

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- Л. І. Слюсарчук, Л. І. Железнова, С. В. Кулешов, О. О. Роговцов, О. К. Трунова, Б. С. Хоменко
СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ-НЕОДИМУ З ГЕТЕРОКОМПЛЕКСІВ
ТА ЇХНЯ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПРИ РОЗКЛАДІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ. 3
- Т. О. Плутенко, О. І. В'юнов, О. П. Федорчук, М. О. Плутенко, С. О. Солопан, Б. С. Хоменко
МІКРОЕМУЛЬСІЙНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ ЦИНК-НІКЕЛЕВИХ ФЕРИТІВ
ТА ЇХНІ МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ. 16

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

- Р. А. Пантелеймонов
ШЛЯХИ ЗМІНИ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНИХ, ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ
ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАФЕНІВ 29
- Л. К. Матковська, В. Л. Демченко, О. К. Матковська
КІНЕТИКА ТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИАМІННИХ СИСТЕМ, ДОПОВАНИХ LiClO_4 45

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

- L.I. Sliusarchuk, L.I. Zheleznova, S.V. Kuleshov, O.O. Rogovtsov, O.K. Trunova, B.S. Khomenko**
SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES OF COBALT-NEODYMIUM FROM
HETEROCOMPLEXES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY
IN THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE 3
- T.O. Plutenko, O.I. V'yunov, O.P. Fedorchuk, M.O. Plutenko, S.O. Solopan, B.S. Khomenko**
MICROEMULSION-BASED METHOD OF SYNTHESIS OF ZINC-NICKEL
FERRITE AND THEIR MAGNETIC PROPERTIES. 16

PHYSICAL CHEMISTRY

- R.A. Panteleimonov**
WAYS OF CHANGING THE STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL, PHYSICO-CHEMICAL
AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENES. 29
- L.K. Matkovska, V.L. Demchenko, O.K. Matkovska**
KINETICS OF HARDENING OF EPOXY-AMINE SYSTEMS DOPED WITH LiClO_4 45

СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ-НЕОДИМУ З ГЕТЕРОКОМПЛЕКСІВ ТА ЇХНЯ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПРИ РОЗКЛАДІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Л. І. Слюсарчук, Л. І. Железнова, С. В. Кулешов,
О. О. Роговцов, О. К. Трунова, Б. С. Хоменко*

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

**e-mail: l.sliusarchuk@yahoo.com*

Синтезовано нові гетерометалічні комплекси Co(II) та Nd(III) із карбоновими кислотами (бурштиною, щавлевою) і ацетилацетоном у присутності фенантроліну або α, α' -дипіридилу. Досліджено їхні термічні властивості та здатність утворювати складні оксиди при термодеструкції. У процесі термолізу гетерокомплексів отримано кобальтат неодиму NdCoO_3 , що підтверджено результатами рентгенофазового аналізу. Проведено оцінку середнього розміру зерен кристалітів складних оксидів із використанням формули Шерера. Доведено, що кобальтат неодиму має середній розмір частинок ~ 33 нм, незалежно від комплексного прекурсора, з якого він утворився при термолізі. Досліджено каталітичну дію кобальтатів неодиму в реакції розкладу пероксиду водню. Показано, що у всіх проведених дослідках у реакції розкладу пероксиду водню всі зразки складних оксидів виявляють досить високу каталітичну активність.

Ключові слова: неодим, кобальт, складний оксид, каталітична активність, пероксид водню.

ВСТУП. Останніми роками відзначають значне погіршення екологічної ситуації в результаті техногенного впливу на довкілля. Серед різних видів забруднюючих речовин леткі органічні сполуки викликають особливе занепокоєння у зв'язку з їхньою високою токсичністю та легкістю поширення на великі відстані в атмосфері. Одним із методів нейтралізації шкідливих речовин, що містяться в газових викидах промисло-

вих підприємств та автотранспорту, насамперед, в атмосфері мегаполісів, є їхнє повне окиснення до діоксиду вуглецю та води на гетерогенних каталізаторах [1]. Найбільш активними каталізаторами для цього процесу є благородні метали, але їхня висока вартість стимулює пошуки дешевших каталітичних систем на основі оксидів перехідних металів. Складні оксиди є перспективними функціональними матеріалами

завдяки великій кількості можливих варіацій якісного складу, співвідношення елементів, способів приготування.

Однак масивні оксиди мають невелику площу поверхні, яка, як правило, не перевищує кількох $\text{м}^2/\text{г}$, що різко обмежує їхню ефективність як каталізаторів для повного окиснення. Водночас отримання високодисперсних оксидів за допомогою традиційних технологій є енерговитратним процесом і більшість цих матеріалів схильні до агрегації за температур каталізу. Ефективним способом вирішення цих проблем є наноструктурування активного компонента шляхом нанесення на інертну матрицю з розвиненою питомою поверхнею [2–5]. Для отримання високодисперсних матеріалів було запропоновано використовувати як сполуки-прекурсори – не солі, а поліядерні металокомплекси. Такі поліядерні прекурсори перетворюються на оксиди металів у м'якших умовах, ніж неорганічні солі. Крім цього, важлива перевага поліядерних прекурсорів полягає в тому, що при окисненні вони одразу утворюють невеликі оксидні кластери, рухливість яких суттєво знижена і тому вони набагато важче агрегують.

Як вихідні гетерометалічні комплекси, так і одержані з них нанокластери та продукти їхнього термічного розкладу відкривають перспективу створення нових каталізаторів для органічного синтезу [6].

Складнооксидні фази на основі лантанідів та 3d-металів загальної формули LnMO_n мають унікальні фізико-хімічні властивості. Тому пошук і розроблення ефективних, наскільки це можливо, простих і з високим виходом методів синтезу таких гетерометалічних сполук є досить актуальною проблемою.

Метою цієї роботи було розробка способу синтезу гетерометалічних комплексів (ГМК) Co(II) і Nd(III) з використанням ацетилацетону або щавлевої (бурштинової) кислоти в сольово-системах різного складу та отримання складних оксидів при їхньому термічному розкладі; вивчення каталітичних властивостей одержаних зразків складних оксидів при дослідженні їхньої активності у реакції розкладу пероксиду водню.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу гетерометалічних оксалатного, сукцинатного і ацетилацетонатного комплексів кобальту і неодиму з фенантроліном чи α, α' -дипіридиллом було використано наступні реактиви: $\text{Nd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», щавлева і бурштинова кислоти марки «ч.д.а.», фенантролін марки «х.ч.», ацетилацетон (перегнаний, $t_{\text{кип.}} = 137^\circ\text{C}$). Розчини солей необхідної концентрації готували за точно взятої наважки. Координаційні сполуки синтезовано з водно-спиртових розчинів.

Для дослідження складу та будови одержаних продуктів було використано елементний, рентгенофазовий і термогравіметричний аналізи.

Вміст металів у комплексах визначали методом адсорбційної спектроскопії на атомно-абсорбційному спектрофотометрі фірми Perkin Elmer-200. Вміст карбону, гідрогену, нітрогену визначали методом елементного мікроаналізу на C-, H-, N-аналізаторі Perkin Elmer - 2400.

Дослідження фазового складу сполук, одержаних у процесі термолізу гетерометалічних прекурсорів, було проведено за допомогою рентгенофазового аналізу

(РФА) на дифрактометрі «ДРОН – 3М» із CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) методом порошку. Зйомку рентгенограм здійснювали з фокусуванням за схемою Брега – Брентано в інтервалі кутів $10\text{--}90^\circ$ із кроком $0,05^\circ$ та експозицією 3 с. Сила струму аноду рентгенівської трубки – 20 мА, напруга – 30 кВ. Похибка приладу складала 0,01%.

Ідентифікацію фазового складу продуктів синтезу здійснювали за допомогою комп'ютерного забезпечення Match! Crystal Impact ver. 3.3 [7] із базами даних ICDD PDF-2 та COD (Crystallography Open Database).

Середній розмір частинок d розраховували у програмі Match! Crystal Impact ver. 3.3, за формулою (1) Шерера [8]:

$$d = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (1)$$

де d – середній розмір часток, нм; K – безрозмірний коефіцієнт форми часток (стала Шерера); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, $\text{\AA}$; β – ширина рефлексу на напіввисоті рентгенівського піку, θ – кут дифракції.

Параметри кристалічної ґратки розраховували за допомогою програми Unit Cell [9]. Для кількісного аналізу (вміст фаз) використовували програмне забезпечення Full Prof Suite, в основі алгоритму розрахунків якого є метод Рітвельда.

Термогравіметричні виміри проводили на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур $20\text{--}800^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Синтез гетерометалічних комплексів загального складу $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{R})_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{O}_4$; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) проводили за наступними методиками.

Синтез $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. До 10 мл теплих ($t = 50^\circ\text{C}$) розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із концентраціями 0,15 моль/л кожного при перемішуванні приливали 20 мл етанольного розчину фенантроліну ($C=0,15$ моль/л) і 10 мл 10% розчину щавлевої кислоти. Контролювали рН розчину ($\text{pH} \sim 5$) додаванням 10% розчину NH_4OH . Осад світло-помаранчевого кольору, який випадав, залишали на добу, фільтрували і висушували до постійної маси за кімнатної температури. Вихід продукту становив 40%.

Для $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{34}\text{Co}_2\text{H}_{24}\text{Nd}_2\text{N}_4\text{O}_{24}$) знайдено (розраховано) (%): Nd – 22,56 (22,53), Co – 9,20 (9,21), C – 31,95 (31,92), H – 1,88 (1,87), N – 4,34 (4,38).

Синтез $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. До 10 мл теплих ($t=50^\circ\text{C}$) розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із концентраціями 0,15 моль/л кожного при перемішуванні доливали 20 мл етанольного розчину фенантроліну ($C=0,15$ моль/л) і 10 мл 10% теплового розчину бурштинової кислоти. Контролювали рН розчину ($\text{pH} \sim 5$) додаванням 10% розчину NH_4OH . Осад яскраво-помаранчевого кольору, який випадав, залишали на добу, фільтрували і висушували до постійної маси за кімнатної температури. Вихід продукту становив 50%.

Для $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{44}\text{Co}_2\text{H}_{44}\text{Nd}_2\text{N}_4\text{O}_{24}$) знайдено (розраховано) (%): Nd – 22,29 (20,31), Co – 8,20 (8,30), C – 37,25 (37,24), H – 3,13 (3,10), N – 3,93 (3,95).

Синтез $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$. До приготованих із $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та ацетилацетону теплих розчинів ацетилацетонатних комплексів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t \sim 50^\circ\text{C}$) у дистильованій

воді, які містили еквімолярні кількості ацетилацетонатів (по 0,003 моль/л), поступово додавали розчин α, α' -дипіридилу в етиловому спирті та ретельно перемішували протягом 3 год. Для виділення комплексу $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy в твердому стані до його розчину додавали по краплях 10% розчин NH_4OH до досягнення $\text{pH} \sim 6$. Осад помаранчево-червоного кольору, який випадав, залишали на добу, потім фільтрували і висушували. Після його очищення шляхом перекристалізації з етанолу, комплекс сушили за кімнатної температури до постійної ваги. Вихід продукту становив 40%.

Для $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy ($\text{C}_{45}\text{CoH}_{51}\text{NdN}_4\text{O}_{10}$) знайдено (розраховано) (%): Nd – 14,30 (14,25), Co – 5,78 (5,83), C – 53,50 (53,47), H – 5,07 (5,05), N – 5,56 (5,54).

Синтезовані гетерометалічні ацетилацетонатні комплекси на основі Co(II) та Nd(III) з α, α' -дипіридилом мають склад, аналогічний до гетерокомплексів Co(II) і La(III), описаних у [10].

Із метою визначення кінцевих продуктів розкладу синтезованих гетерометалічних комплексів та перебігу їхньої термодеструкції було проведено диференціальний термічний та рентгенофазовий аналізи. Термодеструкцію комплексів вивчали методом термогравіметрії у повітряній атмосфері. Термограми гетерокомплексів наведено на рис.1. Термічний розклад синтезованих гетерокомплексів йде поетапно і має багатоступінчастий характер (табл. 1).

Перші стадії розкладу комплексів $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в області температур 90 °C–150 °C та 180 °C–250 °C пов'язані з відщепленням молекул криста-

лізаційної води та молекул фенантроліну відповідно (табл. 1) і супроводжуються ендотермічними ефектами (рис. 1, криві DTA (1 та 3)). В області температур від 400 °C до 700 °C відбувається інтенсивний розклад комплексів, зумовлений руйнуванням органічної частини, що супроводжується екзотермічними ефектами. При цьому за $t > 600$ °C зменшення маси зразків не спостерігаємо. Загальна втрата маси вихідних зразків становить 69,0% для $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 72,2% для $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що відповідає повному розкладу вихідних гетерометалічних сполук до складних оксидів.

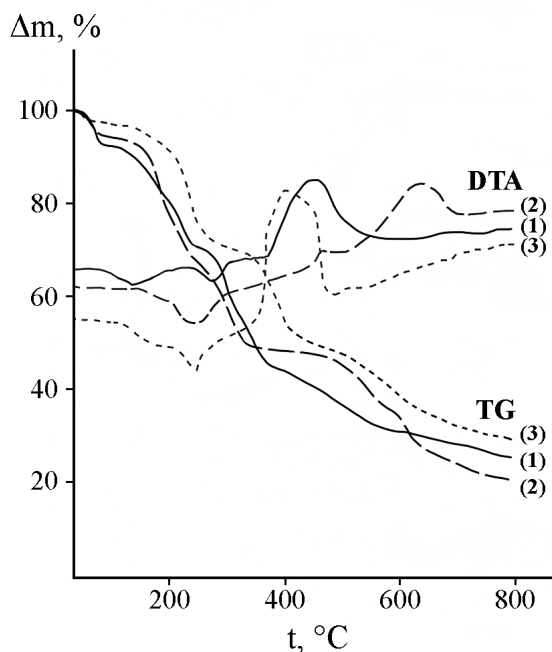


Рис. 1 - Дериватограми комплексів $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy (2), $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3).

Fig. 1 - Derivatograms of complexes $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy (2), $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3).

Таблиця 1.

Термічна стійкість координаційних сполук $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$.

Table 1.

Thermal stability of coordination compounds $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$.

комплексна сполука	процес, °C								
	десольватація						розклад		
	H ₂ O			Phen (α,α'-dipy)					
	t, °C	знайдено, %	розраховано, %	t, °C	знайдено, %	розраховано, %	t, °C	знайдено, %	розраховано, %
[Co ₂ Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₅ ·2Phen]·4H ₂ O	90–150	5,3	5,6	182–250	27,7	28,2	415–720	35,2	34,4
[Co ₂ Nd ₂ (C ₄ H ₄ O ₄) ₅ ·2Phen]·4H ₂ O	60–100	4,4	5,1	180–250	26,0	25,4	250–400 400–590	25,0 16,8	40,9
CoNd(AA) ₅ ·2α,α'-dipy		–	–	200–280	33,5	30,9	>340	48,0	49,0

Аналізуючи дані, отримані термогравіметричним методом для гетерокомплексу $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$, слід відмітити, що при його нагріванні спостерігається ендефект на кривій DTA(2) в інтервалі температур 200 °C–280 °C, що відповідає процесу відщеплення координованих молекул $\alpha, \alpha' \text{-дипіридилу}$. Також у цій температурній області у гетерокомплексі водночас відбувається кілька процесів, що перекриваються: його перебудова спільно з сублімацією та полімеризацією. Доказом цього є трохи завищена величина втрати маси на цій стадії термолізу порівняно з розрахунковим теоретичним вмістом координованого $\alpha, \alpha' \text{-дипіридилу}$ (для $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ – 33,5%/30,9%). Подальше підвищення тем-

ператури понад 310 °C до 550 °C призводить до процесів, які йдуть із різким збільшенням швидкості зменшення маси, що відповідає розкладу органічної частини гетерокомплексу і супроводжується екзо-ефектом. Загальна втрата маси комплексу $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ складає 81,5%.

Контроль фазового складу отриманих оксидних порошків здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу. На рис. 2 наведено дифрактограми зразків оксидних порошків, одержаних шляхом нагрівання гетерокомплексів $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (при 1000 °C), $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ за 800 °C упродовж однієї години.

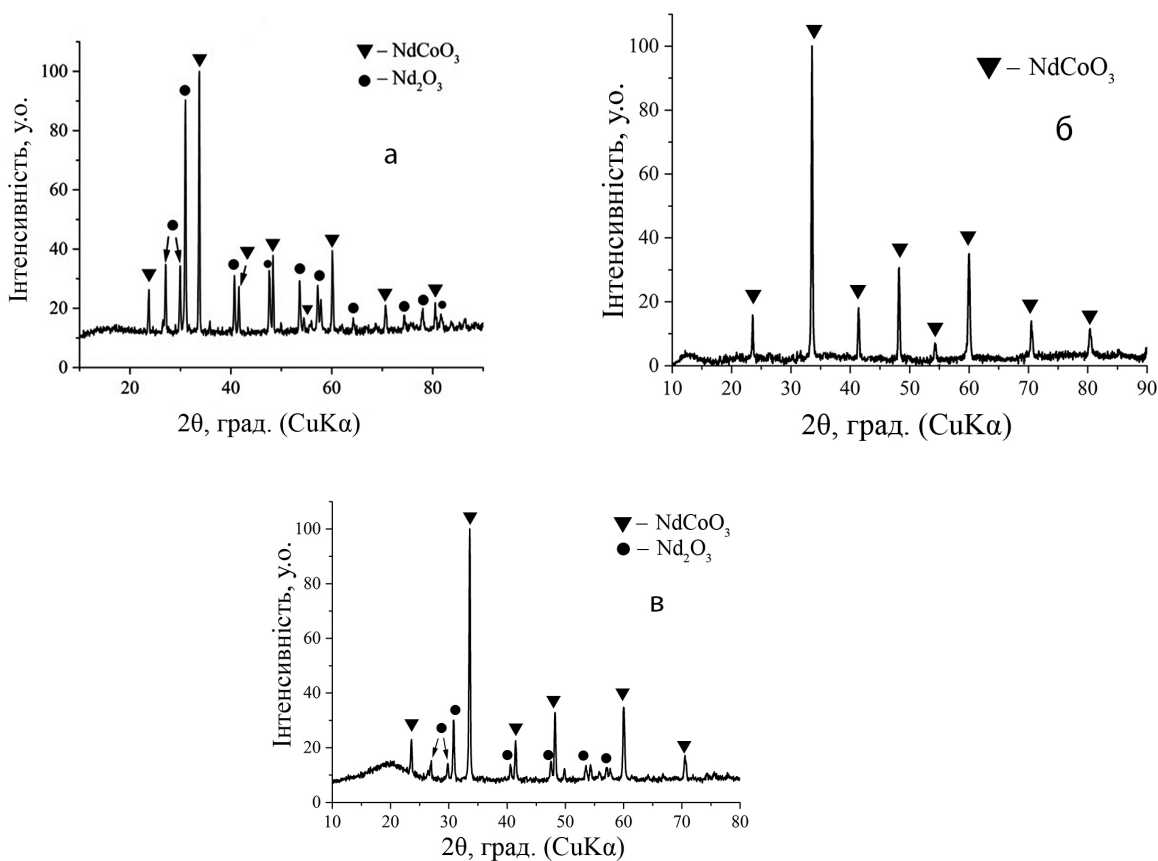


Рис. 2 – Дифрактограми зразків, отриманих шляхом нагрівання комплексів $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за температури 1000 °C (а), $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ за температури 800 °C (б), $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ за температури 800 °C (в).

Fig. 2 – X-ray powder diffraction patterns of samples obtained by thermolysis of $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 1000 °C (а), $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 800 °C (б), $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ at 800 °C (в).

Показано, що після нагрівання комплексу $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ утворюється складний оксид NdCoO_3 , який кристалізується в кубічній сингонії, що відповідає картці № 00-025-1064 (ICDD PDF-2). При цьому зафіксовано піки зі значеннями 2θ : 23,40, 33,74, 41,42, 48,32, 54,52, 59,94, 70,58°. Зразок отримано без сторонніх фазових включень.

Для зразків, одержаних із гетерокомплексів $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і

$\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$, окрім основної фази NdCoO_3 , зафіксовано малі за інтенсивністю піки Nd_2O_3 . На дифрактограмах присутні піки зі значеннями 2θ : 26,92, 29,75, 30,77, 40,54, 47,53, 53,63, 57,08°. Картка в базі даних ICDD PDF-2 – № 00-041-1089 відповідає оксиду неодиму Nd_2O_3 , який кристалізується в гексагональній сингонії.

Для складного оксиду NdCoO_3 розраховано розмір частинок та параметри кристалічної ґратки (табл. 2).

Таблиця 2.

Середній розмір частинок та параметри кристалічної ґратки NdCoO_3 , одержаного після нагрівання синтезованих комплексів.

Table 2.

