

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- М. М. Семенішин, С. С. Смола, Н. В. Русакова**
ЛАНТАНІД-ПОРФІРИНИ ТА ЛАНТАНІД-ФТАЛОЦІАНІНИ: РОЗРОБЛЕННЯ
СТАБІЛЬНИХ ТА ЕФЕКТИВНИХ ІНФРАЧЕРВОНИХ
4F-ВИПРОМІНЮЮЧИХ СПОЛУК. 73

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

- О. В. Бойчук, Є. С. Плетинець, К. Д. Першина, Є. О. Коломієць**
ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТУ RAPHANUS
SATIVUS L. ІЗ ПРИРОДНИМ ШАРУВАТИМ АЛЮМОСИЛІКАТОМ
ЗА ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА. 90

- М. Й. Філеп, А. І. Погодін, І. О. Шендер, Т. О. Малаховська,
В. С. Біланич, О. П. Кохан**
МІКРОТВЕРДІСТЬ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
АРГІРОДИТУ $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, ЛЕГОВАНОГО Ge. 102

- Р. А. Пантелеймонов, Ю. В. Шматок, К. Д. Першина**
ВПЛИВ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОЇ ДОМІШКИ НА ЄМНІСНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТА СТІЙКІСТЬ ДО СТРУМОВИХ НАВАНТАЖЕНЬ
КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ LiMn_2O_4 115

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

N.N. Semenishyn, S.S. Smola, N.V. Rusakova

LANTHANIDE-PORPHYRINS AND LANTHANIDE-PHTHALOCYANINES:
DEVELOPMENT OF STABLE AND EFFECTIVE INFRARED
4F-EMITTING COMPOUNDS73

PHYSICAL CHEMISTRY

O.V. Boychuk¹, Ye.S. Pletynets¹, K.D. Pershina^{1,2}, E.O. Kolomiets¹

CHARACTERISTICS OF THE BINDING BETWEEN THE ENZYME PREPARATION
RAPHANUS SATIVUS L. AND NATURAL LAYERED ALUMOSILICA
IN THE PRESENCE OF IRON OXIDES.90

M.J. Filep, A.I. Pogodin, I.O. Shender, T.O. Malakhovska,

V.S. Bilanych, O.P. Kokhan

MICROHARDNESS OF CERAMIC MATERIALS BASED ON Ge-DOPED
ARGYRODITE $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ 102

R.A. Panteleimonov, Yu.V. Shmatok, K.D. Pershina

IMPACT OF THE NATURE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE IMPURITY
ON CAPACITIVE PROPERTIES AND RESISTANCE TO CURRENT
LOADS OF CATHODE MATERIALS BASED ON LiMn_2O_4 115

LANTHANIDE-PORPHYRINS AND LANTHANIDE-PHTHALOCYANINES: DEVELOPMENT OF STABLE AND EFFECTIVE INFRARED 4F-EMITTING COMPOUNDS.

N.N. Semenishyn, S.S. Smola, N.V. Rusakova*

*A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
86 Lustdorfs'ka doroga, 65080 Odesa, Ukraine
Email: ssmbikola@yahoo.com*

This review is devoted to different synthetic approaches for obtaining lanthanide complexes with porphyrins and phthalocyanines, studying their structure and emission features. Lanthanide-tetrapyrroles can be core-coordinated or/and coordinated by additional binding sites in polytopic derivatives. It is noteworthy that the polytopic tetrapyrroles allow obtaining polyheteronuclear compounds, which is quite interesting in terms of their particular *4f*-sensitization mechanism. A general structural difference between core-coordinated lanthanide-porphyrins and lanthanide-phthalocyanines is the ability of the latter to easily form poly-decker compounds, which leads to interesting changes in photochemical processes including *4f*-sensitization. The review also shows the main directions for the solution of the stability issue as well as different approaches for increasing the *4f*-luminescence effectiveness.

Keywords: lanthanides; porphyrins; phthalocyanines; *4f*-luminescence; sensitization.

INTRODUCTION. Extensive research on tetrapyrrole macroheterocycles (hereinafter just “tetrapyrroles”) and their lanthanide complexes is driven by their high demand in various fields such as medicine [1–5], catalysis [6], luminescence spectroscopy [7] and solar energy conversion technologies [8]. It is noteworthy that a remarkable range of structures has been synthesized within a relatively short time. These structures range from basic alkyl- and arylporphyrins to derivatives that incorporate fragments capable of molecular recognition, polarity regulation, control of redox potentials,

solubility, and other properties crucial for the practical application of nitrogen-containing macrocycles [9].

Among all lanthanides, only Nd(III), Er(III), and Yb(III) demonstrate *4f*-emission in the near-infrared (NIR) (Fig. 1) range when coordinated with macrocyclic tetrapyrroles. This limitation arises from the relatively low energy levels of the triplet states of tetrapyrroles in the phosphorescence region (approximately 800 nm), and only the mentioned lanthanide ions possess resonance levels that match the excitation energy transfer requirements.

The addition of organic molecule fragments capable of coordinating extra metal ions enhances the potential for self-organization in modified tetrapyrroles and it opens opportunities to form stable peripheral complexes. Tetrapyrroles that have been modified with flexible crown- and/or azacrown ether substituents, cyclic and acyclic aminopolycarbonic acids possess two distinct types of polydentate fragments. These modified tetrapyrroles serve as convenient building blocks for the construction of polynuclear metal complexes with exceptional spectral-luminescent properties. The stacking interaction between aromatic rings

allows tetrapyrrole molecules to self-organize, while their unique spectroscopic, electrochemical, semiconductor, and catalytic properties, in combination with the distinctive spectral-luminescence properties of lanthanide ions, promote the exploration of new applications for polynuclear tetrapyrroles. The design of multicomponent systems holds great promise for achieving effective 4*f*-luminescence in lanthanide ions (Ln(III)) due to the availability of multiple sources of excitation energy, excluding of quenching components from the inner coordination sphere, etc.

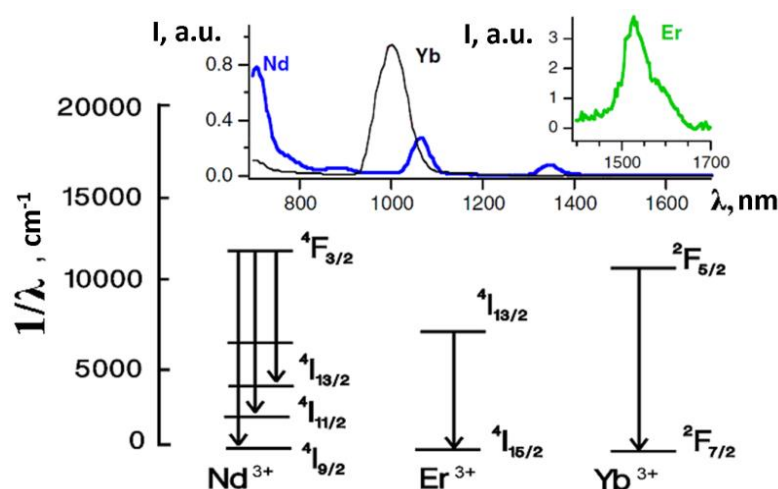


Fig. 1. Profiles of 4*f*-luminescence spectra of Nd(III), Er (III), and Yb (III) ions and the corresponding electron transitions.

PORPHYRINS. Synthetic procedures for Ln-porphyrinates are generally based on the interaction of the corresponding porphyrin with an excess of lanthanide salt under the refluxing of a high-boiling solvent. In general, e.g. 5,10,15,20-tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphyrin (H₂tpp) and several equivalents of lanthanide β-diketonate are refluxed in 1,2,4-trichloro-

robenzene (or imidazole) for 3-4 hours and the crude product is then chromatographed to yield the desired complex. This method is still most commonly used nowadays [10].

It should be noted that all core-coordinated porphyrinates of lanthanides are relatively labile systems due to several factors. Firstly, lanthanides cannot undergo d²sp³ hybridization,

making it impossible to form strong covalent bonds with the ligand due to the shielding of d-orbitals. Secondly, the shielding of f-electrons by external electronic layers leads to the formation of π -bonds. Additionally, the large covalent radii of lanthanide ions strongly displace them from the plane of nitrogen atoms in the macrocycle. Lastly, the coordination with extra-ligands facilitates the dissociation of Ln-N bonds.

As a rule, the main reason of relatively low 4*f*-quantum yields is a quenching effect of C-H and O-H bonds in coordination environment. For example energy dissipation in the Nd(III) ion occurs due to the overlapping of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition (5400 cm^{-1}) with the O-H bond vibrational quanta $\nu = 2$ (6900 cm^{-1}) and such an excitation of vibration state leads to the effective quenching of the $^4F_{3/2}$ -state [11].

Up to date, there were a lot of different techniques for improving the effectiveness of 4*f*-luminescence in the IR range. Such approaches are based on the elimination of C-H and O-H bonds from the inner or outer coordination sphere of the lanthanide ion. Most effective methods are substitution of hydrogen by deuterium or fluorine [12] or using bulky groups [10]. Recently it was proposed to combine both mentioned approaches for one molecule [13]. The authors synthesized a molecule with both a bulky axial ligand and the totally deuterated (fluorinated) organic part of the molecule (Fig. 2). They achieved the unprecedented 69% quantum yield of Yb(III) ion luminescence in a deuterated solvent. This value should allow the use of such compounds as strong IR-emitters for different purposes, but three main problems hinder it. First of all it is model systems and the use of deuterated solvents in real practice (for example in medicine) is almost im-

possible. The second is the above-mentioned lability of these complexes [2], which severely limits their use. The third is a huge price for such kind of modification (β -fluorines, deuterium in any positions).

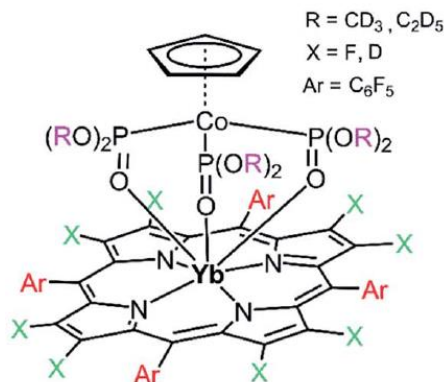


Fig. 2. Structure of fluorinated/deuterated Yb-porphyrins. Taken from [13].

So, there was proposed a simple approach to obtain stable Ln-porphyrins by the modification of starting porphyrin with aminopolycarboxylic (APC) acids, since their stability constants ($\lg\beta$) with lanthanides are >20 for $H_5\text{dtpa}$ and >15 for $H_4\text{edta}$. Obtained polytopic porphyrins react with the ionic form of lanthanide at normal conditions (even at room temperature) by its APC site to form peripheral complexes (Fig. 3). Such modified porphyrins (particularly dtpa-derivatives) allow keeping the lanthanide ion saturated enough, hence preventing its interaction with the C-H or O-H bond containing components of the medium.

The coincidence between the absorption and excitation spectra of these complexes clearly shows that a ligand-to-lanthanide ion energy transfer from the triplet levels of porphyrins to the resonance levels of Ln(III) takes place [14]. It has been found that the values of 4*f*-luminescence quantum yield for the

dtpa-complexes are higher than for the same edta-complexes [15], and that homobinuclear complexes ($M=Ln$, Fig. 3) have more effective 4f-luminescence than mononuclear complexes [16]. The former can be explained by the greater saturation of the lanthanide ion in dtpa derivatives in comparison to edta ones, which results in the appearance of water (or other solvent) molecules in the inner coordination sphere of edta-derivatives (it was demonstrated for similar edta-compounds [17]).

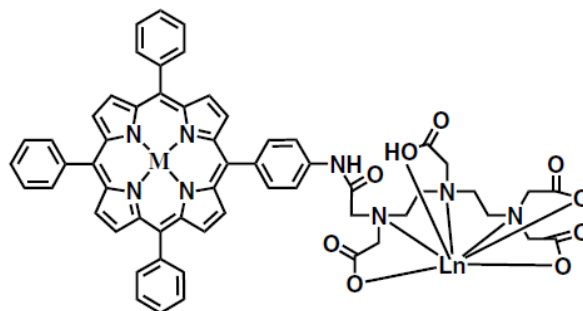


Fig. 3. Structure of peripheral Yb-porphyrins.
Taken from [16].

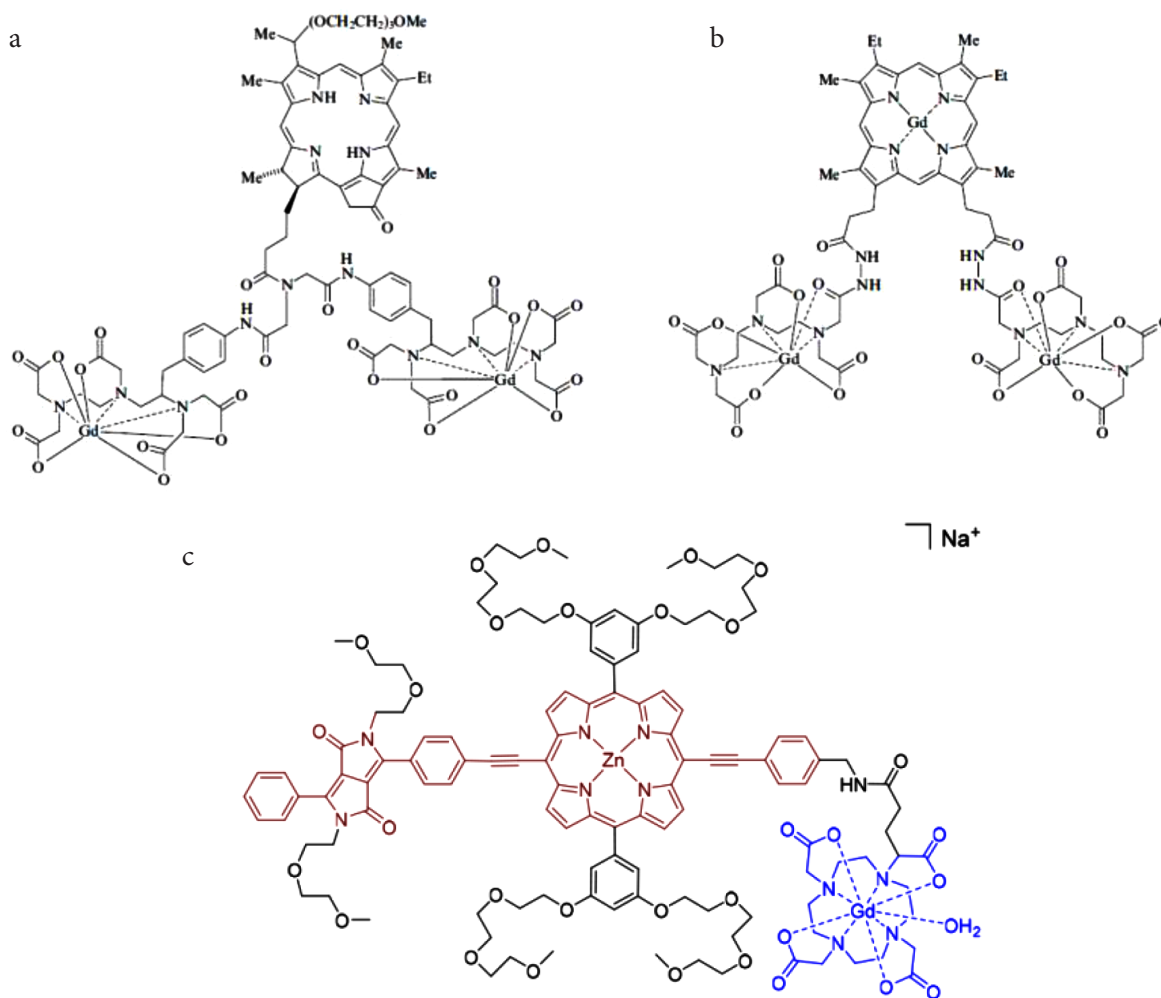


Fig. 4. Gd(III) complexes with synthetic porphyrins and Zn-porphyrins modified with dtpa and dota-fragments. Taken from [3, 18].

APC-based polytopic porphyrins allow obtaining homopolynuclear complexes. As a result it is possible to obtain modified Ln-porphyrins, which can act as MRI agents and photodynamic agents at the same time. Fig. 4 presents examples of polynuclear f-f and f-d complexes involving Gd(III) ions and porphyrins and Zn-porphyrins containing diethylenetriaminepentaacetate (dtpa) and tetraazacyclododecanetetraacetate (dota) fragments. These compounds have shown promising properties as contrast agents for the diagnosis of neoplasms [3, 18–19].

The synthesis of polynuclear complexes based on functionalized porphyrins typically occurs in a single step. Depending on the synthesis conditions, complexation can take place either at the peripheral substituents (Fig. 4, a), involve all ligand fragments including the porphyrin center (Fig. 4, b), or it is possible to obtain heteronuclear compounds by sequential synthesis (Fig. 4, c) based on different conditions of APC and porphyrin coordination with different metal ions. As a rule, in contrast to homonuclear complexes, the formation of heteronuclear complexes is more challenging as it requires step-by-step complexation of metals with polytopic ligands

to avoid producing a mixture of products.

d-f-Heteropolynuclear complexes with erbium (III) ions were synthesized using a zinc-containing porphyrin block modified with fragments of 1,10-phenanthroline or 2,2'-dipyridyl [20]. Aromatic substituents were chosen for two reasons. Firstly, they offer the possibility of forming stable d-metal complexes. Secondly, the influence of the nature of aromatic spacers on the mutual arrangement of porphyrinate units was studied. The use of non-planar 2,2'-dipyridyl as a spacer led to a more flexible arrangement compared to the rigid binding provided by the condensed 1,10-phenanthroline linker (shown in Fig. 5).

