H, J=4.65Hz), 8.60 (d, 2H, J=4.16Hz), 8.58 (s, 1H), 7.93 (d, 1H, J=8.07Hz), 7.91 (d, 1H, J=7.46Hz), 7.64 (t, 1H, J=7.83Hz), 3.67 (s, 4H), 3.58 (s, 2H), 3.47 (s, 2H), 3.21 (s, 2H), 3.05 (s, 2H). ¹⁹F NMR (MeOD) -140.67 (d, 2F, J=23.16Hz), -140.93 (d, 2F, J=18Hz), -155.67 (t, 2F, J=17.7Hz), -164.65 (t, 2F, J=17.7Hz), -164.79 (t, 2F, J=20.44Hz). ESI-MS obsd 994 [M-H⁺]; λ_{abs.} (nm(lgε), methanol) 410(5.08), 568(4.38), 615(4.26). Calc for C₄₇H₃₁N₇O₇F₁₀: C 56.69%, H 3.14%, N 9.85%. Found: C 56.52%, H 3.03%, N 9.68%.

Inspired by our recent findings regarding the structure features of corroles [12] and our discovery of 4*f*-sensitizing activity of corroles [10], in the present work we continue the synthesis and study of lanthanide complexes with these porphyrinoids, which contain strongly bound Ln³⁺ ion by aminopolycarboxylic site. Thus, the main idea of the present investigation is synthesis of stable lanthanide-porphyrinoids

with acceptable photo-physical parameters avoiding the challenging synthesis of *per*-deuterated and/or *per*-fluorinated compounds.

NIR 4*f*-luminescence in coordination compounds always has poor effectiveness. Traditionally, this problem is caused by the external quenching of NIR luminescence – the overlap of NIR luminescence bands with vibrating quanta of CH and OH bonds, which are always present in the structure of the complex and the environment [13]. It is very difficult to create a system that does not contain the already mentioned chemical bonds in both the structure of the molecule and the solvent. On the other hand it is important to note that the complete removal of CH and OH bonds from the coordination environment of the lanthanide ion does not notably solve this problem [14]. The use of fully deuterated solvents does not solve this problem, too. Moreover, solutions of Er compounds in dmsO and dmsO-d₆ do not reveal any difference in luminescence effectiveness [15]. The simultaneous use of both fully deuterated chromophores (cryptates) and fully deuterated solvents provides mediocre quantum yields of 6.1–6.6% for Yb³⁺ and 0.66–1.7% for Nd³⁺ [16]. On the other hand, fluorinated or/and deuterated ytterbium-porphyrins reveal very imposing 4*f*-luminescence quantum yields of up to 23% even in non-deuterated solvents (there is no data for deuterated ones) [17]. This finding does not solve the above-mentioned problem regarding stability issues. According to this study, ytterbium porphyrins decompose under irradiation with 405 nm light and this fact is still a remaining obstacle for *in vivo* use.

Since stability and luminescence effectiveness are two major requirements for lanthanide-tetrapyrroles, the above-mentioned

approach [10–11] is the only way of solving stability issues for *in vivo* use.

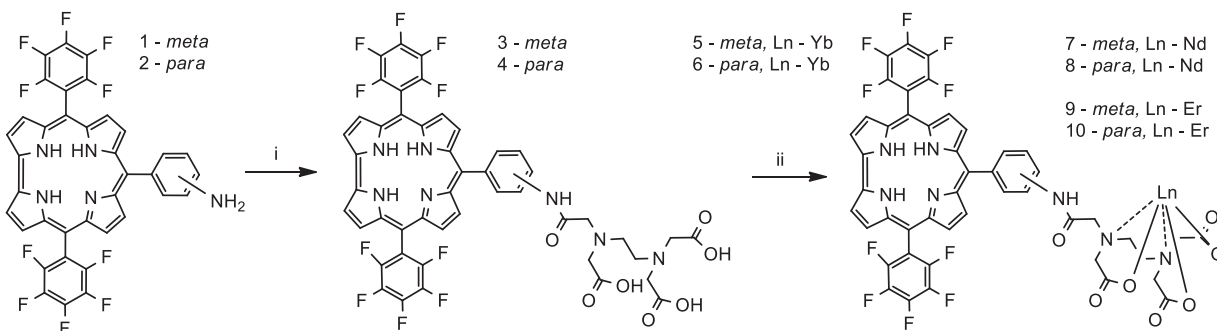
The corrole analogue of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (H_2tpp , which is widely used as synthetically accessible and most stable) – 5,10,15-triphenylcorrole (H_3tpc) is a very photosensitive compound and since electron-withdrawing aryl groups increase the photostability of corroles [18], so we used a corrole with two C_6F_5 groups and one aryl group, which could be further easily modified (Scheme 1).

5,15-Bis-(pentafluorophenyl)-10-(3-aminophenyl)-corrole **1** and 5,15-bis-(pentafluorophenyl)-10-(4-aminophenyl)-corrole **2** were obtained according to the previous data [10, 12]. Acylation of **1** and **2** with dianhydride of H_4edta , provides compounds **3** and **4** respectively in about 90% yield. The last step of the synthesis did not require column chromatography (Fig. 1). Ethylenediaminetetraacetic acid was chosen as binding site, since it forms very stable complexes with lanthanides, $lg\beta=15-19$ [19].

The complexation reactions of **3** and **4** with lanthanides were performed quantitatively. Note that MALDI MS and ESI MS revealed two peaks in the molecular ion region that cor-

respond to molecules with mono- and bis-adducts of H_2O [10], hence corrole-edta forms peripheral complexes with two coordinated water molecules to provide the total coordination number (CN) of lanthanide ion $CN=7$. It is important to know the quantity of water molecules coordinated to the lanthanide ion since direct coordination of water to Ln^{3+} leads to the above energy dissipation due to overlapping of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition (5400 cm^{-1}) of Nd^{3+} emission with O-H bond vibrational quanta $\nu=2$ (6900 cm^{-1}), and such excitation of vibrational state leads to effective quenching of the $^4F_{3/2}$ -state of Nd^{3+} ion. Overlapping of O-H bond vibrational quanta $\nu=3$ with the $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transition (10200 cm^{-1}) of Yb^{3+} emission leads to the same energy dissipation.

Compounds **1** and **2** have absorption spectra that are characteristic of regular corroles like 5,10,15-tris-(pentafluorophenyl)corrole (H_3tpfc). The near-UV Soret band maxima for both **1** and **2** are presented at 415 (5.08) nm ($lg\epsilon$ in parentheses), two Q-bands are in the visual range: 568 (4.38) and 615 (4.26) nm (spectra were measured in methanol). Note, that methanol solutions provide only free base forms of corroles [20].



Scheme 1. Synthesis of isomeric ditopic corroles and the corresponding lanthanide complexes. i) DMF anh., NEt_3 anh., Ar, H_4edta dianhydride, 70–80 °C, 90% yield; ii) methanol, RT, $LnCl_3aq$.

Ditopic compounds **3** and **4** have exactly the same spectra: the Soret band maxima are the same for both compounds and presented at 410 nm. Two Q-bands are the same for both compounds, too, and presented at 568 and 615 nm. All peripheral lanthanide complexes based on **3** and **4** have the same absorption spectra: Soret band is presented at 410 nm and two Q-bands at 568 and 615 nm. These similarities in light absorption features follow from the unchangeable electronic structure of chromophore. So, peripheral modification at the *meta*- and *para*-positions of phenyl at the 10-th position by edta fragments does not affect the corrole electronic structure.

All compounds **1–10** have similar molecular fluorescence parameters: spectra, kinetic data and effectiveness. All compounds in DMF solutions provide deprotonated forms only. The maxima of S-S-emission bands are around 640–650 and 690–700 nm. The molecular fluorescence quantum yields (ϕ_{ML}) of the studied compounds are 6–10%. The fluorescence lifetimes (τ) of both corroles and lanthanide-corroles in DMF and methanol solutions are 3–5 ns.

4*f*-Luminescence was observed in DMF and methanol solutions for all Nd, Yb and Er complexes (Table 1, Fig. 1). The emission maxima are correlated with the fundamental properties of lanthanides. The 980 nm band of Yb complexes **5** and **6** were analyzed as a ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition. Nd complexes **7** and **8** displayed bands corresponding to ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (≈ 890 nm) and ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transitions (≈ 1060 nm), the Er-complexes **9** and **10** emitted at 1540 nm due to a ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition (1540 nm).

Both Yb complexes reveal relatively weak 4*f*-luminescent signals, and it is hard to determine their ϕ_{4f} . An erbium signal at 1540 nm

was also detected for **9** and **10**, but because of the absence of references for such a far region only arbitrary units are presented.

The molecular fluorescence lifetime measurements showed that the values in methanol solutions were consistently found to be smaller than in DMF (for compounds **7** and **8**, Table 1), which may be attributed to more effective vibrational accepting modes for nonradiative decay in methanol. Methanol contains strong luminescence quenching O-H bonds, whose importance has earlier been emphasized for coordinated H₂O molecules.

The obtained results indicate that the studied lanthanide-corroles are dual-range emitters (Fig.1): visual corrole-based molecular fluorescence with the most intense band at $\lambda_{max} \approx 640\text{--}650$ nm and 4*f*-luminescence in the NIR. This dual emission was observed at room temperature and in aerated solutions, in contrast with most other tetrapyrroles that exhibit NIR emission as phosphorescence emission only at deoxygenated conditions and usually in the frozen state (as a rule, at liquid nitrogen temperature). The distance between the paramagnetic ion and the chromophore macrocycle is so large that there is no perturbing effect of the former on the properties of the latter. Note, that this is different from the previously described core-metallated tetrapyrroles with lanthanide ions, where energy transfer from the excited chromophore to the lanthanide is quantitative and no residual fluorescence is obtained [21]. Thus, the studied side-coordinated lanthanide-corroles have non-quenched molecular fluorescence.