The average particles size and the unit cell parameters of NdCoO_3 obtained after heating the synthesized complexes.

Зразок, з якого отримано NdCoO_3	d , нм (середнє значення)	a , Å		V , Å ³	
		Експ.	*Літ.	Експ.	*Літ.
$[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (800 °C)	24,7–49,9 (32,54)	7,533	7,546	427,43	429,69
$[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1000 °C)	28,28–39,57 (33,75)	7,530	7,546	427,00	429,69
$\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ (800 °C)	24,22–36,88 (32,33)	7,542	7,546	429,07	429,69

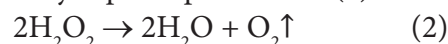
*картка № 00-025-1064, база даних ICDD PDF

Параметр a та об'єм елементарної комірки одержаного NdCoO_3 порівняно з довідниковими даними є трохи меншим, що може вказувати на щільніше упакування частинок, тобто зразок матиме більшу площу питомої поверхні (м²/г). Співвідношення фаз $\text{NdCoO}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ після термообробки для $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ ~ 68,9/31,1%; для $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ~ 50/50%; при терморозкладі $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ утворюється NdCoO_3 ~ 100%.

Показано, що більш чистий складний оксид утворюється при термолізі комплексу $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та за більш низької температури, ніж при термолізі оксалатного гетерокомплексу. Це можна пояснити різними стадіями розкладу цих комплексів. Оксалатний гетерокомплекс розкладається через стадію утворення карбонатів, а сукцинатний комплекс – через стадію відщеплення ангідриду, яка відбувається за нижчої температури. У випадку термолізу ацетилацетонатного гетерокомплексу утворюється складний оксид

(кобальтат неодиму) із домішками оксиду неодиму. Це відбувається за рахунок того, що за температури 200–270 °C проходить часткова сублімація утвореного ацетилацетонату кобальту. Фазовий склад складних оксидів, отриманих після нагрівання всіх досліджуваних гетерометалічних сполук, відповідає формулі NdCoO_3 .

Каталітичні властивості синтезованих зразків складних оксидів вивчали при дослідженні їхньої активності в реакції розкладу водного розчину пероксиду водню волюмометричним методом за нормальних умов. Метод базується на визначенні об'єму газу, який виділяється в реакції через певні проміжки часу. У водних розчинах пероксид водню спонтанно розкладається з виділенням кисню за сумарним рівнянням (2):



За звичайних умов швидкість реакції розкладу H_2O_2 дуже мала [11]. Ця реакція прискорюється в присутності багатьох речовин: іонів металів, металів (Pt, Pb, Ag, Co, Ni та ін.), оксидів металів, активованого вугілля.

Було зібрано установку (рис. 3), подібну до такої, яку використовують при дослідженні кінетики реакції розкладу пероксиду водню.

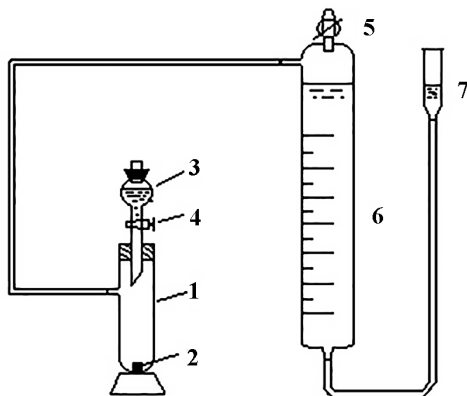


Рис. 3 – Схема волюметричної установки для вивчення кінетики реакції розкладу пероксиду водню: 1 – реакційна ємкість, 2 – мішалка, 3 – роздільна лійка, 4, 5 – крани, 6 – бюретка, 7 – склянка.

Fig. 3 – Scheme of a volumetric installation for studying the kinetics of the reaction decomposition of hydrogen peroxide: 1 – reaction vessel, 2 – stirrer, 3 – separating funnel, 4, 5 – taps, 6 – burette, 7 – beaker.

Вона складається з реакційної ємкості, розміщеної в термостаті, вирівнювальної лійки і бюретки. За допомогою бюретки визначають об'єм кисню, що виділяється.

Робочий розчин пероксиду водню готували розведенням вихідного розчину дистильованою водою. Спочатку визначали концентрацію вихідного пероксиду водню методом йодометрії. Для цього використовували наступні реактиви: 0,1 N тиосульфат натрію, 10 % розчин йодиду калію, соляну кислоту та 5% розчин крохмалю. Після цього визначали концентрацію робочого розчину титруванням його проб за результатами двох-трьох титрувань. Концентрація вихідного пероксиду водню складала

40%, робочі розчини отримували з концентрацією 3% та 10% . Наважку зразка складного оксиду (250 мг) переносили в колбу. У щільно закриту колбу шприцем доливали 2 мл 10% розчину пероксиду водню або 5 мл 3% розчину пероксиду водню. Газ виділявся з розчину. Кожні 10 секунд фіксували та записували об'єм газу, що виділювався від початку реакції. Дослід проводили до припинення виділення кисню. Отримані експериментальні дані наведені на рис. 4 і рис. 5 у вигляді графіків залежності об'єму виділеного кисню від часу проведення реакції розкладу пероксиду водню.

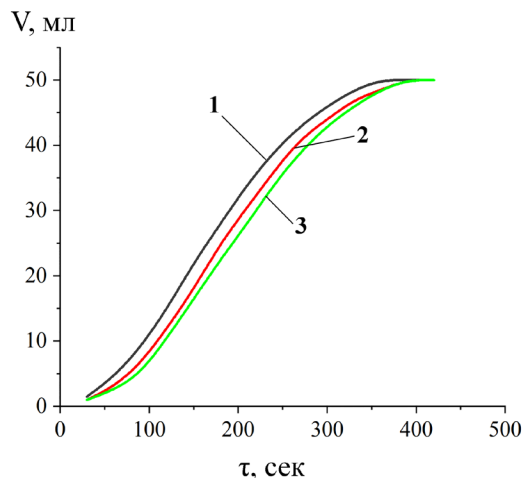


Рис. 4 – Графіки залежності об'єму виділеного кисню від часу в реакції розкладу пероксиду водню (5 мл 3% H_2O_2) з складним оксидом, отриманим в результаті термолізу сполук:

- 1 – $[Co_2Nd_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 2Phen] \cdot 4H_2O$,
- 2 – $[CoNd(AA)_5 \cdot 2\alpha, \alpha' - dipy]$,
- 3 – $[Co_2Nd_2(C_2O_4)_5 \cdot 2Phen] \cdot 4H_2O$.

Fig. 4 – Graphs of the dependence the volume of released oxygen on time in the reaction decomposition of hydrogen peroxide (5 ml of 3% H_2O_2) with a complex oxide obtained by heating the compounds:

- 1 – $[Co_2Nd_2(C_4H_4O_4)_5 \cdot 2Phen] \cdot 4H_2O$,
- 2 – $[CoNd(AA)_5 \cdot 2\alpha, \alpha' - dipy]$,
- 3 – $[Co_2Nd_2(C_2O_4)_5 \cdot 2Phen] \cdot 4H_2O$.

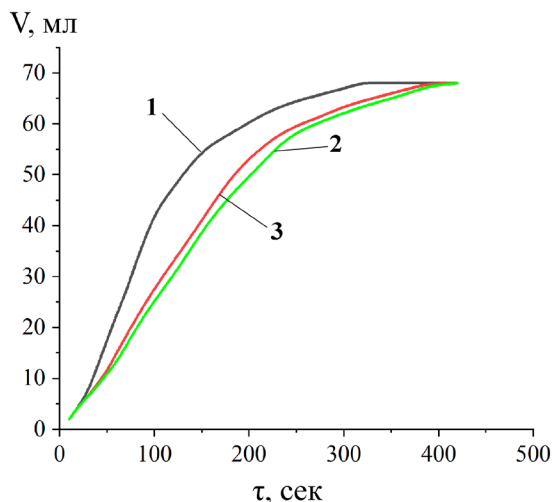


Рис. 5 – Графіки залежності об'єму виділеного кисню від часу в реакції розкладу пероксиду водню (2 мл 10% H_2O_2) з складним оксидом, отриманим в результаті термолізу сполук:

1 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

2 – $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$,

3 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 5 – Graphs of the dependence the volume of released oxygen on time in the reaction decomposition of hydrogen peroxide (2 ml of 10% H_2O_2) with a complex oxide obtained by heating the compounds:

1 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

2 – $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$,

3 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Після цього визначають максимальний об'єм кисню V_∞ , що утворився внаслідок реакції розкладу пероксиду водню. Враховуючи те, що V_∞ пропорційний початковій концентрації пероксиду водню c_0 , а V – об'єм кисню, що виділився на цей момент часу, пропорційний зменшенню концентрації x , константу швидкості (табл. 3) розраховують за рівнянням (3):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V} \quad (3)$$

Сталість константи швидкості реакції, визначеної за рівнянням (3), свідчить про те, що досліджувана реакція має перший порядок.

Таблиця 3

Константи швидкості реакцій (k) розкладу H_2O_2 за участі каталізатора NdCoO_3 , отриманого шляхом нагрівання комплексних сполук: 1 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 – $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$, 3 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Table 3

Rate constants (k) of reactions decomposition of hydrogen peroxide with the participation of the catalyst NdCoO_3 obtained by heating the complexes: 1 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 – $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$, 3 – $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	зразок, з якого отримано NdCoO_3	k , с^{-1} , 3% H_2O_2	k , с^{-1} , 10% H_2O_2
1.	$[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (800°C)	0,005324	0,009199
2.	$\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}$ (800°C)	0,004833	0,006402
3.	$[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1000°C)	0,004381	0,006224

Для оцінки ефективності каталітичної дії складного оксиду NdCoO_3 , отриманого в результаті термолізу гетерометалічних сполук $([\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$, співставляли їх вплив на швидкість розкладу пероксиду водню. Як видно з табл.3, при збільшенні концентрації пероксиду водню $\sim$ у 3 рази, константа швидкості розкладу H_2O_2 збільшується майже у 1,5 рази, а індукційний період реакції скорочується у зразку $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ майже в 5 разів, а в зразках $[\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha' \text{-dipy}]$ та $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 2 рази (рис. 4 та 5). Таке скорочення індукційного періоду свідчить про утворенні різних каталітичних комплексів на поверхні зразків, що приймають участь у розкладі пероксиду водню. При цьому, незалежно від складу гетерометалічного прекурсора, складні оксиди, отримані термолізом ГМК, виявляють досить високу каталітичну активність. Кращу каталітичну активність в реакції розкладу пероксиду водню виявлено у кобальтату неодиму NdCoO_3 , одержаного після нагрівання сукцинатного комплексу з фенантроліном за температури 800 °С. Це можна пояснити його складом: він не містить домішок оксиду неодиму, як два інші досліджувані зразки складних оксидів.

ВИСНОВКИ. Синтезовано нові гетерометалічні комплекси Co(II) та Nd(III) зі щавлевою та бурштиною кислотами, ацетилацетоном у присутності фенантроліну або α, α' -дипіридилу. Досліджено їх термічні властивості та здатність утворювати складні оксиди при термодеструкції. Проведено дослідження фазового складу складних оксидів та дано оцінку середнього розміру

зерен кристалітів, який знаходиться в нанодіапазоні. Досліджено каталітичну дію кобальтатів неодиму в реакції розкладу пероксиду водню. Показано, що у всіх проведених дослідках складні оксиди виявляють досить високу каталітичну активність, яка знаходиться в залежності від наявності домішок оксиду неодиму, що впливає на утворення каталітичноактивних поверхневих комплексів.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми 322Е «Створення нових гібридних, композитних та полімерних матеріалів, допованих координаційними сполуками 3d- і 4f-металів на основі β -дикетонатних та карбоксилатних ациклічних лігандів». Державний реєстраційний номер роботи – 0122U001299.

SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES OF COBALT-NEODYMIUM FROM HETEROCOMPLEXES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

**L.I. Sliusarchuk*, L.I. Zheleznova,
S.V. Kuleshov, O.O. Rogovtsov,
O.K. Trunova, B.S. Khomenko**

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

**e-mail: : l.sliusarchuk@yahoo.com*

New heterometallic complexes of Co(II) and Nd(III) with carboxylic acids (succinic, oxalic) and acetylacetone in the presence of

phenanthroline or α,α' -dipyridyl have been synthesized. Their thermal properties and the ability to form complex oxides during thermal degradation have been studied. In the process of thermolysis of heterocomplexes, neodymium cobaltate NdCoO_3 was obtained, which is confirmed by the results of X-ray powder diffraction.

The research has established that the X-ray powder diffraction patterns of the products obtained by thermolysis of heterocomplex $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 1000 °C exhibits peaks at (2θ): 23.40, 33.74, 41.42, 48.32, 54.52, 59.94, 70.58°. This corresponds to the neodymium cobaltate NdCoO_3 . Neodymium cobaltate crystallizes in the cubic crystal system. The sample was obtained without extraneous phases inclusions. For the samples obtained by the thermolysis of heterocomplexes $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NdCo}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha,\alpha'$ -dipy, in addition to the complex oxide NdCoO_3 , peaks of Nd_2O_3 were recorded, which crystallizes in the hexagonal crystal system. The X-ray powder diffraction patterns show peaks with 2θ values: 26.92, 29.75, 30.77, 40.54, 47.53, 53.63, 57.08°. The phase ratio of $\text{NdCoO}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ after thermolysis for the sample of $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha,\alpha'$ -dipy is $\sim 68.9/31.1\%$; for the sample of $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is $\sim 50/50\%$; for the sample of $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is $\text{NdCoO}_3 \sim 100\%$. The average crystallites size of complex oxides was calculated using the Scherrer formula. It has been showed that neodymium cobaltate has an average particle size of ~ 33 nm, regardless of the complex precursor from which it was formed during thermolysis.

The catalytic effect of neodymium cobaltates in the hydrogen peroxide decomposition reaction was studied. It was shown that all

samples of complex oxides showed a quite high catalytic activity in the all of experiments in the hydrogen peroxide decomposition reactions.

Keywords: neodymium, cobalt, complex oxide, catalytic activity, hydrogen peroxide.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цымбаренко Д. М., Мартынова И. А., Малкорова И. П., Алиханян А. С., Кузьмина Н. П. Разнолигандные комплексы ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ с моноэтаноламином: новый подход к синтезу, состав, строение и использование для получения оксидных материалов. Коорд. химия, 2016. **42** (10). С. 624–639. doi: 10.7868/S0132344X16100042.
2. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B.F., Gargula R. Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H_2O_2 decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation. *Ceramics International*, 2020. **46** (17). P. 27517–27530. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.243.
3. Mahmoud H.R., El-Molla S.A., Naghmash M.A. Novel mesoporous $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ nanomaterials synthesized by ultrasonic-assisted co-precipitation method and their application in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Ultrasonics*, 2019. **95**. P. 95–103. doi: 10.1016/j.ultras.2019.03.011.
4. Vieira C.G., Angnes R.A., Braga A.A.C., Gusevskaya E.V., Rossi L.M. Palladium-catalyzed sabinene oxidation with hydrogen peroxide: Smart fragrance production and DFT insights. *Molecular Catalysis*, 2021. **517**. P. 112033. doi: 10.1016/j.mcat.2021.112033.

5. Shul'pina L.S., Vinogradov M.M., Kozlov Y.N., Nelyubina Y.V., Ikonnikov N.S., Shul'pin G.B. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines as efficient catalysts for oxidation of alkanes by hydrogen peroxide. *Inorganica Chimica Acta*, 2020. **512** (1). P. 119889. doi: 10.1016/j.ica.2020.119889.
6. Serra-Maia R., Chastka S., Bellier M., Douglas T., Rimstidt J.D., Michel F.M. Effect of particle size on catalytic decomposition of hydrogen peroxide by platinum nanocatalysts. *Journal of Catalysis*, 2019. **373**. P. 58–66. doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.026.
7. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2020. 143 p. <http://www.crystalimpact.com/match>.
8. Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press, 2015, ed.4. 539 p. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198738671.001.0001.
9. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 1997. **61** (404). P. 65–77. doi: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.
10. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Kuleshov S., Trunova E. Synthesis and Study of Mixed-Ligand Heteronuclear Complexes of Lanthanum (III) and Cobalt (II) or Nickel (II) with Acetylacetone and α,α' -dipyridyl. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2021. **717** (1). P. 14–23. doi: 10.1080/15421406.2020.1859705.
11. Pershina E. D., Kazdobin, K. A., Poliichuk A. A., Kokhanenko V. V. Electrochemical methods of hydrogen peroxide control in aqueous media under dynamic conditions. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2016. **38** (2). P. 71–76. doi: 10.3103/S1063455X16020028

REFERENCES

1. Tsymbarenko D.M., Martynova I.A., Malke-rova I.P., Alikhanyan A.S., Kuzmina N.P. Mixed-ligand complexes of acetates, propionates, and pivalates with monoethanolamine: a new approach to the synthesis, composition, structure, and use for the preparation of oxide materials. *Russ. Coord. Chemistry*. 2016. **42** (10): 624–639 (in Russian). doi: 10.7868/S0132344X16100042.
2. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B.F., Gargula R. Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H_2O_2 decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation. *Ceramics International*. 2020. **46** (17): 27517–27530. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.243.
3. Mahmoud H.R., El-Molla S.A., Naghmash M.A. Novel mesoporous MnO_2/SnO_2 nanomaterials synthesized by ultrasonic-assisted co-precipitation method and their application in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Ultrasonics*. 2019. **95**: 95–103. doi: 10.1016/j.ultras.2019.03.011.
4. Vieira C.G., Angnes R.A., Braga A.A.C., Gusevskaya E.V., Rossi L.M. Palladium-catalyzed sabinene oxidation with hydrogen peroxide: Smart fragrance production and DFT insights. *Molecular Catalysis*. 2021. **517**: 112033. doi: 10.1016/j.mcat.2021.112033.
5. Shul'pina L.S., Vinogradov M.M., Kozlov Y.N., Nelyubina Y.V., Ikonnikov N.S., Shul'pin G.B. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines as efficient catalysts for oxidation of alkanes by hydrogen peroxide. *Inorganica Chimica Acta*. 2020. **512** (1): 119889. doi: 10.1016/j.ica.2020.119889.
6. Serra-Maia R., Chastka S., Bellier M., Douglas T., Rimstidt J.D., Michel F.M. Effect of particle

- size on catalytic decomposition of hydrogen peroxide by platinum nanocatalysts. *Journal of Catalysis*. 2019. **373**: 58–66.
doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.026.
7. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2020. 143 p.
<http://www.crystalimpact.com/match>.
8. Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press, 2015, ed.4. 539 p. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198738671.001.0001.
9. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997. **61** (404): 65–77.
doi: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.
10. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Kuleshov S., Trunova E. Synthesis and Study of Mixed-Ligand Heteronuclear Complexes of Lanthanum (III) and Cobalt (II) or Nickel (II) with Acetylacetone and α,α' -dipyridyl. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2021. **717** (1): 14–23.
doi: 10.1080/15421406.2020.1859705.
11. Pershina E. D., Kazdobin, K. A., Poliichuk A. A., Kokhanenko V. V. Electrochemical methods of hydrogen peroxide control in aqueous media under dynamic conditions. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2016. **38** (2): 71–76.
doi: 10.3103/S1063455X16020028

Стаття надійшла 15.07.2022.

MICROEMULSION-BASED METHOD OF SYNTHESIS OF ZINC-NICKEL FERRITE AND THEIR MAGNETIC PROPERTIES

T.O. Plutenko¹, O.I. V'yunov ^{*1}, O.P. Fedorchuk¹, M.O. Plutenko², S.O. Solopan¹, B.S. Khomenko¹

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

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska street, 60, Kyiv 01033, Ukraine*
e-mail: vyunov@gmail.com

Solid solutions of nickel-zinc ferrites $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ were synthesized by two different methods: synthesis in microemulsions and by stepwise precipitation. The properties of the resulted nano-sized particles synthesized by two different methods were compared. It was found that the increase in zinc content leads to an increase in the lattice parameters. During the synthesis by the method of microemulsions, the temperature of a single-phase product formation is 400 °C, while by the method of precipitation, a single-phase product formation begins at 600 °C. It was shown that the materials synthesized by both methods have similar unit cell parameters. The average size of ferrite nanoparticles synthesized in microemulsions is smaller, lattice strain is higher compared to ferrites synthesized by stepwise precipitation. Also, lower treatment temperatures provide higher stoichiometry, and homogeneity of materials while magnetization difference is negligible. The particles of the obtained powders have high saturation magnetization $M_s = 45.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for synthesis from microemulsions and $M_s = 44.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for co-precipitated samples, the low coercive force $H_c = 1.3 \text{ kA/m}$ and $H_c = 3 \text{ kA/m}$, respectively. Changes made make synthesized particles more applicable in film deposition, and manufacturing of high-quality magnetic coatings.

Keywords: $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, magnetic properties, lattice constant, zinc substitution.