The resulting compound exhibits sensitized 4f-luminescence from the Er(III) ion in the NIR region at 1530 nm (transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). This luminescence arises from resonant energy transfer from Pt(II) porphyrinate to the emitting levels of the Er(III) ion. This energy transfer mechanism is supported by the overlap of the luminescence spectra of d-metal porphyrinate and the f-f absorption spectra of erbium ions. Specifically, transitions from the ground level $^4I_{15/2}$ of the Er(III) ion occur to the levels $^4F_{9/2}$ and $^4I_{9/2}$, with absorption maxima at 652 nm and 801 nm, respectively.

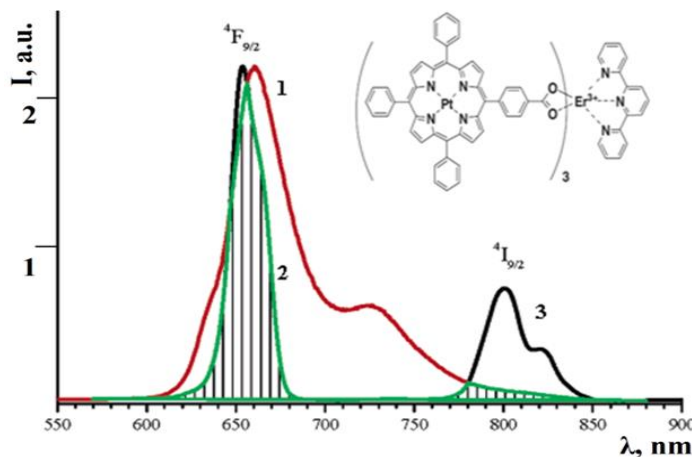


Fig. 5. The overlapping area (shaded) where the luminescence spectra of Pt-porphyrinate (1) and the absorption spectra of the Er(III) ion intersect (transitions $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (2) and $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (3). Taken from [20].

In a heteronuclear complex depicted in Fig. 6, the 4*f*-luminescence of Nd(III) and Yb(III) ions was detected. The complex is based on a Pd(II) β -mono-aminotetraphenylporphyrinate, which has been modified with a dota derivative. Notably, in this study [21], the preparation of the d-metal porphyrinate occurs prior to the introduction of the lanthanide ion into the peripheral binding site.

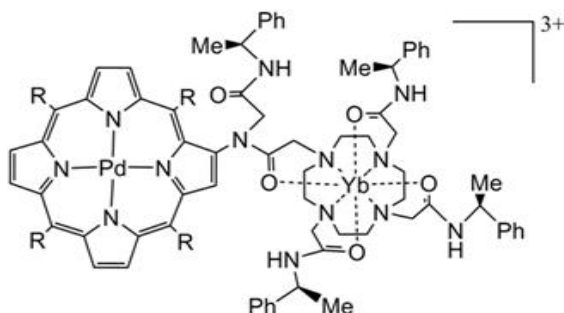


Fig. 6. Heteronuclear Yb-Pd complex with dota-functionalized porphyrin. Taken from [21].

Palladium complexes of porphyrins are known to possess long-lived triplet levels, which can be effectively quenched in the presence of oxygen in polar solvents. However, it has been demonstrated that modification with a dota fragment helps suppress oxygen quenching and significantly enhances the phosphorescence of palladium complexes by nearly an order of magnitude. The luminescence spectra of Nd(III) and Yb(III) ions were obtained in solutions of methanol (both deuterated and non-deuterated) under aerated and degassed conditions. It was found that the 4*f*-luminescent signal in a deuterated solvent was increased by 4 times for Yb(III) and 2.5 times for Nd(III), indicating the sensitivity of the excited ion levels to quenching by OH vibrations. The excitation spectra of the samples in degassed solutions closely resembled the

absorption spectra of the individual porphyrin complexes. This suggests a competitive energy transfer rate from the triplet levels of the porphyrin component to the levels of lanthanide ions, according to the authors. In neodymium-containing systems, energy transfer is more efficient compared to Yb(III)-Pd(II) complexes. This can be attributed to the larger overlap integrals between the absorption spectra of Nd(III) ions (with absorption maxima at 740 nm, 794 nm, and 865 nm corresponding to transitions from the ground level $^4I_{9/2}$ to $^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, and $^4H_{9/2}$, and $^4F_{3/2}$, respectively) and the emission bands of porphyrinates.

Numerous heteronuclear complexes have been synthesized using bridging ligands [22–24]. However, the formation of d-d-heteronuclear complexes through this method is deemed impossible, likely due to the lower coordination numbers exhibited by d-metals compared to lanthanides. In contrast to previous studies, f-d-compounds are synthesized using lanthanide porphyrinates as the primary "building block" in the systems (as illustrated in Fig. 7).

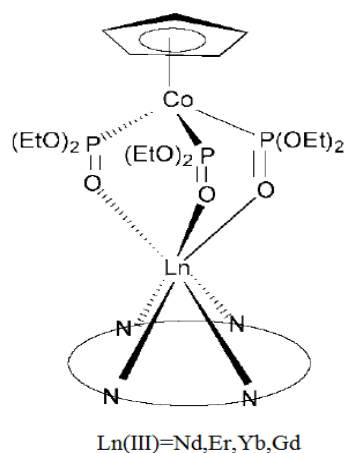


Fig. 7. Structure of lanthanide-cobalt heteronuclear compounds with bulky axial ligand Taken from [22].

Ln-Co complexes were successfully synthesized through the addition of (cyclopentadienyl)-tris-(diethylphosphinite)-cobaltate. These complexes feature effective shielding of the lanthanide ion by the cobalt-containing bulky fragment, resulting in the generation of relatively strong 4*f*-luminescence signals from Yb(III), Nd(III), and Er(III) ions. One of the most significant and intriguing aspects of these compounds is their potential application as components in electroluminescent devices that emit in the NIR region. The desire to obtain homogeneous thin films for luminescent layers has prompted significant interest in the development of hybrid materials based on lanthanide porphyrinates [25–26].

Lanthanide-porphyrin complexes have emerged as highly promising materials for the development of emission layers for various applications [27–28]. The efficiency of electroluminescent devices has been significantly enhanced by carefully selecting appropriate extra ligands in complexes and matrix materials. Kango and colleagues proposed the replacement of acetylacetonate with a cobalt complex (as illustrated in Fig. 7). A device employing a similar structure exhibited distinct luminescence even at a low voltage of 4 V, with a radiation power ranging from approximately 0.2 $\mu\text{W cm}^{-2}$ to 0.6 $\mu\text{W cm}^{-2}$ at 10–15 V. Substituting polystyrene with poly(vinylcarbazole) did not noticeably affect the device characteristics, suggesting that charge carrier transport is primarily governed by the properties of the Yb(III) complexes. Interestingly, by substituting the cobalt complex with a pyrazolyl borate ligand, the power output of the device was increased by nearly an order of magnitude.

The formation of polynuclear porphyrin complexes is possible not only when additio-

nal complexing fragments are present in the ligand's structure, but also when multiple tetrapyrrole macrocycle rings are linked by spacer groups. While most studies focus on porphyrin complexes with d-metals, where the macrocycles are linked using various fragments to vary the distances between porphyrinates, the nature of the metal remains unchanged.

The dimerization of metalloporphyrins can also occur due to the presence of bridging extra ligands such as hydroxo groups, carboxylates and ethers [29]. However, these systems readily undergo substitution reactions. Porphyrins themselves can act as bridging ligands [30], resulting in equilibrium between mono- and bimolecular forms and changes in the absorption spectra of the resulting compounds. Homopolynuclear f-f complexes of porphyrins, in which the lanthanide ion is coordinated by four nitrogen atoms of the macrocycle and several extra ligands, exemplify this behavior. Particularly labile compounds are those with water, methanol, ethanol, dimethylformamide, halogen and hydroxide anions as extra ligands [31–32]. Such complexes have been isolated for the late-series lanthanides (Er, Yb, Lu), as the larger ionic radii of the early-series ions make effective binding to porphyrin difficult. These systems are highly labile, as the extra ligands can be substituted with molecules such as acetate, 8-hydroxyquinoline, diethoxyethane, tetrahydrofuran and 7-azabenzotriazole, etc. [33–34]. Moreover, they are prone to dimerization through the bridging function of the extra ligands. The structure shown in Fig. 8b was obtained through a two-phase synthesis involving the interaction of mono-complexes in dichloromethane at room temperature. A structural analysis revealed that the dimer possesses C_2 symmetry and consists of

two six-coordinate Yb(III) ions, with a distance of 3.581 Å between them, connected by two asymmetric bridging oxygen atoms from hydroxo- and 8-hydroxyoxyquinoline extra ligands [22–24, 35].

The systems depicted in Fig. 8 exhibited a 4f-luminescent signal, with a maximum wavelength ($\lambda_{\max}$) ranging from 978 to 982 nm in the NIR region. This wavelength corresponds to the characteristic $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transition of the Yb(III) ion. Among these systems, the complex with water molecules as bridging ligands (complex 1) displayed the shortest lifetime of 1.02 μs, which is approximately 1.5 times shorter than the lifetime of the mononuclear

counterpart. In contrast, complexes 2 and 3 showed an increase in τ_{4f} with lifetimes of 3.17 μs and 2.27 μs, respectively. These lifetimes were considerably longer than the fluorescence lifetime, which was not entirely quenched in these systems, ranging from 4.3 to 4.8 ns. The authors attributed the decrease in IR luminescence intensity to an increase in the number of O-H oscillators in the complex molecules. More stable systems were obtained when β -diketones and tridentate ligands like hydridotris(pyrazol-1-yl)borate and cyclopentadienyl-tris-(dialkoxyposphite)-cobaltate (I) were employed as extra ligands.

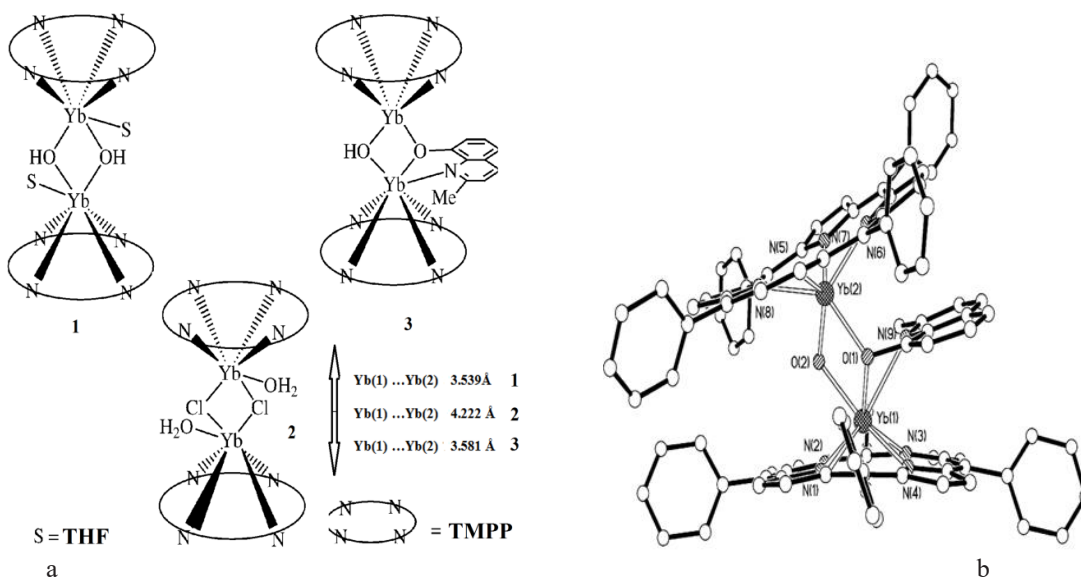


Fig. 8. Complexes of tetra(*p*-methoxyphenyl)-porphyrin (TMPP) (a) and the structure of the complex $[\text{Yb}(\text{TMFP})(\mu\text{-OH})]_2(\text{THF}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b). Taken from [32].

PHTHALOCYANINES. Three main approaches for the synthesis of lanthanide-phthalocyanines can be described: template synthesis on phthalonitriles, metallation of free phthalocyanine, and axial substitution of the metal ion.

The template synthesis based on phthalonitriles is the simplest method for obtaining monophthalocyaninates of lanthanides [36]. Unsubstituted phthalocyaninates of Sm(III), Gd(III), Yb(III), Lu(III), as well as tetrachloro-, tetrabromo-, tetranitro-, and tetra-

crown-substituted complexes of lutetium have been synthesized using this method [37]. The compounds were obtained by melting the corresponding phthalonitriles with lanthanide salts in the temperature range of 200–300°C, followed by extraction with organic solvents. The synthesis conducted in alcohols in the presence of bases allows reduction at temperatures of 130–160°C. Both unsubstituted and cyclopropyl-substituted complexes of lutetium, as well as isopropylenedioxyphthalocyaninates of Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Yb(III), Lu(III), have been obtained using this method [38].

In contrast to monophthalocyaninates, the synthesis of sandwich complexes requires higher temperatures and increased synthesis duration. Double-decker phthalocyanines can be obtained with varying yields by heating a mixture of phthalonitrile and lanthanide acetate in molar ratios ranging from 1:4 to 1:8 at temperatures of 280–290°C. Conducting the synthesis at temperatures of 300–310°C, followed by vacuum sublimation of the products, allows the production of diphthalocyaninates with yields of up to 60%, depending on the nature of the central ion. As the lanthanide series progresses, the yields of diphthalocyaninates increase, while the yields of side products such as free phthalocyanines decrease. Diphthalocyaninates of practically the entire lanthanide series have been obtained using this method [38].

Triple-decker complexes are obtained by the interaction of phthalonitrile melts and lanthanide acetates at temperatures of 230–290°C for 1 hour. Thus, phthalocyanine complexes of lanthanide and yttrium ions have been obtained using this method [39].

A disadvantage of template synthesis is the low selectivity of the method, resulting in re-

latively low product yields, which necessitates additional purification of the products using chromatographic methods.

More advanced methods for the synthesis of phthalocyaninates are based on the interaction of the free ligand or its dianion with lanthanide salts. Planar complexes can be synthesized by reacting lanthanide chlorides or acetates with dianions obtained by the action of dibutyl lithium on the corresponding ligands. When using DBU or 1,10-phenanthroline as bases, tetra-crown-substituted and octa-alkyl-substituted monophthalocyaninates of lanthanides have been obtained with high yields.

The second variation of this reaction involves the interaction of alkaline metal phthalocyaninate (typically lithium) with various lanthanide derivatives. Unlike free ligands, lithium phthalocyaninate is highly soluble in methanol, tetrahydrofuran, acetone, and other organic solvents, allowing the reactions to be carried out under homogeneous conditions at relatively low temperatures. A series of monophthalocyaninate complexes with β -diketonates as external anions have been obtained using this approach [40–41]

Triple-decker phthalocyaninates of lanthanides are obtained by the interaction of lanthanide acetates or acetylacetonates with phthalocyanine. The reaction takes place in the presence of DBU at a temperature of 260°C. In the absence of a base and at a molar ratio of lanthanide to ligand of 3:1, complexes of La(III), Nd(III), and Tb(III) were synthesized under milder conditions (THF, 210°C) with yields exceeding 60%. The formed diphthalocyaninates, as side products, are separated by column chromatography on silica gel (eluent: CHCl_3) or on basic aluminum oxide (eluent: CH_2Cl_2 or CHCl_3 -MeOH) [42].

Thus, the metallation of free ligands or their dianions with rare earth metal ions represents an efficient and selective method for synthesizing various mono-, di-, and triphthalocyaninate complexes of lanthanides and their analogues, exhibiting high yields and purity of the target products.

Axial substitution reactions in the metal ion are typically employed for obtaining monophthalocyaninate compounds. Currently, there are known methods for synthesizing monophthalocyaninates of indium, zirconium, hafnium, as well as lutetium. The use of this method is promising both for modifying the composition of metal complexes and for investigating their stability [43].

The composition of sandwich-type phthalocyanine complexes is characterized by the general formulas $[M(Pc)_2H]$, $[MPc_2\bullet]$ (the dot represents the Pc_2 group with a charge <4 due to the oxidation of one ligand to the $Pc\cdot$ state), $[M_2Pc_3]$, and $[MPc_4]$. The necessary conditions for the formation of sandwich phthalocyaninates are, firstly, that the covalent radius of the metal complexing agent should exceed 1.35 Å (the radius of the coordination cavity of phthalocyanine) and secondly, the oxidation state of the metal ion should be at least +3. The radii of lanthanide cations exceed the size of the cavities of phthalocyanine ligands, which is why, upon interaction, sandwich-type double- and triple-decker structures are predominantly formed. Depending on the synthesis conditions, different colored compounds are obtained - "green" or "blue" forms.

The question of the structure of the "blue" and "green" forms of lanthanide phthalocyaninates remained controversial for a long time until data from X-ray structural analysis of compounds were obtained. In particular, complexes of La(III), Gd(III), and Lu(III)

with crown-substituted phthalocyanines in the "blue" form showed that lanthanide phthalocyaninates are neutral compounds [44].