Strong support for the above analysis comes from the coincidence between the 4*f*-luminescence excitation spectra (Fig. 1) and the absorption spectra of the complexes. This clearly

shows that IET (intramolecular energy transfer) from the donor levels of corroles (i.e., the antenna-effect) to the resonance levels of lanthanide ions takes place. One of the most important features in sensitizing 4f-luminescence is the energy of the lowest triplet level (T_1) of the organic chromophore – traditionally, exactly this energy level serves as a donor in IET

to lanthanide ion. It can be calculated from phosphorescence spectra, and some phosphorescent metallocorroles were already reported [22–24]. Unfortunately, it was impossible to determine the T_1 levels of our compounds because free-base corroles do not phosphoresce. [25] This is also the reason that estimating the IET quantum yield is not possible at this stage.

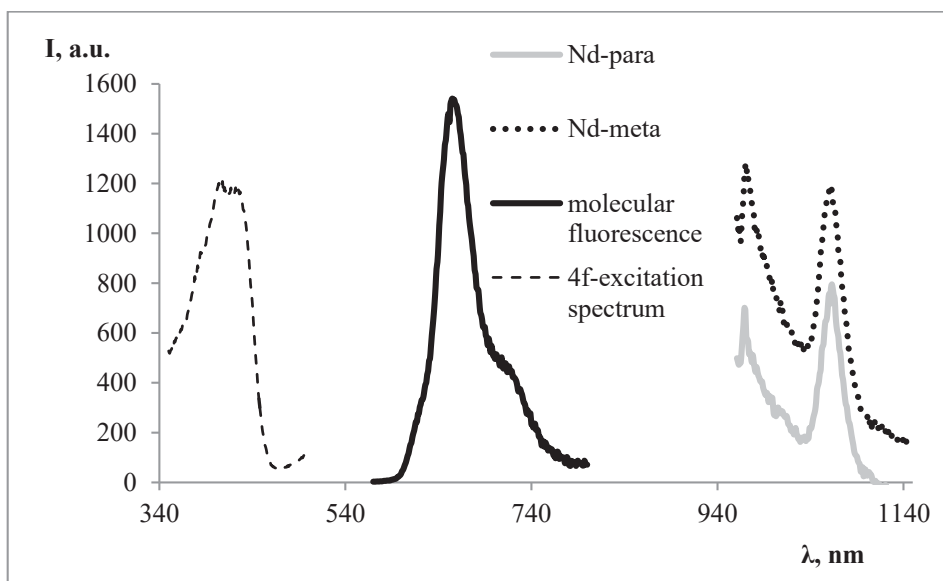


Fig.1. Excitation and emission of Nd-complexes.

Table 1

Photophysical data for studied compounds

#	UV-vis, nm (first – Soret band)	$\lambda_{ML(4f)}$, nm	E_{S1} , cm^{-1}	τ , ns	$\varphi_{ML} \times 10^{2*}$	$\varphi_{4f} \times 10^{3*}$
1	415,568,615	643,698	15550	4.5 ± 0.01	6.8	-
2	415,568,615	650	15380	3.47 ± 0.01	8.4	-
3	415,568,615	643,698	15550	4.48 ± 0.01	6.7	-
4	410,568,615	642,697	15580	3.72 ± 0.01	7.7	-
5	415,568,615	643,698	15550	4.51 ± 0.01	6.9	<0.1

Table 1

#	UV-vis, nm (first – Soret band)	$\lambda_{ML(4f)}$, nm	E_{S1} , cm^{-1}	τ , ns	$\varphi_{ML} \times 10^{2*}$	$\varphi_{4f} \times 10^{3*}$
6	410,568,615	638,696	15670	3.21±0.02	9.7	<0.1
7	415,568,615	638,696	15670	4.2±0.01	6.8	4.7
7**	415,568,615	638,696	15670	4.1±0.01	5.9	1.0
8	410,568,615	639,695 (891,1061)	15650	3.43±0.02	7.6	2.79
8**	410,568,615	636 (890,1061)	15720	3.20±0.01	4.7	0.5
9	415,568,615	638,696	15670	4.5±0.01	6.7	18500****
10	410,568,615	639,695 (1540)	15650	3.53±0.01	9.2	20000****
Zn-tp [#]	425	604,659	16560	2.07±0.01	2.2	-

All solutions with oxygen, DMF, RT, $\lambda_{exc.} = 410$ nm, $C=10^{-5}M$.

* $\pm 10\%$; ** methanol solution; *** φ_{4f} for Nd^{3+} was calculated for only ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transition;

**** arbitrary units; # Data from [26–27].

It can be assumed that in theory, the 4*f*-sensitization of Yb^{3+} ion can pass through two transitions: the traditional $T_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ and presumably $S_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ [28]. The low level of the Yb^{3+} 4*f*-luminescent signal in such compounds is attributed to poor contribution of the $T_1 \rightarrow {}^4F_{3/2}$ transition in 4*f*-sensitization mechanism for both compounds **5** and **6**. On the other hand, both the molecular fluorescence and intersystem crossing lifetime of corroles (as well as for porphyrins) is too short and the transition $S_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ seems to be not competitive compared to $S_1 \rightarrow S_0$ (τ is around 3–5 ns) and $S_1 \rightarrow T_n$ (τ is around 10 ns) at least because of the absence of any kind of direct chemical bonding between donor and acceptor (direct binding allows very fast transitions – just picoseconds). Another

very important reason of the very low contribution of this transition is the almost full absence of overlapping of donor emission (λ range 580–780 nm) and acceptor absorption (λ range 870–1020 nm). On the other hand neodymium-corroles **7** and **8** have perceptible φ_{4f} values. In this case, the contribution of the $S_1 \rightarrow {}^4F_{3/2}$ resonant transition should rise because of the good overlapping of donor emission (λ range 580–780 nm) $E_{S1}=15670$ cm^{-1} and acceptor absorption (λ range 570–590 nm). We'd like to underline that like in the case of Yb^{3+} , the resonant transition $S_1 \rightarrow {}^4F_{3/2}$ is thermodynamically allowed since corrole $E_{S1}=15670$ cm^{-1} and neodymium $E_{4F3/2}=11700$ cm^{-1} . The contribution of $T_1 \rightarrow {}^4F_{3/2}$ stays unknown, but we can speculate that similarly to Yb complexes, it is very low.

Isostructural lanthanide-porphyrins (and all other complexes with lanthanides) have an opposite feature: the ϕ_{4f} values of ytterbium complexes are always higher than their isostructural neodymium analogues.

The spatial position of the energy acceptor ion relative to the corrole chromophore in the case of ytterbium (*para*- or *meta*-regioisomers) does not matter in terms of its emission effectiveness. *Per contra*, neodymium emission is sensitive to the spatial arrangement of ion relative to the chromophore, in other words, neodymium emission is sensitive to the distance between donor and acceptor. It is an additional proof for the domination of the $S_1 \rightarrow {}^4F_{3/2}$ sensitizing transition in neodymium-corroles. Thus, the *meta*-isomer of neodymium-corrole has a ϕ_{4f} value, which is 2 times higher than that for *para*-isomer.

CONCLUSIONS. Isomeric ditopic corroles and isostructural complexes of Yb (III), Nd (III) and Er (III) based on them were synthesized. The obtained results show that neodymium luminescence is particular in neodymium-corroles complexes. This work additionally confirms the previous assumption regarding the 4f-sensitization mechanism pathway in these compounds. Neodymium emission is notably sensitive to the spatial position of the ion relative to the chromophore.



ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support from the Targeted Program of Basic Research of the National Academy of Sciences of Ukraine (State registration № 0120U100133).

4f-ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНІДІВ У РЕГІОІЗОМЕРНИХ КОМПЛЕКСАХ ІЗ КОРОЛАМИ

М. М. Семенішин^{1*}, С. С. Смола¹,
М. Ю. Русакова², Н. В. Русакова¹

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, 86, вул. Люстдорфська дорога, м. Одеса 65080, Україна

² Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська 2, м. Одеса 65026, Україна

*e-mail: ssmbikola@yahoo.com

Синтезовано ізомерні дитопні короли та комплекси Yb (III), Nd (III) та Er (III) на їхній основі та виявлено корол-фотосенсибілізовану 4f-люмінесценцію в ближній інфрачервоній області. Структура ізомерних комплексів дозволяє регулювати відстань між ядром королю та іоном лантанноїду. Отримані результати показують, що механізм сенсibiлізації різко змінюється як для різних лантанноїдів, так і для різних ізомерних форм.

Ключові слова: лантанноїди; короли; ізомери; 4f-люмінесценція; сенсibiлізація.