INTRODUCTION. Ferrites are a unique class of materials that combine high magnetic permeability with dielectric/insulator properties. Such combination allows their use in microwave electronics [1], optics [2], and power electronics as non-reciprocal components, active components of memory devices [3], and magnets. In addition, there are applications for ferrites in spintronics, self-controlled magne-

tic hyperthermia [4], and absorbent coatings. Moreover, the properties of different ferrites compositions can vary greatly, while most of these materials allow the properties to be adjusted using dopants [5].

Two types of ferrites are most often used for microwave applications in the case of small (from 0 to thousands Oe) magnetic fields: materials with the garnet and spinel structure.

Garnets are distinguished by low energy losses, but only in the monocrystalline form [6]. The properties of spinels differ.

Spinel based on Cu, Co, Mn, Mg, Ni, Zn and their solid solutions are used. For microwave applications, spinels based on Ni systems are the most interesting due to their highest electrical resistance and low energy loss compared to other materials. The crystalline structure of Ni ferrite is almost independent of the annealing temperature [7]. The addition of Co increases the coercive force of the material [8]. The addition of Mn and Cu increases the conductivity. Such changes are harmful in the microwave range due to increased energy loss. Ni-Zn solid solutions, on the other hand, make it possible to increase the saturation magnetization and reduce the coercive force. And energy losses at microwaves do not increase significantly.

Despite the long history of research, the synthesis of ferrites remains an urgent problem due to the constant development of communications and increasing requirements for materials. Ferrites are often used as ceramic samples for which the sintering temperature of ceramics exceeds 1200 °C [9]. Lowering the sintering temperature and increasing the homogeneity of ceramics can be achieved by using small ferrite particles with low agglomeration. Also, particles' size affects the possibility of their use in films, the coercive force of the product, and thus the energy absorption ability (or quality factor depending on the application).

Solid-state synthesis used in industry cannot ensure the chemical homogeneity of material particles and requires high temperatures. The essence of this method is the mechanical mixing of reagents, in the case of ferrites, these are metal oxides [10]. A product is formed that

is homogeneous at the macro level, but chemically heterogeneous. In addition, additional heat treatment at high temperatures is required. Due to this, additional grinding of the product is required and contamination with grinding bodies occurs.

Other methods used are thermal decomposition of precursors [11, 12], hydrothermal [13, 14] and sol-gel synthesis [15, 16], high-energy ball milling, and precipitation from solutions [17, 18], synthesis from microemulsions. The decomposition of precursors requires close decomposition temperatures of different precursors, which complicates the production of a single-phase product [19]. In the case of hydrothermal synthesis, the disadvantage is the use of very expensive equipment, which is not always available. The disadvantage of high-energy ball milling is the contamination of the product as a result of wear and tear, which occurs mainly from the balls and partially from the housing.

Precipitation from solutions is a widespread method of synthesis, which allows the obtaining of large quantities of the product. Synthesized materials are more chemically homogeneous compared to solid-phase synthesis, and lower heat treatment temperatures allow smaller particles to be obtained. Thus, this method is a candidate to replace the solid-state route in industry. But also the properties of the obtained material depend on a large number of factors (solubility of particles, the concentration of material and precipitant in the volume of the reactor, etc., which also depend on various environmental conditions). It is difficult to control the processes of nucleation and growth of crystals, which leads to the formation of an amorphous precipitate. The precipitate is poorly filtered and washed, and

after heat treatment, a strongly agglomerated product is formed, which requires mechanical grinding [20]. Nanoparticle growth and size distribution increase with increasing concentration. The choice of precipitator significantly affects the overall size, purity of the product, and the agglomeration process. Therefore, currently, when using synthesis by precipitation from aqueous solutions, it is difficult to control the processes of nucleation and growth of nanocrystallites, which often prevents the synthesis of nanoparticles with the necessary properties [21, 22].

On the other hand, the synthesis of nanoparticles using the microemulsion method is also of great interest. After the discovery of microemulsions, they become increasingly important for fundamental research and synthesis of materials of various natures [23, 24]. Due to its unique characteristics, namely ultra-low interfacial tension, high reaction surface area, thermodynamic stability, and ability to dissolve otherwise immiscible liquids. The use and applications of microemulsions are numerous in the chemical and biological fields. The microemulsion technique promises to be one of the versatile preparation methods that allow controlling particle properties such as particle size, geometry, morphology, homogeneity, and surface area.

This work aims to obtain small and weakly agglomerated zinc-nickel ferrite nanoparticles with the use of synthesis in microemulsions, to compare the temperature of nanoparticle formation during microemulsion synthesis and the classical synthesis of stepwise precipitation from aqueous solutions. Study the influence of the synthesis method on the magnetization properties.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Nano-size spinel composites $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $x = 0-1$ were synthesized by using microemulsion of cetyltrimethylammonium bromide, cyclohexane, and n-pentanol. The obtained mixture of cetyltrimethylammonium bromide (1 g), cyclohexane (75 ml), and n-pentanol (2.5 ml) was stirred for 20 min. The aqueous solution of oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1.2 M, 3.75 ml) was added to obtained mixture and was stirred for 1 h. After that aqueous solutions (1.25 ml) containing $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.4x M), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.4-0.4x M), and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0.8 M) were added to the obtained microemulsion and stirred for 20 h at room temperature. Obtained zinc-nickel-iron oxalate was washed with methanol, dried, and milled in an agate mortar. After calcination at 400 °C for 4 h, spinel-type ferrite of $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was formed.

For comparison, $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ materials were synthesized by co-precipitation from aqueous solutions. A route similar to that described in [25] was used. The solutions of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ were used as initial reagents. The precipitant was an aqueous solution of NaOH.

The precipitation was carried out in several stages. At each stage determined constant pH values had been met. Initially, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ salt solutions and precipitant solutions were added to the reactor dropwise at the pH value of $4 \div 4.5$ with continuous stirring. After precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, the pH of the mother liquor was adjusted to $7.0 \div 7.2$ and a solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ salt and a precipitant were added. After precipitation of $\text{Zn}(\text{OH})_2$, the pH of the mother liquor was raised to $8.5 \div 8.7$, and a solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ salt and a precipitant were added dropwise with continuous stirring.

After precipitation of all the components, the suspension was heated to 80 °C for 1 hour. The precipitate obtained was filtered off from the mother liquor and washed on the filter with double-distilled water. The resulting product was dried in an oven in a cuvette at the temperature of 110–120 °C. The final product was obtained after heat treatment of the precipitate in a muffle furnace with an automatic program control unit in an air atmosphere at temperatures of 600 °C, 700 °C, 800 °C, and 850 °C for two hours.

X-ray powder diffraction was performed using a DRON-4-07 diffractometer (Cu K α radiation, 40 kV, 20 mA) for the analysis of phases formed during the synthesis. The unit cell parameters of the samples were calculated using the Le Bail procedure and the FullProf software [26]. Anisotropic distribution of powder particles was ensured by sieving through a sieve onto the surface of a quartz substrate with an applied organic binder. The average stress coefficient was calculated by the Williamson-Hall method.

The size and morphology of nanoparticles were studied by transmission electron microscopy (TEM) using Scanning Transmission Microscope JEM-2100F. To study nanoparticles by the TEM method, powder particles were deposited on the Agartscintific copper mesh. Using the imageJ [27] calculations by the method of the equivalent circle diameter were performed [28]. Sampling was performed in three different regions based on at least 50 grains in each region.

The infrared absorption spectra of the sample were recorded in the wave number range 390–1800 cm⁻¹ by using an FTIR-650 spectrometer (using the technique of pressing samples from KBr where $m_{\text{sample}}/m_{\text{KBr}} = 1/50$).

The saturation magnetization (M_s), coercivity (H_c), remanence (M_r), and squareness (M_r/M_s) at room temperature were performed using a commercial VSM-250 vibrating sample magnetometer in the magnetizing field (H) range from -10 to 10 kOe.

Mössbauer spectra were obtained with an MS1101E spectrometer. Its resolution is characterized by a half-width of 0.24 mm/s for sodium nitroprusside as an absorber. The non-linearity of the velocity scan was smaller than 0.45 % at the conditions used in measurements. ⁵⁷Co in chromium with an activity of 25 mC served as a source of gamma quanta. The spectra were fitted with the Lorentz lineshape, the linewidth being considered as an iteration parameter.

The XRD patterns of the Zn–Ni ferrioxalate precursor and Zn_xNi_{1-x}Fe₂O₄ materials, calcined for 2 h at different temperatures are shown in **Fig. 1**. As the air temperature increases, metal oxalates decompose with the formation of metal oxides and carbon dioxide. It was shown that the single-phase product Zn_xNi_{1-x}Fe₂O₄ is formed after 400 °C (**Fig. 1a**). The obtained XRD diffraction patterns for each sample after 400 °C heat treatment contain the diffraction peaks of Zn_{0.4}Ni_{0.6}Fe₂O₄ with the spinel structure. No other diffraction lines were observed. The sharp peaks indicate well-crystallized grains after sintering at 600 °C. Also, for comparison, XRD data for materials synthesized by precipitation from aqueous solutions are shown (**Fig. 1b**), a single-phase product formation begins at 600 °C. Thus, microemulsion synthesis of Zn_xNi_{1-x}Fe₂O₄ particles provided a decrease in temperatures of treatment (200 °C compared with the temperature for co-precipitated ferrites).

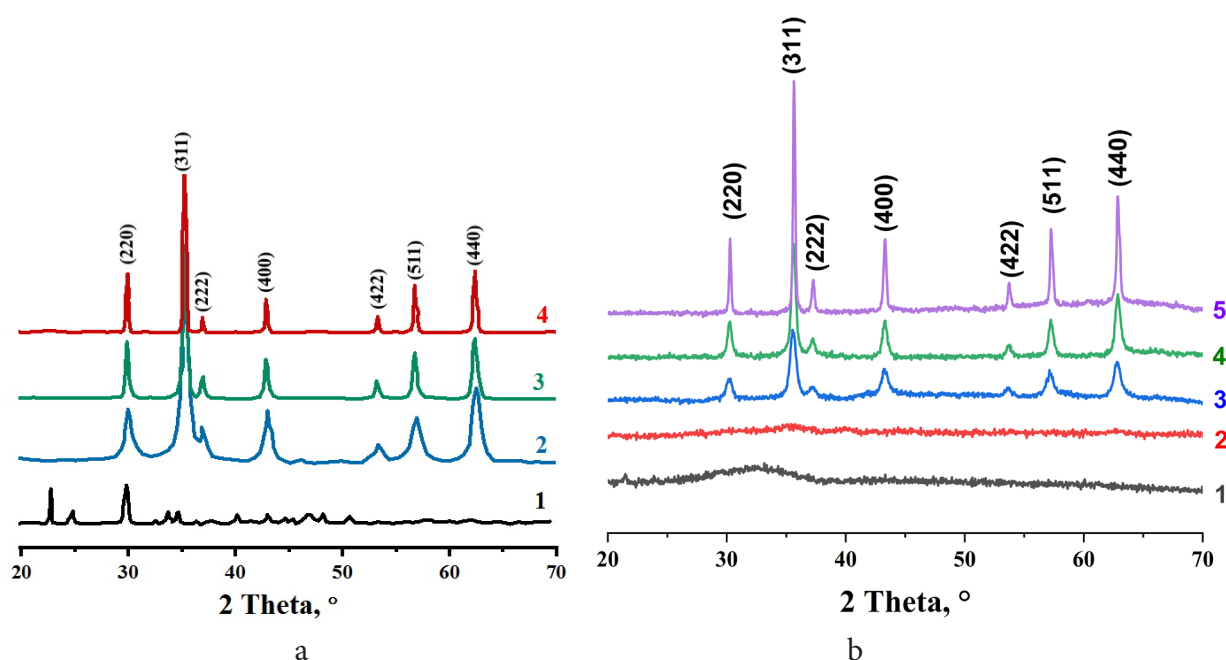


Fig. 1. a – XRD patterns of the Ni–Zn ferrioxalate precursor at $x=0.4$ (1) and $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ material calcined at 400 °C (2), 600 °C (3), and 800 °C (4) synthesized by the method of microemulsions;

b – XRD patterns of the $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite calcined at 120 °C (1), 400 °C (2), 600 °C (3), 800 °C (4), and 850 °C (5) synthesized by the precipitation from aqueous solutions.

Le Bail method was used to determine lattice parameters of ferrite particles (**Fig. 2**). It can be seen, that crystal lattice parameters in materials synthesized by the method in microemulsions increase with Zn content (**Table 1**). For instance, spinel ferrites have the general formula of AFe_2O_4 (where A: Fe, Co, Ni, Zn). The unit cell contains 32 O^{2-} ions in cubic close packing with 8 tetrahedral and 16 octahedral occupied sites. Zinc–nickel ferrite is a mixed spinel in which tetrahedral sites are occupied by Zn^{2+} and Fe^{3+} ions and the octahedral sites are occupied by Ni^{2+} and Fe^{3+} in the cubic spinel lattice. In inverse spinel NiFe_2O_4 half of the Fe^{3+} ions preferentially fill the tetrahedral sites A sites and the rest occupy the octahedral B sites. Zinc ferrite ZnFe_2O_4 is a normal spinel-type where Fe^{3+} ions occupy B sites, which

allow antiferromagnetic interactions between B–B ions to dominate in the magnetic properties of zinc ferrite. And the reason for an increase in the lattice parameter is the large Zn^{2+} ions size, larger than the radius of Ni^{2+} and O^{2-} . Therefore, we can conclude that Zn^{2+} ions enter the lattice and solid solutions of nickel-zinc ferrites are formed.

Particle size and particle morphology were estimated by transmission electron microscopy (TEM). $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples synthesized at 600 °C for the microemulsions synthesis method and 800 °C for the stepwise precipitation method with well-crystallized grains were selected for TEM studies and to calculate the lattice parameters (**Table 1**). The TEM images of the samples synthesized by both methods (**Fig. 3**) show that the Ni–Zn ferrite nanoparticles are of

uniform size of nano-dimensions and are highly crystalline. Samples exhibited good dispersion, spherical morphology and grain boundaries were well-developed. The average size of the crystallites changes slightly with the increase in zinc concentration. The grain size changes in the range of 29–42 nm (for $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

synthesized in microemulsions at 600 °C), 48–60 nm (at 800 °C) and 52–66 nm (for $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by precipitation from aqueous solutions at 800°C) (Table 1). As can be seen (Fig. 3a, b), an increase in synthesis temperature leads to an increase in particles size.

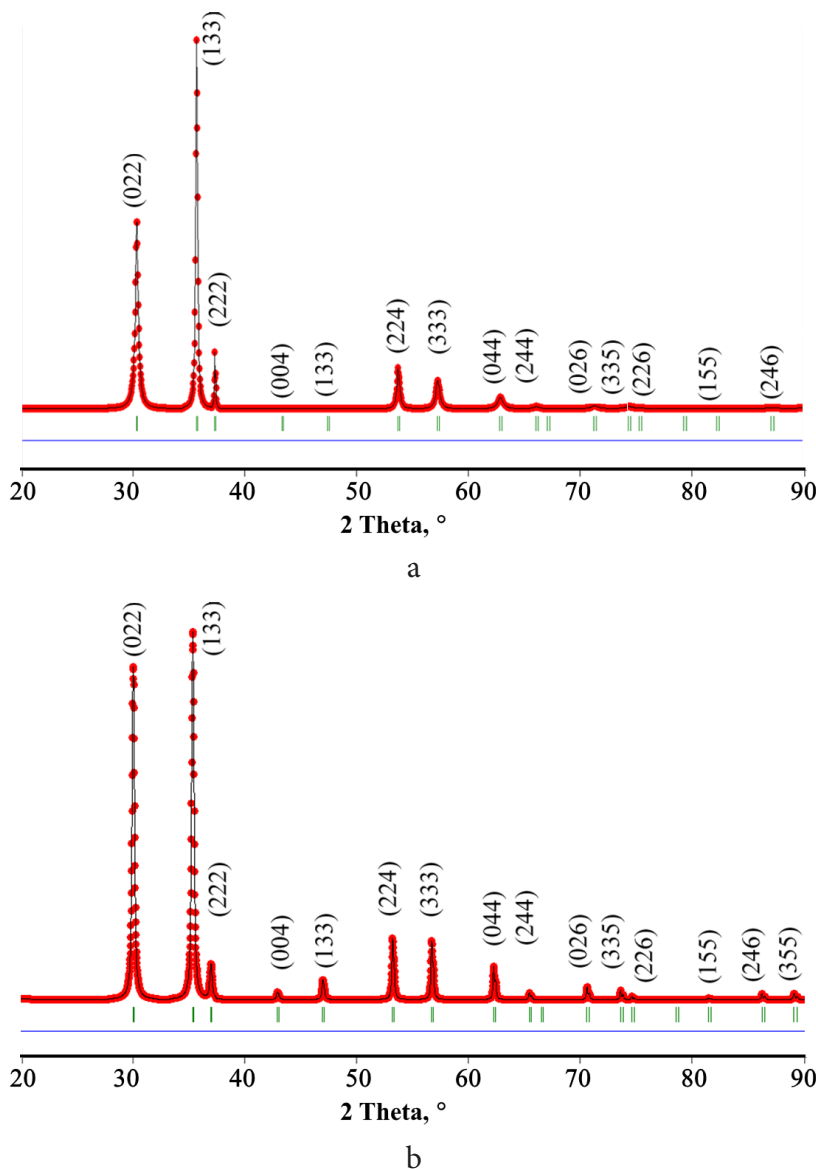


Fig. 2. Le Bail refinement of X-ray data for $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite synthesized by the method in microemulsions (a) and synthesized by the precipitation from aqueous solutions (b).

There was no significant change in the lattice parameter for $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite synthesized by both methods, as shown in **Table 1**. Variation in the lattice parameter with increasing the calcination temperature suggests a change in the cations distribution between tetrahedral A and octahedral B sites due to thermal fluctuation [29]. A change in the cations distribution causes a change in the mean ionic radii of A-site (r_A) and B-site (r_B) [30]. Lattice strain for particles synthesized by the microemulsion method is higher compared to ferrites synthesized by stepwise precipitation.

Table 1.

Lattice parameters (a), the average size of crystallites D_{TEM} of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ particles synthesized by the method in microemulsions at 600 °C and synthesized by the precipitation from aqueous solutions 800 °C. R_b is the Bragg coefficient, R_f is the form conformity factor and the lattice strain η .

$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by the method in microemulsions at 600 °C											
x	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
$a, \text{\AA}$	8.331	8.341	8.351	8.362	8.375	8.391	8.410	8.418	8.431	8.444	8.452
D_{TEM}, nm	32	37	29	36	31	35	30	36	39	42	37
$\eta, \times 10^{-3}$	0.90	1.05	1.78	1.99	2.37	2.58	3.05	3.16	3.06	2.89	2.74
$R_f, \%$	6.5	4.4	5.2	4.7	5.3	5.1	5.1	4.7	4.7	4.5	5.3
$R_{Bragg}, \%$	3.7	3.8	3.5	3.1	3.2	2.9	4.2	8.7	4.1	3.7	4.2
$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by the precipitation from aqueous solutions at 800 °C											
x	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
$a, \text{\AA}$	8.387	8.393	8.399	8.407	8.426	8.430	8.433	8.447	8.454	8.472	8.483
D_{TEM}, nm	52	54	58	63	55	52	62	58	64	66	60
$\eta, \times 10^{-3}$	0.64	0.68	0.71	0.83	0.85	0.87	0.90	0.94	1.14	0.98	0.97
R_f	5.8	5.4	5.4	4.5	5.7	4.6	5.6	4.4	5.3	5.2	4.8
R_{Bragg}	4.2	4.7	4.2	3.6	4.2	3.5	4.6	3.7	4.5	4.4	3.7

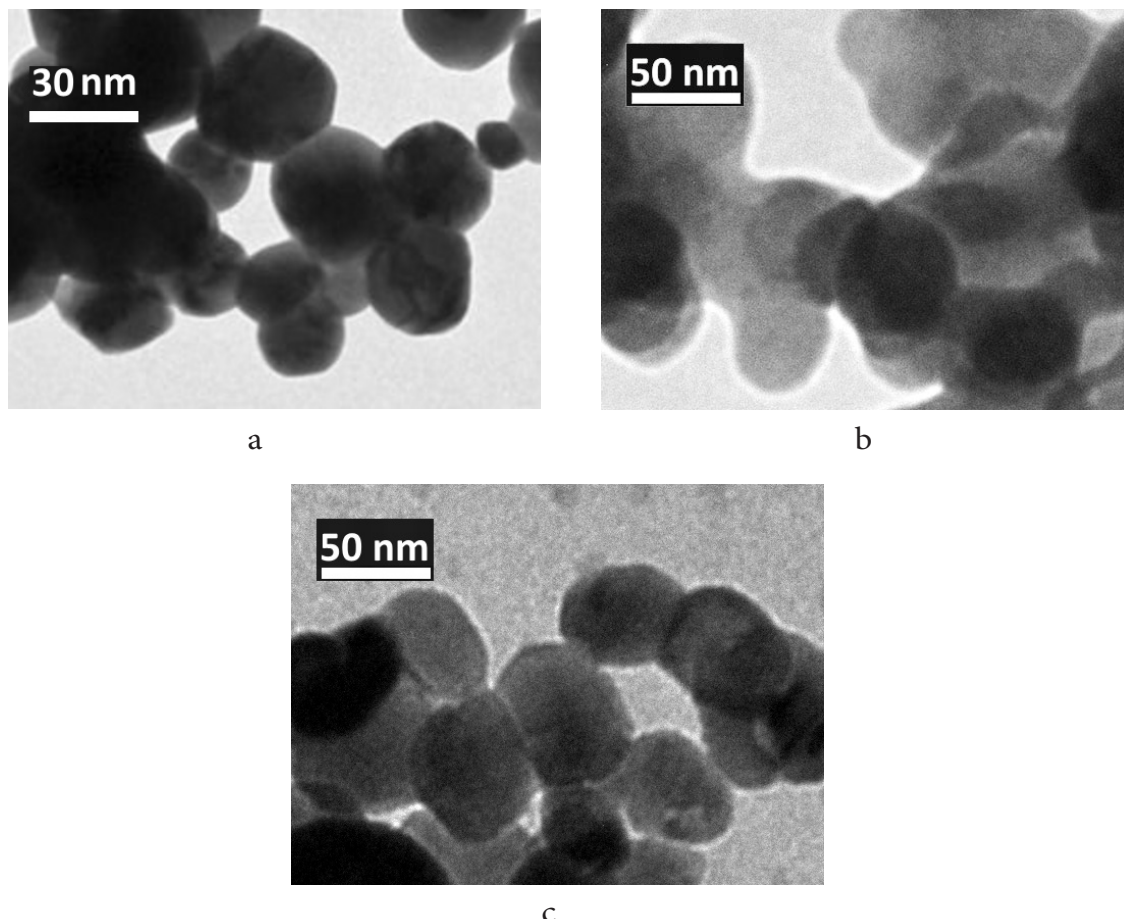


Fig. 3. TEM image of $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite synthesized from microemulsions after heat treatment at 600 °C (a), at 800 °C (b) and by co-precipitation after heat treatment at 800 °C (c).