For colored diphthalocyaninates, the absorption spectra are determined by the state of the chromophores of the two ligands and the presence or absence of interaction between them. Complexes in which the ligands are in an equivalent state, for example, $[Pc^{2-}M^{3+}Pc^{2-}]$, exhibit a Q-band in the absorption spectrum, which is split into two components: Q' and less intense Q'' . This splitting is caused by the resonant dipole-dipole interaction between the chromophores of equivalent ligands and is manifested as a blue coloration of the compounds. The magnitude of the splitting and the relative positions of the Q' and Q'' bands depend on the nature of the complexing ion.

In the case of non-equivalence of chromophores resulting from ion association with a proton ($[MPc_2H]$), localization of the unpaired electron on one of the ligands ($[MPc_2\bullet]$), or dimerization, a single intense Q-band is observed in the absorption spectrum. Its origin is attributed to the absence of resonant interaction between the ligands and leads to a green coloration of the compound. A characteristic feature of sandwich-like compounds is the presence of a weak absorption band in the range of 450–480 nm in the absorption spectrum, which corresponds to the ligand absorption with a non-equivalent chromophoric system of the phthalocyanine macrocycle.

Unlike porphyrins, free phthalocyanine ligands exhibit only fluorescence in the range of 680–720 nm, and the intensity can exceed that of porphyrins by up to 10 times [45]. These values allow for the estimation of the energy of the singlet levels of phthalocyanines, which falls within the range of 13800–14500 cm^{-1} . Therefore, only a limited number of Ln(III)

ions, such as Nd(III), Er(III), and Yb(III), whose excited levels lie below the ligand levels and whose spectra exhibit narrow bands in the infrared (IR) region, can exhibit 4*f*-luminescence in complexes with phthalocyanines.

The practical use of phthalocyanine compounds is often hindered by their low solubility in organic solvents and water. To address this issue, various substituted derivatives of phthalocyanines have been synthesized. For example, the introduction of bulky substituents like naphthyl or crown ethers into the benzene rings of the phthalocyanine molecule can enhance its solubility in organic solvents [46–48]. Moreover, binding crown ether fragments as substituents to the benzene ring of the isoindole fragment allows the formation of heteronuclear supramolecular compounds with alkali and alkaline earth metal salts. These supramolecular crown-substituted phthalocyanines exhibit unique electrophysical and optical properties due to the presence of channels with ionic conductivity (crown ether fragments) and semiconductivity (phthalocyanine macrocycle). This has led to the development of supramolecular functional materials for applications in ionic and molecular electronics.

In the context of lanthanide complexes, semi-sandwich complexes of Er(III) with *tert*-butyl and pentyloxy-substituted phthalocyanines showed 4*f*-luminescence under indirect excitation in the solid state and in DMSO-*d*₆. In contrast, bisphthalocyaninates did not exhibit intrinsic emission from Er(III) [46].

Binuclear lanthanide complexes based on hexa-*tert*-butyl-substituted phthalocyanines were also synthesized, where the macrocycles share one benzene ring as a linker. These complexes, involving Dy(III), Yb(III), and Lu(III) ions, display intense absorption in the NIR

region, with the nature of lanthanide having minimal effect on the electronic spectrum and position of the Q-bands [47].

A series of lanthanide complexes with tetra(15-crown-5)phthalocyanine (H₂R₄Pc) of various types luminescent in the IR region were reported [49–51]. These include unsubstituted phthalocyaninates, monophthalocyaninates with different axial ligands, and di- and triphthalocyaninates (Fig. 9).

In all these complexes, the Ln(III) lanthanide ion is coordinated to four nitrogen atoms of the tetrapyrrole macroring. In the case of monophthalocyaninates, coordination also occurs to donor atoms of acetate ions, 1,10-phenanthroline or DBU. It was observed that the presence of a second ligand with respect to the tetrapyrrole ring influences the 4*f*-luminescence of monophthalocyaninate complexes, with a nearly two-fold increase in luminescence observed in the presence of phenanthroline (or DBU). Yb(III) complexes of all types exhibit near-infrared 4*f*-luminescence at 980 nm. The mechanism behind this luminescence is proposed to involve Dexter energy transfer or photoinduced electron transfer resulting in the reduction of Yb(III) to Yb(II) in the excited state of the complex.

Di- and triphthalocyaninates exhibit intense fluorescence in the range of 690–770 nm when excited in the UV region. The magnitude of the short-wavelength shift for the double- and triple-decker compounds depends on the nature of the complexing agent and decreases from Nd(III) to Lu(III). In sandwich-type phthalocyaninates, the 4*f*-luminescence of Yb(III) is absent in the double-decker complex and is observed in the triple-decker complex. This is likely due to the resonance interaction between the complexing agents and a greater number of closely spaced macrocyclic chromophores.

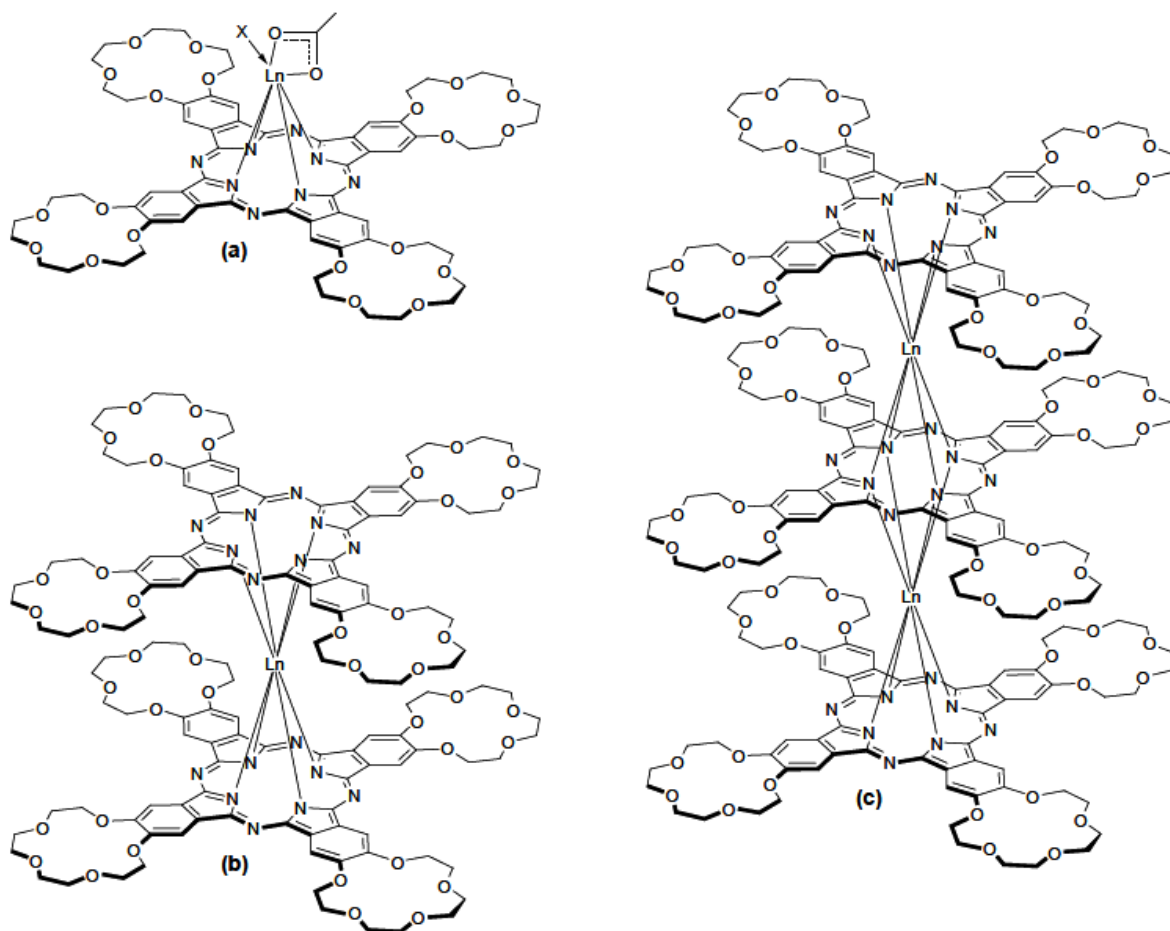


Fig. 9. Mono- (a), double- (b) and triple-decker Ln-phthalocyanines.

It was shown for the first time that 4*f*-luminescence in the solid state can only be exhibited by Er(III) and Yb(III) ions in complexes with tetra(15-crown-5)phthalocyanine. Moreover, for erbium compounds, their intrinsic luminescence is also observed in solutions due to the low-lying resonance $^4I_{13/2}$ level of Er(I-II). The parameters of Er-centered emission at 1540 nm were found to be similar to those of known inorganic phosphors. This holds great promise for the development of new infrared emitters for telecommunication technologies, as well as applications in biology and medicine.

Analyzing the mentioned works on Ln(III) phthalocyanines, two significant drawbacks cannot be overlooked. Firstly, the low solubility of phthalocyanine compounds in organic solvents and water complicates their practical use. Secondly, only a limited number of phthalocyanines with known composition and structure have been studied in complexes with lanthanide ions, and they do not exhibit high luminescence characteristics. This led to a little published research on the 4*f*-luminescence of Ln(III) complexes with phthalocyanines. These limitations highlight the need for fur-

ther studies to overcome these drawbacks and explore new phthalocyanine complexes with lanthanide ions that possess improved solubility and enhanced fluorescence properties.

CONCLUSIONS. To conclude, the analysis of the mentioned works on Ln-tetrapyrroles suggests that the functionalization of macrocyclic ligands with chelating fragments holds promise for achieving high stability and good luminescence characteristics. Porphyrins and phthalocyanines are considered convenient molecular platforms for creating heteronuclear IR-luminescent complexes. However, there are two significant shortcomings in the aforementioned studies.

Firstly, the studies have focused on a limited number of tetrapyrroles, and their inherent structures may not initially lend themselves to high luminescent characteristics. This limitation particularly applies to natural porphyrins, which contain a significant number of C-H bonds. The vibrations of these bonds can lead to a reduction in the luminescence of Ln(III) ions. Exploring alternative or modified tetrapyrroles with improved structural features could be a fruitful direction for future research.

Secondly, the spectral-luminescent studies of Ln-tetrapyrroles have not been thoroughly analyzed in terms of the structural aspects of these compounds. Understanding the relationship between the structural features of tetrapyrroles and their luminescent properties is crucial for designing and optimizing highly luminescent complexes. Further investigations should involve comprehensive structural analysis alongside spectral and luminescent characterization to elucidate the structure-property relationships and develop guidelines for the design of efficient Ln-tetrapyrrole complexes.



The authors express their gratitude for the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the framework of the state budget theme «New luminescent near-infrared materials based on modified tetrapyrrole and complex oxide compounds of d- and f-elements: synthesis, design, properties» (0115U002223).

ЛАНТАНІД-ПОРФІРИНИ ТА ЛАНТАНІД-ФТАЛОЦІАНІНИ: РОЗРОБЛЕННЯ СТАБІЛЬНИХ ТА ЕФЕКТИВНИХ ІНФРАЧЕРВОНИХ 4f-ВИПРОМІНЮЮЧИХ СПОЛУК

**М. М. Семенішин*, С. С. Смола,
Н. В. Русакова**

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

**ssmbikola@yahoo.com*

Цей огляд присвячено різним синтетичним підходам щодо отримання комплексів лантанідів із порфіринами та фталоціанінами, вивченню їхньої структури та особливостей випромінювання. Лантанід-тетрапіроли можуть бути координованими ядром макроциклу та/або додатковими місцями зв'язування в політопних похідних. Слід зазначити, що політопні тетрапіроли дозволяють отримувати полігетероядерні сполуки, що є досить цікавим з точки зору їхнього особливого механізму 4f-сенсibiлізації. Загальна структурна відмінність між

координованими лантанідами-порфіринами та лантанідами-фталоціанінами полягає в здатності останніх легко утворювати поліпалубні сполуки, що призводить до цікавих змін у фотохімічних процесах, включаючи 4f-сенсibiliзацію. В огляді також показано основні напрямки вирішення проблеми стабільності, а також різні підходи до підвищення ефективності 4f-люмінесценції.

Ключові слова: лантаніди, порфірини, фталоціаніни, 4f-люмінесценція, сенсibiliзація.

REFERENCES

1. Pinar S., Rodah S., Sithi M., Mack J., Tebello N. Light-driven antimicrobial therapy of palladium porphyrins and their chitosan immobilization derivatives and their photophysical-chemical properties. *Dyes Pigm.* 2022. **203**: 110313. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110313>
2. Wai-Lun C., Chen X., Wai-Sum L., Bünzli J.-C.G., Wai-Kwok W., Ka-Leung W. Lanthanide-tetrapyrrole complexes: synthesis, redox chemistry, photophysical properties, and photonic applications. *Chem. Soc. Rev.* 2021. **50**: 12189. <https://doi.org/10.1039/c9cs00828d>
3. Jenni S., Bolze F., Bonnet C.S., Pallier A., Sour A., Tóth É., Ventura B., Heitz V. Synthesis and In Vitro Studies of a Gd(DOTA)-Porphyrin Conjugate for Combined MRI and Photodynamic Treatment. *Inorg. Chem.* 2020. **59** (19): 14389. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02189>
4. Jin G.-Q., Chau C.V., Arambula J.F., Gao S., Sessler J.L., Zhang J.-L. Lanthanide porphyrinoids as molecular theranostics. *Chem. Soc. Rev.* 2022. **51**: 6177. <https://doi.org/10.1039/d2cs00275b>
5. Batinic-Haberle I., Tovmasyan A., Huang Zhiqing, Duan Weina, Du Li, Siamakpour-Reihani S., Cao Zhipeng, Sheng Huaxin, Spasojevic I., Alvarez Secord A. H₂O₂-Driven Anticancer Activity of Mn Porphyrins and the Underlying Molecular Pathways. *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2021. **2021**: 6653790. <https://doi.org/10.1155/2021/6653790>
6. Piccirillo G., Maldonado-Carmona N., Marques D.L., Villandier N., Calliste C.A., Leroy-Lhez S., Ermelinda M., Eusébio S., Calvete M.J.F., Pereira M.M. Porphyrin@Lignin nanoparticles: Reusable photocatalysts for effective aqueous degradation of antibiotics. *Catal. Today.* 2022: 113903. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.09.009>
7. Teixeira R., Vaz Serra V., Botequim D., Paulo P.M.R., Andrade S.M., Costa S.M.B. Fluorescence Spectroscopy of Porphyrins and Phthalocyanines: Some Insights into Supramolecular Self-Assembly, Microencapsulation, and Imaging Microscopy. *Molecules.* 2021. **26** (14): 4264. <https://doi.org/10.3390/molecules26144264>
8. Gu J., Peng Y., Zhou T., Ma J., Pang H., Yamachi Y. Porphyrin-based framework materials for energy conversion. *Nano Research Energy.* 2022. **1**: e9120009. <https://doi.org/10.26599/nre.2022.9120009>
9. Adeyemi O.O., Malinovskii V.L., Biner S.M., Calzaferri G., Haner R. Photon harvesting by excimer-forming multichromophores. *Chem. Commun.* 2012. **48**: 9589-9591. <https://doi.org/10.1039/c2cc34183b>
10. Van Raden J.M., Alexandropoulos D.I., Słota M., Sopp S., Matsuno T., Thompson A.L., Isobe H., Anderson H.L., Bogani L. Singly and Triply Linked Magnetic Porphyrin Lanthanide Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* 2022. **144** (19): 8693. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02084>
11. Yanagida S., Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Y., Nakashima N., Yamanaka T. Strategies for enhancing photoluminescence of Nd³⁺ in liquid media. *Coord. Chem. Rev.* 1998. **171**: 461. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)90069-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)90069-8)
12. Ning Y., Zhu M., Zhang J.-L. Near-infrared (NIR) lanthanide molecular probes for bio-