REFERENCES

1. Ageeva T.A., Koifman O. I., Beletskaya I. P., Averin A. D., Yakushev A. A., Tomilova L. G., Dubinina T. V., Tsivadze A. Yu., Gorbunova Yu. G., Martynov A. G., Konarev D. V., Khasanov S. S., Lyubovskaya R. N., Lomova T. N., Korolev V. V., Zenkevich E. I., Blaudeck T., Borczyskowski C.D., Zahn R.T., Mironov A.F.,

- Bragina N. A., Ezhov A. V., Zhdanova K. A., Stuzhin P. A., Pakhomov G. L., Rusakova N. V., Semenishyn N. N., Smola S. S., Parfenyuk V. I., Vashurin A. S., Makarov S. V., Dereven'kov I. A., Mamardashvili N. Zh., Kurtikyan T. S., Martirosyan G. G., Burmistrov V. A., Aleksandriiskii V. V., Novikov I. V., Pritmov D. A., Grin M. A., Suvorov N. V., Tsigankov A. A., Fedorov A. Yu., Kuzmina N. S., Nyuchev A. V., Otvagin V. F., Kustov A. V., Belykh D. V., Berezin D. B., Solovieva A. B., Timashev P. S., Milaeva E. R., Gracheva Yu. A., Dodokhova M. A., Safronenko A. V., Shpakovsky D. B., Syrbu S. A., Gubarev Yu. A., Kiselev A. N., Koifman M. O., Lebedeva N. Sh., Yurina E. S. Macroheterocyclic Compounds – a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices. *Macroheterocycles*. 2020. **13** (4): 311–467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
2. Laporte O., Meggers W.F. Some Rules of Spectral Structure*. *J. Opt. Soc. Am.* 1925. **11** (5): 459–463. DOI: 10.1364/josa.11.000459
3. Kachura T. F., Sevchenko A. N., Solov'ev K. N., Tsvirko M. P. Intramolecular transfer of electron excitation energy in porphyrin complexes of ytterbium. *Dokl. Phys. Chem.* 1974. **217** (5): 1121–1124 (*In Russian*).
4. Gouterman M., Schumaker C.D., Srivastava T.S., Yonetani T. Absorption and luminescence of yttrium and lanthanide octaethylporphyrin complexes. *Chem. Phys. Lett.* 1976. **40** (3): 456–461. DOI: 10.1016/0009-2614(76)85118-4.
5. Tsvirko M., Korovin Y., Rusakova N.. Ytterbium-porphyrins as a new class of the luminescent labels. *Journal of Physics: Conference Series*. 2007. **79**. 012025. DOI: 10.1088/1742-6596/79/1/012025.
6. Zang L., Zhao H., Hua J., Qin F., Zheng Y., Zhang Z., Cao W. Water-soluble gadolinium porphyrin as a multifunctional theranostic agent: Phosphorescence-based oxygen sensing and photosensitivity. *Dyes and Pigments*. 2017. **142**: 465–471. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.03.056
7. Tsolekile N., Nelana S., Oluwafemi O.S. Porphyrin as Diagnostic and Therapeutic Agent. *Molecules*. 2019. **24** (14): 2669. DOI: 10.3390/molecules24142669.
8. Kaczmarek M. Lanthanide-sensitized luminescence and chemiluminescence in the systems containing most often used medicines; a review. *J. Luminescence*. 2020. **222** 117174. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117174.
9. Martinić I., Eliseeva S.V., Petoud S. Near-infrared emitting probes for biological imaging: Organic fluorophores, quantum dots, fluorescent proteins, lanthanide(III) complexes and nanomaterials. *J. Luminescence*. 2017. **189** 19–43. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.09.058.
10. Semenishyn N., Gross Z. Lanthanide-coreole conjugates. *Dalton Trans.* 2013. **42** (11): 3775–3778. DOI: 10.1039/c2dt32842a.
11. Kuznetsova R.T., Ermolina E.G., Gadirov R.M., Mayer G.V., Semenishin N.N., Rusakova N.V., Korovin Y.V. Luminescence of metal complexes of chelate-substituted tetraphenylporphyrin. *High Energy Chemistry*. 2010. **44** (2): 134–138. DOI: 10.1134/s0018143910020098.
12. Semenishyn N.N., Ognichenko L.N., Smola S.S., Rusakova N.V. Regioisomers of Mononitro- and Monoamino-A2B-Corroles: Synthesis and Unusual Luminescence Behavior. *ChemistrySelect*. 2019. **4** (35): 10340–10345. 10.1002/slct.201902777.
13. Yanagida S., Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Y., Nakashima N., Yamanaka T.. Strategies for enhancing photoluminescence of Nd³⁺ in liquid media. *Coord. Chem. Rev.* 1998. **171** (0): 461–480. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)90069-8.
14. Foley T.J., Harrison B.S., Knefely A.S., Aboud K.A., Reynolds J.R., Schanze K.S., Boncella J.M. Facile Preparation and Photophysics of Near-Infrared Luminescent Lanthanide(III) Monoporphyrinate Complexes.

- Inorg. Chem.* 2003. **42** (16): 5023–5032. DOI: 10.1021/ic034217g.
15. Klink S.I., Hebbink G.A., Grave L., Veggel F.C.J.M.V., Reinhoudt D.N., Slooff L.H., Polman A., Hofstraat J.W. Sensitized near-infrared luminescence from polydentate triphenylene-functionalized Nd³⁺, Yb³⁺, and Er³⁺ complexes. *Journal of Applied Physics*. 1999. **86** (3): 1181–1185. DOI: 10.1063/1.370867.
16. Doffek C., Alzakhem N., Molon M., Seitz M. Rigid, Perdeuterated Lanthanoid Cryptates: Extraordinarily Bright Near-IR Luminescence. *Inorganic Chemistry*. 2012. **51** (8): 4539–4545. DOI: 10.1021/ic202376k.
17. Ning Y., Tang J., Liu Y.-W., Jing J., Sun Y., Zhang J.-L. Highly luminescent, biocompatible ytterbium(III) complexes as near-infrared fluorophores for living cell imaging. *Chemical Science*. 2018. **9** (15): 3742–3753. DOI: 10.1039/C8SC00259B.
18. Geier G.R., Chick J.F.B., Callinan J.B., Reid C.G., Auguscinski W.P. A Survey of Acid Catalysis and Oxidation Conditions in the Two-Step, One-Flask Synthesis of Meso-Substituted Corroles via Dipyrrromethanedicarbinols and Pyrrole. *J. Org. Chem.* 2004. **69** (12): 4159–4169. DOI: 10.1021/jo0496493.
19. Alexander V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. *Chem. Rev.* 1995. **95** (2): 273–342. DOI: 10.1021/cr00034a002.
20. Kruk M., Ngo T.H., Savva V., Starukhin A., Dehaen W., Maes W. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies. *J. Phys. Chem. A*. 2012. **116** (44): 10704–10711. DOI: 10.1021/jp305327c.
21. Semenishyn N. N., Rusakova N. V., Mazeppa A. V., Korovin Yu. V. Synthesis of Ditopic Porphyrins and Lanthanide Complexes on their Basis: Luminescent Features. *Macrocyclics*. 2009. **2** (1): 57–59. DOI: 10.6060/mhc2009.1.57.
22. Nardis S., Mandoj F., Paolesse R., Fronczek F.R., Smith K.M., Prodi L., Montalti M., Battistini G. Synthesis and Functionalization of Germanium Triphenylcorrolate: The First Example of a Partially Brominated Corrole. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. **2007** (16): 2345–2352. DOI: 10.1002/ejic.200700184.
23. Palmer J.H., Durrell A.C., Gross Z., Winkler J.R., Gray H.B. Near-IR Phosphorescence of Iridium(III) Corroles at Ambient Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. **132** (27): 9230–9231. DOI: 10.1021/ja101647t.
24. Tanabe M., Matsuoka H., Ohba Y., Yamauchi S., Sugisaki K., Toyota K., Sato K., Takui T., Goldberg I., Saltsman I., Gross Z. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance and Phosphorescence Studies of the Lowest Excited Triplet States of Rh(III) Corrole Complexes. *J. Phys. Chem. A*. 2012. **116** (39): 9662–9673. DOI: 10.1021/jp3071037.
25. Ventura B., Degli Esposti A., Koszarna B., Gryko D.T., Flamigni L. Photophysical characterization of free-base corroles, promising chromophores for light energy conversion and singlet oxygen generation. *New J. Chem.* 2005. **29** (12): 1559–1566. DOI: 10.1039/B507979A.
26. Stel'makh G.F., Tsvirko M.P. Influence of the aggregated state and temperature on the spectral-fluorescent properties of Zn-tetraphenylporphyrin. *J. Appl. Spectrosc.* 1983. **39** (3): 1041–1046. DOI: 10.1007/bf00659041.
27. Kowalska D., Steer R.P. Quenching of MgTPP and ZnTPP fluorescence by molecular oxygen. *J. Photochem. Photobiol., A*. 2008. **195** (2–3): 223–227. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.10.011.
28. Semenishyn N.N., Rusakova N.V. Study of Structure–Properties Relationship for Lanthanide Tetrapyrrolic Macrocycles Modified with Aminopolycarboxylate Substituents. *Macrocyclics*. 2016. **9** (2): 163–168. DOI: 10.6060/mhc160425r.

Стаття надійшла 30.09.2021.

RESEARCH OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF DIESEL FUEL-HYDROGEN MIXTURES

L.I. Leybovych, B.V. Dymo, S.N. Anastasenko Y.V. Yevstigneyev

Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Heroes of Stalingrad Avenue, 9, Mykolaiv 54025, Ukraine

Email: recycle.lev@gmail.com

The change in the viscosity of diesel fuel with dissolved hydrogen, the rate of dissolution of hydrogen in the diesel fuel, and the hydrogen diffusion coefficient in diesel fuel were experimentally determined. Dissolving hydrogen in liquid fuel changes its physical-chemical properties. It has been found that the viscosity and density of diesel fuel change little when it is saturated with hydrogen. The flashpoint in a closed crucible is reduced by 3–4 °C. The rate of dissolution of hydrogen in diesel fuel has been investigated. It has been found that the diffusion coefficient of hydrogen in diesel fuel depends significantly on the initial concentration of H_2 in the fuel. The liquid fuel is advisable to supply with saturated hydrogen for the safety of the heat engine operation. The design of the hydrogen fuel saturation system with a special hydrogen sensor based on the MQ-8 sensor was proposed. The system of protection of the research stand from unauthorized emissions of hydrogen into the environment has been worked out. The protection ensures the shutdown of the stand equipment when the hydrogen concentration in the zone of its generation and supply to the fuel is at the level of 1%.