The $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ materials' characterization was also carried out by FTIR within the wavelength range of 400–2000 cm^{-1} (**Fig. 4**). Strong vibration in curve 1 at 1632 cm^{-1} is assigned to asymmetric $\nu_a(\text{CO})$ vibration and the strong vibration at 1310 cm^{-1} is assigned as symmetric $\nu_s(\text{CO})$ vibration of the oxalate group [31–33]. The observed spectral region at 1357 cm^{-1} is attributed to C–C symmetrical stretching in zinc-nickel ferrioxalate (**Fig. 4**, curve 1). These regions are absent in $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (**Fig. 4**, curve 2). The peak at 823 cm^{-1} was assigned to the C–C bending vi-

bration absorption in curve 1 and disappeared in curve 2 indicating that oxalate was decomposed in heat treatment, which can be verified by XRD data. The other low energy vibration at 740 cm^{-1} in curve 1 can be related to mixed vibrations arising from stretching and bending mode including water in the lattice. Bending vibrations of Zn–O, Ni–O, and the vibration of Fe–O in the tetrahedron may be related to the two absorption peaks in the 550–670 cm^{-1} in curve 1. After calcination these peaks are absent but a single peak of metal oxides at 583 cm^{-1} in curve 2 has appeared.

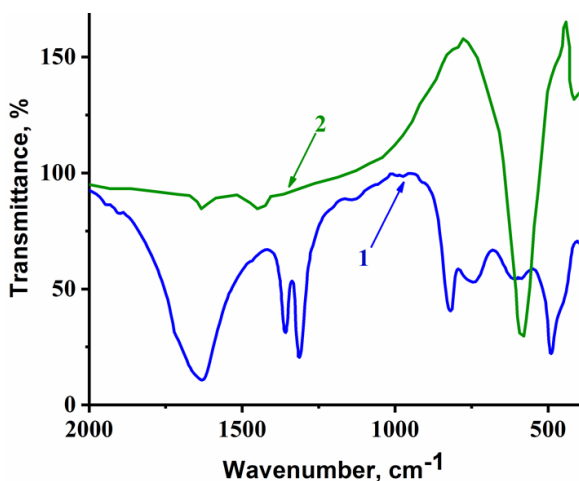


Fig. 4. Infrared spectra of zinc-nickel ferrioxalate (1) and $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (2) obtained by calcining at 600 °C for 2 h.

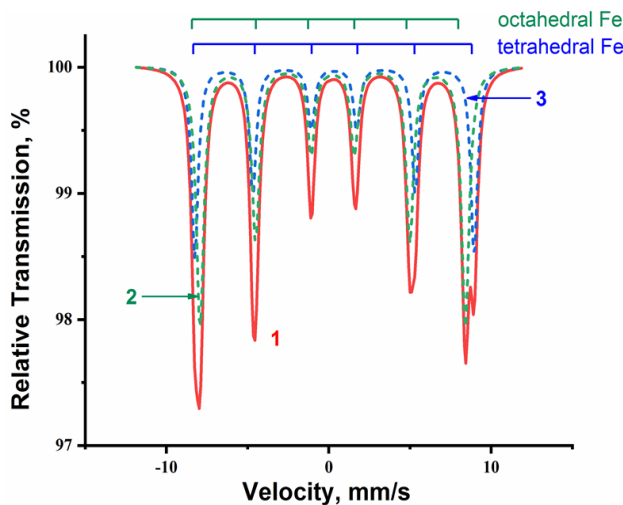


Fig. 5. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles at room temperature. The experimental data are represented as a bold red line (1), while two components corresponding to the octahedral and tetrahedral sites in the spinel structure are represented as green (2) and blue (3) lines, respectively.

In Fig. 5 the Mössbauer spectrum of the $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite at room temperature

is shown. Fe^{3+} ions occupy lattice sites in two sub-lattices of spinel, thus two sextets are observed in the spectrum. Sextet lines broaden with increasing zinc content, which occupies tetrahedral positions in the structure.

It was found that the cations in the sub-lattice are distributed randomly. The Fe^{3+} ions in the tetrahedral position give a less ultrafine field and isomeric shift compared to the Fe^{3+} ions in the octahedral field of ligands. Fe^{3+} ion has a high spin compared with Zn^{2+} , as the Zn concentration increases, the ultrafine values decrease due to the presence of Zn as the nearest neighbour of Fe.

Magnetic characteristics of powders of all compositions, synthesized at 800 °C (and at 600 °C for the synthesis from microemulsions), were determined using a vibrating magnetometer. Samples demonstrate the magnetically soft behaviour (Fig. 6).

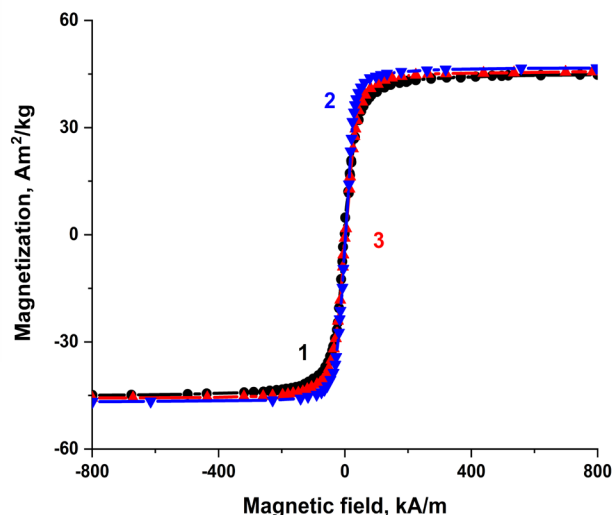


Fig. 6. Hysteresis loops at room temperature of $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites synthesized from microemulsions after heat treatment at 600 °C (1), at 800 °C (2) and by co-precipitation after heat treatment at 800 °C (3).

Magnetic properties change with increasing Zn concentration. The highest value of saturation magnetization was observed for $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite synthesized by the method of microemulsions after the heat treatment at 800 °C. The particles of the obtained powders have high saturation magnetization $M_s = 45.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for synthesis from microemulsions and $M_s = 44.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for co-precipitated samples, the low coercive force $H_c = 1.3 \text{ kA/m}$ and $H_c = 3 \text{ kA/m}$, respectively. Although the characteristics of particles synthesized from microemulsions appear to be slightly better, the difference for magnetization is within the margin of error.

CONCLUSIONS. The formation temperatures of single-phase spinels synthesized from microemulsions and precipitation from aqueous solutions were determined by X-ray analysis. It was found that the materials synthesized by the microemulsion method have lower particle formation temperatures (the difference is 200 °C). The parameters of the elementary cell and the average size of nanoparticles were calculated by the method of full profile analysis. It was found that with an increase in zinc, the parameter of the unit cell increases uniformly by Vegard's law. The average size of nanoparticles also increases with increasing zinc. The formation of the spinel structure was proved by the method of IR spectroscopy. Mössbauer spectroscopy showed that the cations in the sub-lattice are distributed randomly. The study of magnetic properties confirmed that the materials are magnetically soft and have a high saturation magnetization. The magnetization of materials synthesized from emulsions and precipitation from aqueous solutions differ little while coercive force differs near 3 times (1.3 and 3 kA/m) and is lower for the parti-

cles synthesized from microemulsions. At the same time, lower treatment temperatures allow the formation of smaller particles, higher stoichiometry, and homogeneity of the resulting product, making it more applicable in films and high-quality coating deposition.



ACKNOWLEDGEMENTS. The authors express their gratitude to the Armed Forces of Ukraine for providing security to perform this work. This work has become possible only because of the resilience and courage of the Ukrainian Army.

This work was supported by the NAS of Ukraine in the framework of the Target Program of Scientific Researches of the NAS of Ukraine "Grants of the NAS of Ukraine to research laboratories/groups of young scientists of the NAS of Ukraine" No 0121U110363 (2021–2022).

The authors are grateful to the Center of Mössbauer spectroscopy in G. V. Kurdyumov Institute for metal physics of the National academy of sciences of Ukraine.

МІКРОЕМУЛЬСІЙНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ ЦИНК-НІКЕЛЕВИХ ФЕРИТІВ ТА ЇХНІ МАГНІТНІ ВЛАСТВОСТІ

**Т. О. Плутенко¹, О. І. В'юнов^{*1},
О. П. Федорчук¹, М. О. Плутенко²,
С. О. Солопан¹, Б. С. Хоменко¹**

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

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01033, Україна

e-mail: vyunov@gmail.com

Ферити – магнітні діелектрики, вирізняються серед інших матеріалів поєднанням високих магнітних характеристик та низькою електричною провідністю. Тому їх широко використовують у виробництві електронних пристроїв, різних типів не-взаємних надвисокочастотних компонентів, магнітних рідин, поглиначів, в оптиці, а також у самоконтрольованій магнітній гіпертермії. Незважаючи на давню історію досліджень, триває удосконалення методів отримання феритів та їхніх характеристик, вивчення окремо об'ємних матеріалів та нанорозмірних часток.

У роботі синтезовано тверді розчини нікель-цинкових феритів $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ з мікроемульсій та осадженням із водних розчинів. Проведено РФА-дослідження часток, ІЧ-спектроскопію, мессбауерівську спектроскопію, дослідження магнітних властивостей часток із використанням вібраційного магнітометра. Було порівняно властивості отриманих нанорозмірних частинок феритів, синтезованих двома методами.

Використання синтезу з мікроемульсій дозволило знизити температуру формування однофазного продукту на 200 °С порівняно з осадженням із розчинів. Це також дає можливість отримання часток меншого розміру, забезпечити більшу однорідність матеріалу, краще витримати стехіометрію складу у об'ємі.

Встановлено, що збільшення вмісту цинку призводить до збільшення параметрів елементарної комірки. ІЧ-спектроскопія підтвердила повне розкладання й виведення оксалату при синтезі феритів із мікроемульсій. Мессбауерівські спектри матеріалів підтвердили присутність йонів заліза в

обох ґратках фериту й формування твердого розчину. Намагніченість частинок, синтезованих різними методами, відрізняється несуттєво, тоді як коерцитивна сила відрізняється в рази (1,3 і 3 кА/м) і є меншою для зразків, синтезованих із мікроемульсій.

Вказані параметри дозволяють стверджувати, що отримані частинки можна використовувати при створенні магнітних плівок, добротних магнітних покриттів та компонентів на їхній основі.

Ключові слова: $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, магнітні властивості, постійна ґратки, заміщення цинку.

REFERENCES

1. Qindeel R., Alonizan N.H., Alghamdi E.A., Awad M.A. Synthesis and characterization of spinel ferrites for microwave devices. *J Sol-Gel Sci Techn.* 2021. **97**(3): 593–599. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05470-9>.
2. Dongquoc V., Kuchi R., Van P.C., Surabhi S., Lee S.W., Kim D., et al. Enhancing magneto-optical and structural properties of Bi-YIG thin film on glass substrate using poly(vinylpyrrolidone)(PVP) assisted MOD method. *Ceram Int.* 2019. **45**(16): 20758–20761. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.061>.
3. Saravanan R. Ferrite Materials for Memory Applications: Materials Research Forum LLC; 2017; 11th November 2017. 172 p.
4. Tovstolytkin A.I., Kulyk M.M., Kalita V.M., Ryabchenko S.M., Zamorskyi V.O., Fedorchuk O.P., et al. Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia. *J Magn Magn Mater.* 2019. **473**: 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.075>.

5. Narang S.B., Pubby K. Nickel Spinel Ferrites: A review. *J Magn Magn Mater.* 2021; **519**: 167163(1–114). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>.
6. Yamada K., Kogiso K., Shiota Y., Yamamoto M., Yamaguchi A., Moriyama T., et al. Dependence of Gilbert damping constant on microstructure in nanocrystalline YIG coatings prepared by co-precipitation and spin-coating on a Si substrate. *J Magn Magn Mater.* 2020. **513**: 167253(1–11). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167253>.
7. Sitidze Y., Sato H. Ferrites [Russian translation]. Moscow, Russian Federation: Mir. 1964. 408 p.
8. Shaikh P.A., Kambale R.C., Rao A.V., Kolekar Y.D. Effect of Ni doping on structural and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$. *J Magn Magn Mater.* 2010. **322**(6): 718–726. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.10.048>.
9. Zabotto F.L., Gualdi A.J., Eiras J.A., de Oliveira A.J.A., Garcia D. Influence of the Sintering Temperature on the Magnetic and Electric Properties of NiFe_2O_4 Ferrites. *Mater Res-Ibero-Am J.* 2012. **15**(3): 428–433. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000043>.
10. Cherpin C., Lister D., Dacquait F., Liu L.H. Study of the Solid-State Synthesis of Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman Spectroscopy. *Materials.* 2021. **14**(10): 2557(1–9). <https://doi.org/10.3390/ma14102557>.
11. Hwang J., Choi M., Shin H.S., Ju B.K., Chun M. Structural and Magnetic Properties of NiZn Ferrite Nanoparticles Synthesized by a Thermal Decomposition Method. *Appl Sci-Basel.* 2020. **10**(18): 6279(1–11). <https://doi.org/10.3390/app10186279>.
12. Tomar D., Jeevanandam P. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles with different morphologies via thermal decomposition approach and studies on their magnetic properties. *J Alloy Compd.* 2020. **843**: 155815(1–60). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155815>.
13. Koseoglu Y., Alan F., Tan M., Yilgin R., Ozturk M. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. *Ceram Int.* 2012. **38**(5): 3625–3634. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.001>.
14. Tsay C.Y., Chiu Y.C., Lei C.M. Hydrothermally Synthesized Mg-Based Spinel Nanoferrites: Phase Formation and Study on Magnetic Features and Microwave Characteristics. *Materials.* 2018. **11**(11): 2274(1–11). <https://doi.org/10.3390/ma11112274>.
15. Chen D.H., He X.R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Mater Res Bull.* 2001. **36**(7-8): 1369–77. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00620-1).
16. Majid F., Rauf J., Ata S., Bibi I., Malik A., Ibrahim S.M., et al. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 ferrite: Sol-gel and hydrothermal synthesis routes effect on magnetic, structural and dielectric characteristics. *Mater Chem Phys.* 2021. **258**: 123888(1–28). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123888>.
17. Sagadevan S., Chowdhury Z.Z., Rafique R.F. Preparation and Characterization of Nickel ferrite Nanoparticles via Co-precipitation Method. *Mater Res-Ibero-Am J.* 2018. **21**(2): 1–5. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0533>.
18. Shi Y., Ding J., Liu X., Wang J. NiFe_2O_4 ultra-fine particles prepared by co-precipitation/mechanical alloying. *J Magn Magn Mater.* 1999. **205**(2-3): 249–54. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00504-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00504-1).
19. Han M.H. Development of synthesis method for spinel ferrite magnetic nanoparticle and its superparamagnetic properties: Georgia Institute of Technology; 2008.
20. Maaz K., Mumtaz A., Hasanain S.K., Ceylan A.

- Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater.* 2007; **308**(2): 289–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>.
21. El-Okr M.M., Salem M.A., Salim M.S., El-Okr R.M., Ashoush M., Talaat H.M. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization. *J Magn Magn Mater.* 2011. **323**(7): 920–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.069>.
22. Maaz K., Mumtaz A., Hasanain S.K., Ceylan A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater.* 2007. **308**(2): 289–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>.
23. Jalali-Jivan M., Garavand F., Jafari S.M. Microemulsions as nano-reactors for the solubilization, separation, purification and encapsulation of bioactive compounds. *Adv Colloid Interfac.* 2020. **283**: 102227(1–15). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102227>.
24. Kubacka A., Caudillo-Flores U., Barba-Nieto I., Muñoz-Batista M.J., Fernández-García M. Microemulsion: A versatile synthesis tool for photocatalysis. *Curr Opin Colloid In.* 2020. **49**: 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.04.009>.
25. Belous A., Tovstolytkin A., Fedorchuk O., Shlapa Y., Solopan S., Khomenko B. Al-doped yttrium iron garnets $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$: Synthesis and properties. *J Alloy Compd.* 2021. **856**: 158140 (27). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158140>.
26. Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospective. *Powder Diff.* 2005. **20**(4): 316–26. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
27. Collins T.J. ImageJ for microscopy. *Biotechniques.* 2007. **43**(1): 25–30. <https://doi.org/10.2144/000112517>.
28. International Organization of Standardization. Microstructural characterization – Part 1: Determination of grain size and size distribution. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) 2012. 22.
29. Indrayana I.P.T., Siregar N., Suharyadi E., Kato T., Iwata S. The calcination temperature dependence of microstructural, vibrational spectra and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *J Phys Conf Ser.* 2016. **776**: 012021(1–8). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/776/1/012021>.
30. Shamgani N., Gholizadeh A. Structural, magnetic and elastic properties of $\text{Mn}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles. *Ceram Int.* 2019. **45**(1): 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.158>.
31. Shamsipur M., Roushani M., Pourmortazavi S.M. Electrochemical synthesis and characterization of zinc oxalate nanoparticles. *Mater Res Bull.* 2013. **48**(3): 1275–1280. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.032>.
32. Karahaliloglu Z., Demirbilek M., Sam M., Saglam N., Mizrak A.K., Denkbaz E.B. Surface-modified bacterial nanofibrillar PHB scaffolds for bladder tissue repair. *Artif Cell Nanomed B.* 2016. **44**(1): 74–82. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.913053>.
33. Roy M., Meena S.K., Kusurkar T.S., Singh S.K., Sethy N.K., Bhargava K., et al. Carbondioxide Gating in Silk Cocoon. *Biointerphases.* 2012. **7**(1–4): 45(1–11). <https://doi.org/10.1007/s13758-012-0045-7>.

Стаття надійшла 15.08.2022.

ШЛЯХИ ЗМІНИ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНИХ, ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАФЕНІВ

Р. А. Пантелеймонов^{1,2}

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

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, просп. Акад. Вернадського 38, Київ 03142, Україна
e-mail: radik20031@gmail.com

Проведено літературний аналіз джерел за методами синтезу та їхнього впливу на структурно-морфологічні, фізико-хімічні й електрохімічні властивості графенів та графеноподібних структур. Встановлено, що ці властивості мають чітку залежність від методу синтезу, вихідних матеріалів та складу середовища синтезу. Розглянуто вплив складу рідкого середовища та температурних чинників на зміну властивостей графенів при використанні синтезу в плазмо-дуговому розряді. Показано, що синтез у рідкому середовищі з використанням плазмо-дугового розряду дає можливість скорочення стадій синтезу завдяки модифікації графеноподібних структур активними радикалами, що утворюються в плазмі дуги, та високу чистоту отриманого продукту.