- imaging and biosensing. *Coord. Chem. Rev.* 2019. **399**: 213028.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213028>
13. Hu J.-Y., Ning Y., Meng Y.-S., Zhang J., Wu Z.-Y., Gao S., Zhang J.-L. Highly near-IR emissive ytterbium(III) complexes with unprecedented quantum yields. *Chem. Sci.* 2017. **8**: 2702.
<https://doi.org/10.1039/c6sc05021b>
14. Kuznetsova R.T., Ermolina E.G., Gadirov R.M., Mayer G.V., Semenishin N.N., Rusakova N.V., Korovin Yu.V. Luminescence of metal complexes of chelate-substituted tetraphenylporphyrin. *High Energy Chem.* 2010. **44**: 134.
<https://doi.org/10.1134/s0018143910020098>
15. Rusakova N., Semenishyn N., Korovin Yu. Heteronuclear lanthanide-containing complexes on the base of modified porphyrins and their luminescent properties. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2010. **14** (02): 166.
<https://doi.org/10.1142/S1088424610001817>
16. Semenishyn N.N., Rusakova N.V., Mazepa A.V., Korovin Yu.V. Synthesis of Ditopic Porphyrins and Lanthanide Complexes on their Basis: Luminescent Features. *Macroheterocycles*. 2009. **2**: 57.
<https://doi.org/10.6060/mhc2009.1.57>
17. Semenishyn N., Gross Z. Lanthanide-corrole conjugates. *Dalton Trans.* 2013. **42**: 3775.
<https://doi.org/10.1039/c2dt32842a>
18. Li G., Slansky A., Dobhal M.P., Goswami L.N., Graham A., Chen Y., Kanter P., Alberico R.A., Sperryak J., Morgan J., Mazurchuk R., Oseroff A., Grossman Z., Pandey R.K. Chlorophyll-a Analogues Conjugated with Aminobenzyl-DTPA as Potential Bifunctional Agents for Magnetic Resonance Imaging and Photodynamic Therapy. *Bioconjug. Chem.* 2005. **16** (1): 32.
<https://doi.org/10.1021/bc049807x>
19. Hindré F., Le Plouzennec M., De Certaines J.D., Foulter M. T., Patrice T., Simonneaux G. Tetra-p-aminophenylporphyrin conjugated with Gd-DTPA: Tumor-specific contrast agent for MR imaging. *J. Magn. Reson. Imaging*. 1993. **3** (1): 59.
<https://doi.org/10.1002/jmri.1880030111>
20. Nah M.-K., Oh J.B., Kim H.K., Choi K.-H., Kim Y.-R., Kang J.-G. Photophysical Properties and Energy Transfer Pathway of Er(III) Complexes with Pt-Porphyrin and Terpyridine Ligands. *J. Phys. Chem. A*. 2007. **111** (28): 6157.
<https://doi.org/10.1021/jp0688512>
21. Beeby A., Dickins R.S., Fitzgerald S., Govenclock L.J., Maupin C.L., Parker D., Riehl J.P., Siligardi G., Williams J.A.G. Porphyrin sensitization of circularly polarised near-IR lanthanide luminescence: enhanced emission with nucleic acid binding. *Chem. Commun.* 2000. **13**: 1183.
<https://doi.org/10.1039/b002452j>
22. Wong W.-K., Hou A., Guo J., He H., Zhang L., Wong W.-Y., Li K.-F., Cheah K.-W., Xue F., Mak T.C.W. Synthesis, structure and near-infrared luminescence of neutral 3d-4f bi-metallic monoporphyrate complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. **20**: 3092.
<https://doi.org/10.1039/b104993n>
23. Jiang F.-L., Wong W.-K., Zhu X.-J., Zhou G.-J., Wong W.-Y., Wu P.-L., Tam H.-L., Cheah K.-W., Ye C., Liu Y. Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Some Heterodimetallic Bisporphyrins of Ytterbium and Transition Metals – Enhancement and Lifetime Extension of Yb³⁺ Emission by Transition-Metal Porphyrin Sensitization. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. **2007** (21): 3365.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200700153>
24. Zhu X.-J., Zhang T., Zhao S., Wong W.-K., Wong W.-Y. Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Some Gadolinium(III) Porphyrate Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. **2011** (22): 3314.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201100025>
25. Kang T.-S., Harrison B.S., Foley T.J., Knefelty A.S., Boncella J.M., Reynolds J.R., Schanze K.S. Near-Infrared Electroluminescence from Lanthanide Tetraphenylporphyrin: Polystyrene Blends. *Adv. Mater.* 2003. **15** (13): 1093.
<https://doi.org/10.1002/adma.200304692>

26. Guo L., Yan B. Near-infrared luminescent hybrid materials using modified functional lanthanide (Nd^{3+} , Yb^{3+}) porphyrins complexes chemical bonded with silica. *Inorg. Chem. Commun.* 2011. **14** (11): 1833. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.08.020>
27. Zhu X., Wong W.-K., Wong W.-Y., Yang X. Design and Synthesis of Near-Infrared Emissive Lanthanide Complexes Based on Macrocyclic Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. **2011** (30): 4651. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100481>
28. Wang J., Xia M., Wei J., Jiao T., Chen Q., Chen Q., Chen X. Dual-signal amplified cathodic electrochemiluminescence aptsensor based on a europium-porphyrin coordination polymer for the ultrasensitive detection of zeaxanthone in maize. *Sens. Actuators B: Chem.* 2023. **382**: 133532. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133532>
29. Miyazaki Y., Satake A., Kobuke Y. Oxidation of adamantane catalysed by imidazolylporphyrinatoiron(III) complexes and structural studies of 5-coordinating iron(III) porphyrin. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. **283** (1-2): 129. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.016>
30. Ni Y., Marchal G., Jie Y., Lukito G., Petr   C., Wevers M., Baert A.L., Ebert W., Hilger C.-S., Maier F.-K., Semmler W. Localization of metalloporphyrin-induced "specific" enhancement in experimental liver tumors: Comparison of magnetic resonance imaging, microangiographic, and histologic findings. *Acad. Radiol.* 1995. **2** (8): 687. [https://doi.org/10.1016/s1076-6332\(05\)80437-4](https://doi.org/10.1016/s1076-6332(05)80437-4)
31. He H.S., Wong W.-K., Li K.-F., Cheah K.-W. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of monophyrinate lanthanide complexes. *Synth. Met.* 2004. **143** (1): 81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.10.011>
32. He H., Zhu X., Hou A., Guo J., Wong W.-K., Wong W.-Y., Li K.-F., Cheah K.-W. Reactivity of aqua coordinated monophyrinate lanthanide complexes: synthetic, structural and photoluminescent studies of lanthanide porphyrinate dimer. *Dalton Tran.* 2004. **23**: 4064. <https://doi.org/10.1039/b410600h>
33. Foley T.J., Harrison B.S., Knefely A.S., Abboud K.A., Reynolds J.R., Schanze K.S., Boncella J.M. Facile Preparation and Photophysics of Near-Infrared Luminescent Lanthanide(III) Monophyrinate Complexes. *Inorg. Chem.* 2003. **42** (16): 5023. <https://doi.org/10.1021/ic034217g>
34. He H., Sykes A.G., May P. S., He G. Structure and photophysics of near-infrared emissive yttrium(III) monophyrinate acetate complexes having neutral bidentate ligands. *Dalton Trans.* 2009. **36**: 7454. <https://doi.org/10.1039/b909243a>
35. Li D.-M., Zhao Z.-X., Liu S.-Q., Liu G.-F., Shi T.-S., Liu X.-X. Synthesis of Unsymmetrical Schiff-Base Porphyrin with O-Nitrobenzaldehyde and its Lanthanide Complexes. *Synth. Commun.* 2000. **30** (22): 4017. <https://doi.org/10.1080/00397910008087017>
36. Botnar A.A., Bychkova A.N., Domareva N.P., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S. Directed synthesis and study of their spectroscopic behavior in solution of rare-earth phthalocyaninates substituted by benzyloxy- and methylphenylethylphenoxy-groups. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2022. **102**: 303. <https://doi.org/10.1007/s10847-021-01120-3>
37. Kasuga K., Ando M., Morimoto H. The Radical Formation of Diphtalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-Benzoquinone. *Inorg. Chim. Acta.* 1986. **112** (1): 99. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85667-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85667-4)
38. Tomilova L.G., Ivanov A.V., Kostyuchenko I.V., Shulishov E.V., Nefedov O.M. Synthesis of metal phthalocyanines with cyclopropyl substituents. *Mendeleev Commun.* 2002. **12** (4): 149. <https://doi.org/10.1070/MC2002v012n04ABEH001614>
39. Li R., Ma P., Dong S., Zhang X., Chen Y., Li X., Jiang J. Synthesis, Characterization, and

- OFET Properties of Amphiphilic Heteroleptic Tris(phthalocyaninato) Europium(III) Complexes with Hydrophilic Poly(oxyethylene) Substituents. *Inorg. Chem.* 2007. **46** (26): 11397. <https://doi.org/10.1021/ic7016825>
40. Bo S., Tang D., Liu X., Zhen Z. Synthesis, spectroscopic properties and electrochemistry of (2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyaninato) erbium complexes. *Dyes Pigm.* 2008. **76** (1): 35. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.030>
41. Černý J., Dokládalová L., Horáková P., Lyčka A., Mikysek T., Bureš F. Preparation and characterization of novel double-decker rare-earth phthalocyanines substituted with 5-bromo-2-thienyl groups. *Chem. Cent. J.* 2017. **11**: 31. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0260-x>
42. Iwase A., Tanaka K. Synthesis and electrochemistry of acetylacetonatolanthanide(III)-phthalocyaninates. *Electrochim. Acta.* 1990. **35** (11-12): 1707. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87069-E](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87069-E)
43. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and spectral characterization of bis(β -diketonato)zirconium(IV) and -hafnium(IV) phthalocyaninates. *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2002. **06** (02): 114. <https://doi.org/10.1142/s1088424602000154>
44. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V., Chernii V.Y., Volkov S.V., Tomachynski L.A., Pehn'o V.I., Antipin M.Yu., Starikova Z.A. Ditung Macropolycyclic Complexes: Synthesis of Hybrid Phthalocyaninoclathrochelates. *Inorg. Chem.* 2005. **44** (4): 822. <https://doi.org/10.1021/ic048189t>
45. Toupance T., Ahsen V., Simon J. Ionoelectronics. Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether- and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bisphthalocyanines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1994. **116** (12): 5352. <https://doi.org/10.1021/ja00091a046>
46. Bo S., Hu J., Wang Q., Liu X., Zhen Z. Near-infrared luminescence properties of erbium complexes with the substituted phthalocyaninato ligands. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2008. **7**: 474. <https://doi.org/10.1039/b715809b>
47. Tolbin A.Yu., Pushkarev V.E., Tomilova L.G. New phthalocyanine complexes with rare-earth elements. *Mendeleev Commun.* 2008. **18** (2): 94. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.03.015>
48. Kasuga K., Tsutsuo M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanine. *Coord. Chem. Rev.* 1980. **32** (1): 67. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80370-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80370-7)
49. Smola S.S., Semenishyn N.N., Rusakova N.V., Martynov A.G., Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Infrared 4f-Luminescence of Erbium(III) Complexes with Tetrapyrrole Ligands. *Macroheterocycles.* 2018. **11** (3): 262. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc180691r>
50. Semenishyn N.N., Smola S.S., Rusakova N.V., Kamalov G.L., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Luminescence Features of Neodymium(III) Compounds with Various Tetrapyrrole Macrocycles. *Macroheterocycles.* 2017. **10** (3): 268. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc170621r>
51. Snurnikova O.V. Smola S.S., Fadeyev E.N., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Yu.G., Lapkina L.A., Tsivadze A.Yu., Rusakova N.V. The First Example of Near-Infrared 4f Luminescence of Sandwich-Type Lanthanide Phthalocyaninates. *Macroheterocycles.* 2012. **5** (4-5): 343. <https://doi.org/10.6060/mhc2012.121193r>

Стаття надійшла 16.05.2023.

ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТУ *RAPHANUS SATIVUS* L. ІЗ ПРИРОДНИМ ШАРУВАТИМ АЛЮМОСИЛІКАТОМ ЗА ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА

О. В. Бойчук¹, Є. С. Плетинець¹, К. Д. Першина^{1,2}, Є. О. Коломієць¹

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

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, просп. Акад. Вернадського, 38 А, Київ 03142, Україна
e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

Синтезовано та проведено ІЧ- та РФА-аналіз зразків природного бентоніту, бентоніту з магнетитом та бентоніту з магнетитом та ензимним препаратом редьки чорної з різним часом контакту при модифікуванні. ІЧ-дослідженнями встановлено наявність адсорбції молекули ферменту з носієм, яка незначно впливає на зміну її структури. Було виявлено характерні смуги коливань амідних груп білків на 1637 см^{-1} – ν -коливання зв'язків C=O (амід I), 713 см^{-1} – δ -коливання O=C-N у площині (амід IV), які можуть брати участь у сорбційному зв'язуванні ферменту з бентонітом та SiO₂-групи, які характеризуються слабким зв'язком зовнішньої частини білку з утворенням поверхневої структури і яка з часом зникає завдяки дифузії молекули у пори мінералу. РФА-аналізом зафіксовано зміну інтенсивності максимумів монтморілоніту у діапазоні $2\theta = 5-10^\circ$ у зразках після модифікування залізом природного бентоніту та залежність базальної відстані від складу зразка та часу контакту з ферментним препаратом. За результатами досліджень запропоновано схему взаємодії ферменту з модифікованим залізом шаруватим алюмосилікатом.

Ключові слова: бентоніт, магнетит, модифікація, *Raphanus Sativus* L., ІЧ-спектроскопія, РФА-аналіз.

ВСТУП. Природні і модифіковані глинисті мінерали широко використовують у промисловості та для захисту навколишнього середовища, особливо як адсорбенти, молекулярні сита, іонообмінні матеріали та каталізатори [1]. Такі мінерали є ще й вихідним матеріалом для синтезу стовп-

частих глин (PILC) і пористих глинистих гетероструктур (PCH), які використовують як ефективні носії каталітично активних фаз редокс-перетворень [2, 3]. Саме таку активність мають ензими класу оксидоредуктаз, які здатні каталізувати як окислення, так і відновлення різноманітних сполук

за рахунок наявності в них пероксидаз, які є гемовими білками з молекулярною масою в діапазоні від 30 до 150 кіло Дальтон (KD) та специфічною простетичною групою ферипротопорфірин IX, також відомий як залізо (III) протопорфірин IX [4]. Найчастіше органічні та неорганічні речовини на поверхні мінералів та у міжшаровому просторі утворюють певні просторові структури, які мають нові фізико-хімічні властивості та відрізняються властивостями від вихідних реагентів, але успадковують певні властивості та функції вихідних компонентів. Утворення таких структур відбувається або під час гелеутворення гідрозолів, що виникає внаслідок асоціації частинок у водній суспензії (наприклад, через водневі зв'язки між групами, що належать до різних частинок), або внаслідок гідролітичної поліконденсації вихідних сполук у водно-органічних середовищах [2–4]. При використанні гідролітичних методів в алюмосилікатах на першому етапі – гідролізі металоксидних компонентів – утворюється зв'язок М-ОН, який є нестійким і реагує з органічними компонентами. На другому етапі лабільна група М-ОН конденсується з іншими М-ОН або М-OR (коли вихідним продуктом золь-гель-процесу були органічні сполуки з ОН-групами) груп для утворення М-О-М-зв'язків і виведення води або спиртів. Таким чином утворюється тривимірна ґратка. Як правило, отриманий проміжний продукт не повністю конденсується на поверхні [5–7] й до його складу входять вода або ОН-групи. Отже, отримані продукти можна класифікувати як гідратовані оксиди. При використанні шаруватих алюмосилікатів зв'язування органічної компоненти здійснюється

у міжшаровому просторі з приєднанням метоксильних груп до октаедричного шару. Зміна хімічної природи органічної складової впливає на параметри міжшарового простору вихідної структури [8]. Але досліджень впливу неорганічної складової, яку було попередньо інтеркальовано у міжшаровий простір алюмосилікату, на утворення таких структур майже не проводили, особливо оксидів заліза, які присутні у всіх зразках природних алюмосилікатів [9–10]. Тому метою цієї роботи було встановлення впливу суміші FeO та Fe₂O₃ на зміну поверхневої структури, фазового складу та міжшарового простору орґано-мінеральної гібридної структури на основі модифікованого залізом природного бентоніту та рослинного ферментного препарату з *Raphanus Sativus* L.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як носії для іммобілізації ферментного препарату використовували природний бентоніт, модифікований магнетитом (родовище Дашуківка, Україна). Оцінку питомої поверхні бентоніту проводили методом БЕТ на приладі «СОРБІ-М» шляхом порівняння обсягів газу-адсорбата, сорбуючого досліджуваним зразком і стандартним зразком матеріалу (Al₂O₃) з відомою питомою поверхнею. Вимірювання питомої поверхні проводили за 4-х-точковим методом БЕТ. Як газ-адсорбат у цій модифікації використовували газоподібний азот (Табл.1). Модифікацію природного бентоніту проводили наступним шляхом: до 10 мл водного розчину FeCl₃ з концентрацією 1М/дм³ додавали наважку бентоніту масою 10 г. Отриману суспензію перемішували протягом 30 хв для отримання стійкої суспензії. Далі до неї додавали 25% водний

розчин NH_3 по краплям до рН 9. Отриманий модифікат відмивали дистильованою водою до значення рН 8 та висушували за

кімнатної температури упродовж 7 діб до досягнення природної вологості модифікованого бентоніту.

Таблиця 1

Склад, природна вологість, структура, площа питомої поверхні та значення рН водної суспензії природного бентоніту

Table 1.

Composition, natural humidity, structure, specific surface area and pH value of an aqueous suspension of natural bentonite.

Склад, мас. %	рН суспензій	Структура	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
SiO_2 – 58.3; Al_2O_3 – 12.8; Fe_2O_3 – 6.8; CaO – 1.45; MgO – 1.6; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0.5; Вологість – 9.3	8	Шарувата Розмір одиничної структури 50–110 нм	$37 \pm$

Ферментний препарат отримували шляхом змішування 3 г рослинної маси з 25 г скляних гранул (розмір 0,25 мм), 7 мл фосфатного буфера рН 6,86 і розтиранням протягом 5 хв. Значення рН для виділення ферментного препарату вибирали відповідно до рН максимальної активності пероксидази хронурН 5–8 [4]. Виділення препарату проводили в центрифугі «СМ-50» на швидкості 7 000 об / хв протягом 10 хв. Прозору надосадову рідину використовували як джерело ферментного препарату. Імобілізацію проводили методом поглинання ферментного препарату з 20% розчину у фосфатному буфері при рН 6,86. Модифікований залізом бентоніт масою 10 г заливали розчином ферментної суміші об'ємом 100 мл за температури 25 °С і витримували протягом 2 год на повітрі. Для вивчення впливу часу контакту препарату з носієм було виготовлено інші зразки, які витримували 48 год на повітрі.