Keywords. Hydrogen, diesel fuel, hydrogen dissolution, physical properties of a diesel fuel-hydrogen mixture.

INTRODUCTION. Hydrogen is one of the most prospective environmentally friendly sources of energy, thermal energy. Burning hydrogen or fuel-hydrogen mixtures (FHM) reduces emissions of carbon monoxide (CO), carbon hydride (CH) and particulate matter. Wide limits of hydrogen flammability make it possible to organize high-quality control of the power of an internal combustion engine (ICE), as well as to increase the efficiency of an internal combustion engine at partial loads. When burning lean

mixtures of hydrogen with air, it is possible to radically reduce emissions of nitrogen oxides (NOx) without significant material costs [1–3].

In this case, the concentration of hydrogen in the air in front of the cylinders of the internal combustion engine should be significantly less than 4% to avoid the risk of detonation in the cylinders of the internal combustion engine [5–6].

The reactionary effect of a small amount of hydrogen in the fuel-air mixture significantly

affects the completeness of fuel combustion and the number of emissions of toxic substances (CO, NO_x, etc.) [7, 8].

Carbon dioxide (CO₂) is a significant constituent of fuel gases. For example, in the exhaust gases of vehicles, the amount of CO₂ varies from 22 to 43%, depending on the composition of the fuel. It is possible to reduce carbon dioxide emissions by switching to hydrogen fuel or hydrogen-rich fuel. Emissions of CO₂ and toxic gases (except NO_x) can be practically reduced to zero [9].

An important aspect of using hydrogen as a fuel (or its additives to fuel) is the safety of equipment operation. Hydrogen-fueled equipment should be equipped with H₂ detectors [10]. These detectors should give an alarm when the hydrogen concentration in the air is 1%. This value is one-fourth of the lower flammability limit of hydrogen. The indicated value of the hydrogen concentration in the air in front of the cylinders of an internal combustion engine is rather difficult to ensure. It is easier to meet this requirement upon preliminary saturation of liquid fuel with hydrogen [11, 12]. However, in any case, it is necessary to equip fuel enrichment systems with hydrogen and mobile H₂ sensors operating in the concentration range of up to 1%. The safety of the internal combustion engine depends on the physical properties of fuel-hydrogen mixtures. Also, the structural design of the system for the formation and supply of a fuel-hydrogen mixture to heat generating equipment largely depends on the physical properties of this mixture [13].

The inputting of hydrogen into the fuel changes the physical parameters of the latter. And when the physical parameters of the fuel change, the initial conditions for determining

the ICE safety criteria change [14]. When hydrogen is added to the fuel such indicators as the velocity of flame-front propagation, the detonation conditions of the composite fuels; octane number [15] change also are changed. These indicators can be assessed based on data on the viscosity of fuel-hydrogen mixtures, the diffusion coefficient of hydrogen in fuel, etc.

Fuel viscosity significantly affects fuel atomization [16]. The dispersion of fuel droplets when atomized determines the kinetics of fuel combustion. The literature lacks data on the effect of dissolved hydrogen on the viscosity of fuel-hydrogen mixtures. In addition, the structural design of the fuel saturation system with hydrogen significantly depends on the rate of dissolution of H₂ in the fuel. Analysis of the data [17, 18] has shown that the time to an equilibrium state in the liquid hydrogen fuel system could reach several hours. But the data [17, 18] are not sufficient to determine the kinetics of hydrogen solubility in fuel.

The aim of this work was the determination of:

- the change in the viscosity of diesel fuel when hydrogen dissolves in it;
- the rate of dissolution of hydrogen in diesel fuel;
- the hydrogen diffusion coefficient in diesel fuel.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Materials. Diesel fuel accounts for more than 50% of all fuel consumed in the world. Diesel fuel combustion products are highly toxic [7, 8]. Diesel and hydrogen mixtures are less toxic than pure diesel. Therefore, it is advisable to consider physical properties of a diesel fuel-hydrogen mixture as a factor in reducing the toxicity of combustion products.

The solubility of hydrogen in liquid fuels depends on temperature and pressure during saturation [19–21]. From the standpoint of reliability, the process of fuel saturation with hydrogen is expedient to be carried out at atmospheric pressure. Therefore, experiments on the solubility of hydrogen in diesel fuel were carried out at atmospheric pressure in the temperature range from 25 to 50 °C according to

the method described in scientific publications [22, 23]. In experimental studies, diesel fuel was used with the following characteristics at 25 °C: density – 845 kg / m³; viscosity – 1 cSt; flashpoint in an open crucible – 91 ° C; in a closed crucible – 69 ° C.

The studies have been carried out on the experimental research stand (Fig. 1).

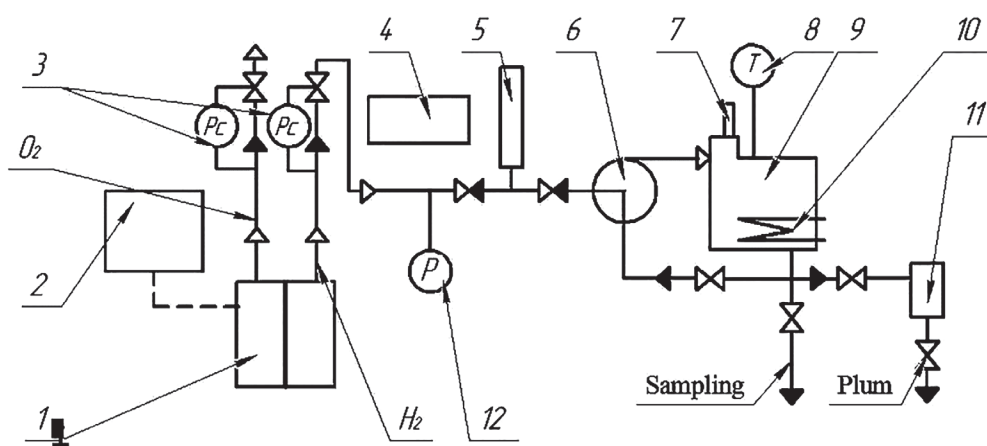


Fig. 1. Research stand.

1 – hydrogen generator; 2 – power supply; 3 – pressure regulator; 4 – hydrogen sensor; 5 – hydrogen dispenser; 6 – centrifugal pump; 7 – temperature sensor; 8 – the sensor of level of gaseous hydrogen in fuel tank; 9 – fuel tank; 10 – heater; 11 – viscometer; 12 – pressure sensor.

The operation principle of the stand. Fuel is poured into the fuel tank (9) so that there is no free air volume in it. The amount of fuel poured in is 1200 ± 5 ml. The tank has a heater (10) and a viscometer (11) built-in to maintain the fuel temperature at a given level. The fuel circulates in the system using a centrifugal pump (6). Hydrogen is dosed to the system discretely by 10 ± 0.1 ml using a hydrogen dispenser (5). The completion of the process of fuel saturation with hydrogen was determined by the time of dissolution of the last dose in a volume of 10 ± 0.1 ml using a temperature sensor (7). The viscosity of

the fuel is measured using a viscometer (11).

The viscosity of diesel fuel and FHM based on diesel fuel was investigated on a Cannon-Fenske routine capillary viscometer with the following technical data: viscosity measurement range – 0.4 ... 2 cSt; nominal constant – 0,002.

The flash point of the fuel-hydrogen mixture was determined on a PE-TVO apparatus, the operation of which is based on the Brenken principle, and allows the measurement of the flash point in accordance with American standards ASTM D92.

The safety system for hydrogen generation and dosing was tested simultaneously with studies of the physical properties of a diesel fuel-hydrogen mixture. Hydrogen leaks were monitored by an MQ-8 sensor connected to the Arduino NANO V3.0 CH340G platform designed based on the Atmega328P microcontroller. Such an assembly of the sensor and controller makes it possible to use it both in the stand safety system and in researching hydrogen desorption from the mixture. The general view of the control system is shown in Fig. 2.

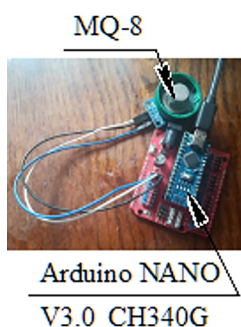


Fig. 2. H_2 concentration control sensor.

The MQ-8 sensor together with Arduino NANO V3.0 CH340G was calibrated according to the standard EQASOP-FieldCalibrat method. The calibration results are shown in Fig. 3.

The regression dependence for assembling the MQ-8 sensor together with Arduino NANO microcontroller is as follows (1).