Ключові слова: вуглець, графен, синтез, середовище, рідкий азот, вода, адсорбція.

ВСТУП. Графен є одним із найцікавіших матеріалів, які досліджують на сьогодні, не тільки з теоретичної точки зору, але й з огляду на потенційні практичні можливості застосування. Це двовимірний матеріал, який складається з атомів вуглецю, що утворюють шестичленні кільця [1]. Чудовою особливістю графену є те, що енергія електронів лінійно залежить від хвильового вектора поблизу точок перетину в зоні Брюллієна, а енергетична відстань між валентною зоною і зоною провідності відсутня,

тому носії заряду імітують релятивістські частинки, які найкраще можна описати рівнянням Дірака, а не рівнянням Шредингера [2]. Він також проявляє й інші властивості, такі як дробовий квантовий ефект Холла за кімнатної температури, ефект амбіполярного електричного поля, а також балістичну провідність носіїв заряду. Графеноподібні зразки з двома шарами (двошаровий графен) і більш ніж двома, але менш ніж десятьма шарами (багатошаровий графен) становлять однаковий інтерес [3].

Графен з ароматичною структурою має багато вуглець-вуглецевих зв'язків у площині, які забезпечують вільні π -електрони та реакційні центри для поверхневих реакцій. Як двомірна система, графен забезпечує абсолютну межу мініатюризації, принаймні в одному напрямку, і ідеальним чином підходить до сучасних планарних технологій [4].

Рухливість носіїв заряду в графені досягає рекордних значень і майже не залежить від їхньої концентрації [5]. Це дає можливість його реалізації в реальних приладах балістичного транспорту навіть за кімнатної температури, що є перспективним для високочастотних і малошумних елементів мікроелектроніки. Висока оптична прозорість (коефіцієнт пропускання складає 97,7%), висока провідність, хімічна інертність, а також можливість керування величиною забороненою зоною графену роблять його перспективним для електроніки [6].

Слід додати, що графен, який має рекордне значення коефіцієнта теплопровідності, розглядають як основу матеріалів для наноелектроніки майбутнього [7]. Реалізація величезного потенціалу прикладного використання, закладеного в графені, можлива лише в результаті розроблення простих і порівняно недорогих методів отримання цих матеріалів у макроскопічних кількостях із бажаними характеристиками [8]. Протягом кількох років, що пройшли з моменту відкриття першого методу виділення графену, заснованого на механічному розщепленні графітових шарів [9], зусилля багатьох лабораторій було спрямовано на розвиток нових, більш ефективних підходів до вирішення зазначеного завдан-

ня. Це призвело до розроблення низки нових технологічних підходів до отримання та очищення графену, причому цінність цих технологій виходить за рамки вирішення конкретного практичного завдання. Просування в цьому напрямку стимулювало не тільки розвиток нових підходів до отримання графену, але також розроблення методів дослідження, що дозволяють контролювати процедуру одержання цього матеріалу та його композитів, стежити за параметрами структур у процесі синтезу [10].

Метою огляду стало вивчення методів синтезу та їхній вплив на структурно-морфологічні, фізико-хімічні й електрохімічні властивості графенів та графеноподібних структур.

Методи синтезу графену та його похідних. Обговорення методів синтезу зосереджено переважно на отриманні графену, що не буде потребувати додаткового очищення, які дадуть змогу направлено синтезувати потрібні структури графену, модифікувати його для покращення тієї чи іншої властивості, що в подальшому дуже важливо для використання його в промисловості. Про механізми синтезу та детальні дослідження графену повідомлено в джерелі [11]. Синтез графену можна виконати двома основними способами: низхідними (руйнівальними) і висхідними (будівельними) методами.

Висхідними методами синтезують графен та його похідні з використанням інших джерел вуглецю, крім графіту. Ці методи створюють графенові матеріали з попередників атомарного розміру. Висхідні методи включають хімічне осадження з парової фази, епітаксійне зростання, газофазний синтез без субстрату, матричний метод

та тотальний органічний синтез. Незважаючи на те, що висхідними методами синтезують графенові вироби з майже бездефектною та великою площею поверхні, вони часто пов'язані з високими виробничими витратами та складними операційними налаштуваннями [12–16] (Таблиця 1).

Методи «згори вниз», такі як механічне та рідкофазне відлущування, окисне відлущування – відновлення та дуговий розряд.

Ці методи руйнують великі прекурсори на основі вуглецю з утворенням нанорозмірного графену. Як правило, деякі низхідні методи мають високу масштабованість і дозволяють отримувати продукцію високої якості, але мають труднощі з отриманням продукції з властивостями, що незмінні у часі, низьким виходом і значною мірою залежать від вихідного матеріалу кінцевого графіту [17–20] (Таблиця 1).

Таблиця 1

Методи отримання графенових наноструктур

Table 1

Methods of obtaining graphene nanostructures.

№	Назва методу	Отримані структури	Недоліки	Літературні джерела
1.	Хімічне осадження з парової фази	Графен	– низька пропускна здатність; – очищення від залишків каталізатора; – перенесення на інші субстрати; – висока вартість виробництва	[12]
2.	Епітаксійний ріст	Графен	– неоднорідні структури – виділення тетрафторетилену	[13]
3.	Газофазний синтез без субстрату	графен	– видалення небажаних аморфних матеріалів	[14]
4.	Матричний метод	Графен	– великий за обсягом етап миття – можливість руйнування графену під час видалення шаблону	[15]
5.	Тотальний органічний синтез	Графен	– поява побічних реакцій – контроль якості отриманих структур	[16]
6.	Механічні розщеплення	Графен	– очищення графену від клею – контроль якості отриманих структур	[17]
7.	Окисне відлущування-відновлення	відновлений оксид графену	– використання токсичних відновників; – низька площа поверхні; – погана електронна провідність	[18]
8.	Рідкофазне відлущування	графен	– дефекти на краях та базальних площинах	[19]
9.	Синтез в плазмо-дуговому розряді	графен, вуглецеві нанотрубки, фулерени	– висока точність, необхідна для управління процесом – енергоємний характер виробництва.	[20]

На сьогодні найбільшу увагу приділяють методам отримання графеноподібних структур, які дозволяють цілеспрямовано модифікувати вихідні матеріали та їхню електронну конфігурацію для формування потрібної властивості, що дозволить значно розширити область практичного застосування графеноподібного кінцевого продукту [21]. Отже, метод одержання цих структур у плазмо-дуговому розряді дає саме таку можливість. Тому зупинимося на ньому детальніше. Незважаючи на недолі-

ки цього методу, плазмо-дуговий розряд із графітовими електродами, що відбувається в атмосфері інертного газу, є одним із найбільш ефективних способів перетворення кристалічного графіту на вуглецеві поверхневі структури. На основі подібного підходу було розроблено методи отримання фулеренів [22], вуглецевих нанотрубок [23], а також графену [11] у макроскопічних кількостях, що зробило ці структури доступними для широкого кола дослідників.

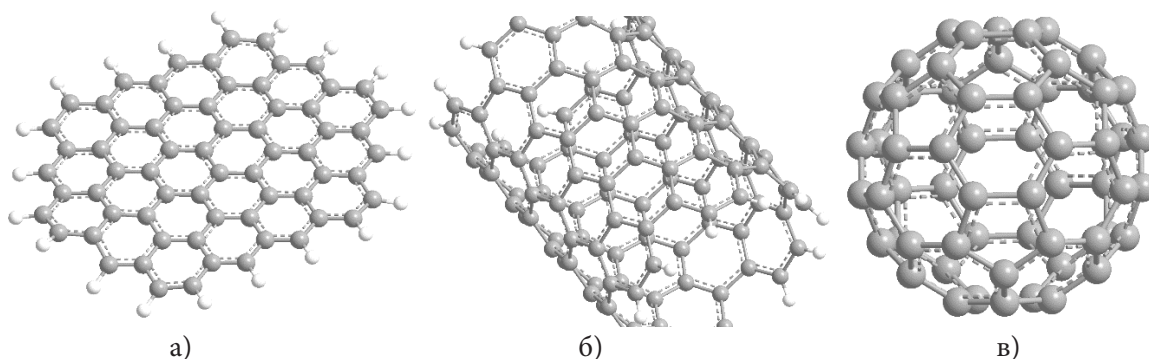


Рис. 1 – Схеми будови різних модифікацій вуглецю: а) графен; б) вуглецева нанотрубка; в) фулерен C_{60}

Fig. 1. – Schemes of the structure of various modifications of carbon: а) graphene; б) carbon nanotube; в) fullerene C_{60} .

Особливості синтезу графенів у рідкому середовищі. Як середовище в синтезі графенів використовують не тільки гази, а й рідини [9]. Крім цього, саме рідини є більш ефективними і зручними для отримання певних графеноподібних структур. Їхнє використання надає низку переваг: можливість створення безперервного синтезу наноструктур, невеликий конгломерат наноструктур, відсутність використання вакуумної системи, яка є важкою в експлуатації. Відмітимо також, що рідини дозволяють миттєво зупиняти процес перебігу

реакцій, що є вирішальним для конденсації вуглецевих структур певного типу: графенів, нанотрубок різного діаметру та довжини фулеренів.

Крім цього, зазначений метод має низку переваг, а саме: низькі енергетичні затрати та витрати реагентів, високу чистоту отриманих наночастинок, малу кількість додаткових хімічних методів очищення від домішок. Це дає змогу отримувати високий вихід кінцевого продукту (до 60 %) та можливість використання деяких продуктів перероблення як вихідних реагентів. Як рідке

середовище перспективно використовувати рідкий азот та дистильовану воду [24].

Вплив складу рідкого середовища на структурні особливості графенів. Склад рідкого середовища, а саме його природа, котра регулює насамперед можливість появи легуючих домішок у кінцевому продукті, є важливим фактором отримання графенів із заданими властивостями. Так, у випадку рідкого азоту такими домішками можуть бути азот або його сполуки, а з водних середовищ можливо отримувати окиснені

графени, або графени, які містять ОН-групи [24, 25–30, 31].

Синтез графенів із середовища рідкого азоту. При використанні середовища рідкого азоту атоми азоту здатні впроваджуватися в решітку графена різними способами, що характеризуються різними конфігураціями міжатомних зв'язків, з яких основні такі, як: заміщаючий (графітоподібний), піридиновий і пірольний. Кожна з цих конфігурацій призводить до різних змін електронних властивостей графену.

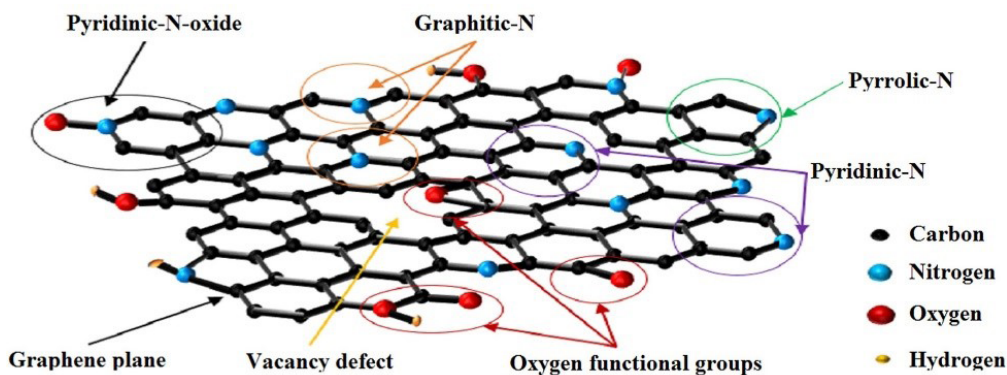


Рис. 2 – Основні типи домішки азоту у графені [25] Відтворено за дозволом видавництва Elsevier

Fig. 2 – The main types of nitrogen impurity in graphene [25] Reproduced with permission from Elsevier.

Атом азоту містить на один електрон більше, ніж вуглець, отже, в разі прямого заміщення в елементарній комірці знаходиться три π -електрони. Зайвий електрон заповнює вільні π^* -стан зони провідності, що призводить до підвищення концентрації носіїв заряду n -типу і створює потужний легуючий ефект [25].

У разі піридинової конфігурації два електрони азоту беруть участь в утвореннях σ -зв'язків, один із них – у π -зв'язку, а

два електрони, що залишилися, утворюють пару, локалізовану на атомі азоту. В елементарній комірці є вакансія, тому в π -системі не вистачає одного електрона для формування повністю заповненої енергетичної зони. Сусідні елементарні комірки містять по два π -електрони, як у чистому графені. У пірольній конфігурації три електрони утворюють σ -зв'язки, а два, що залишилися, заповнюють π -стан. Тому незважаючи на те, що в елементарній комірці є вакансія,

число електронів у π -системі залишається незмінним і легуючий ефект практично відсутній [26]. Заміщуючий азот має найбільш виражений відновлювальний ефект серед різних типів домішок. Крім цього, у разі заміни не порушується кристалічна структура і не утворюються вакансії, що можуть призводити до розсіювання електронів провідності.

У роботі [27] було досліджено відсоток утворення кожної з домішок азоту в графенових структурах. Вказано, що найбільше утворених включень мали саме піридинові

конфігурації. А найменше – азот, що заміщує домішки.

Таким чином вважають, що піридинова та пірольна конфігурації не призводять до істотного легування графену, а за азоту, який заміщує домішки, є висока вірогідність зберігання високої рухливості носіїв заряду, що є необхідним в електронних пристроях та сучасних приладах накопичення енергії [28]. Однак методами скануючої електронної мікроскопії встановлено наявність морфологічних змін при модифікації азотом структури графену.

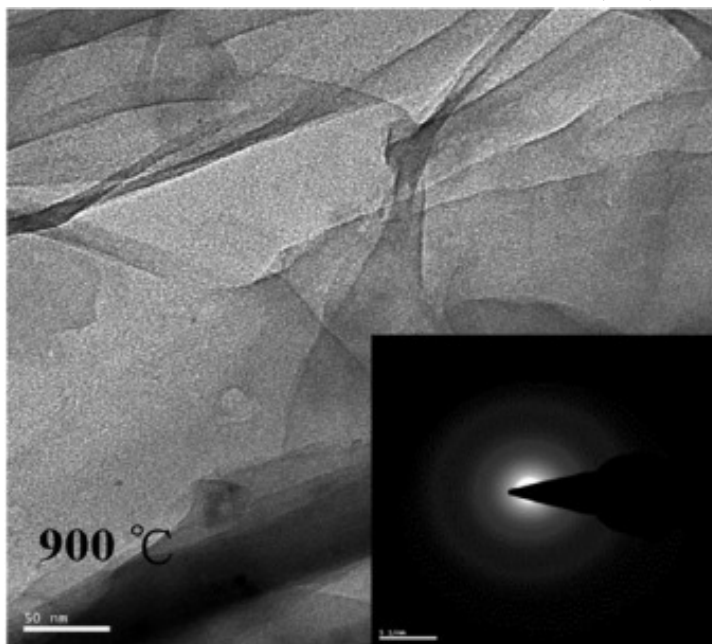


Рис. 3. – TEM-зображення N-графену, синтезованого методом CVD [30] Відтворено за дозволом видавництва Elsevier

Fig. 3. – TEM image of the N-Graphene synthesized by CVD method [30] Reproduced with permission from Elsevier.

У роботі [29] при легуванні азотом графенової структури спостерігають розширені та зім'яті хвилоподібні графенові листи та створено високорозшаровану мезопористу структуру. Основну причину такого

роду пористої структури можна пояснити зморшками та складками нанолістів графену, а також запобіганням агломерації графенових пластівців, що було підтверджено за допомогою зображень зразків N-графену.

Також дослідження цих структур підтвердили, що розширені листи графену заповнюються повторному їхньому укладанню (рис. 3). При дослідженні трансмісійною електронною мікроскопією [30] було знайдено циркуляційні макропори, що утворюються на поверхні графену діаметром 5–15 нм. Це, ймовірно, пов'язано з можливими утворенням газових продуктів розпаду під час синтезу, що поглинаються між шарами графену за високих температур. Також після проведення термічного оброблення спостерігаємо невелике розширення між листами графену. В цьому випадку структура графену складається з кількох рядів графенових пластівців і 3-вимірних частинок розміром кількох десятків нанометрів. Однак слід відзначити, що всі методи синтезу з використанням плазмо-дугового розряду використовували при нанесенні графену на підкладку; такі методи *in-situ*, без підкладки, для синтезу графенів не застосовували. Таким чином властивості графенів, які можна синтезувати таким шляхом, досі залишаються невідомими.

Електрохімічні властивості у зразках графенів, що синтезовані гідротермальним методом, де переважаючими видами азоту були піридинові, за якими слідували амідний/амінний, пірольний і четвертинний азот, спостерігали залежність електрохімічних властивостей від вмісту азоту. Вимірювання циклічної вольтамперометрії та спектроскопії імпедансу, проведені на зразках, легованих N і без азоту, показали, що фіксація азоту забезпечила появу псевдоємності в матеріалі та покращила дифузю іонів з одночасним поширенням вікна електрохімічної стійкості. Високу питому ємність 244 Ф г^{-1} було отримано за високої

швидкості сканування 100 мВ с^{-1} для N-GO з найвищим вмістом азоту. Було отримано надзвичайну здатність до швидкості зарядження для N-rGO зі збільшенням швидкості сканування 98%, тоді як для нелегованого rGO було отримано лише 70%. 92% початкової ємності зберігали упродовж 5 000 циклів заряду/розряду завдяки високій стабільності електрохімічно активних частинок азоту [31]. Але гідротермальний метод базується на застосуванні водного середовища, що значно змінює властивості матеріалів.

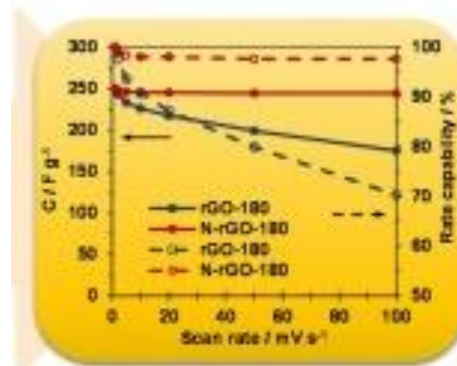


Рис. 4. – Електрохімічні властивості відновленого оксиду графену, легovanого азотом [31]. Відтворено за дозволу видавництва Elsevier.

Fig. 4. – Electrochemical properties of the Nitrogen-doped reduced graphene oxide[31]. Reproduced with permission from Elsevier.

Синтез графенів із водного середовища. При використанні води та розчинів на її основі у ролі середовища встановлено її вплив на рухливість носіїв заряду в графені та його здатність до окиснення. Дослідженнями [31] було доведено, що вода в графенах знаходиться в двох основних станах: вода, яка адсорбується на поверхні першого шару графену, а також вода, яка інтеркалюється в міжшаровий простір

другого та наступних шарів. При цьому на поверхні графену адсорбція води проходить за рахунок ван-дер-ваальсових або електростатичних сил притягання. Наявність навіть незначної кількості груп кисню можуть значно збільшити як енергію зв'язку, так і передачу заряду між водою та графеном. Серед усіх груп карбоксильна група на графені є найбільш привабливою для молекули води та забезпечує перенесення 0,024 е до графену через утворення двох водневих зв'язків між ними на відміну від зворотного перенесення 0,01 е від первинного графену. Протонування молекул води можна використовувати для подальшого покращення взаємодії вода – графен неза-

лежно від функціональних груп. Виявлено чітко стабільний кластер $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$, який розташований у більш глибокому мінімумі після взаємодії з карбоксильною групою на графені. Кожен кластер $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ може отримати 0,084 е від первинного графену та до 0,128 е від графену з карбоксильною групою, що пояснюється великими відмінностями у роботах виходу між протонуваними кластерами та функціональними групами графену. Ці результати виявляють синергічний ефект функціональних груп кисню та протонування в налаштуванні обміну зарядами між водою та графеном і поглиблюють розуміння гідроелектричних ефектів (рис.4).

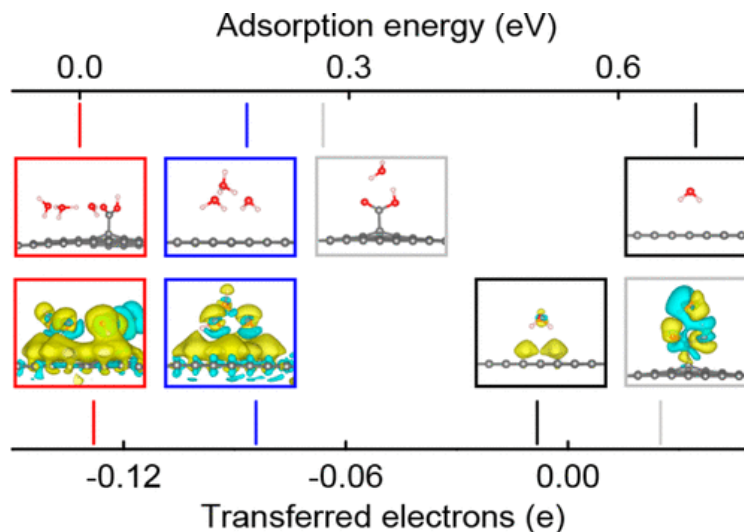


Рис. 4. – Схема взаємодії поверхні графенів із молекулами води у випадках наявності протонуваних молекул води та присутності гідроксильних та карбоксильних груп [31]

Fig. 4. – Scheme of the interaction of the graphene surface with water molecules in the presence of protonated water molecules and the presence of hydroxyl and carboxyl groups [31].