Отриманий матеріал (неорганічний носій – ферментний препарат) відокремлювали від вихідного розчину фільтруванням з подальшою сушкою на повітрі протягом 48 год. Зразки матеріалу зберігали без доступу повітря в поліетиленових контейнерах.

ІЧ-спектри отримували зі зразків, з яких було видалено вологу протягом тривалого висушування (декілька діб) за температури 60 °С. Усі спектри записували за допомогою спектрометра Nicolet Nexus 470. ІЧ-спектри порушеного повного внутрішнього відбиття (attenuated total reflection, ATR) записували для перетертих порошкоподібних зразків за допомогою приставки ППВВ Smart Orbit (виробництво фірми Thermo Scientific), оптичний елемент – діамант, кут падаючого променя $\theta=45^\circ$. Діапазон – 4000–400 см^{-1} , кількість сканів – 128, роздільна здатність – 4 см^{-1} . Фон записували відносно оптичного елемента без зразка.

Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі «ДРОН-4-07» із $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням в інтервалі $2\theta = 5-60^\circ$ із кроком знімання $0,05^\circ$ та експозицією 3с. Похибка вимірювання – до 1 %. Для розшифрування фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних даних (ICDD) та комп'ютерну програму Match, розроблену Dr. K. Brandenburg & Dr. H. Putz GbR (Germany). Базальні відстані зразків бентоніту розраховували за формулою Брегга – Вульфа:

$$2d\sin\theta = n\lambda; \text{ звідси:}$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

λ – 1,54178 (лампа випромінювання $\text{Cu K}\alpha$);
 n – 1 (кількість зразків під час одного зняття);
 θ – бреггівські кути відбивання.

У спектрі бентоніт залізо – фермент (Рис. 1 а, б, табл. 2) було ідентифіковано най-

більш характерні для бентоніту смуги поглинання, які зумовлені коливаннями Si-O -зв'язків (максимуми на 441 та 1118 cm^{-1}), 514 – коливання Si-O-Al -зв'язків; коливання OH -груп мають максимуми смуг поглинання в межах 3750–3400 та при 987 cm^{-1} . Також було виявлено характерні смуги коливань амідних груп білків на 1637 cm^{-1} – ν -коливання зв'язків C=O (амід I), 713 cm^{-1} – δ -коливання O=C-N у площині (амід IV) можуть брати участь у сорбційному зв'язуванні ферменту з бентонітом. Також SiO_2 -групи частіше беруть участь у процесах адсорбції з утворенням слабких зв'язків із зовнішньою частиною білка, яка з часом зникає завдяки дифузії молекули білка у пори. Ця адсорбція викликає тільки зміни у вторинній структури молекули білка та його термічну стабільність [11]. Також у цьому випадку існує велика ймовірність утворення крос-лінкерного зшивання молекули ензиму з поверхнею, що є характерною для адсорбційних поверхневих структур [12].

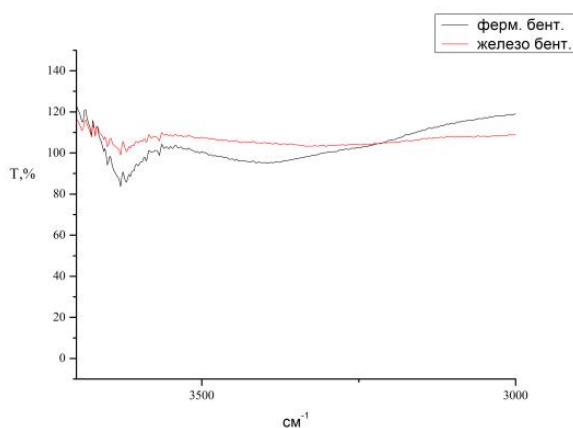


Рис. 1а. ІК-спектри природного бентоніту з ферментом та природного бентоніту із залізом (Fe) у діапазоні (3700–3000 cm^{-1})

Fig. 1a IR-spectrum of the natural bentonite with enzymes' preparation and natural bentonite with iron oxides.

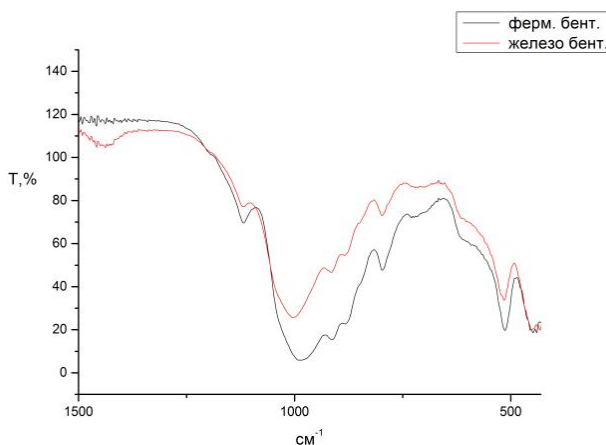


Рис. 1б. ІК-спектри природного бентоніту з ферментом та природного бентоніту із залізом (Fe) у діапазоні (1500–430 cm^{-1})

Fig. 1b IR-spectrum of the natural bentonite with enzymes' preparation and natural bentonite with iron oxides.

Таблиця 2

Характеристичні довжини хвиль ІЧ-спектрів іммобілізованого ферменту на бентоніт-залізовмісний носій

Table 2.

Characteristic wavelengths of IR spectra of immobilized enzyme on bentonite-iron carrier.

Частота коливань (см ⁻¹)		Тип коливань	Атомні групи [55]
3700	3621	ν	-OH (структурн.)
3400	3396	ν	H ₂ O (адс.)
1627–1683	1637	δ	C=O
1100	1118	ν	Si-O-Si
	987	δ	-OH
970	912	ν	P-O
850–1100	877	ν	молекули тетраедрів, що складаються з атомів O ₂ з атомами Si всередині
730–760	796	ν	SiO ₂ групи
613–700	713	δ	O=C-N у площині (амід IV)
525	514	δ	Змішані Si-O-Al і Mg-O
470	430	δ	Fe(III)-O в окт. позиції

Порівняння даних РФА-зразків природного бентоніту, бентоніту, модифікованого залізом та зразків модифікованого залізом бентоніту з органічною складовою (ферментного рослинного препарату) (Рис. 2) встановило збільшення інтенсивності окремих фаз магнетиту та зменшення максимумів інтенсивності монтморілоніту в малокутовому діапазоні (Θ – 7,11÷7,45) відносно чистого бентоніту для всіх зразків, але максимальне зменшення спостерігали в модифікованому залізом бентоніті (з 6500 до 900), подальша модифікація цього бентоніту ферментним препаратом при-

звела до збільшення інтенсивності цього піку у разі витримки 2 години – збільшення інтенсивності з 900 до 2000, за 48 год – з 900 до 1600. Це свідчить, що оксиди заліза можуть утворювати конгломерати із залишками денатурованого під дією гідролізу білка, що узгоджується з даними робіт [2–4].

Подальша ідентифікація даних РФА та розрахунки базальних відстаней у міжшаровому просторі (таблиця 3–6) підтвердили вплив надлишків оксидів заліза на входження ферментного препарату у міжшаровий простір шаруватого алюмосилікату (монтморілоніту) (рис. 3, табл. 3–6).

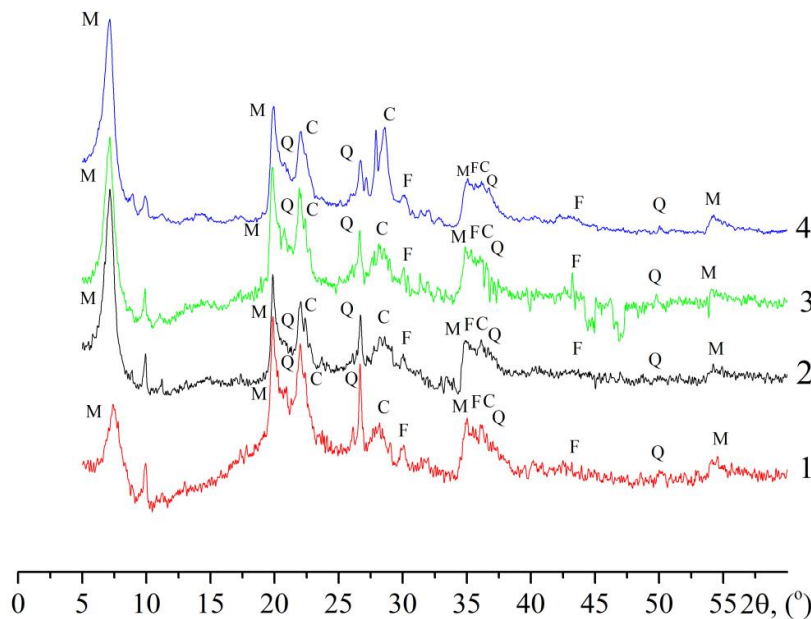


Рис. 2. РФА бентоніту у діапазоні $2\theta = 5-60^\circ$: 1 – бентоніту з магнетитом без органічної складової; 2 – бентоніту з магнетитом та органічною складовою після виготовлення (2 год.); 3 – бентоніту з магнетитом та органічною складовою після виготовлення (48 год.); 4 – природного бентоніту. Умовні позначення: М – монтморилоніт; Q – SiO_2 (кварц); C – SiO_2 (кристобаліт); F – Fe_3O_4 (магнетит)

Fig. 2. XRD of bentonite in the range $2\theta = 5-60^\circ$: 1 – bentonite with magnetite without an organic component; 2 – bentonite with magnetite and an organic component after production (2 hours); 3 – bentonite with magnetite and an organic component after production (48 hours); 4 – natural bentonite. Conventional designations: M – montmorillonite; Q – SiO_2 (quartz); C – SiO_2 (cristobalite); F – Fe_3O_4 (magnetite).

Порівняння базальних відстаней у зразках встановило наступну залежність $12,43 \text{ \AA}$ бентоніт+ Fe_3O_4 +enz (48 год) > $12,38 \text{ \AA}$ природний бентоніт > $12,31 \text{ \AA}$ бентоніт+ Fe_3O_4 +enz (2 години) > $11,91 \text{ \AA}$ бентоніт+ Fe_3O_4 , що свідчить про велику ймовірність входження сполук заліза у міжшаровий простір за рахунок гідролізу магнетиту з утворенням зв'язків $\text{Fe}-(\text{OH})_n$ та нестійких сполук, які здатні конденсуватися у наночастинки Fe_3O_4 у тривимірну ґратку [6, 7, 13]. Наявність такої структури призводить до зменшення базальної відстані та міжшарового простору алюмосилікату. Введення ензиму збільшує цю відстань на 3 % (що

перевищує похибку вимірювання) $12,31 \text{ \AA}$, але ця відстань значно менша за розміри молекули пероксидази, яка може мати мінімальний розмір $28,45 \text{ \AA}$. Тобто, в міжшаровий простір можуть входити або продукти денатурації ферменту, або продукти гідролізу заліза. З урахуванням здатності природних алюмосилікатів до розширення ґратки за присутності води (набухання), незначна зміна базальної відстані є можливою саме за рахунок накопичення певної кількості молекул води, які утворюються в результаті взаємодії ферменту з поверхнею алюмосилікату, де за присутності води можливий гідроліз металоксидних

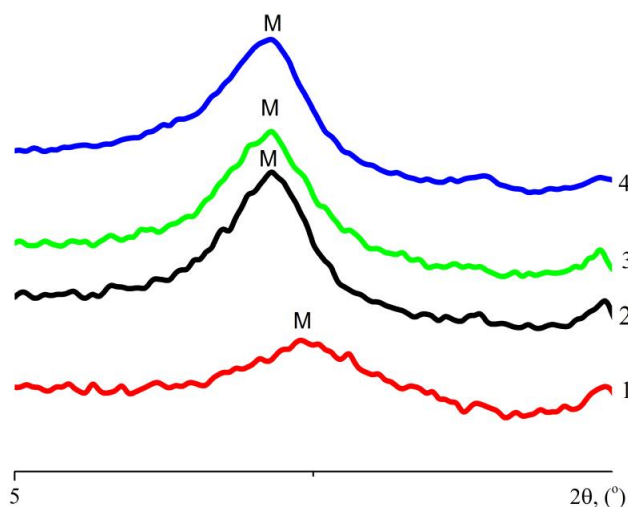


Рис. 3. РФА-рефлекси монтморилоніту у малокутовому діапазоні: 1 – бентоніту з магнетитом без органічної складової; 2 – бентоніту з магнетитом та органічною складовою після виготовлення (2 год.); 3 – бентоніту з магнетитом та органічною складовою після виготовлення (48 год.); 4 – природного бентоніту

Fig. 3. XRD-reflections of montmorillonite in the small-angle range: 1 – bentonite with magnetite without an organic component; 2 – bentonite with magnetite and an organic component after production (2 hours); 3 – bentonite with magnetite and an organic component after production (48 hours); 4 – natural bentonite.

компонентів з утворенням зв'язку $-Fe-OH$, який є нестійким і реагує з органічними компонентами. За даними авторів [14], ферменти, як і білки, виявляють сильну спорідненість з поверхнею шаруватих мінералів. Процес зв'язування ферменту з поверхнею має декілька етапів: 1 – транспортування ферменту до поверхні (межі розподілу фаз); 2 – осадження на поверхні, 3 – розгортання ферменту, 4 – відрив ферменту від поверхні, 5 – транспортування від поверхні, 6 – перебудова адсорбованого ферменту. Але якщо мінерал та білок мають однакові центральні атоми у адсорбційних комплексах (залізо в гемі ферменту та залізо у міжшаровому просторі у формі гідроксокомплексу), то можлива стійка агрегація білка на поверхні з подальшим розгортанням

ферменту на поверхні шару алюмосилікату. Припущення про розгортання ферменту та утворення агрегатів із магнетитом корелює з часом контакту з білком [13, 15, 16].

Таким чином, іммобілізація ферменту у разі бентоніту, модифікованого залізом, буде мати наступні етапи: 1 – транспортування ферменту до поверхні (межі розподілу фаз); 2 – деформація ферменту під дією поверхні в результаті реакції поліконденсації з утворенням додаткових молекул води; 3 – входження молекул води у міжшаровий простір; 4 – гідроліз частинок магнетиту; 5 – вилучення гідроксиду заліза з міжшарового простору за рахунок утворення агрегатів з молекулою ферменту, який має споріднений адсорбційний центр (рис. 4).

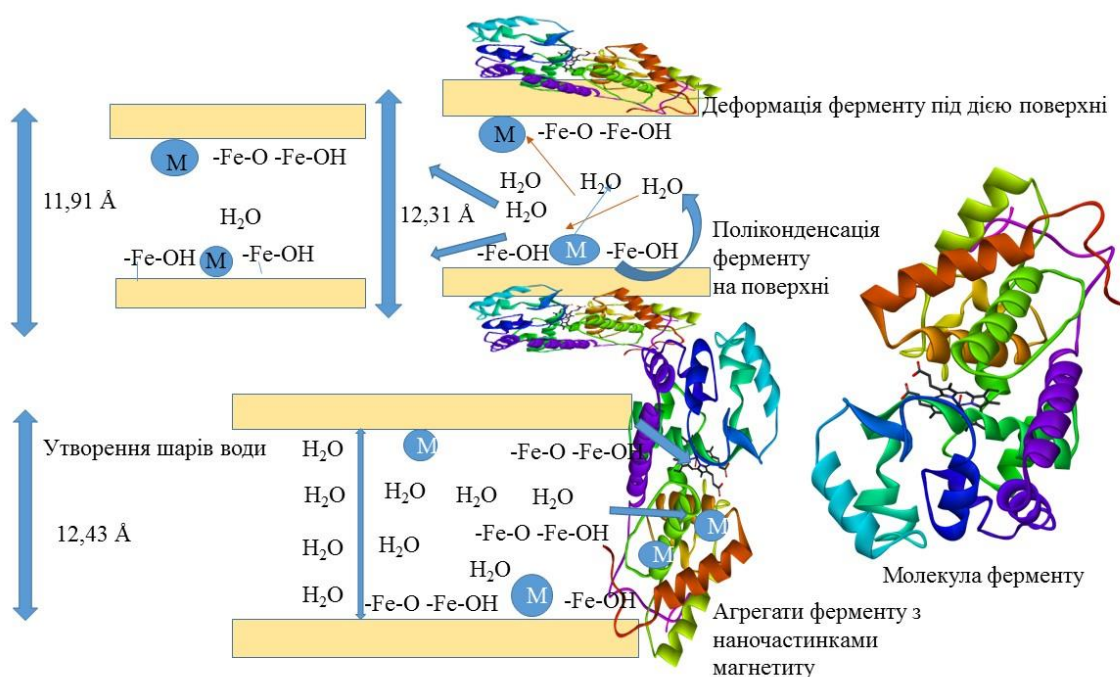


Рис. 4. Схема взаємодії ферменту з модифікованим залізом шаруватим алюмосилікатом
 Fig. 4. Scheme of the interaction of the enzyme with the modified iron layered aluminosilicate.