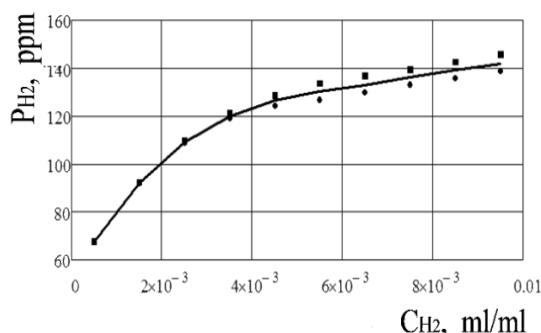


Fig. 3. Calibration of the MQ-8 sensor in conjunction with Arduino NANO V3.0 CH340G.

$$a_0 = 51,546; \quad a_1 = 3,409 \cdot 10^4; \quad a_2 = -5,101 \cdot 10^6; \\ a_4 = 113,595; \quad a_5 = 3,001 \cdot 10^3. \\ C_v = 0,5 \cdot 10^{-3}, \quad 1,5 \cdot 10^{-3} \dots 10 \cdot 10^{-3}.$$

$$C_p(C_v) = \begin{cases} a_0 + a_1 \cdot C_v + a_2 \cdot C_v^2 + a_3 \cdot C_v^3 & \text{if } 0 \leq C_v \leq 5 \cdot 10^{-3} \\ a_4 + a_5 \cdot C_v & \text{if } 5 \cdot 10^{-3} \leq C_v \leq 10 \cdot 10^{-3} \end{cases} \quad (1)$$

C_p – sensor readings, ppm, C_v – hydrogen concentration in the calibration vessel, ml/ml.

At hydrogen concentrations in the calibration container up to $3.5 \cdot 10^{-3}$ ppm, the error of the calibration curve does not exceed 0.37%. With the increase in the hydrogen concentration in the calibration vessel, the error of the calibration curve increases to 3.5%.

Density, viscosity, and flashpoint of a mixture of diesel fuel and hydrogen.

Experimental data on determining the viscosity of diesel fuel and a mixture based on diesel fuel and hydrogen in the temperature range $15 \div 95$ °C are shown in Fig. 4.

The dissolution of hydrogen in diesel fuel leads to a slight increase in the viscosity of the fuel-hydrogen mixture.

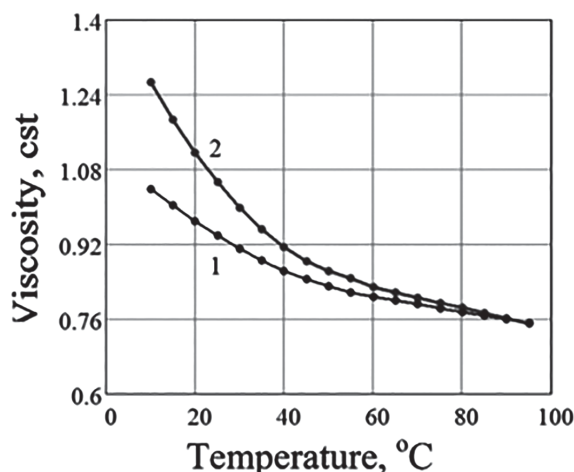


Fig. 4. Fuel viscosity versus temperature: 1 – diesel fuel; 2 – fuel-hydrogen mixture (H_2 concentration 0.362 ml / ml).

This dependence manifests itself at low temperatures to a greater extent than at high temperatures. The viscosity of hydrogen-saturated diesel fuel in the temperature range $15 \div 95$ °C could be determined by the following regression dependence (2).

$$b_0 = 1,45; \quad b_1 = -0,02; \quad b_2 = 1,648 \cdot 10^{-4};$$

$$b_3 = 0,96; \quad b_4 = -2,2 \cdot 10^{-3}.$$

(2)

$$vdh(T) = \begin{cases} b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 & \text{if } 10 \leq T \leq 60 \\ b_3 + b_4 \cdot T & \text{if } 60 \leq T \leq 95 \end{cases}$$

T – the temperature of the fuel-hydrogen mixture, °C; $vdh(T)$ – the viscosity of hydrogen-saturated diesel fuel, cSt.

The increasing fuel viscosity is associated with the formation of weak bonds between

fuel molecules and dissolved H_2 . At a hydrogen concentration in diesel fuel of 0.257 ml/ml, the density of the fuel-hydrogen mixture was $\rho_{dh} = 847 \text{ kg/m}^3$, with a temperature of 25 °C, which is in good agreement with the amount dissolved in the fuel. With the same hydrogen concentration in diesel fuel, the flashpoint decreased by an average of 3 ... 4 °C. However, it should be noted that in a closed crucible, at a temperature of about 60 °C, short-term flashes could appear periodically.

Dissolution rate of hydrogen in diesel fuel. The results of determining the rate of hydrogen dissolution in diesel fuel are shown in Fig. 5.

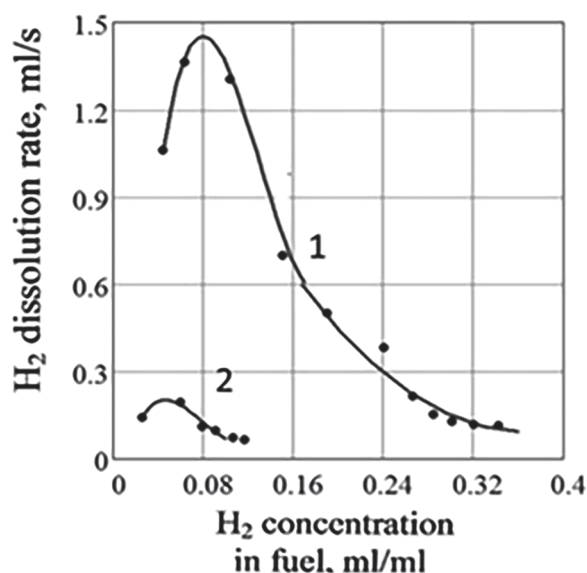


Fig. 5. The dependence of the rate of dissolution of hydrogen in diesel fuel on the concentration of hydrogen and the temperature of the H_2 dissolution; 1 – temperature 28 ± 1 °C; 2 – 48 ± 1 °C.

The data analysis (Fig. 5.) has shown that: – with an increase in temperature, the rate of dissolution of hydrogen in diesel fuel decreases; – the rate of dissolution of hydrogen in diesel fuel depends on the concentration of H_2 in the

fuel; – at a temperature of 28 °C, the maximum value of the dissolution rate is achieved at a hydrogen concentration in the fuel of 0.08 ml/ml, – for a temperature of 48 °C, the maximum value of the hydrogen dissolution rate is achieved at a hydrogen concentration in the fuel of 0.06 ml/ml.

Experimental studies have shown that pre-heating diesel fuel to a temperature of 50 °C and a subsequent decrease in the process temperature to 32 °C due to cooling leads to an in-

crease in the rate of hydrogen dissolution. At a temperature of the process of dissolution of hydrogen in diesel fuel of 32 °C, the rate of dissolution of H₂ is on average 1.25 times lower than for temperatures in the range 48–50 °C.

The rate of dissolution of hydrogen in diesel fuel, depending on the concentration of hydrogen in the fuel at temperatures of 25 ÷ 28 °C in the range of changes in the concentration of H₂ from 0 to 0.36 ml/ml could be determined by the following regression dependence. (3.4).

$$V_s(C_h) = e_0 + e_1 \cdot C_h + e_2 \cdot C_h^2 + e_3 \cdot C_h^3 \quad \text{if } 0.044 \leq C_h \leq 0.168 \quad (3)$$

$$V_s(C_h) = e_4 + e_5 \cdot C_h \quad \text{if } 0.168 \leq C_h \leq 0.36 \quad (4)$$

$$e_0 = 1,032; \quad e_1 = 73,165; \quad e_2 = -662,0;$$

$$e_3 = 1,696 \cdot 10^3; \quad e_4 = 1,825; \quad e_5 = -9,5$$

C_h – the concentration of hydrogen in diesel fuel, ml/ml; $V_s(C_h)$ – the dissolution rate, ml/s.

Diffusion of hydrogen in a FHM based on diesel fuel.

The diffusion coefficient of hydrogen in diesel fuel was determined by the method [25, 26]. The pressure of the medium in the container for the experiments was 753 ± 1 mm Hg, the temperature was 25 ± 1 °C. The diffusion coefficient was determined as a functional dependence on the volume of the absorbed gas V , the gas concentration in the liquid C_h of the determining size l , and the time τ of absorption of the volume by the liquid $Dh = f(V, C_h, l, \tau)$

Moreover, the diffusion coefficient is inversely proportional to the value of the gas concentration in the liquid. That is, with an increase in the saturation of the liquid with gas, the diffusion coefficient decreases.

The change in the hydrogen concentration

in diesel fuel during the study of the diffusion process is shown in Fig. 6.

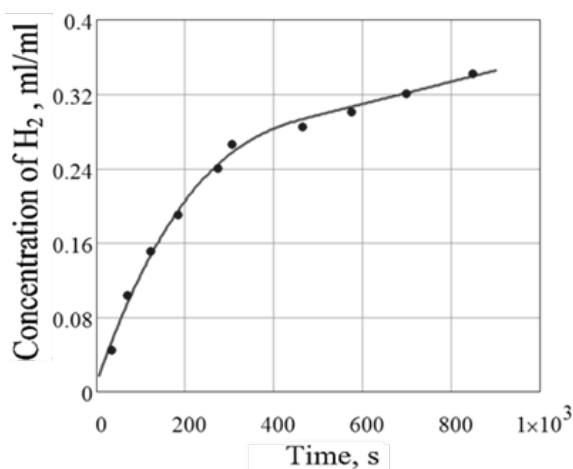


Fig. 6 Rate of change in hydrogen concentration in diesel fuel:

■ – average value; ● – experimental data.

The fuel of the container was intensively mixed in the period of time.

The time interval between hydrogen supply to the fuel was 120 ± 1 s. A pump was used to average the current value of the hydrogen concentration in the fuel between the injections of hydrogen.