А інтеркаляція води відбувається за рахунок хемосорбційних сил, що в подальшому призводять до утворення зв'язку відразу з трьома найближчими атомами вуглецю.

Через це температура десорбції води з графену є різною: для шару поверхневої води вона складає 50–80 °С, а для інтеркальованої води в міжшаровому просторі це значення

знаходиться в межах 250–800 °С. Дипольні моменти адсорбатів води викликають локальні електростатичні поля, які можуть зрушувати дефектні стани підкладки по відношенню до електронів графену та викликати легування. Гібридизацію дефектних станів підкладки зі смугами графену можна зменшити за допомогою води між графеном та підкладкою, що призводить до меншого розсіювання електронів графену на дефектах у підкладці. З іншого боку, домішкові смуги можуть зміщуватися до рівня Фермі адсорбатами H_2O , що призводить до посилення розсіювання електронів. Так, для графену на підкладці вода набагато більш ймовірно впливає на електронні властивості, ніж для графену, що не має підкладки. Вплив води залежить від властивостей субстрату, таких як кількість і тип дефектів [32]. Це спостереження може пояснити експерименти з вуглецевими нанотрубками на підкладках кремнію, що набагато чутливіші до води в їхньому оточенні, ніж відокремлені від підкладки суспендовані вуглецеві нанотрубки. В експериментах, що аналогічні до проведених в [33, 34], ці ефекти можна перевірити для графену: спостерігають утворення електронно-діркових ділянок.

Така зміна властивостей під впливом умов синтезу та середовища може бути важливою для розроблення газочутливих пристроїв на основі графену, тому що деякі молекули, такі як NO_2 , призводять до появи акцепторних станів, тоді як ефекти легування, спричинені іншими молекулами, такими як вода, сильно залежать від носія та рН середовища [35]. Але питання, що пов'язане з механізмом впливу води на електричні параметри графенів, залишається актуальним.

Зміна електрохімічних властивостей графенів під впливом структурних дефектів. Вважалося, що електропровідність графену з ідеальною структурою перевищує відповідний показник для реальних графенів, що мають у своїй структурі дефекти. Однак цю думку спростовують результати експериментальних і теоретичних досліджень, виконані великою групою вчених із різних країн (Швеція, Чехія, США), яким вдалося виявити ефект зростання електропровідності графенів у результаті утворення структурних дефектів. Ідеальний графен складається виключно з шестикутних кілець. Присутність п'яти- і семикутних кілець буде призводити до різного роду дефектів. Наявність п'ятикутних призводить до згортання атомної площини в конус. А присутність семикутних – до утворення сідлоподібних викривлень атомної площини. Комбінація цих дефектів і нормальних шестичленних кілець може призводити до утворення різних форм поверхні залежно від методу синтезу, за допомогою якого отримують графен [36]. Якщо нещодавно була тенденція отримання чистого графену з ідеальною структурою, то сучасний напрямок досліджень – це синтез графенів із дефектами. Але для керування провідними властивостями цих матеріалів потрібно знайти метод, який допоможе контролювати та цілеспрямовано формувати дефекти в структурі графену.

Окрім рухливості зарядів є інший електричний показник, який пов'язаний з питомою площею поверхні графену, яка відповідає за накопичення електростатичного заряду та утворення електростатичної ємності. Тому отримання високопористих форм графенів чи композитів на їхній

основі є теж актуальним завданням, особливо для створення суперконденсаторів нової генерації. Як елементи таких композицій для збільшення питомої площі поверхні найчастіше використовують активоване вугілля чи графіти [37].

Із результатів електрохімічних досліджень також видно, що на електрохімічні властивості графенів з інтеркальованим азотом можуть впливати коефіцієнт легування азотом і склад азотного зв'язку, або відносне співвідношення між пірольним, піридиновим та графітовим зв'язками [38]. Наприклад, дослідження N-C-каталізаторів, показало, що N-C-каталізатори з різним коефіцієнтом виділення азоту та складом азотного зв'язку мають різні каталітичні характеристики. Дослідження показало, що потенціал спочатку пов'язаний зі складом азотних зв'язків у графені. Зокрема, графени з більш високим відносним відсотком піридинового та графітового зв'язків показали кращий потенціал на початку, що демонструє кращу активність обертового дискового електроду. Густина струму збільшувалася зі збільшенням коефіцієнта легування азотом через зменшення відсотка кисню. Але зменшення густини струму відбувалося, коли коефіцієнт легування азотом був понад певне значення. Число переносу електронів розраховують на основі густини струму та питомої поверхні. Тому вплив хімічної структури на числа переносу електронів подібний до впливу на густину струму графену з азотом. Питомі поверхні є активною зоною активних центрів у графені. Це пов'язано не тільки з утворенням функціональних груп азоту, а й також із площею поверхні та його пористістю [39, 40]. Також встановлено кореляцію

кількості шарів у структурі графену на його електрохімічні характеристики. Загалом макроскопічна електрохімічна відповідь графену залежить не тільки від кількості графенових шарів, але й від густини дефектів крайових ділянок шарів, що входять до його структури. Зміна структурних дефектів на цих ділянках призводить до змін електрокінетичних показників матеріалу, тобто дозволяє корегувати ці властивості [41]. Таким чином, електрохімічні показники модифікованого графену можна контролювати шляхом регулювання експериментальних умов при синтезі цих структур.

ВИСНОВКИ. Основними шляхами зміни структурно-морфологічних, фізико-хімічних та електричних властивостей графенів є зміна методу та умов синтезу, що впливають на утворення σ -зв'язків та π -зв'язку. Наявність цих зв'язків регулює кількість шарів графену та утворення ван-дер-ваальсових взаємодій між ними, а також утворення крайових структурних дефектів, що відповідають за електрокінетичні та каталітичні властивості. Зміна газового середовища на рідке значно спрощує синтез графенів, але у випадку середовища рідкого азоту водночас із 2-мірною структурою є можливим утворення 3-вимірних частинок розміром до кількох десятків нанометрів. Водне середовище та плазмо-дуговий метод синтезу є найбільш привабливим для отримання матеріалів з електронно-донорною провідністю, що мають привабливі електрохімічні та каталітичні властивості для застосування у хімічних джерелах струму та паливних елементах. Використання водного середовища потребує обов'язкового подальшого термічного оброблення за температур понад 250 °C для відділення хемосорбованої води

зі структури, що ускладнює процедуру синтезу. Перевагою плазмо-дугового методу для синтезу графенів та інших карбонових наноструктур є його здатність до скорочення етапів синтезу графенів, можливості їхнього модифікування безпосередньо в процесі синтезу за рахунок зміни середовища, легкого управління та отримання чистого кінцевого продукту, але в сучасній практиці цей спосіб обмежують отриманням покриттів на твердий підкладці.



Роботу виконано в рамках національного проекту 314Е «Фізико-неорганічна хімія функціонально орієнтованих наносистем, гетероструктур і композитів» НАН України.

WAYS OF CHANGING THE STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL, PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENES

R.A. Panteleimonov^{1, 2}

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Acad. Palladin ave, 32/34, Kyiv 03142, Ukraine*

²*Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine, Acad. Vernadskii ave, 38, Kyiv, 03142, Ukraine*
e-mail: radik20031@gmail.com

A literature analysis of sources on synthesis methods and their influence on the structural-morphological, physico-chemical, and electrochemical properties of graphene and graphene-like structures was carried out. It was established that these properties have a clear dependence on the synthesis method,

starting materials, and the composition of the synthesis medium.

The main ways of changing graphene's structural-morphological, physico-chemical and electrical properties are changes in the synthesis method and conditions that affect the formation of σ -bonds and π -bonds. The presence of these bonds regulates the number of graphene layers and the formation of van der Waals interactions between them, as well as the formation of edge structural defects responsible for electrokinetic and catalytic properties. Changing the gas medium to a liquid one greatly simplifies the synthesis of graphene. Still, in the case of a liquid nitrogen medium, simultaneously with a 2-dimensional structure, it is possible to form 3-dimensional particles up to tens of nanometers in size. Aqueous medium and plasma-arc synthesis methods are the most attractive for obtaining materials with electron-donor conductivity, which have attractive electrochemical and catalytic properties for use in chemical current sources and fuel cells. Using an aqueous environment requires mandatory further heat treatment at temperatures above 250 °C to separate chemisorbed water from the structure, which complicates the synthesis procedure. The advantage of the plasma-arc method for the synthesis of graphene and other carbon nanostructures is its ability to shorten the stages of the synthesis of graphene, the possibility of modifying them directly during the synthesis process by changing the environment, easy management, and obtaining a clean final product. In the modern practice, this method is limited to obtaining coatings on a solid carrier.

Key words: carbon, graphene, synthesis, environment, liquid nitrogen, water, adsorption.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лозовик Ю. Е., Меркулова С. П., Соколик А. А. Коллективные электронные явления в графене УФН 178, 2008. С. 757–776. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757
2. Морозов С. В., Новоселов К. С., Гейм А. К. Электронный транспорт в графене, УФН, 2008. 178 (7). С. 776–780. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757
3. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S. & Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009. 81(1). P. 109–162. doi: 10.1103/revmodphys.81.109
4. Rao C. N. R., Biswas K., Subrahmanyam K. S. & Govindaraj A. Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*. (2009). 19(17). P. 2457. doi: 10.1039/b815239j
5. Geim A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 2009) 324 (5934). P. 1530–1534. doi: 10.1126/science.1158877
6. Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J. ... & Stormer H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, 2008. 146(9–10). P. 351–355.
7. Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*, 2010. 10(11). P. 4285–4294. doi: 10.1021/nl102824h
8. Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A. R. & Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. 20(4). P. 1171–1185. doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.028
9. Lee X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018. doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028
10. Mohan V. B., Lau K., Hui D. & Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 2018. 142. P. 200–220. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.013
11. Lee H. C., Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A. R., Aziz A., Khe C.-S., ... Hashim U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multi-layer graphene. *RSC Advances*, 2017. 7(26). P. 15644–15693. doi: 10.1039/c7ra00392g
12. Son M. & Ham M.-H. Low-temperature synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its applications. *FlatChem.*, 2017) 5. P. 40–49. doi: 10.1016/j.flatc.2017.07.002
13. Yazdi G., Iakimov T., & Yakimova R. Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals*, 2016. 6(5). P. 53. doi: 10.3390/cryst6050053
14. Dato A. & Frenklach M. Substrate-free microwave synthesis of graphene: experimental conditions and hydrocarbon precursors. *New Journal of Physics*, 2010. 12(12). 125013. doi: 10.1088/1367-2630/12/12/125013
15. Yang Y., Liu R., Wu J., Jiang X., Cao P., Hu X., ... Su Y. Bottom-up Fabrication of Graphene on Silicon/Silica Substrate via a Facile Soft-hard Template Approach. *Scientific Reports*, 2015. 5(1). doi: 10.1038/srep13480
16. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004. 306(5696). P. 666–669. doi: 10.1126/science.1102896
17. Chua C. K. & Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. 43(1). P. 291–312. doi: 10.1039/c3cs60303b
18. Emiru T. F. & Ayele D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2017. 4(1). P. 74–79. doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002

19. Haar S., Bruna, Lian M., Tomarchio J. X., Olivier F., Mazzaro Y., R. Samori P. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite into Single- and Few-Layer Graphene with α -Functionalized Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016. 7(14). P. 2714–2721. doi: 10.1021/acs.jpclett.6b01260
20. Wang C., Sun L., Dai X., Li D., Chen X., Xia W. & Xia W. Continuous synthesis of graphene nano-flakes by a magnetically rotating arc at atmospheric pressure. *Carbon*, 2019. 148. P. 394–402. doi: 10.1016/j.carbon.2019.04.015
21. Zhou Y., Wang N., Muhammad J., Wang D., Duan Y., Zhang X., ... Zhang Z. Graphene nanoflakes with optimized nitrogen doping fabricated by arc discharge as highly efficient absorbers toward microwave absorption. *Carbon*, 2019. 148. P. 204–213. doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.034
22. Kyesmen P. I., Onoja A. & Amah A. N. Fullerenes synthesis by combined resistive heating and arc discharge techniques. *SpringerPlus*. (2016). 5(1). doi: 10.1186/s40064-016-2994-7
23. Poudel Y. R. & Li W. Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: a review. *Materials Today Physics*, 2018. 7. P. 7–34. doi: 10.1016/j.mtphys.2018.10.002
24. Panteleimonov R., Boichuk O., Pershina K., & Ogenko V. Impact of the graphene synthesis and concentration conditions on electrical parameters of graphene – graphite system. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2021. 87(8). P. 127–137. doi: 10.33609/2708-129X.87.08.2021.127-137
25. Talukder N., Wang Y., Nunna B. B. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene nanomaterials for electrochemical catalysis/reactions: A review on chemical structures and stability. *Carbon*, 2021, 185. P. 198–214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.025>
26. Karimzadeh A., Hasanzadeh M., Shadjou N. & Guardia, M. de la. Optical bio (sensing) using nitrogen doped graphene quantum dots: Recent advances and future challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018. doi: 10.1016/j.trac.2018.08.012
27. Kaur M., Kaur M. & Sharma V. K. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018. doi: 10.1016/j.cis.2018.07.001
28. Reddy B. J., Vickraman P. & Justin A. S. Electrochemical performance of nitrogen-doped graphene anchored nickel sulfide nanoflakes for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2019. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.292
29. Jalili S. & Vaziri R. Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite. *Molecular Physics*, 2011. 109(5). 687–694. doi: 10.1080/00268976.2010.547523
30. Zhuang S., Nunna B. B., Mandal D. & Lee E. S. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2018. 15. P. 140–152. doi: 10.1016/j.nanoso.2017.09.003
31. Śliwak A., Grzyb B., Díez N. & Gryglewicz G. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2017. 399. P. 265–271. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.060
32. Xu Y., Tian B., Fang S., Guo W. & Zhang Z. Probing the interaction of water molecules with oxidized graphene by first principles. *The Journal of Physical Chemistry*, 2021. 125(8). 4580–4587.
33. Kim W., Javey A., Vermesh O., Wang Q., Li Y. & Dai H. Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Nano Letters*, 2003. 3(2). P. 193–198. doi: 10.1021/nl0259232
34. Verdaguer A., Sacha, G. M. Bluhm, H. & Salmeron M. Molecular Structure of Water at Interfaces: Wetting at the Nanometer Scale. *Chemical Reviews*, 2006. 106 (4). P. 1478–1510. doi: 10.1021/cr040376l

35. Du X., Skachko I., Barker A. & Andrei E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(8). P. 491–495. doi: 10.1038/nnano.2008.199
36. Panchal V., Cedergren K., Yakimova R., Tzalenchuk A., Kubatkin S. & Kazakova O. Small epitaxial graphene devices for magnetosensing applications. *Journal of Applied Physics*, 2012. 111(7). P. 07E509. doi: 10.1063/1.3677769
37. Jafri S. H. M., Carva K., Widenkvist E., Blom T., Sanyal B., Fransson J., ... Leifer K. Conductivity engineering of graphene by defect formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010. 43(4). P. 045404. doi: 10.1088/0022-3727/43/4/045404.
38. Jahanshahi M., Morad Rashidi A. & Asghar Ghoreyshi A. Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 2013. 4(1).
39. Zhuang S., Nunna B. B., Boscoboinik J. A. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene catalysts: High energy wet ball milling synthesis and characterizations of functional groups and particle size variation with time and speed. *International Journal of Energy Research*, 2017. 41(15). P. 2535–2554. doi: 10.1002/er.3821
40. Chen D., Tao Q. Liao L. W. Liu, S. X. Chen, Y. X. & Ye S. Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes. *Electrocatalysis*, 2011. 2(3). P. 207–219. doi: 10.1007/s12678-011-0054-1
41. Tang Longhua, Ying Wang, Yueming Li, Hongbing Feng, Jin Lu and Jinghong Li. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials* 19, no. 17. 2009. P. 2782–2789.
2. Morozov S. V., Novoselov K. S., Geim A. K. Electron transport in graphene. *UFN*. 2008. 178: 776–780. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757
3. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S. & Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009. 81(1): 109–162. doi: 10.1103/revmodphys.81.109
4. Rao C. N. R., Biswas K., Subrahmanyam K. S. & Govindaraj A. Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. 19(17): 2457. doi: 10.1039/b815239j
5. Geim A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*. 2009. 324(5934): 1530–1534. doi: 10.1126/science.1158877
6. Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J. ... & Stormer H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*. 2008. 146(9–10): 351–355.
7. Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*. 2010. 10(11): 4285–4294. doi: 10.1021/nl102824h
8. Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A. R. & Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. 20(4): 1171–1185. doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.028
9. Lee X. J., Hiew B. Y. Z., Lai K. C., Lee L. Y., Gan S., Thangalazhy-Gopakumar S. & Rigby S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028
10. Mohan V. B., Lau K., Hui D. & Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*. 2018. 142: 200–220. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.013
11. Lee H. C., Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed
1. Lozovik Yu. E., Merkulova S. P., Sokolik A. A. Collective electronic phenomena in graphene. *UFN* 178. 2008. 757–776. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757

REFERENCES

- A. R., Aziz A., Khe, C.-S. ... Hashim U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Advances*. 2017. 7(26): 15644–15693. doi: 10.1039/c7ra00392g
12. Son M. & Ham M.-H. Low-temperature synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its applications. *FlatChem*. 2017. 5: 40–49. doi: 10.1016/j.flatc.2017.07.002
13. Yazdi G., Iakimov T. & Yakimova R. Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals*. 2016. 6(5): 53. doi: 10.3390/cryst6050053
14. Dato A. & Frenklach M. Substrate-free microwave synthesis of graphene: experimental conditions and hydrocarbon precursors. *New Journal of Physics*. 2010. 12(12): 125013. doi: 10.1088/1367-2630/12/12/125013
15. Yang Y., Liu R., Wu J., Jiang X., Cao P., Hu X., ... Su Y. Bottom-up Fabrication of Graphene on Silicon/Silica Substrate via a Facile Soft-hard Template Approach. *Scientific Reports*. 2015. 5(1): 1–7. doi: 10.1038/srep13480
16. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004. 306(5696): 666–669. doi: 10.1126/science.1102896
17. Chua C. K. & Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* 2014. 43(1): 291–312. doi: 10.1039/c3cs60303b
18. Emiru T. F. & Ayele D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2017. 4(1): 74–79. doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002
19. Haar S., Bruna M., Lian J. X., Tomarchio F., Olivier Y., Mazzaro R., ... Samorì P. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite into Single- and Few-Layer Graphene with α -Functionalized Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016. 7(14): 2714–2721. doi: 10.1021/acs.jpclett.6b01260
20. Wang C., Sun L., Dai X., Li D., Chen X., Xia W. & Xia W. Continuous synthesis of graphene nano-flakes by a magnetically rotating arc at atmospheric pressure. *Carbon*. 2019. 148: 394–402. doi: 10.1016/j.carbon.2019.04.015
21. Zhou Y., Wang N., Muhammad J., Wang D., Duan Y., Zhang X., ... Zhang Z. Graphene nanoflakes with optimized nitrogen doping fabricated by arc discharge as highly efficient absorbers toward microwave absorption. *Carbon*. 2019. 148: 204–213. doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.034
22. Kyesmen P. I., Onoja A. & Amah A. N. Fullerenes synthesis by combined resistive heating and arc discharge techniques. *SpringerPlus*. 2016. 5(1): 1–7. doi: 10.1186/s40064-016-2994-7
23. Poudel Y. R. & Li W. Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: a review. *Materials Today Physics*. 2018. 7: 7–34. doi: 10.1016/j.mtphys.2018.10.002
24. Panteleimonov R., Boichuk O., Pershina K. & Ogenko V. Impact of the graphene synthesis and concentration conditions on electrical parameters of graphene – graphite system. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. 87(8): 127–137. doi: 10.33609/2708-129X.87.08.2021.127-137
25. Talukder N., Wang Y., Nunna B. B. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene nanomaterials for electrochemical catalysis/reactions: A review on chemical structures and stability. *Carbon*. (2021). 185: 198–214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.025>
26. Karimzadeh A., Hasanzadeh M., Shadjou N. & Guardia M. de la. Optical bio(sensing) using nitrogen doped graphene quantum dots: Recent advances and future challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018. doi: 10.1016/j.trac.2018.08.012
27. Kaur M., Kaur M. & Sharma V. K. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in

- energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. doi: 10.1016/j.cis.2018.07.001
28. Reddy B. J., Vickraman P. & Justin A. S. Electrochemical performance of nitrogen-doped graphene anchored nickel sulfide nanoflakes for supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2019. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.292
29. Jalili S. & Vaziri R. Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite. *Molecular Physics*. 2011. 109(5): 687–694. doi:10.1080/00268976.2010.547523
30. Zhuang S., Nunna B. B., Mandal D. & Lee E. S. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018. 15: 140–152. doi: 10.1016/j.nanoso.2017.09.003
31. Śliwak A., Grzyb B., Díez N. & Gryglewicz G. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2017. 399: 265–271. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.060
32. Xu Y., Tian B., Fang S., Guo W. & Zhang Z. Probing the interaction of water molecules with oxidized graphene by first principles. *The Journal of Physical Chemistry*. 2021. 125(8): 4580–4587.
33. Kim W., Javey A., Vermesh O., Wang Q., Li Y. & Dai H. Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Nano Letters*. 2003. 3(2): 193–198. doi: 10.1021/nl0259232
34. Verdager A., Sacha G. M., Bluhm H. & Salméron M. Molecular Structure of Water at Interfaces: Wetting at the Nanometer Scale. *Chemical Reviews*. 2006. 106(4): 1478–1510. doi: 10.1021/cr040376l
35. Du X., Skachko I., Barker A. & Andrei E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*. 2008. 3(8): 491–495. doi: 10.1038/nnano.2008.199
36. Panchal V., Cedergren K., Yakimova R., Tzalenchuk A., Kubatkin S. & Kazakova O. Small epitaxial graphene devices for magnetosensing applications. *Journal of Applied Physics*. 2012. 111(7): 07E509. doi: 10.1063/1.3677769
37. Jafri S. H. M., Carva K., Widenkvist E., Blom T., Sanyal B., Fransson J., ... Leifer K. Conductivity engineering of graphene by defect formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. 43(4): 045404. doi: 10.1088/0022-3727/43/4/045404.
38. Jahanshahi M., Morad Rashidi A. & Asghar Ghoreyshi A. Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*. 2013. 4(1).
39. Zhuang S., Nunna B. B., Boscoboinik J. A. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene catalysts: High energy wet ball milling synthesis and characterizations of functional groups and particle size variation with time and speed. *International Journal of Energy Research*. 2017. 41(15): 2535–2554. doi: 10.1002/er.3821
40. Chen D., Tao Q., Liao L. W., Liu S. X., Chen Y. X. & Ye S. Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes. *Electrocatalysis*. 2011. 2(3): 207–219. doi: 10.1007/s12678-011-0054-1
41. Tang Longhua, Ying Wang, Yueming Li, Hongbing Feng, Jin Lu and Jinghong Li. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials*. 2009. 19(17): 2782–2789.