Таблиця 3

Table 3.

Фазовий склад суміші природного бентоніту

Phase composition of natural bentonite mixture.

Фазовий склад	№ картки ICDD	2θ	d(Å)
Montmorillonite	00-012-0232	7,14	12,38021
Montmorillonite	00-012-0232	19,9	4,461461
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	20,76	4,278543
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	22,03	4,03468
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	26,7	3,338647
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	28,57	3,124234
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	30,16	2,963053
Montmorillonite	00-012-0232	35,35	2,539018
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	35,48	2,530013
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	36,16	2,483981
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	36,69	2,449307
Montmorillonite	00-012-0232	40,59	2,222521
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	43,06	2,100584
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	50,02	1,823399
Montmorillonite	00-012-0232	54,25	1,690796

Таблиця. 4

Фазовий склад суміші бентоніту з магнетитом без органічної складової

Table 4.

Phase composition of a mixture of bentonite with magnetite without an organic component.

Фазовий склад	№ картки ICDD	2θ	d(Å)
Montmorillonite	00-012-0232	7,42	11,91365
Montmorillonite	00-012-0232	19,86	4,470356
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	20,87	4,25624
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	21,99	4,041928
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	26,66	3,343566
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	28,41	3,141464
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	30,1	2,968822
Montmorillonite	00-012-0232	34,98	2,565022
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	35,45	2,532085
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	36,19	2,48199
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	36,53	2,459666
Montmorillonite	00-012-0232	40,38	2,233594
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	43,01	2,10291
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	50,06	1,822035
Montmorillonite	00-012-0232	54,55	1,682204

Таблиця 5

Фазовий склад суміші бентоніту з магнетитом та органічною складовою після виготовлення (2 год.)

Table 5.

Phase composition of the mixture of bentonite with magnetite and an organic component after production (2 hours).

Фазовий склад	№ картки ICDD	2θ	d(Å)
Montmorillonite	00-012-0232	7,18	12,31133
Montmorillonite	00-012-0232	19,87	4,468129
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	20,75	4,280583
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	22,04	4,032872
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	26,72	3,336194
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	28,6	3,121025
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	30,15	2,964013
Montmorillonite	00-012-0232	34,84	2,575008
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	35,47	2,530703
SiO ₂ (Cristobalite)	082-1403	36,14	2,485309
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	36,67	2,450597
Montmorillonite	00-012-0232	40,37	2,234124
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	076-0958	43,05	2,101049
SiO ₂ (Quartz)	087-2096	50,13	1,819655
Montmorillonite	00-012-0232	54,24	1,691084

Таблиця 6

Фазовий склад суміші бентоніту з магнетитом та органічною складовою після виготовлення (48 год.)

Table 6.

Phase composition of the mixture of bentonite with magnetite and an organic component after production (48 hours).

Фазовий склад	№ картки ICDD	2θ	d(Å)
Монтморилоніт	00-012-0232	7,11	12,43238
Монтморилоніт	00-012-0232	19,78	4,488255
SiO ₂ (Кварц)	087-2096	20,72	4,286713
SiO ₂ (Кристобаліт)	082-1403	21,91	4,056505
SiO ₂ (Кварц)	087-2096	26,59	3,352209
SiO ₂ (Кристобаліт)	082-1403	28,6	3,121025
Fe ₃ O ₄ (Магнетит)	076-0958	30,15	2,964013
Монтморилоніт	00-012-0232	34,83	2,575724
Fe ₃ O ₄ (Магнетит)	076-0958	35,47	2,530703
SiO ₂ (Кристобаліт)	082-1403	36,14	2,485309
SiO ₂ (Кварц)	087-2096	36,67	2,450597
Монтморилоніт	00-012-0232	40,37	2,234124
Fe ₃ O ₄ (Магнетит)	076-0958	43,04	2,101514
SiO ₂ (Кварц)	087-2096	50,13	1,819655
Монтморилоніт	00-012-0232	54	1,698031

ВИСНОВКИ. ІЧ- та РФА-аналіз бентоніту, модифікованого магнетитом та ензимом, встановив залежність іммобілізації ферменту від наявності оксидів заліза. ІЧ-дослідженнями доведено, що зв'язування ферменту з носієм має адсорбційний характер без утворення стійких хімічних взаємодій. Такий вид зв'язування незначно впливає на зміну структури молекули ферменту. Було виявлено характерні смуги коливань амідних груп білків на 1637 см⁻¹ – ν-коливання зв'язків C=O (амід I), 713 см⁻¹ – δ-коливання O=C-N у площині (амід IV), які можуть брати участь у сорбційному зв'язуванні ферменту з бентонітом, та SiO₂-групи, які характеризуються слабким зв'язком зовнішньої частини білку з утворенням

поверхневої структури, яка з часом зникає завдяки дифузії молекули у пори мінералу. Порівняння базальних відстаней у зразках встановило наступну залежність: 12,43 Å бентоніт+ Fe₃O₄+enz (48 год) > 12,38; Å природний бентоніт > 12,31; Å бентоніт+ Fe₃O₄+enz (2 години) > 11,91; Å бентоніт+ Fe₃O₄, що свідчить про велику ймовірність входження сполук заліза у міжшаровий простір за рахунок гідролізу магнетиту з утворенням зв'язків Fe-(OH)_n та нестійких сполук. За результатами досліджень запропоновано схему взаємодії ферменту з модифікованим залізом шаруватим алюмосилікатом: 1 – транспортування ферменту до поверхні (межі розподілу фаз); 2 – деформація ферменту під дією поверхні в

результаті реакції полікондесзації з утворенням молекул води; 3 – входження молекул води у міжшаровий простір; 4 – гідроліз частинок магнетиту; 5 – вилучення гідроксиду заліза з міжшарового простору за рахунок утворення агрегатів із молекулою ферменту, який має споріднений адсорбційний центр.



Роботу виконано в рамках національного проєкту 316НТ «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження».

CHARACTERISTICS OF THE BINDING BETWEEN THE ENZYME PREPARATION *RAPHANUS SATIVUS* L. AND NATURAL LAYERED ALUMOSILICA IN THE PRESENCE OF IRON OXIDES

**O.V. Boychuk¹, Ye.S. Pletynets¹,
K.D. Pershina^{1,2}, E.O. Kolomiets¹**

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

²*Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine,*

*38-A Acad. Vernadsky Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua*

IR and X-ray analyses of bentonite modified with magnetite and enzyme established the dependence of enzyme immobilization on the presence of iron oxides. IR studies have proven that the binding of the enzyme to the carrier is adsorption in nature without stable

chemical interactions. This type of binding does not significantly affect the change in the structure of the enzyme module. Characteristic bands of vibrations of amide groups of proteins were detected at 1637 cm^{-1} (ν -vibrations of C=O bonds (amide I)), 713 cm^{-1} (δ -vibrations of O=C-N in the plane (amide IV)), which can participate in the sorption binding of the enzyme to bentonite and the SiO_2 group, which is characterized by a weak connection of the outer part of protein with the formation of a surface structure, which disappears over time due to the diffusion of molecules into the pores of the mineral. Comparison of the basal distances in the samples established the following dependence: $12.43\text{ \AA}$ bentonite+ Fe_3O_4 +enz (48 h) > $12.38\text{ \AA}$; $12.31\text{ \AA}$ natural bentonite+ Fe_3O_4 +enz (2 hours) > $11.91\text{ \AA}$; $12.31\text{ \AA}$ bentonite+ Fe_3O_4 , which indicates a high probability of iron compounds entering the interlayer space due to the hydrolysis of magnetite with the formation of $\text{Fe}(\text{OH})_n$ bonds and unstable compounds. According to the research results, a scheme of the interaction of the enzyme with modified layered iron aluminosilicate is proposed: 1 – transport of the enzyme to the surface (phase distribution boundaries); 2 – deformation of the enzyme under the action of the surface as a result of a polycondensation reaction with the formation of water molecules; 3 – entry of water molecules into the interlayer space; 4 – hydrolysis of magnetite particles; 5 – extraction of iron hydroxide from the interlayer space due to the formation of aggregates with an enzyme molecule that has a related adsorption center.

Keywords: bentonite, magnetite, modification, *Raphanus Sativus* L., IR-spectroscopy, XRD-analysis.

REFERENCES

1. Matusik J., & Kłapyta Z. Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. *Applied Clay Science*. 2013. **83**: 433–440.
2. Chmielarz L., Kuśtrowski P., Piwowarska Z., Dudek B., Gil B., Michalik M. Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process. *Applied Catalysis B*. 2009. **88**: 331–340.
3. Galarneau A., Barodawalla A., Pinnavaia T.J. Porous clay heterostructures formed by gallery templated synthesis. *Nature*. 1995. **374**: 529.
4. Akbar H., Sedzro D. M., Khan M., Bellah S. F., & Billah S.S. Structure, function and applications of a classic enzyme: Horseradish peroxidase. *J. Chem. Environ. Biol. Eng.* 2018. **2**(2): 52–59.
5. Rouster P., Dondelinger M., Galleni M., Nysten B., Jonas A.M., & Glinel K. Layer-by-layer assembly of enzyme-loaded halloysite nanotubes for the fabrication of highly active coatings. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019. **178**: 508–514.
6. Campos G.P., Albuquerque E.M., Fraga M.A., & Pastore H.O. Continuous Cellobiose Hydrolysis over Lamellar Aluminosilicates—Unveiling [Al]-magadiite Water-Tolerant Acid Sites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. **60**(13): 4794–4805.
7. Thomas A., Tripathi R.K., & Yadu L.K. A laboratory investigation of soil stabilization using enzyme and alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2018. **43**: 5193–5202.
8. Díaz U., & Corma A. Organic-Inorganic Hybrid Materials: Multi-Functional Solids for Multi-Step Reaction Processes. *Chemistry—A European Journal*. 2018. **24**(16): 3944–3958.
9. Rodrigues I.A., Villalba J.C., Santos M.J., Melquiades F.L., & Anaissi F.J. Smectitic clays enriched with ferric ions for the rapid removal of anionic dyes in aqueous media. *Clay Minerals*. 2020. **55**(1): 12–23.
10. Srodon J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C., & Eberl D.D. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*. 2001. **49**(6): 514–528.
11. Pota G., Gallucci N., Cavasso D., Krauss I. R., Vitiello G. Controlling the Adsorption of β -Glucosidase onto Wrinkled SiO₂ Nanoparticles To Boost the Yield of Immobilization of an Efficient Biocatalyst. *Langmuir*. 2023.
12. Sun H., Jin X., Jiang F., & Zhang R. Immobilization of horseradish peroxidase on ZnO nanowires/macroporous SiO₂ composites for the complete decolorization of anthraquinone dyes. *Biotechnology and applied biochemistry*. 2018. **65**(2): 220–229.
13. Iype T., Thomas J., Mohan S., Johnson K. K., George L. E., Ambattu L. A., ... & Ramchand C. N. A novel method for immobilization of proteins via entrapment of magnetic nanoparticles through epoxy cross-linking. *Analytical biochemistry*. 2017. **519**: 42–50.
14. Datta R., Anand S., Moulick A., Baraniya D., Imran Pathan S., Rejsek K., & Kelkar A. How enzymes are adsorbed on soil solid phase and factors limiting its activity: A Review. *International agrophysics*. 2017. **31**(2).
15. Jiang D., Ni D., Rosenkrans Z. T., Huang P., Yan X., & Cai W. Nanozyme: new horizons for responsive biomedical applications. *Chemical Society Reviews*. 2019. **48**(14): 3683–3704.
16. Nazir M.S., Mohamad Kassim M.H., Mohapatra L., Gilani M.A., Raza M.R., & Majeed K. Characteristic properties of nanoclays and characterization of nanoparticulates and nanocomposites. *Nanoclay reinforced polymer composites: Nanocomposites and bionanocomposites*. 2016. 35–55.

Стаття надійшла 12.03.2023.

МІКРОТВЕРДІСТЬ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АРГІРОДИТУ $\text{Ag}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{I}$, ЛЕГОВАНОГО Ge

М. Й. Філен^{1,2*}, А. І. Погодін¹, І. О. Шендер¹,
Т. О. Малаховська¹, В. С. Біланич¹, О. П. Кохан¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна;

²Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II,

пл. Кошута, 6, Берегово 90202, Україна,

e-mail: mfiler23@gmail.com

У цій роботі представлено дослідження керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$), виготовлених із мікрокристалічних порошків. Тверді розчини $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ у формі керамік одержано методом холодного пресування з подальшим відпалом. Мікропорошки твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ досліджували методом рентгенівського фазового аналізу, а кераміки – вимірюванням мікротвердості. Для всіх досліджуваних керамік спостерігаємо зменшення значень мікротвердості H при зростанні навантаження P , що вказує на присутність прямого розмірного ефекту. За одержаними значеннями індекса Мейєра ($n = 1.78 \div 1.81$) встановлено, що досліджувані матеріали належать до м'яких матеріалів.

Ключові слова: аргіродити, кераміки, мікротвердість.

ВСТУП. Керамічні матеріали широко використовують завдяки їхнім унікальним структурним, механічним, хімічним та функціональним властивостям, які значно розширюють можливості їхнього застосування [1, 2]. Наразі керамічні матеріали використовують у різних технологічних галузях [1–5]. На сьогодні значного розвитку отримали дослідження електрохімічних керамічних матеріалів, що спричинено поширенням альтернативних джерел енергії, електромобілів та зростанням кількості портативних електронних

пристроїв [5, 6]. Як електрохімічні накопичувачі енергії використовують електрохімічні конденсатори (суперконденсатори), акумулятори та паливні елементи [7]. Найбільшого комерційного поширення набули Li-іонні акумулятори, що зазвичай містять рідкий органічний електроліт (на основі легкозаймистої рідини) [8], який знижує безпечність пристрою [9]. Однак використання твердого електроліту підвищує безпеку акумуляторів та спрощує конструкцію самого акумулятора [6, 10, 11].

Оскільки ефективність акумуляторів залежить безпосередньо від властивостей робочого матеріалу, то пошук та вдосконалення нових матеріалів є актуальним. Сульфурвмісні тверді електроліти привертають значну увагу завдяки високій іонній провідності, що забезпечується особливостями їхньої кристалічної структури, серед яких варто відзначити складні фосфорвмісні сульфідні [6,12]. Варто зазначити, що мікротвердість є важливою характеристикою функціонального матеріалу, оскільки визначає його експлуатаційні обмеження. Оскільки навіть високі функціональні параметри матеріалу (провідність, ширина забороненої зони і т. п.) за незадовільних механічних параметрів обмежують його практичне використання. Оскільки у технології твердотільних акумуляторів критичним є міжфазний контакт *твердотільний провідник – електрод*, то для матеріалів з високою твердістю складно досягти необхідного ступеня контакту [13].

Перспективними суперіонними матеріалами є також сполуки родини аргіродиту [14–16], що володіють високими значеннями іонної провідності. Так, величина іонної провідності монокристалічних $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ становить 7.98×10^{-3} См/см [17] та 1.79×10^{-3} См/см [18]. Обидві сполуки $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ кристалізуються у кубічній сингонії, ПГ F-43m із параметрами ґратки: $a=10.711$ Å та $a=10.474$ Å, відповідно [17,18]. Система $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ характеризується утворенням неперервних граничних розчинів [19].

У зазначеній роботі представлено одержання мікротвердотільних порошків $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) та керамічних матеріалів на їх-

ній основі. Здійснено вимірювання мікротвердості керамічних зразків та встановлено вплив гетеровалентного заміщення $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ на механічні властивості досліджуваних зразків.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та необхідного для легування $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ здійснювали з використанням елементарних компонентів: Ag (99.995%), P (99.9999%), Ge (99.9999%), S (99.999%) та попередньо синтезованого і очищеного методом спрямованої кристалізації бінарного AgI. Синтези проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах. Синтез індивідуальних сполук $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ проходив ступінчасто. Спочатку нагрів зі швидкістю 100 °C/год до 450 °C (витримка за цієї температури – 48 год) і подальше підвищення до максимальної температури синтезу, що становили до 825 °C ($\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$) та 1000 °C ($\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$) із швидкістю 50 °C/год (витримка за цієї температури – 24 год). Максимальні температури синтезу були на ~ 100 – 150 °C вищі температур кристалізації відповідних індивідуальних сполук $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ (714 °C) та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ (858 °C) [19]. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Тверді розчини складу $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) синтезували з попередньо синтезованих $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$, взятих у стехіометричних кількостях прямим однотемпературним методом. Синтез проходив за максимальної температури 1000 °C (витримка 72 год), що на 150 °C вище температури найбільш тугоплавкого компонента. Температура гомогенізуючого відпалу становила 460 °C (витримка 120 годин). Охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі. У результаті одержано полікристалічні

об'ємні сплави твердих розчинів складу $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$).

Із синтезованих полікристалічних сплавів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ шляхом механічного подрібнення в агатовій ступці одержували мікрокристалічні порошки. Порошки просіювали через сита з розміром пор 20 мкм та 10 мкм для отримання фракції розмір кристалітів 10–20 мкм. Фазовий склад одержаних досліджували методом РФА з використанням порошкового дифрактометра AXRD Benchtop (Proto Manufacturing Limited) у діапазоні сканування кутів $10\text{--}90^\circ 2\theta$, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання (Ni-фільтр) та експозиції 1 с.