The diffusion coefficient of hydrogen in diesel fuel was determined from the time of solubility of 10 ± 0.1 ml of hydrogen. The completion of the process of hydrogen solu-

bility in diesel fuel was recorded according to the data of temperature sensor (7), installed in a tank with fuel, into which H_2 was dosed (Fig. 1). The accuracy of measuring the time of hydrogen dissolution was ± 3 s. The supply of H_2 into the tank with fuel was carried out discretely.

The change in the hydrogen concentration over time in diesel fuel at temperatures of 25 ± 1 °C, could be determined from the following regression dependence (5, 6).

$$C_h(\tau) = g_0 + g_1 \cdot \tau + g_2 \cdot \tau^2 + g_3 \cdot \tau^3 \text{ if } 5 \leq \tau \leq 450; \quad (5)$$

$$C_h(\tau) = g_4 + g_5 \cdot \tau \text{ if } 450 \leq \tau \leq 900; \quad (6)$$

$$g_0 = 9,985 \cdot 10^{-3}; \quad g_1 = 1,371 \cdot 10^{-3}; \quad g_2 = -2.241 \cdot 10^{-6};$$

$$g_3 = 1.281 \cdot 10^{-9}; \quad g_4 = 0,2375; \quad g_5 = 1.2 \cdot 10^{-4}.$$

$C_h(\tau)$ – the hydrogen concentration in diesel fuel, ml/ml; τ – time, s

The value of the diffusion coefficient of hydrogen in diesel fuel, calculated from the rate of hydrogen dissolution, is shown in Fig. 7.

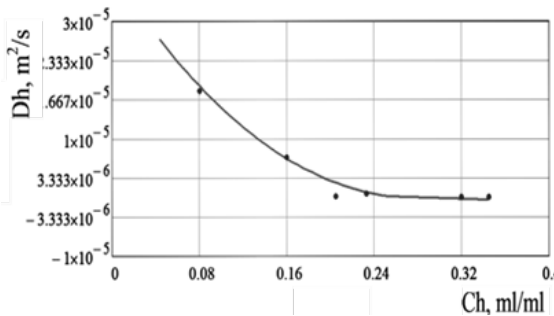


Fig. 7. Diffusion coefficient of hydrogen in diesel fuel.

The data in Fig. 7 show that with an increase in the saturation of diesel fuel with hydrogen, the diffusion coefficient decreases. At the beginning of the hydrogen dissolution in fuel, the diffusion coefficient $D_h = (2,7 \dots 3,0) \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. When the state of saturation of diesel fuel with hydrogen is reached, the diffusion coefficient decreases to $D_h = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

The diffusion coefficient of hydrogen in diesel fuel D_h at a temperature of 25 ± 1 °C could be determined from the following regression equation (7.8).

$$Dh(Ch) = k_0 + k_1 \cdot Ch + k_2 \cdot Ch^2 + k_3 \cdot Ch^3 \text{ if } 0.01 \leq Ch \leq 0.25; \quad (7)$$

$$Ch(\tau) = k_4 + k_5 \cdot Ch \text{ if } 0.25 \leq Ch \leq 0,4; \quad (8)$$

$$k_0 = 3,85 \cdot 10^{-5}; \quad k_1 = 1,7 \cdot 10^{-6}; \quad k_2 = 6,124 \cdot 10^{-4};$$

$$k_3 = 2,36 \cdot 10^{-4}; \quad k_4 = 0,2375; \quad k_5 = -4,0 \cdot 10^{-6}.$$

Ch – the hydrogen concentration in diesel fuel, ml/ml.

CONCLUSION. Experimental studies of the physical properties of a mixture of diesel fuel with hydrogen have shown that at atmospheric pressure and a temperature of 25–30 °C, the saturation concentration of hydrogen in diesel fuel does not exceed 0.4 ml/ml. When the temperature rises during the dissolution of hydrogen in diesel fuel over 30 °C, the solubility of hydrogen deteriorates. The physical properties (density and viscosity) of hydrogenated diesel fuel change little. The flashpoint is reduced by 3 ... 4 °C.

The rate of dissolution of hydrogen significantly depends on the concentration of hydrogen in the fuel. In the saturated state, the diffusion coefficients of hydrogen in diesel fuel are close to $D_h = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. The amount of hydrogen dissolved in diesel fuel does not form explosive concentrations when hydrogen is desorbed from the fuel.



AKNOWLEDGEMENT. The authors of the article are grateful to the enterprise Ltd «Teodora» for support in conducting experiments.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ ДИЗЕЛЬНО ПАЛИВО – ВОДЕНЬ

*Л. І. Лейбович., Б. В. Димо,
С. Н. Анастосенко, Ю. В. Євстегнеєв*

*Національний університет кораблебудування імені Адмірала Макарова,
просп. Героїв Сталінграду, 9, Миколаїв 4025,
Україна*

E-mail: recycle.lev@gmail.com

Використання паливно-водневих сумішей в теплових машинах покращує процеси горіння палива. Також знижуються викиди в атмосферу токсичних продуктів із димовими газами. З огляду на безпечну роботу теплової машини доцільним є подавання в неї рідкого палива, насиченого воднем. Це зумовлено тим, що коефіцієнт дифузії водню в рідинах значно нижчий, ніж у газах. У цьому випадку ймовірність утворення вибухонебезпечних концентрацій водню в повітрі значно менша, ніж при подаванні повітряно-водневих сумішей. Розчинення водню в рідкому паливі змінює його фізичні властивості. В літературі недостатньо даних щодо впливу розчиненого водню на в'язкість паливно-водневих сумішей. Крім цього, конструктивне виконання системи насичення палива воднем істотно залежить від швидкості розчинення H_2 в паливі. Метою цієї роботи було експериментальне визначення зміни в'язкості дизельного палива при розчиненні в ньому водню; швидкості розчинення водню в дизельному паливі, коефіцієнта дифузії водню в дизельному паливі. Розроблено спеціальний стенд для дослідження процесів розчинення водню в рідкому паливі. Стенд обладнано спеціальним сенсором водню на основі датчика «MQ-8», що забезпечує виконання експериментального дослідження. У результаті експериментальних досліджень встановлено, що в'язкість і щільність дизельного палива мало змінюється при насиченні його воднем. Температура спалаху в закритому тиглі знижується на 3...4 °C. Досліджено швидкість розчинення водню в дизельному паливі. Встановлено, що коефіцієнт дифузії водню в дизельному паливі істотно залежить від початкової концентрації H_2

в паливі. Відпрацьовано систему захисту дослідного стенду від несанкціонованих викидів водню в навколишнє середовище. Захист забезпечує відключення обладнання стенду при концентрації водню в зоні його генерування і подавання в паливо на рівні 1%.

Ключові слова: водень, дизельне паливо, розчинення водню, фізичні властивості суміші дизельне паливо – водень.

REFERENCES

1. Verhelst S. A study of the combustion in hydrogen-fuelled internal combustion engines. *Department of Flow, Heat and Combustion Mechanics, Ghent University*. 2005. 222.
2. Kim J. M., Kim Y. T., Lee J.T., Lee S. Y. Performance characteristics of hydrogen fuelled engine with the direct injection and spark ignition system. *SAE Technical Paper No. 95249*. 1995. 11.
3. Ma J. Su, Y. Zhou, Y. & Zhang Z. S imulation and prediction on the performance of a vehicle's hydrogen engine. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. 3 (28): 77–83.
4. Apostolescu N., Chiriac R. A. Study of Combustion of Hydrogen-Enriched Gasoline in a Spark Ignition Engine. *SAE Technical Paper No. 960603*. 1996. 14.
5. Coward H. F., Jones, G. W. Limits of flammability of gases and vapors. *Bureau of Mines Bulletin No 503*. 1952. 168.
6. Okumura T., Furuno S., Kim K. Effects of Hydrogen Addition to SI Engine on Knock Behavior. *SAE Technical Paper. No. 2004-01-1851*. 2004. 13.
7. Fulton J., Lynch F., Willson B. Hydrogen for Cold Starting and Catalyst Heating in a Methanol Vehicle. *SAE Technical Paper. No. 951956*. 1995. 14. <https://doi.org/10.4271/951956>
8. Zhou J. H., Cheung C. S., Leung C. W. Combustion, performance and emissions of a diesel engine with H₂, CH₄ and H₂-CH₄ addition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. 39(9): 4611–4621.
9. Nugroho Agung Pambudia, Kenshi Itaokaa, Atsushi Kurosawab, Natsuki Yama. Impact of hydrogen fuel for CO₂ emission reduction in power generation sector in Japan. *Energy Procedia*, May 2017. 105: 3075–3082.
10. Cadwallader L. C., Herring J. S. Safety Issues with Hydrogen as a Vehicle Fuel. *INEEL/EXT-99-00522*. 1999. 78. <https://indigitallibrary.inl.gov/sites/sti/sti/3318091.pdf/>
11. Ubong E. U. Safety issues in hydrogen transportation. In *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Technology Conference*. 2003. 395–401.
12. Parashuram R. Chitragar, Shivaprasad K. V., Kumar G. N. Use of Hydrogen in Internal Combustion Engines: A Comprehensive Study. *Journal of Mechanical Engineering and Biomechanics*. 2016. 1 (3): 84–96.
13. Alcock J. L., Shirvill L. C. & Cracknell, R. F. Compilation of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. Deliverable. *Report EIHP2*. 2001. 15.
14. Rivkin C., Burgess R., & Buttner W. Hydrogen Technologies Safety Guide. *National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-5400-60948*. 2015. 73.
15. Ceper B. A. Use of Hydrogen-Methane Blends in Internal Combustion Engines. *Hydrogen Energy – Challenges and Perspectives, Dragica Minic, IntechOpen*. 2012.
16. Krause P., Labuda R. The influence of liquid viscosity on atomized fuel mean droplet size determined by the laser diffraction method. *New Trends in Production Engineering – NTPE*. 2018. 1 (1): 435–441.