Стаття надійшла 19.07.2022.

КІНЕТИКА ТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИАМІННИХ СИСТЕМ, ДОПОВАНИХ LiClO_4

Л. К. Матковська¹, В. Л. Демченко¹, О. К. Матковська²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе 48, Київ 02160, Україна

²ПВНЗ «Київський медичний університет», вул. Бориспільська 2, Київ 02099, Україна
Email: dvaleriy@ukr.net

Кінетичні методи аналізу процесу тверднення термореактивних полімерних систем є важливим напрямом контролю умов формування для забезпечення в'язкості, що залежить від температури й хімічного складу композиту. Реакції тверднення визначають морфологію та структуру системи, що впливає на властивості кінцевого матеріалу. У цій роботі проаналізовано процес тверднення полімерних композитів на основі епоксидного олігомера – дигліцидилового етеру поліетиленгліколю (ДЕГ), поліетиленполіамінного твердника (ПЕПА) та солі перхлорату літію LiClO_4 . Досліджено вихідні компоненти, суміш складу ДЕГ/ПЕПА, а також доповану сіллю систему ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 . Методами ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням і реологічного аналізу в динамічному режимі встановлено умови тверднення систем. Зокрема проаналізовано часові залежності концентрації епоксидних груп у системі ДЕГ/ПЕПА, розраховані при використанні співвідношень інтегральної інтенсивності, які було отримано під час аналізу даних ІЧ-спектроскопії. Для вивчення процесу тверднення при підвищеній сегментальній рухливості реагуючих макромолекул реокінетичні вимірювання проводили за температури 50 °С. Аналіз характеру зміни модулів пружності та в'язкості в часі дозволив оцінити час гелеутворення для вихідної та допованої систем. Проаналізовано відмінності в ІЧ-спектрах для обох систем до моменту утворення тривимірної структури та в точці гелеутворення, а також ІЧ-спектри цих систем після реакції тверднення. Увагу приділено характеру впливу допанта на процес тверднення та його стан у суміші/композиті складу ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 . Перхлорат літію LiClO_4 є ефективним катализатором амінолізу оксиранового кільця, що пояснює пришвидшення реакції тверднення системи за присутності солі.

Ключові слова: ІЧ-спектроскопія, реологічний аналіз, перхлорат літію, епоксиаміна система.

ВСТУП. Термореактивні смоли є великою групою комерційно цінних продуктів, які використовують у різних галузях: поверхневі покриття, клеї, текстильні оздоблювальні агенти, матриці для композитних матеріалів тощо [1–4], і які набувають дедалі ширшого застосування в промисловості [5].

Першочерговою особливістю термореактивних смол є те, що під час оброблення вони проходять процес, який називається твердненням, під час якого смоли незворотно змінюються від в'язких рідин до жорстких і сильно зшитих полімерних твердих тіл [5]. Під час формування структури термореактивних полімерних систем у процесі полімеризації зміна фізичних параметрів зазвичай має монотонний характер. Зростання вмісту однієї зі складових в об'ємі полімера, що формується, призводить до послідовної зміни значень кінетичних параметрів (наприклад, константи швидкості реакції, часу гелеутворення і т. і.) [6].

Кінетичні методи аналізу є важливим напрямом досліджень, оскільки як і в інших термореактивних матеріалах, тверднення епоксидних смол потребує ретельного контролю умов формування для забезпечення в'язкості, яка залежить від температури й хімічного складу композиту [7]. Хімічні реакції, які відбуваються під час тверднення, визначають морфологію та структуру смоли, що своєю чергою позначається на властивостях кінцевого матеріалу [8]. Безперервний перехід смоли від рідкого мономера з низькою в'язкістю до твердого полімера впливає на усадження, пористість, залишкові напруги та визначає остаточні механічні характеристики продукту [7]. Можливість оброблення термореактивних композитів залежить від

взаємодії складників термореактивного матеріалу та впливу цієї взаємодії на процес тверднення [5]. Для вибору відповідних умов успішно застосовують процедури оптимізації та контролю, що базуються на знанні фундаментальних явищ і моделюванні кінетики тверднення [5, 7].

Метою цієї роботи є дослідження параметрів тверднення полімерної матриці на основі аліфатичного епоксидного олігомера та поліетиленполіамінного твердника, допованої сіллю перхлорату літію.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для дослідження використовували епоксидний олігомер – дигліцидиловий етер поліетиленгліколю (ДЕГ) і сіль перхлорат літію (LiClO_4), які попередньо сушили за температури 80 °С у вакуумі протягом доби. Після висушування сіль розчиняли в олігомері ДЕГ. Отримували розчини ДЕГ– LiClO_4 зі вмістом солі 0 та 10 м. ч. (масових частин) на 100 % полімерної матриці. Як твердник використано поліетиленполіамін (ПЕПА), вміст якого становив 10 %.

ІЧ-спектроскопічні дослідження виконували на спектрометрі з Фур'є-перетворенням «Тензор-37» виробництва «Брукер Оптік» у діапазоні хвильових чисел (600–4000) см^{-1} із роздільною здатністю 4 см^{-1} . Відповідно до паспорта приладу відносна похибка результатів вимірювання становить <2 %.

Реологічні властивості композитних сумішей досліджували в динамічному режимі, використовуючи реометр AR2000ex (TA Instruments), між паралельними площинами діаметром 30 мм та проміжком 0,5 мм. Реальний (G') та уявний (G'') модулі вимірювали як функцію часу (залежно від в'язкості зразка) за 50 °С.

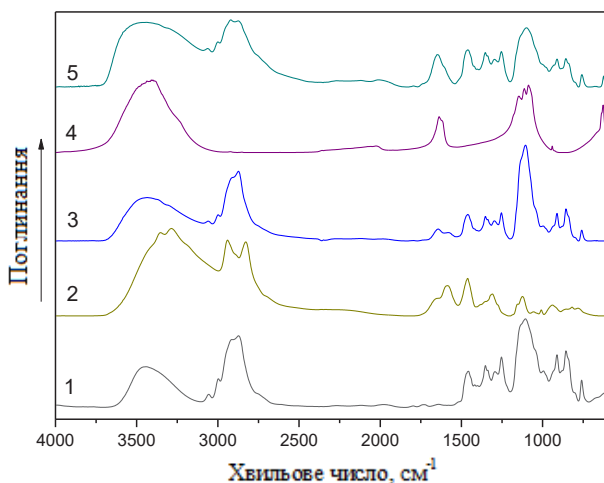


Рис. 1. ІЧ-спектри сполук ДЕГ (1) і ПЕПА (2), суміші складу ДЕГ/ПЕПА (3), солі LiClO_4 (4) та суміші складу ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 (5)

Fig. 1. IR spectra of DEG (1) and PEPA (2), a mixture of DEG/PEPA (3), LiClO_4 salt (4) and a mixture of DEG/PEPA/ LiClO_4 (5).

На рис. 1 наведено ІЧ-спектри сполук ДЕГ, ПЕПА та LiClO_4 , а також сумішей складу ДЕГ/ПЕПА (співвідношення 90/10 %, відповідно) і ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 (співвідношення 10 м.ч. солі до 100 % матриці), отримані безпосередньо після приготування сумішей.

Смути поглинання LiClO_4 інтерпретовано згідно з роботами [9, 10], а смуги поглинання ДЕГ і ПЕПА – з роботами [11–13]. Сіль перхлорату літію характеризується смугами поглинання в області 3100–3600 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням $-\text{OH}$ -груп; смуга при 1637 cm^{-1} є характерною для солі LiClO_4 . В ІЧ-спектрах ClO_4^- -групам відповідають смуги коливання при 1086, 1113, 1146 cm^{-1} та 941 cm^{-1} , які відносять до валентних асиметричних та валентних симетричних коливань відповідно, а пік при 627 cm^{-1} характеризує не зв'язаний з Li^+ аніон (рис. 1, спектр 4).

Смути коливання індивідуальної сполуки ДЕГ (рис.1, спектр 1) при 3057, 1254, 912 та 856 cm^{-1} властиві валентним коливанням епоксидних $\text{C}-\text{H}$ -груп, валентним симетричним коливанням епоксидних груп, валентним асиметричним коливанням $\text{C}-\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ епоксидних груп відповідно. Смути при 2914 та 2872 cm^{-1} відповідають асиметричним і симетричним коливанням груп $-\text{CH}-$ та $-\text{CH}_2-$, а 1457 і 1352 cm^{-1} характеризують деформаційні коливання зазначених груп. Смуга з частотою 1105 cm^{-1} характеризує валентні коливання групи $\text{C}-\text{O}$, а 760 cm^{-1} – деформаційні коливання групи $-\text{CH}_2-$.

ІЧ-спектр поліетиленполіаміну (рис. 1, спектр 2) характеризує групи NH_2 та NH , яким відповідають валентні асиметричні 3352 cm^{-1} , симетричні 3287 cm^{-1} та деформаційні 1641 і 1585 cm^{-1} смуги коливань. Смути при 2941 cm^{-1} і 2827 cm^{-1} відносять, відповідно, до валентних асиметричних та валентних симетричних коливань групи $-\text{CH}_2-$. При 1462 і 1310 cm^{-1} проявляються деформаційні коливання групи $-\text{CH}_2-$. Смуга з частотою 1124 cm^{-1} відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -групи.

Характер розподілу смуг коливання в системах ДЕГ/ПЕПА та ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 показує, що криві цих сумішей являють собою суперпозицію ІЧ-спектрів вихідних компонентів.

Слід зазначити, що в ІЧ-спектрі суміші ДЕГ/ПЕПА (рис. 1, спектр 3) містяться дві смуги поглинання в області 1570–1700 cm^{-1} , що пов'язано з деформаційними коливаннями як первинних, так і вторинних аміних груп. Натомість ІЧ-спектр ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 (рис. 1, спектр 5) у цій області характеризується наявністю однієї широкої смуги

поглинання при 1637 см^{-1} внаслідок перекивання смуг поглинання амінних груп і коливань, пов'язаних із недисоційованим станом LiClO_4 .

Відомо, що процес тверднення епоксидних смол є автокаталітичним [14–16]. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що за кімнатної температури відбувається аміноліз епоксидних груп ДЕГ за присутності твердника ПЕПА. На рис. 2 представлено ІЧ-спектри зразка ДЕГ/ПЕПА, витриманого за кімнатної температури й різного часу реакції.

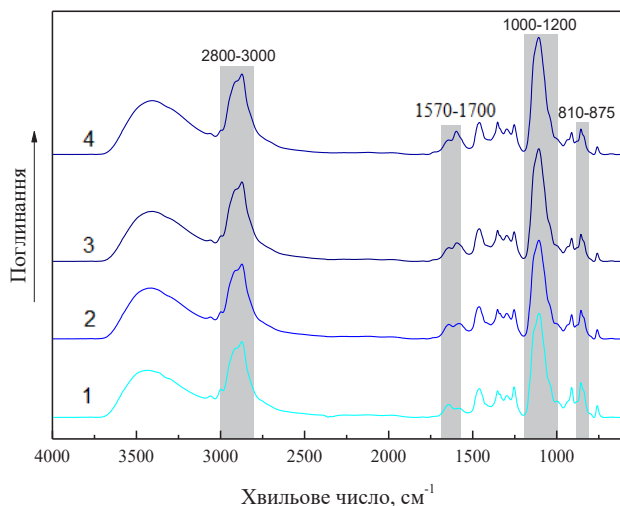


Рис. 2. ІЧ-спектри суміші ДЕГ/ПЕПА (1) після 20 (2), 60 (3) і 90 (4) хв витримання

Fig. 2. IR spectra of DEG/PEPA mixture (1) after 20 (2), 60 (3) і 90 (4) min.

Область деформаційних коливань груп NH первинних і вторинних амінних груп ($1570\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) зазнає найбільшої зміни, що пов'язано зі зміною співвідношення первинних аміногруп до вторинних у результаті реакції тверднення з утворенням відповідно або вторинних, або третинних аміногруп. Слід відзначити, що зі збільшен-

ням часу реакції смуга поглинання OH-груп зсувається в область коротких хвиль, що пов'язано з появою вільних гідроксильних груп, які утворюються в процесі розкриття епоксидних циклів.

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії, за тривалості тверднення 90 хв у системі ДЕГ/ПЕПА залишається значна кількість непрореагованих епоксидних груп. Далі смуги в ІЧ-спектрах, що характеризують поглинання епоксидного циклу, повинні зникати паралельно з відповідним збільшенням інтегральної інтенсивності смуг поглинання, наприклад, зв'язків C–O, C–N і CH_2 . Тому для вивчення кінетики тверднення зразка ДЕГ/ПЕПА за кімнатної температури методом ІЧ-спектроскопії було проаналізовано такі валентні коливання: смуга при 856 см^{-1} , характерна для зв'язків C–O–C епоксидного циклу; смуга при $\sim 1106\text{ см}^{-1}$, характерна для зв'язків C–O і C–N сполук ДЕГ і ПЕПА відповідно; смуга при 2872 см^{-1} , характерна для CH_2 - (CH-) груп. Зазначені смуги були проінтегровані, причому при інтегруванні смуги при 856 см^{-1} використовували інтервал значень $810\text{--}875\text{ см}^{-1}$ (S_{856}), для смуги при 1106 см^{-1} – $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (S_{1106}), а для смуги при 2872 см^{-1} – $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (S_{2872}). Для побудови кривих конверсії епоксидних груп незалежно один від одного використовували співвідношення інтегральної інтенсивності двох піків S_{856}/S_{1106} , а також S_{856}/S_{2872} , переведені у відповідні відсоткові еквіваленти, виходячи з припущення, що вихідна суміш ДЕГ/ПЕПА містить 100% епоксидних груп (рис. 3).

Отримані таким чином кінетичні криві корелюють між собою. Так, протягом перших 20 хв реакції витрачається $\sim 15\%$ епоксидних груп, однак далі процес тверд-

нення сповільнюється, оскільки наступні ~15% епоксидних груп реагують уже протягом 70 хв. Проте утворення тривимірних структур і, відповідно, появи точки гелеутворення не зафіксовано.

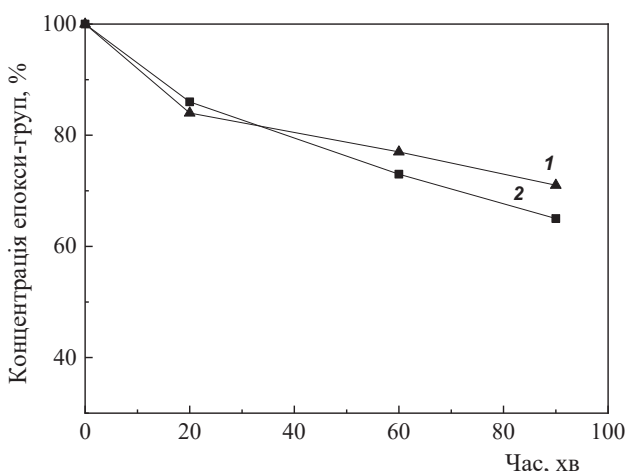


Рис. 3. Часові залежності концентрації епоксидних груп у системі ДЕГ/ПЕПА, розраховані при використанні співвідношень інтегральної інтенсивності S_{856}/S_{1106} (крива 1) і S_{856}/S_{2872} (крива 2)

Fig. 3. Time dependences of the concentration of epoxy groups in the DEG/PEPA system calculated using the integrated intensity ratios S_{856}/S_{1106} (curve 1) and S_{856}/S_{2872} (curve 2).

На рис. 4 представлено ІЧ-спектри системи ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 , витриманої за кімнатної температури упродовж різного часу. Тверднення епоксидної смоли за присутності солі LiClO_4 починається вже за 1 хв, на що вказує зміна співвідношення смуг поглинання в області деформаційних коливань первинних і вторинних аміних груп ($1570\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) (рис. 4, спектри 1 і 2). Вже за 20 хв реакції за кімнатної температури в ІЧ-спектрі системи ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 у цій області міститься тільки одна чітко

виражена смуга (рис. 4, спектр 3), що свідчить про практично повну участь у реакції тверднення первинних аміногруп ПЕПА. Водночас в ІЧ-спектрі системи ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 , знятому через 90 хв реакції, знову з'являється смуга поглинання слабкої інтенсивності при 1574 см^{-1} (рис. 4, спектр 5). Вочевидь, це пов'язано з іон-дипольними взаємодіями катіону Li^+ , утвореного в результаті дисоціації LiClO_4 в полімерній матриці, передусім з аміногрупою ПЕПА, а також з етерним зв'язком і ОН-групою ДЕГ. Крім цього, аніон ClO_4^- також здатний до утворення координаційних зв'язків із позитивно зарядженим атомом вуглецю.

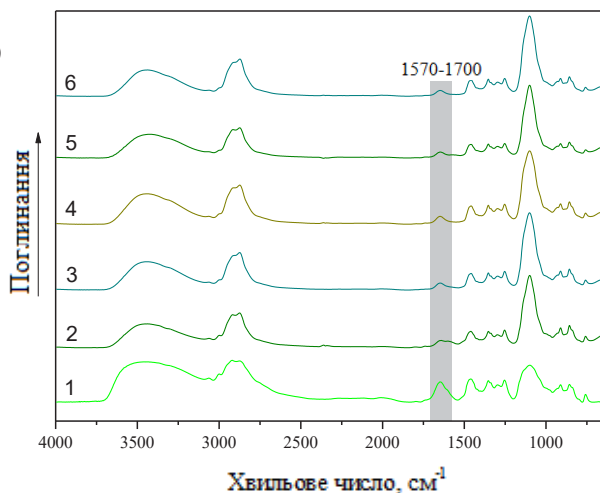


Рис. 4. ІЧ-спектри суміші ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 (1) вихідної та витриманої протягом 1 (2), 20 (3), 60 (4), 90 (5) і 120 (6) хв

Fig. 4. IR spectra of DEG/PEPA/ LiClO_4 initial mixture (1) and after 1 (2), 20 (3), 60 (4), 90 (5) and 120 (6) min.