Дифрактограми $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та Ge-заміщених твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) проіндексовано з використанням програми EXPO2014 [20]. Встановлено, що дифрактограми досліджуваних порошків характеризуються наявністю однієї системи рефлексів, що відповідає гранецентрованої кубічній комірни F-43m (Рис.1а). Для зразків складу $x = 0.25, 0.5, 0.75$ спостерігаємо незначне зміщення дифракційних піків (Рис.1b) відносно індивідуальної сполуки $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, що вказує на утворення твердих розчинів.

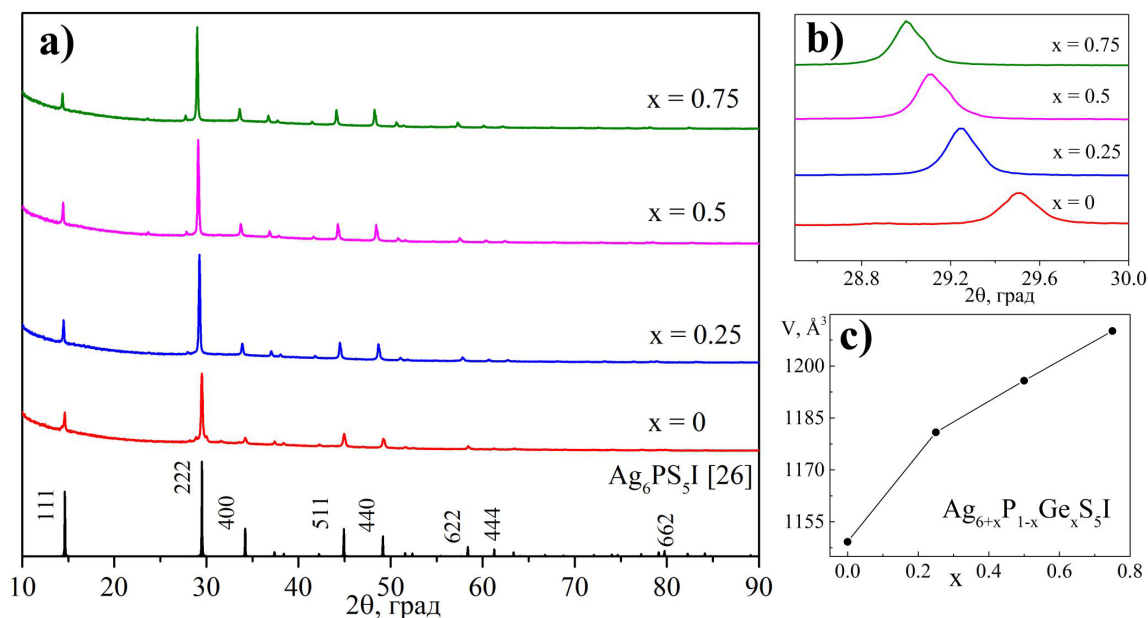


Рис.1. Дифрактограми (а), зміна положення дифракційного піку (b) та зміна об'єму комірки у твердих розчинах $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ (с)

Fig. 1. Powder patterns (a), diffraction peak shift (b) and change in the cell volume (c) of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions.

Утворення твердих розчинів також підтверджується лінійною зміною параметрів комірки (об'єм комірки), що характеризу-

ється незначним позитивним відхиленням (Рис. 1с) відносно правила Vegarda. Це позитивне відхилення від лінійності вказує на

зростання розупорядкування кристалічної структури при утворенні твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$. Розупорядкування твердих розчинів зумовлено проходженням гетеровалентного заміщення $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$ і його можна охарактеризувати двома факторами. Перший – у цьому заміщенні беруть участь різні за розмірами іони $r_i(\text{P}^{+5}) = 0.17 \text{ \AA}$ та $r_i(\text{Ge}^{+4}) = 0.39 \text{ \AA}$ [21]. Другий – при заміщенні відбувається компенсація заряду $\text{P}^{+5} + \square \rightarrow \text{Ge}^{+4} + \text{Ag}^+$ ($\square$ – вакансія), яке супроводжується зростанням заповненості позицій атомів срібла.

Одержані мікропорошки запресовували ($P \sim 400 \text{ МПа}$) у формі дисків діаметром 10 мм та товщиною 2–3 мм. Для стабілізації пресованих дисків використано твердофазне спікання (відпал) за температури $650 \text{ }^\circ\text{C}$, що становить $\sim 2/3$ від температури плавлення. Це забезпечує проходження процесу рекристалізації мікропорошків та утворення стійких і однорідних керамічних матеріалів без їхнього розплавлення. Відпал здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 36 год.

На одержаних таким чином кераміках проводили вимірювання мікротвердості методом Віккерса з використанням мікротвердоміру ПМТЗ (правильна чотирикутна піраміда з кутом при вершині 136°). Діапазон навантажень становив 0.1–2 Н. Для визначення мікротвердості H навантаження на індентор витримували протягом 10 с. Для кожного навантаження на кожному зразку було виконано щонайменше п'ять вимірювань. Після зняття навантаження довжини діагоналі відступів d_1 і d_2 вимірюють за допомогою оптичного мікроскопа. Глибина відбитків індентора становила 1–13 мкм. Числові значення мікротвердості обчислювали за формулою [22, 23]:

$$H = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.854 \frac{P}{d^2},$$

де P – навантаження на індентор, d – середня діагональ відбитку $d = (d_1 + d_2)/2$.

Для всіх керамік спостерігаємо зменшення значень мікротвердості H при зростанні навантаження P (Рис. 2). Така залежність $f(H) = P$ вказує на те, що для керамік, виготовлених на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$, спостерігаємо прямий розмірний ефект [24]. На ділянці низьких навантажень $P < 0.25 \text{ Н}$ спостерігаємо різке зменшення H при зростанні навантаження, що зумовлено пластичною деформацією та рухом дислокацій під незначним навантаженням на індентор [24]. Подальше зростання навантаження $P > 0.25 \text{ Н}$ призводить до незначної зміни значення мікротвердості H , що зумовлено формуванням відбитка, в основному внаслідок ущільнення матеріалу під індентором, оскільки об'єм кристалітів менший об'єму відбитка [25, 26]. Одержані значення мікротвердості при навантаженні $P > 1 - 1.5 \text{ Н}$ є незалежними від навантаження, що вказує на досягнення власної («справжньої») твердості.

Для подальшого аналізу мікротвердості та розмірного ефекту твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ використано закон Мейера [27]:

$$P = A \times d^n,$$

де P – прикладене навантаження на індентор, d – усередненне значення довжини діагоналей відбитка індентора, A – стала, що характеризує опір матеріалу початковому впливу індентора та n – індекс Мейера, міра впливу деформації на твердість матеріалу [23, 27].

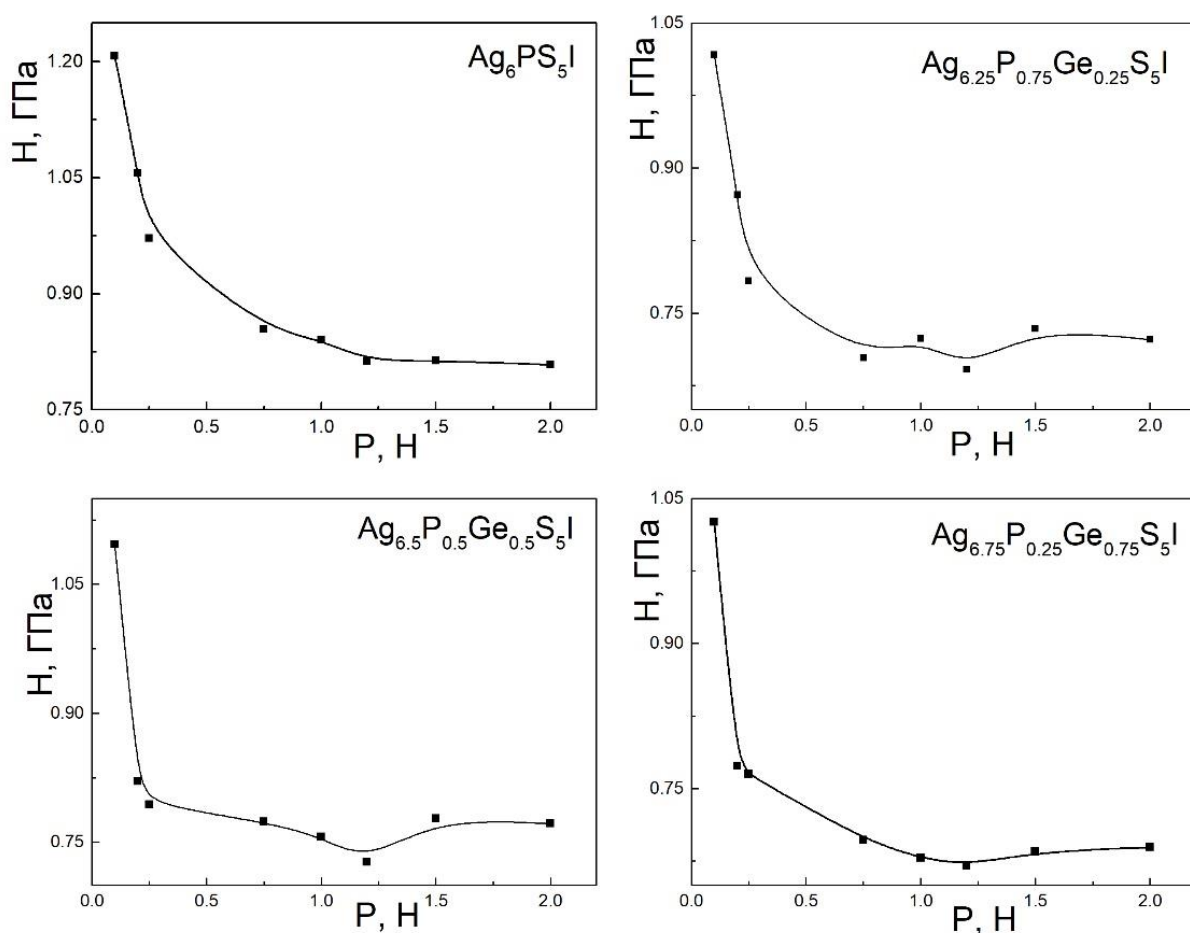


Рис. 2. Залежність мікротвердості керамік від навантаження
Fig. 2. Dependence of ceramics microhardness on load.

Індекс Мейєра зазвичай використовують для оцінки прямого розмірного ефекту. У випадку $n = 2$ мікротвердість не залежить від прикладеного на індентор навантаження. Значення $n \leq 2$ вказує на існування тенденції щодо прямого розмірного ефекту, тобто спостерігаємо зменшення мікротвердості зі збільшенням навантаження [28, 29].

Для встановлення значень n використано лінійну форму закону Мейєра, в якому значення n визначають з нахилу одержаної кривої (Рис. 3) [27, 30]:

$$\log P = \log A + n \times \log d.$$

Одержані значення індексу Мейєра для керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ знаходяться в межах $n = 1.78 \div 1.81$, що вказує на реалізацію у цих зразках прямого розмірного ефекту. Відповідно до класифікації, представленій у [28, 29], матеріали зі значенням $n = 1 \div 1.6$ відносять до твердих матеріалів, а $n > 1.6$ – до м'яких матеріалів. Одержані результати вказують на приналежність досліджуваних керамік до м'яких матеріалів.

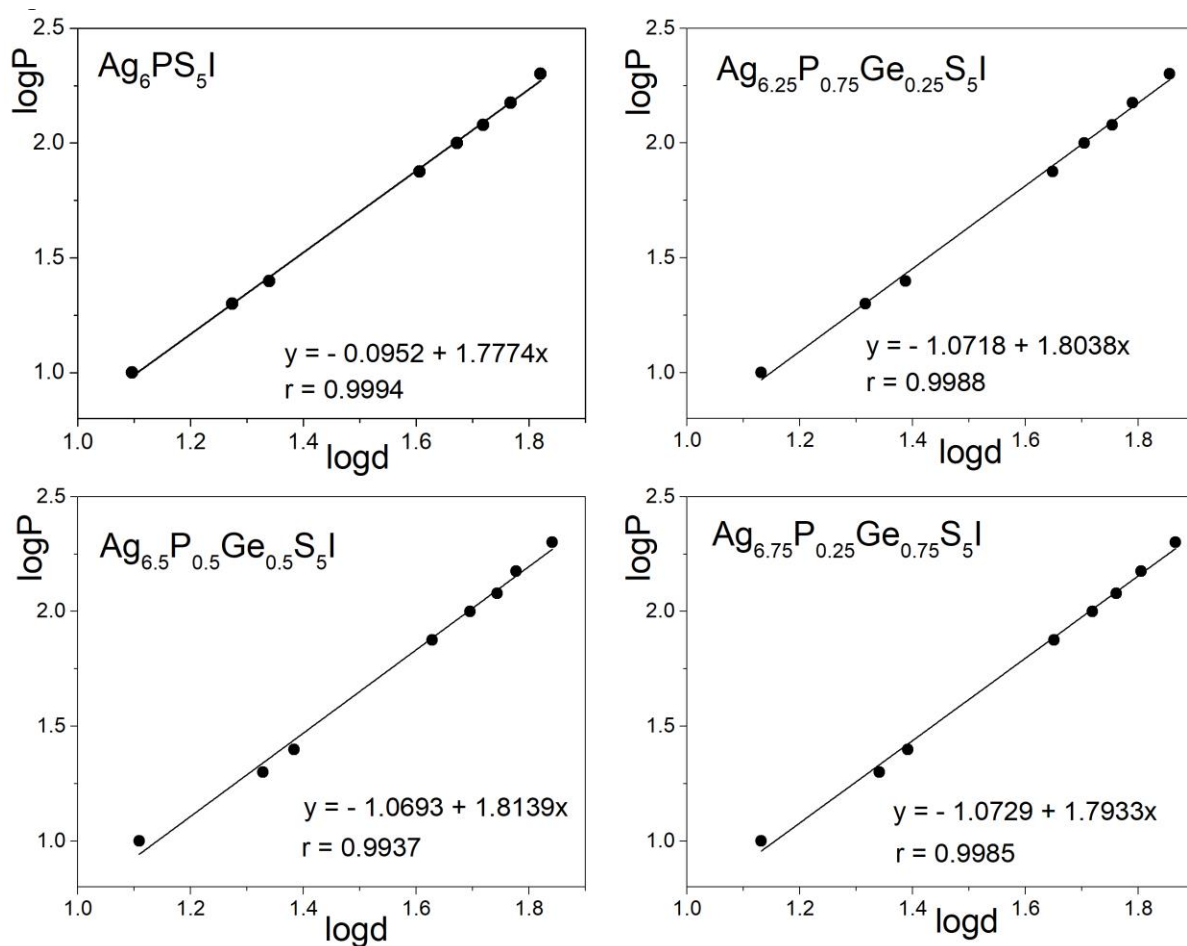


Рис. 3. Залежність логарифму P від логарифму довжини діагоналі відбитка індентора d за законом Мейєра

Fig. 3. Dependence of the logarithm of P on the logarithm of the length of the diagonal of the indenter imprint d according to Meyer's law.

Для підтвердження одержаних даних щодо наявності прямого розмірного ефекту та значень власної («справжньої») твердості у рамках запропонованої у [27, 29] PSR-моделі (proportional specimen resistance model). Згідно з моделлю PSR навантаження на індентор P та розмір одержаного відбитка d пов'язані між собою наступним співвідношенням:

$$P = a_1 \times d + a_2 \times d^2 = a_1 \times d + \frac{P_{\text{const}}}{1.8544} \times d^2,$$

де, a_1 та a_2 – сталі, що враховують пружну та пластичну деформацію досліджуваного матеріалу, d – розмір відбитка індентора та P_{const} – прикладене на індентор навантаження, при якому мікротвердість стає незалежною від навантаження.