17. Luhring P., Schumpe A. Gas solubilities (H_2 , He, N_2 , CO, O_2 , Ar, CO_2) in organic liquids at 293,2 K. *Journal of Chemical Engineering Data* 1989. **34** (2): 250–252.
18. Herskowitz M., Wisniak J., Skladman L. Hydrogen Solubility in Organic Liquids. *J. Chem. Eng.* 2016. **61**(1): 19–34.
19. Ronzea D., Fongarlandb P., Pitaultb I., Forisierb M. Hydrogen solubility in straight run gasoil. *Chemical Engineering Science*. 2002. **57**: 547–553.
20. Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes *International Agency for Research on Cancer*. 2014. **46**: 467.
21. Roger Torres, Jean-Charles, De Hemptinne, Machin I. (Improving the Modeling of Hydrogen Solubility in Heavy Oil Cuts Using an Augmented Grayson Streed (AGS) Approach. *Oil Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, Institut Français du Pétrole*. 2013. **68**(2): 217–233.
22. Leybovych L. I., Yevstigneyev Y.V. Solubility of hydrogen in mixtures of liquid fuels at atmospheric pressure *International periodic scientific journal "Modern engineering and innovative technologies"*. 2018. **5** (3): 46–50 (In Russian).
23. Leybovych L. I., Yevstigneyev Y.V. Regression equations for calculating the solubility of hydrogen in liquid fuels. *Український хімічний журнал*. 2019. **85** (12): 110–116.
24. Angelil R., Diemand J., Tanaka K. K., Tanaka H. Properties of liquid clusters in large-scale molecular dynamics nucleation simulations. *J. Chem. Phys.* 2014. **140**(7): 074303.
25. Himmelblau D.M. Diffusion of dissolved gases in liquids. *Chem. rev.* 1964. **64** (5): 527–550.
26. Malik V.K., Hayduk W. A steady-state capillary cell method for measuring gas-liquid diffusion coefficients. *Can. J. Chem. Eng.* 1968. **46**: 462–466.

Стаття надійшла 17.10.2021.

ELECTROCHEMISTRY OF IMMOBILIZED MICROPARTICLES AND MICRODROPLET: ACCESS TO FUNDAMENTAL DATA OF SOLID MATERIALS AND IONS

F. Scholz¹

¹Universität Greifswald, Institut für Biochemie, Editor-in-Chief *Journal of Solid State Electrochemistry* (<http://link.springer.com/journal/10008>) and Editor-in-Chief *ChemTexts – The Textbook Journal of Chemistry* (<http://link.springer.com/journal/40828>)

Editor of “*Monographs in Electrochemistry*” (<https://www.springer.com/series/7386>)

Felix-Hausdorff-Straße 4, 17489 Greifswald, Germany

e-mail: fscholz@uni-greifswald.de

The idea to study the electrochemistry of immobilized microparticles has been published by this author for the first time in 1989. In the last 32 years, this approach has been shown to be very successful not only for analytical characterization of solid materials, but also applicable to extract thermodynamic and kinetic data, and even to determine the age of metal specimen. In 2000, it has been shown that the electrochemistry of immobilized microdroplets gives an elegant access to determine the Gibbs free energies of ion transfer between immiscible solvents. These measurements are performed with a standard 3-electrode potentiostat and can be used also for solvents, which cannot be used in experiments with the classical 4-electrode technique.

The electrochemistry of microparticles and microdroplets share several common features with respect to the electrode mechanisms: in both cases three-phase electrodes are realized and ion and electron transfer proceed simultaneously.

This talk reviews the activities of the speaker and his cooperation partners during the last 3 decades paying special attention to those results, which are of general interest.

Key words: Electrochemistry of solids, three-phase electrodes, ion transfer between immiscible solvents.

Electrochemistry of immobilized microparticles

The electrochemical analysis and characterization of solid materials has always been a great challenge; however, it remained confined to electron conductors, mainly metals; it was and still is the domain of corrosion science. The last decades have also seen tremendous advances in the insertion electrochemistry of solid materials for batteries, almost exclusively studied with compact macroscopic solid electrodes.

Among the many attempts to expand the applicability of electrochemical measurements to solids, the early work of the Russian scientist A. I. Glazunov [1] is noteworthy. He called his technique *electrography*. A more detailed review of the history of solid state electroanalysis is available elsewhere [2]. Then, in 1989, Scholz, Nitschke and Henrion [3] have shown that metal particles can be transferred from a piece of metal to the surface of a graphite electrode by abrasion, i.e., by rubbing the graphite electrode on the surface of the metal, and soon after, the same authors have shown together with Damaschun that also mineral particles can be mechanically immobilized on an electrode for electrochemical studies [4].

The purely analytical applications, i.e., the *quantitative analysis* of alloys, minerals and synthetic solid materials will not be discussed here, as it is presented in detail in [2]. Instead, attention is drawn on the possibility to determine the free energies of phase transition in case of some minerals, when the two phases can undergo reversible electrochemical reactions to the same dissolved species [5, 6]. Studies of immobilized microparticles also allowed to understand the dependencies of formal po-

tentials on structure parameters as ionic radii and ion potentials, in case of polycyanometalates [7, 8]. Another noteworthy topic is the electrochemical study of solid solutions [9–12]. Whereas X-ray diffraction of solid solutions requires a certain degree of crystallinity, the electrochemical approach also works in case of X-ray amorphous substances (see [10]).

A number of theoretical papers have been published in which the mechanism of electrode reactions of immobilized microparticles is treated [13–17].

The electrochemical behavior of microparticles has also been studied by *in-situ* combination with X-ray diffraction [18], calorimetry [19, 20], diffuse reflection spectroscopy [21], and AFM [22–27]. These combinations allowed distinguishing the different electrode mechanisms. The studies of the electrochemistry of microparticles led to the development of an approach for separating the Gibbs free energies of ion and electron transfer in case of reversible insertion electrochemical systems [28, 29].

Finally, it is noteworthy to mention that the electrochemistry of microparticles gives access to the age of metal objects, be they of gold, copper, bronze, or silver [30]. These electrochemical age determinations are of very special value because so far almost no *direct* methods of age determinations of metals and alloys were known.

Electrochemistry of immobilized micro-droplets

When a droplet of an immiscible solvent is immobilized on a suitable electrode, and when that droplet contains a redox active com-

pounds, but no salt, an electron transfer between the redox probe and the electrode initiates an ion transfer between the bulk electrolyte solution and the droplet solvent. Similar to the insertion electrochemistry of microparticles, the entire electrode is a three-phase electrode. When the formal potential of the redox probe in the droplet solvent is known, simple voltammetric measurements with the immobilized microdroplets allow determining the Gibbs free energies of transfer of the ions, which are transferred between the solvents [2, 31–43]. This approach allowed to determine the Gibbs energies of ion transfer, i.e., the partition constants, of ions between water and n-octanol [32, 39], which is not possible when using the classical 4-electrode systems. It was possible to quantify the chiral recognition energies for ions using the solvent system water / chiral organic solvent [33, 42]. Amino acid anions, cations and also peptide ions have been studied in order to quantify the lipophilicity of these ions and their constituents [36, 38]. The new technique of using immobilized droplet electrodes considerably expanded the range of ions and of solvents for which Gibbs free energies of ion transfer are accessible.



Acknowledgement

This research has been supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for almost 30 years.

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ІММОБІЛІЗОВАНИХ МІКРОЧАСТИНОК І МІКРОКРАПЕЛЬ: ПІДХІД ДО ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ІОНІВ

Ф. Щольц¹

Університет Грайфсвальда, Інститут біохімії, гол. редактор журналу «Електрохімія твердого тіла» (<http://link.springer.com/journal/10008>) та гол. редактор журналу «Хрестоматійний підручник з хімії» (<http://link.springer.com/journal/40828>), редактор журналу «Монографії з електрохімії» (<https://www.springer.com/series/7386>) Фелікс-Хаусдорф-штрассе 4, 17489 Грайфсвальд, Німеччина

Ідею вивчення електрохімії іммобілізованих мікрочастинок було вперше оприлюднено автором роботи в 1989 році. Отже, за останні 32 роки цей підхід показав себе дуже успішним не тільки для аналітичних характеристик твердих матеріалів, а й для застосування при отриманні термодинамічних і кінетичних даних і навіть визначення віку металевих зразків. У 2000 році було показано, що електрохімія іммобілізованих мікрокрапель дає надійний доступ для визначення вільних енергій Гіббса – переносу іонів між незмішуваними розчинниками. Ці виміри проводять із використанням стандартного триелектродного потенціостата і їх можна застосувати також для розчинників, які не можливо використовувати в експериментах із класичною чотириелектродною технікою. Електрохімія мікрочастинок і мікрокрапель має кілька спільних рис відносно електродних

механізмів: в обох випадках реалізуються трифазні електроди і перенесення іонів та електронів відбувається водночас. У повідомленні представлено результати діяльності спікера і його партнерів зі співпраці за останні 3 десятиліття, особливу увагу приділено результатам, які становлять спільний інтерес.

Ключові слова: електрохімія твердих тіл, трифазні електроди, іонний перенос між незмішуваними розчинниками.