Імовірно, що в процесі тверднення всі вищезазначені координаційні зв'язки постійно утворюються й руйнуються, а отже, смуги поглинання ДЕГ, ПЕПА та смуги

LiClO_4 можуть трохи змінювати як своє положення, так і інтенсивність. У зв'язку з цим, а також з огляду на те, що деякі смуги поглинання LiClO_4 перекриваються зі смугами, характерними для ДЕГ і ПЕПА, кінетику тверднення системи ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 за даними ІЧ-спектрів не вивчали. Проте на підставі цих даних слід відзначити, що й після 120 хв реакції і у вихідній, і в допованій системах залишалася значна кількість непрореагованих епоксидних груп (рис. 4, спектр 6).

Залежно від температури тверднення термореактивні системи поділяють на низько- й високотемпературні [2]. Процес тверднення за участі аміну відбувається за кімнатної температури, але реакція проходить повільно і часто не до кінця [1, 17]. Збільшення в'язкості системи обмежує взаємодію компонентів і для подальшого тверднення необхідно підвищити температуру процесу, щоб забезпечити зростання сегментальної рухливості макромолекул, які беруть участь у реакції [2].

На рис. 5 наведено результати реокінетичних вимірювань, представлених у координатах модуля пружності (або дійсного) G' та модуля в'язкості (або уявного) G'' від часу за підвищеної температури 50°C ; при цьому дійсний модуль G' є мірою енергії зворотної (пружної) деформації, а уявний G'' являє собою міру енергії, що розсіюється під час проходження реакції, незворотної деформації [18]. Час гелеутворення t_r (момент, коли в об'ємі композиції формується просторова органічна сітка) визначали як значення осі абсцис на перетині кривих G' та G'' .

На підставі аналізу рис. 5 можна зробити висновок про поетапний меха-

нізм процесу формування тривимірної епоксиамінної сітки, який включає стадію переважного формування лінійного полімера (лінійну область, яка характеризує незначну зміну в'язкості системи в часі), стадію утворення просторово зшитих агрегатів мікрогелю і стадію формування суцільної тривимірної структури (різкого збільшення в'язкості).

Підвищення температури реакції до 50°C призводить до гелеутворення системи ДЕГ/ПЕПА через 66 хв. За присутності LiClO_4 точка гелеутворення спостерігається за такої самої температури на 30 хв раніше. Значне прискорення реакції тверднення в системі ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 пояснюється, як відомо, тим, що LiClO_4 є ефективним катализатором амінолізу оксиранового кільця [19, 20].

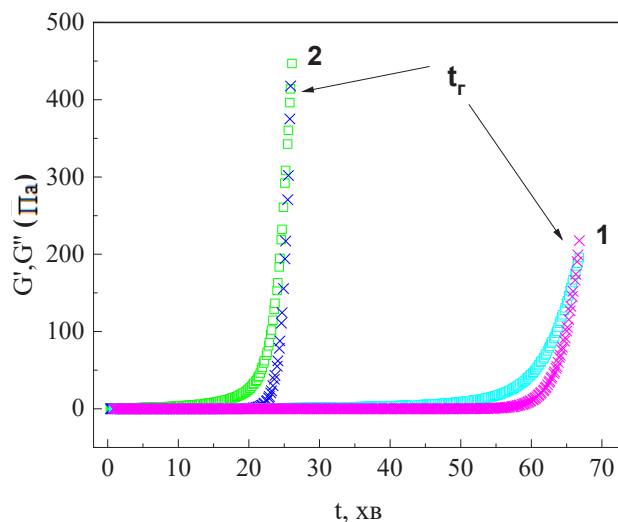


Рис. 5. Дійсний (G') (квадрати) та уявний (G'') (хрестики) модулі системи ДЕГ/ПЕПА (крива 1) та ДЕГ/ПЕПА/ LiClO_4 (крива 2) за температури 50°C

Fig. 5. Real (G') (squares) and imaginary (G'') (crosses) modules of the DEG/PEPA (curve 1) and DEG/PEPA/ LiClO_4 (curve 2) systems at 50°C .

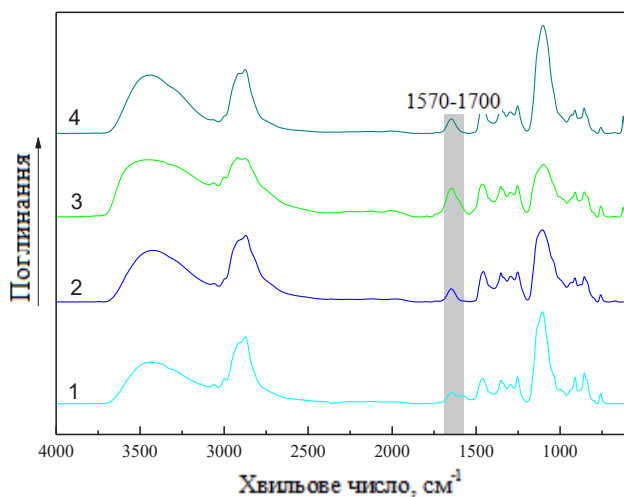


Рис. 6. ІЧ-спектри сумішей ДЕГ/ПЕПА (1), ДЕГ/ПЕПА_(r) (2), ДЕГ/ПЕПА/LiClO₄ (3) та ДЕГ/ПЕПА/LiClO_{4(r)} (4)

Fig. 6. IR spectra of DEG/PEPA (1), DEG/PEPA_(r) (2), DEG/PEPA/LiClO₄ (3) and DEG/PEPA/LiClO_{4(r)} (4) mixtures.

В ІЧ-спектрі в точці гелеутворення системи ДЕГ/ПЕПА_(r) (рис. 6, крива 2) спостерігаємо тільки одну смугу поглинання в області 1570–1700 см⁻¹ (при 1647 см⁻¹), на відміну від сумішей ДЕГ/ПЕПА, витриманих за кімнатної температури, але різного часу (рис. 2). Вочевидь, це вказує на те, що в системі з утворенням тривимірної структури в точці гелеутворення практично повністю витрачаються первинні аміногрупи, які є найбільш реакційноздатними. Цікаво, що інтенсивність смуги поглинання 1649 см⁻¹ системи ДЕГ/ПЕПА/LiClO₄ в точці гелеутворення значно зменшується порівняно зі смугою, яка характерна для вихідної суміші (рис. 6). Це пов'язано як зі вступом у реакцію NH₂-груп, так і з дисоціацією LiClO₄ в досліджуваній системі. В точці гелеутворення, згідно з аналізом ІЧ-спектрів ДЕГ/ПЕПА_(r) і ДЕГ/ПЕПА/LiClO_{4(r)}, у систе-

мах залишається значна кількість не прореагованих оксиранових кілець.

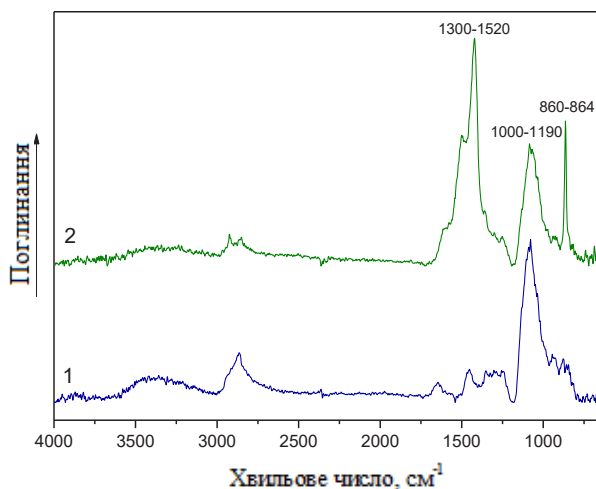


Рис. 7. ІЧ-спектри затверднених систем ДЕГ/ПЕПА (1) та ДЕГ/ПЕПА/LiClO₄ (2)

Fig. 7. IR spectra of hardened DEG/PEPA (1) and DEG/PEPA/LiClO₄ (2) systems.

Повне тверднення систем відбувається при термообробленні за 50 °С протягом 4 год, оскільки відсутність інтенсивних смуг поглинання в ІЧ-спектрі затверднених композитів (рис. 7), характерних для епоксидної групи, свідчить про проходження реакції тверднення з повною конверсією. В ІЧ-спектрі зразка з 10 м. ч. солі LiClO₄ з'являється нова смуга поглинання при 864 см⁻¹; ймовірно, її можна віднести до утворення літєвого аміно-комплексу, наявність якого впливає і на коливання метиленових груп, що знаходяться поруч. Смуги поглинання в діапазонах 1300–1520 см⁻¹ і 1000–1190 см⁻¹, які відповідають коливанням –CH₂– і (C–O–C і C–NC)-груп, відповідно, розширюються і зміщуються в низькочастотну область, що пов'язано з утворенням координаційних зв'язків за участю іонів Li⁺ і ClO₄⁻ [20].

ВИСНОВКИ. Показано, що аміноліз епоксидних груп ДЕГ у присутності твердника ПЕПА відбувається за кімнатної температури: протягом перших 20 хв реакції витрачається ~15% епоксидних груп, далі процес тверднення значно сповільнюється – наступні ~15% епоксидних груп вступають у реакцію протягом 70 хв. Підвищення температури до 50 °С та додавання LiClO₄ пришвидшує реакцію гелеутворення композиту. Оптимальними умовами для повного тверднення систем є їхнє фінальне термооброблення протягом 4 год за 50 °С.



Л. К. Матковська висловлює вдячність за фінансову підтримку Міністерству закордонних справ Франції, грант Ейфеля № 870734L.

KINETICS OF HARDENING OF EPOXY-AMINE SYSTEMS DOPED WITH LiClO₄

**L.K. Matkovska¹, V.L. Demchenko¹,
O.K. Matkovska²**

¹*Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Chaussee, 02160 Kyiv, Ukraine*

²*PHEE "Kyiv Medical University", 2, Boryspilska St., 02099 Kyiv, Ukraine
Email: dvaleriyl@ukr.net*

Kinetic methods for analyzing the curing process of thermosetting polymer systems are an important area for controlling the formation conditions for viscosity, which depends on the temperature and chemical composition of the composite. The curing reactions determine

the morphology and structure of the system, affecting the properties of the final material. This work analyzes the curing process of polymer composites based on epoxy oligomer - polyethylene glycol diglycidyl ether (DEG), polyethylene polyamine hardener (PEPA) and lithium perchlorate salt LiClO₄. The initial components, the mixture of DEG/PEPA composition and the DEG/PEPA/LiClO₄ system supplemented with salt were investigated. Using the methods of Fourier-transform infrared spectroscopy and rheological analysis in dynamic mode the curing conditions of the systems were established. It was shown that the nature of the distribution of vibration bands in the IR spectra of the DEG/PEPA and DEG/PEPA/LiClO₄ systems is a superposition of the IR spectra of the initial components. Lithium perchlorate in the salt-doped initial system is in an undissociated state and dissociates in the polymer matrix over time during the curing of the system. In particular, the time dependences of the concentration of epoxide groups in the DEG/PEPA system calculated using the integral intensity ratios were analyzed by IR spectroscopy data. To study the curing process with increased segmental mobility of the reacting macromolecules, rheokinetic measurements were performed at 50°C. Analysis of the nature of changes in the elastic and viscosity moduli over time allowed us to estimate the gel time of the initial and doped systems. Differences in the IR spectra for both systems before the formation of the three-dimensional structure and at the gel point, as well as the IR spectra of these systems after the curing reaction, were analyzed. Attention was also paid to the nature of the influence of dopant on the curing process and its state in the mixture/composite of DEG/PEPA/LiClO₄ composition. Lithium per-

chlorate LiClO_4 is an effective catalyst for the aminolysis of the oxirane ring, which explains the acceleration of the curing reaction of the system in the presence of salt.

Key words: infrared spectroscopy, rheological analysis, lithium perchlorate, epoxy-amine system.

ЛІТЕРАТУРА

1. Corcione C. E., Freuli F., Frigione M. Cold-Curing Structural Epoxy Resins: Analysis of the Curing Reaction as a Function of Curing Time and Thickness. *Materials*, 2014. **7** (9). P. 6832–6842.
2. Bogoeva-Gaceva G., Bužarovska A. A rapid method for the evaluation of cure kinetics of thermosetting polymers. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2013. **32** (2). P. 337–344.
3. Yang K., Wu S., Guan J., Shao Z., Ritchie R. O. Enhancing the Mechanical Toughness of Epoxy-Resin Composites Using Natural Silk Reinforcements. *Scientific Reports*, 2017. **7**. 11939 p.
4. Keller A., Masania K., Taylor A. C., Dransfeld C. Fast-curing epoxy polymers with silica nanoparticles: properties and rheo-kinetic modelling. *Journal of Materials Science*, 2016. **51** (1). P. 236–251.
5. Lionetto F., Maffezzoli A. Monitoring the Cure State of Thermosetting Resins by Ultrasound. *Materials*, 2013. **6**. P. 3783–3804.
6. Iurzhenko M., Mamunya Y., Boiteux G., Seytre G., Lebedev E. The anomalous behavior of physical-chemical parameters during polymerization of organic-inorganic polymer systems based on reactive oligomers. *e-Polymers*, ISSN (Online) 2011. **11**(1). P. 1–8.
7. Carotenuto G., Nicolais L. Kinetic Study of Phenolic Resin Cure by IR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **74**. P. 2703–2715.
8. Costa M. L., Botelho E. C., Faulstich de Paiva J. M., Rezende M. C. Characterization of Cure of Carbon/Epoxy Prepreg Used in Aerospace Field. *Materials Research*, 2005. **8** (3). P. 317–322.
9. Sim L. H., Gan S. N., Chan C. H., Yahya R. ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly (ethylene oxide) blends. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010. **76** (3). P. 287–292.
10. Abarna S., Hirankumar G. Study on new lithium ion conducting electrolyte based on Polyethylene glycol-p-tertoctyl phenyl ether and Lithium Perchlorate. *Int. J. ChemTech Res.*, 2014. **6** (13). P. 5161–5167.
11. Bellamy L. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Foreign Lit. *Pub. House*. 1963: 470 p.
12. Kodolov V. I., Zaikov G. E., Haghi A. K. Nanostructures, Nanomaterials, and Nanotechnologies to Nanoindustry. *Apple Academic Press*, 2021. 434 p.
13. González M. G., Cabanelas J. C., Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, 2012. P. 261–284.
14. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli, N. Mechanism and kinetics of epoxy – amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 1996. **29** (6). P. 1867–1873.
15. Wan J., Gan B., Li C., Molina-Aldareguia J., Li Z., Wang X., Wang, D. Y. A novel biobased epoxy resin with high mechanical stiffness and low flammability: synthesis, characterization and properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, **3** (43). P. 21907–21921.
16. Lionetto F., Moscatello A., Maffezzoli A. Effect of binder powders added to carbon fiber

- reinforcements on the chemoreology of an epoxy resin for composites. *Composites Part B: Engineering*, 2017. **112**. P. 243–250.
17. Ahmad Z., Ansell M. P., Smedley D., Md Tahir P. Effect of environments on the thermal properties of epoxy adhesives modified with nano- and micro-particles for in-situ timber bonding. *Indian journal of engineering and materials sciences*, 2012. **19** (5). P. 343–356.
18. Calvet D., Wong J. Y., Giasson S. Rheological Monitoring of Polyacrylamide Gelation: Importance of Cross-Link Density and Temperature. *Macromolecules*, 2004. **37**(20). P. 7762–7771.
19. Chini M., Crotti P., Macchia, F. Metal salts as new catalysts for mild and efficient aminolysis of oxiranes. *Tetrahedron Letters*, 1990. **31** (32). P. 4661–4664.
20. Matkovska L., Iurzhenko M., Mamunya Y., Tkachenko I., Demchenko V., Synyuk V., Shadrin A., Boiteux G. Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate. *Nano-scale Res Lett.*, 2017. **12**. 423 p.
1. Corcione C. E., Freuli F., Frigione M. Cold-Curing Structural Epoxy Resins: Analysis of the Curing Reaction as a Function of Curing Time and Thickness. *Materials*. 2014. **7** (9): 6832–6842. doi: 10.3390/ma7096832.
2. Bogoeva-Gaceva G., Bužarovska A. A rapid method for the evaluation of cure kinetics of thermosetting polymers. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2013. **32** (2): 337–344. doi: 10.20450/mjcce.2013.303.
3. Yang K., Wu S., Guan J., Shao Z., Ritchie R. O. Enhancing the Mechanical Toughness of Epoxy-Resin Composites Using Natural Silk Reinforcements. *Scientific Reports*. 2017. **7**: 11939. doi: 10.1038/s41598-017-11919-1.
4. Keller A., Masania K., Taylor A. C., Dransfeld C. Fast-curing epoxy polymers with silica nanoparticles: properties and rheo-kinetic modelling. *Journal of Materials Science*. 2016. **51** (1): 236–251. Available at <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-015-9158-y>.
5. Lionetto F., Maffezzoli A. Monitoring the Cure State of Thermosetting Resins by Ultrasound. *Materials*. 2013. **6**: 3783–3804. doi: 10.3390/ma6093783.
6. Iurzhenko M., Mamunya Y., Boiteux G., Seytre G., Lebedev E. The anomalous behavior of physical-chemical parameters during polymerization of organic-inorganic polymer systems based on reactive oligomers. *e-Polymers*, ISSN (Online) 2011. **11**(1): 1–8. doi: 10.1515/epoly.2011.11.1.285.
7. Carotenuto G., Nicolais L. Kinetic Study of Phenolic Resin Cure by IR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. **74**: 2703–2715. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2703::AID-APP18>3.0.CO;2-M.
8. Costa M. L., Botelho E. C., Faulstich de Paiva J. M., Rezende M. C. Characterization of Cure of Carbon/Epoxy Prepreg Used in Aerospace Field. *Materials Research*. 2005. **8** (3): 317–322. doi: 10.1590/S1516-14392005000300016.
9. Sim L. H., Gan S. N., Chan C. H., Yahya R. ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly (ethylene oxide) blends. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010. **76** (3): 287–292. doi:10.1016/j.saa.2009.09.031.
10. Abarna S., Hirankumar G. Study on new lithium ion conducting electrolyte based on Polyethylene glycol-p-tertoctyl phenyl ether and Lithium Perchlorate. *Int. J. ChemTech Res*. 2014. **6**(13): 5161–5167. Available at <https://>

- sphinxsai.com/2014/ch_vol6_no13/1/(5161-5167)%20014.pdf.
11. Bellamy L. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Foreign Lit. *Pub. House*. 1963: 470 p.
 12. Kodolov V. I., Zaikov G. E., Haghi A. K. Nanostructures, Nanomaterials, and Nanotechnologies to Nanoindustry. *Apple Academic Press*. 2021: 434 p.
 13. González M. G., Cabanelas J. C., Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*. 2012. 261-284. Available at <https://www.intechopen.com/chapters/36178>.
 14. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli, N. Mechanism and kinetics of epoxy- amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*. 1996. **29** (6): 1867-1873. doi: 10.1021/ma951162w.
 15. Wan J., Gan B., Li C., Molina-Aldareguia J., Li Z., Wang X., Wang, D. Y. A novel biobased epoxy resin with high mechanical stiffness and low flammability: synthesis, characterization and properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3** (43): 21907-21921. doi: 10.1039/C5TA02939B.
 16. Lionetto F., Moscatello A., Maffezzoli A. Effect of binder powders added to carbon fiber reinforcements on the chemoreology of an epoxy resin for composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017. **112**: 243-250. doi: 10.1016/j.compositesb.2016.12.031.
 17. Ahmad Z., Ansell M. P., Smedley D., Md Tahir P. Effect of environments on the thermal properties of epoxy adhesives modified with nano- and micro-particles for in-situ timber bonding. *Indian journal of engineering and materials sciences*. 2012. **19** (5): 343-356. Available at https://www.researchgate.net/publication/287321880_Effect_of_environments_on_the_thermal_properties_of_epoxy_adhesives_modified_with_nano_and_micro-particles_for_in-situ_timber_bonding.
 18. Calvet D., Wong J. Y., Giasson S. Rheological Monitoring of Polyacrylamide Gelation: Importance of Cross-Link Density and Temperature. *Macromolecules*. 2004. **37**(20): 7762-7771. doi: 10.1021/ma049072r.
 19. Chini M., Crotti P., Macchia, F. Metal salts as new catalysts for mild and efficient aminolysis of oxiranes. *Tetrahedron Letters*. 1990. **31** (32): 4661-4664. doi: 10.1016/S0040-4039(00)97701-3.
 20. Matkovska L., Iurzhenko M., Mamunya Y., Tkachenko I., Demchenko V., Synyuk V., Shadrin A., Boiteux G. Structural Peculiarities of Ion-Conductive Organic-Inorganic Polymer Composites Based on Aliphatic Epoxy Resin and Salt of Lithium Perchlorate. *Nanoscale Res Lett*. 2017. **12**: 423. Available at <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-017-2195-5>.

Стаття надійшла 15.08.2022.