REFERENCES

1. Scholz F. Glazunov's electrography – the first electrochemical imaging and the first solid state electroanalysis. *J Solid State Electrochem.* 2021.
<https://doi.org/10.1007/s10008-021-04967-1>
2. Scholz F., Schröder U., Gulaboski R., Doménech-Carbó A. Electrochemistry of immobilized particles and droplets, 2-nd edition, Berlin: Springer. 2015. 327.
3. Scholz F., Nitschke L., Henrion G. A. New Procedure for Fast Electrochemical Analysis of Solid Materials. *Naturwissenschaften.* 1989. 76:71.
4. Scholz F., Nitschke L., Henrion G., Damaschun A. A new technique to study the electrochemistry of minerals. *Naturwissenschaften.* 1989. 76: 167–168.
5. Lange B., Scholz F., Bautsch H-J., Damaschun F., Wappler G. Thermodynamics of the xanthoconite-proustite and pyrostilpnite-pyrargyrite transitions as determined by abrasive stripping voltammetry. *Phys. Chem. Minerals.* 1993. 19: 486–491.
6. Meyer B., Scholz F. Redetermination of the transformation enthalpies of the xanthoconite-proustite, pyrostilpnite-pyrargyrite and trechmannite-smithite phase transition. *Phys. Chem. Minerals.* 1997. 24: 50–52.
7. Scholz F., Dostal A. The formal potentials of the solid metal hexacyanometalates. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. 34: 2685–2687.
8. Bárcena Soto M., Scholz F. The thermodynamics of the insertion electrochemistry of solid metal hexacyanometalates. *J. Electroanal. Chem.* 2002. 521: 183–189.
9. Meyer B., Zhang S., Scholz F. The quantitative analysis of mixed crystals $\text{CuS}_x\text{Se}_{1-x}$ with abrasive stripping voltammetry and a redetermination of the solubility product of CuSe and the standard potential of the Cu/CuSe electrode. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1996. 356: 267–270.
10. Reddy S-J., Dostal A., Scholz F. Solid state electrochemical studies of mixed nickel-iron hexacyanoferrates with the help of abrasive stripping voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 1996. 403: 209–212.
11. Schwudke D., Stößer R., Scholz F. Solid-state electrochemical, X-ray and spectroscopic characterization of substitutional solid solutions of iron-copper hexacyano-ferrates. *Electrochem. Commun.* 2000. 2: 301–306.
12. Widmann A., Kahlert H., Petrovic-Prelevic I., Wulff H., Yakhmi J. V., Bagkar N., Scholz F. The structure, insertion electrochemistry and magnetic properties of a new type of substitutional solid solutions of copper, nickel and iron hexacyanoferrates/hexacyanocobaltates. *Inorg.Chem.* 2002. 42: 5706–5715.
13. Lovrić M., Scholz F. A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals. *J. Solid State Electrochem.* 1997. 1: 108–113.
14. Scholz F., Lovrić M., Stojek Z. The role of redox mixed phases $\{\text{ox}(\text{Cnred})_{1-x}\}$ in so-

- lid state electrochemical reactions and the effect of miscibility gaps in voltammetry. *J. Solid State Electrochem.* 1997. 1: 134–142.
15. Lovrić M., Scholz F. A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals. *J. Solid State Electrochem.* 1999. 3: 172–175.
16. Lovrić M., Hermes M., Scholz F. Solid state electrochemical reactions in systems with miscibility gaps. *J. Solid State Electrochem.* 2000. 4: 394–401.
17. Schröder U., Oldham K. B., Myland J. C., Mahon P. J., Scholz F. Modelling of solid-state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the electrochemical reaction at a three-phase junction. *J. Solid State Electrochem.* 2000. 4: 314–324.
18. Meyer B., Ziemer B., Scholz F. In situ X-ray diffraction study of the electrochemical reduction of tetragonal lead oxide and orthorhombic Pb(OH)Cl mechanically immobilized on a graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.* 1995. 392: 79–83.
19. Bárcena Soto M., Kubsch G., Scholz F. Cyclic voltammetry of immobilized microparticles with in situ calorimetry, Part I: The thermistor electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2002. 528: 18–26.
20. Bárcena Soto M., Scholz F. Cyclic voltammetry of immobilized microparticles with in situ calorimetry, Part II: Application of a thermistor electrode for in situ calorimetric studies of the electrochemistry of solid metal hexacyanoferrates. *J. Electroanal. Chem.* 2002. 528: 27–32.
21. Schröder U., Scholz F. Microscopic in situ diffuse reflectance spectro electrochemistry of solid state electrochemical reactions of particles immobilized on electrodes. *J. Solid State Electrochem.* 1997. 1: 62–67.
22. Hasse U., Scholz F. In situ atomic force microscopy of the reduction of lead oxide nanocrystals immobilized on an electrode surface. *Electrochem. Commun.* 2001. 3: 429–434.
23. Hasse U., Nießen J., Scholz F. Atomic force microscopy of the electrochemical reductive dissolution of sub-micrometersized crystals of goethite immobilized on a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2003. 556: 13–22.
24. Hasse U., Wagner K., Scholz F. Nucleation at three-phase junction lines: In situ atomic force microscopy of the electrochemical reduction of sub-micrometer size silver and mercury (I) halide crystals immobilized on gold electrodes. *J. Solid State Electrochem.* 2004. 8: 842–853.
25. Hasse U., Scholz F. In situ AFM observation of the electrochemical reduction of a single silver sulphide crystal and the recrystallization of the resulting silver crystal. *Electrochem. Commun.* 2005. 7: 173–176.
26. Hasse U., Scholz F. Atomic force microscopic study of the chemical oxidation of silver crystals immobilized on platinum and on quartz. *Electrochem. Commun.* 2006. 8: 1005–1010.
27. Hasse U., Scholz F. In situ AFM evidence of the involvement of an oversaturated solution in the course of oxidation of silver nanocrystals to silver iodide crystals. *Electrochem. Commun.* 2004. 6: 409–412.
28. Cisternas R., Kahlert H., Wulff H., Scholz F. The electrode responses of a tungsten bronze electrode differ in potentiometry and voltammetry and give access to the individual contributions of electron and proton transfer. *Electrochem. Commun.* 2015. 56: 34–37.
29. Scholz F., Doménech-Carbó A. The thermodynamics of insertion electrochemical electrodes – a team play of electrons and ions

- across two separate interfaces (minireview). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. 19: 3279–3284.
30. Doménech-Carbó A., Scholz F. Electrochemical age determinations of metallic specimens — utilization of the corrosion clock. *Acc. Chem. Res.* 2019. 52:400–406.
31. Scholz F., Komorsky-Lovrić Š., Lovrić M. A new access to Gibbs free energies of transfer of ions across liquid-liquid interfaces and a new method to study electrochemical processes at well-defined three-phase junctions. *Electrochem. Commun.* 2000. 2: 112–118.
32. Gulaboski R., Mirčeski V., Scholz F. An electrochemical method for the determination of the standard Gibbs energy of anion transfer between water and n-octanol. *Electrochem. Commun.* 2002. 4: 277–283.
33. Scholz F., Gulaboski R., Mirčeski V., Langer P. Quantification of the chiral recognition in electrochemically driven ion transfer across the interface water|chiral liquid. *Electrochem. Commun.* 2002. 4: 659–662.
34. Mirčeski V., Gulaboski R., Scholz F. Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene/water interface utilizing the reduction of iodine in an immobilized nitrobenzene droplet. *Electrochem. Commun.* 2002. 4: 814–818.
35. Komorsky-Lovrić Š., Riedl K., Gulaboski R., Mirčeski V., Scholz F. Determination of standard Gibbs energies of transfer of organic anions across the water | nitrobenzene interface. *Langmuir*. 2002. 18: 8000–8005; Correction: 2003. 19: 3090.
36. Gulaboski R., Mirčeski V., Scholz F. Determination of the standard Gibbs energies of transfer of cations and anions of amino acids and small peptides across the water | nitrobenzene interface. *Amino Acids*. 2003. 24: 149–154.
37. Gulaboski R., Riedl K., Scholz F. Standard Gibbs energies of transfer of halogenate and pseudohalogenate ions, halogen substituted acetates, and cycloalkylcarboxylate anions at the water| nitrobenzene interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. 5: 1284–1289.
38. Gulaboski R., Scholz F. The lipophilicity of peptide anions – an experimental data set for lipophilicity calculations. *J. Phys. Chem. B*. 2003. 107: 5650–5657.
39. Bouchard G., Galland A., Carrupt P.-A., Gulaboski R., Mirčeski V., Scholz F., Girault H. H. Standard partition coefficients of anionic drugs in the n-octanol/water system determined by voltammetry at three-phase electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. 5: 3748–3751.
40. Scholz F., Gulaboski R., Caban K. The determination of standard Gibbs energies of transfer of cations across the nitrobenzene | water interface with the help of a three-phase electrode. *Electrochem. Commun.* 2003. 5: 929–934.
41. Gulaboski R., Caban K., Stojek Z., Scholz F. The determination of the standard Gibbs energies of ion transfer between water and heavy water by using the three-phase electrode approach. *Electrochem. Commun.* 2004. 6: 215–218.
42. Scholz F., Gulaboski R. Gibbs energies of transfer of chiral anions across the interface water|chiral organic solvent determined with the help of three-phase electrodes. *Faraday Discussions*. 2005. 129: 169–177.
43. Scholz F., Gulaboski R. Determination of Gibbs energies of ion transfer across water/organic liquid interfaces with three-phase electrodes. *Chem. Phys. Chem.* 2005. 6: 16–28.

Стаття надійшла 20. 09. 2021.