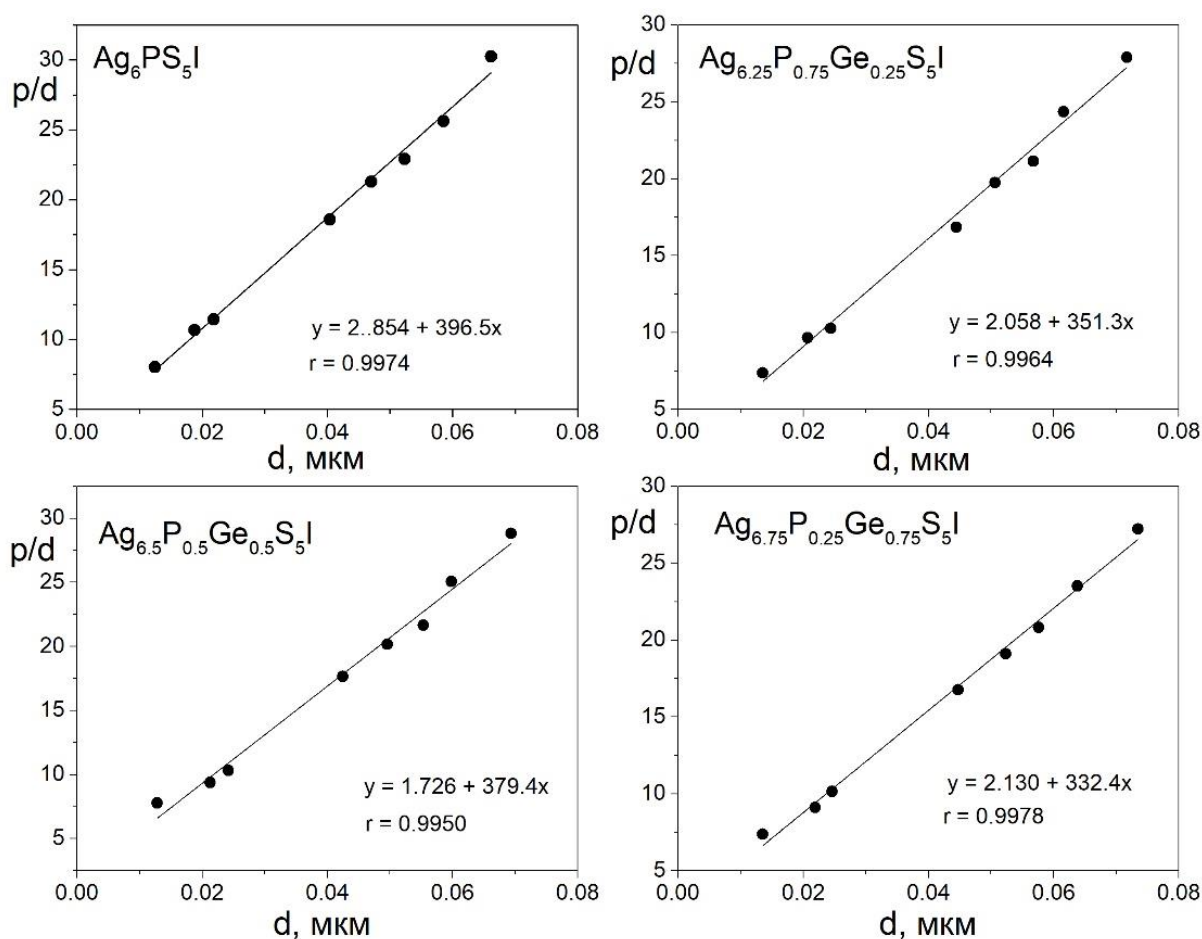


Рис. 4. Графік залежності P/d від d для керамічних матеріалів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$
 Fig. 4. Graph of P/d versus d for ceramic materials $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Для встановлення відповідних значень власної («справжньої») твердості побудовано графіки залежності у координатах $P/d - d$ (Рис. 4). Всі залежності є лінійними, що вказує на існування прямого розмірного ефекту у цих керамічних зразках.

Значення нахилу одержаної кривої (P/d^2) , помножений на коефіцієнт перетворення Віккерса (1.8544), дає цифрові значення мікротвердості, незалежної від навантаження. Одержані значення власної твердості

H_0 для твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) становлять 735.3 Н/мм^2 , 651.5 Н/мм^2 , 703.6 Н/мм^2 та 616.4 Н/мм^2 відповідно (Рис. 5).

Мікротвердість усіх досліджуваних твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) є нижчою за відповідне значення індивідуальної $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$. Також спостерігаємо незначне зростання значень H_0 для твердого розчину $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ (Рис. 5). Одержані результати власної мікротвердості кераміч-

них зразків твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ було порівняно з відповідними значеннями монокристалічних зразків [31]. Встановлено, що керамічні зразки володіють нижчими значеннями мікротвердості H_0 порівняно з аналогічними монокристалічними зразками [31], а різниця мікротвердостей знаходиться у межах $\sim 25\text{--}30\%$. Однак значення іонної провідності твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ у формі керамік ($4.8 \times 10^{-2} \text{ См/см}$) є співрозмірними з провідністю монокристалічних зразків ($2.88 \times 10^{-2} \text{ См/см}$) [32].

Оскільки властивості керамік безпосередньо залежать від процесу рекристалізації, то для оцінки його проходження

здійснено визначення та аналіз пористості одержаних керамік. Пористість (P) керамік $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ було розраховано як співвідношення експериментальної ($\rho_{\text{експ}}$) та рентгенівської ($\rho_{\text{рент}}$) густини відповідних складів твердих розчинів. Експериментальну густину одержаних керамік визначали методом гідростатичного зважування. Встановлено, що одержана концентраційна залежність є нелінійною. При переході від індивідуальної сполуки $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ ($P = 8.7\%$) до твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) спостерігаємо зменшення значень пористості керамік твердих розчинів до рівня 6.3% ($x = 0.25$), 6.9% ($x = 0.5$) та 6.0% ($x = 0.75$) (Рис. 5).

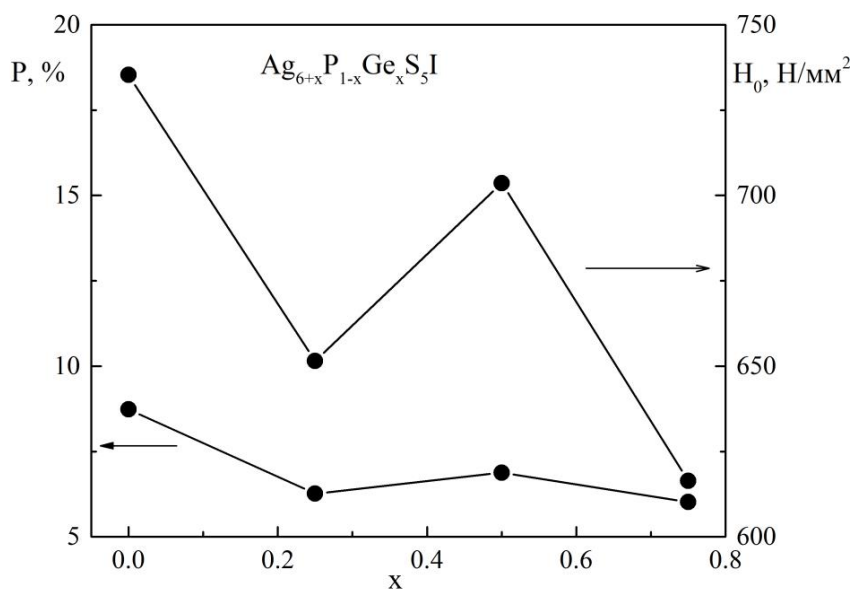


Рис. 5. Концентраційна залежність пористості P та власної твердості H_0 керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$

Fig. 5. Compositional dependence of porosity P and microhardness H_0 of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solution-based ceramics.

Для концентраційної залежності мікротвердості та пористості керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ спосте-

рігаємо подібну тенденцію зміни значень (Рис. 5). Таким чином встановлено, що збільшення вмісту Германію у керамічних

матеріалах твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ призводить до зростання пористості матеріалів, результатом чого є зменшення відповідних значень мікротвердості.

ВИСНОВКИ. Методом холодного пресування ($P \sim 400$ МПа) мікропорошків із подальшим відпалом (650°C) одержано керамічні матеріали на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$). Дослідження мікротвердості одержаних керамік на основі твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ вказує на присутність прямого розмірного ефекту, що проявляється у зменшенні значень мікротвердості H при зростанні навантаження P на індентор. За одержаними значеннями індекса Мейєра ($n = 1.78 \div 1.81$) встановлено, що досліджувані матеріали належать до м'яких матеріалів. Концентраційна залежність мікротвердості вказує на те, що збільшення вмісту Германію у керамічних матеріалах твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ призводить до зростання пористості матеріалів, результатом чого є зменшення відповідних значень мікротвердості.



Дослідження здійснено в рамках науково-дослідного проекту, який фінансують у межах фонду державного бюджету «Нові суперіонні провідники на основі аргіродитів для високоефективних твердо-електролітичних джерел енергії», державний реєстраційний номер: 0121U109484 та «Нові високоефективні Ag^+ провідні матеріали на основі сполук структури аргіродиту», державний реєстраційний номер: 0121U107680.

MICROHARDNESS OF CERAMIC MATERIALS BASED ON Ge-DOPED ARGYRODITE $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$.

**M.J. Filep^{1,2*}, A.I. Pogodin¹, I.O. Shender¹,
T.O. Malakhovska¹, V.S. Bilanych¹,
O.P. Kokhan¹**

¹Uzhhorod National University,
46 Pidgirna Street, 88000 Uzhhorod, Ukraine;
²Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian
College of Higher Education,
6 Kossuth Sq., 90200 Beregovo, Ukraine,
e-mail: mfilep23@gmail.com

This paper presents the preparation of microcrystalline powders of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, solid solutions of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) and ceramic materials based on them. The microhardness of the ceramic samples was measured and the effect of heterovalent substitution of $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ on the mechanical properties of the studied samples was determined.

The synthesis of initial $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and necessary for doping $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ was performed from the high purity elemental components (Ag, P, Ge, S) and previously synthesized binary AgI. Solid solutions of the $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) composition were synthesized from previously synthesised $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ taken in stoichiometric amounts by a direct one-temperature method. As a result, polycrystalline bulk alloys of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ solid were obtained.

Microcrystalline $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ powders were obtained from the synthesized polycrystalline alloys by mechanical grinding (agate mortar). The powders were sieved through sieves with a pore size of $20\ \mu\text{m}$ and $10\ \mu\text{m}$ to obtain a fraction of crystallites with a size of $10\text{--}20\ \mu\text{m}$. The phase composition of the

obtained powders was studied by means of XRD method. It has been found that the powder patterns of the studied samples are characterized by the presence only of one system of reflexes corresponding to the face-centred cubic cell with SG F-43m.

The resulting micropowders were pressed ($P \sim 400$ MPa) in the form of discs and annealed at 650°C in vacuum quartz ampoules. The microhardness of the ceramics obtained in this way was measured by the Vickers method. For all ceramics, a decrease in the microhardness H is observed with an increase in the load P . This indicates that a direct size effect is observed for ceramics made on the basis of solid solutions of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$. The obtained values of microhardness at a load of $P > 1\text{--}1.5$ N are independent of the load, which indicates the achievement of intrinsic hardness.

Meyer's law was used to further analyze the microhardness and size effect of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. The obtained values of the Meyer's index for $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ based ceramics are in the range $n = 1.78 \div 1.81$, which demonstrates the implementation of a direct size effect in these samples and indicates that the studied ceramics belong to soft materials. The concentration dependence of the microhardness indicates that an increase in the Germanium content in ceramic materials of solid solutions of $\text{Ag}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ leads to a decrease in the microhardness of the materials.

Keywords: argyrodites, ceramics, microhardness.

ЛІТЕРАТУРА

- Otitoju T.A., Okoye P.U., Chen G., Li Y., Okoye M.O., Li S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020. 85. P. 34–65.
- Kambale K.R., Mahajan A., Butee S.P. Effect of grain size on the properties of ceramics. *Met. Powder Rep.*, 2019. 74 (3). P.130–136.
- Vallet-Regí M. Ceramics for medical applications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 97–108.
- Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2020. 139. P.100518.
- Arinicheva Y., Wolff M., Lobe S., Dellen C., Fattakhova-Rohlfing D., Guillon O., Bohm D., Zoller F., Schmuck R., Li J., Winter M., Adamczyk E., Pralong V. 10 – Ceramics for electrochemical storage. *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* / ed. By O. Guillon, Amsterdam, 2020. P. 549–709.
- Wu Z., Xie Z., Yoshida A., Wang Z., Hao X., Abudula A., Guan G.. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2019. 109. P. 367–385.
- Siwal S.S., Zhang Q., Devi N., Thakur V.K. Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High-Performance Energy Storage Applications. *Polymers*, 2020. 12(3). P. 505.
- Goodenough J.B., Park K.-S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013. 135. P. 1167–1176.
- Wen J., Yu Y., Chen C. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions. *Mater. Express*, 2012. 2(3). P. 197–212.
- Janek J., Zeier W. A solid future for battery development. *Nat. Energy*, 2016. 1. P. 16141.
- Wang Y., Richards W., Ong S., Miara L.J., Kim J.C., Mo Y., Ceder G. Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nat. Mater.*, 2015. 14. P. 1026–1031.
- Lian P.-J., Zhao B.-S., Zhang L.-Q., Xu N., Wu M.-T., Gao X.-P. The inorganic sulfide solid

- electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries. *J. Mater. Chem. A.*, 2019. 7. P. 20540–20557.
13. Tao T., Zheng Z., Gao Y., Yu B., Fan Y., Chen Y., Huang S., Lu S. Understanding the role of interfaces in solid-state lithium-sulfur batteries. *Energy Mater.*, 2022. 2. P. 200036.
 14. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.*, 1979. 14. P. 241–248.
 15. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.*, 2005. 66 (5). P. 882–886.
 16. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{Z}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ion.* 1987. 23: 21–26.
 17. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Studenyak V.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Kúš P., Azhniuk Y.M., Zahn D.R.T. Structure, electrical conductivity, and Raman spectra of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals. *Mat. Res. Bull.*, 2021. 135. P. 111–116.
 18. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, 2021. 24 (1). P. 26–33.
 19. Погодін А. І., Філеп М. Й., Шендер І. О., Кохан О. П., Студеняк І. П. Взаємодія у системах $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (серія: Хімія)*, 2021. 45 (1). P. 42–46.
 20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.*, 2013. 46 (4). P.1231–1235.
 21. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976. A 32. P. 751–767.
 22. El-Sherbiny M., Hegazy R., Ibrahim M., Abuelezz A. The influence of geometrical tolerances of Vickers indenter on the accuracy of measured hardness. *Int. J. Metrol. Qual. Eng.* 2012. 3: 1–6.
 23. Gong J., Li Y. An energy-balance analysis for the size effect in low-load hardness testing. *J. Mater. Sci.*, 2000. 35. P. 209–213.
 24. Nabarro F.R.N., Shrivastava S., Luyckx S.B. The size effect in microindentation. *Philos. Mag.*, 2006. 86. P. 4173–4180.
 25. Balos S., Rajnovic D., Sidjanin L., Eric Cekic O., Moraca S., Trivkovic M., Dedic M. Vickers hardness indentation size effect in selective laser melted MS1 maraging steel. *Proc. Inst. Mech. Eng. C: J. Mech. Eng. Sci.*, 2021. 235. P. 1724–1730.
 26. Nix W.D., Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.*, 1998. 46. P. 411–425.
 27. Chuah H.G., Ripin Z.M. Quantifying the surface roughness effect in microindentation using a proportional specimen resistance model. *J. Mater. Sci.*, 2013. 48. P. 6293–6306.
 28. Saraswati V. Microhardness measurement in nonmetallic materials. *Bull. Mater. Sci.*, 1987. 9. P. 287–294.
 29. Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamotharan S. Growth and characterization of α -nickel sulphate hexahydrate single crystal. *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, 2016. 2 (4). P. 226–238.
 30. Machaka R., Derry T.E., Sigalas I., Herrmann M. Analysis of the Indentation Size Effect in the Microhardness Measurements in B_6O . *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2011. P. 539252.
 31. Shender I., Pogodin A., Aleksey V., Babilya M., Studenyak I., Bilanych V., Filep M. Mechanical Properties of Single Crystals Based on $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)_5\text{I}$ Solid Solutions. *IEEE 12th Int.*

Conf. Electr. Inform. Commun. Technol. International Conference on Electronics and Information Tech. (ELIT), 2021. P. 10–13.

32. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Babuka T.Y., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of heterovalent cationic substitution on electrical properties of $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *J. Alloys Compd.*, 2021. 873. P. 159784.

REFERENCES

1. Otitoju T.A., Okoye P.U., Chen G., Li Y., Okoye M.O., Li S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. **85**: 34–65. doi:10.1016/j.jiec.2020.02.002.
2. Kambale K.R., Mahajan A., Butee S.P. Effect of grain size on the properties of ceramics. *Met. Powder Rep.* 2019. **74** (3): 130–136. doi: 10.1016/j.mprp.2019.04.060.
3. Vallet-Regí M. Ceramics for medical applications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001. 97–108. doi:10.1039/B007852M.
4. Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2020. **139**: 100518. doi: 10.1016/j.mser.2019.100518.
5. Arinicheva Y., Wolff M., Lobe S., Dellen C., Fattakhova-Rohlfing D., Guillon O., Bohm D., Zoller F., Schmuck R., Li J., Winter M., Adamczyk E., Pralong V. 10 – Ceramics for electrochemical storage. *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* / ed. By O. Guillon, Amsterdam. 2020. 549–709. doi: 10.1016/B978-0-08-102726-4.00010-7.
6. Wu Z., Xie Z., Yoshida A., Wang Z., Hao X., Abudula A., Guan G.. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2019. **109**: 367–385. doi: 10.1016/j.rser.2019.04.035.
7. Siwal S.S., Zhang Q., Devi N., Thakur V.K. Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High-Performance Energy Storage Applications. *Polymers*. 2020. **12**(3): 505. doi: 10.3390/polym12030505.
8. Goodenough J.B., Park K.-S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. **135**: 1167–1176. doi: 10.1021/ja3091438.
9. Wen J., Yu Y., Chen C. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions. *Mater. Express*, 2012. **2**(3): 197–212. doi: 10.1166/mex.2012.1075.
10. Janek J., Zeier W. A solid future for battery development. *Nat. Energy*, 2016. **1**: 16141. doi: 10.1038/nenergy.2016.141.
11. Wang Y., Richards W., Ong S., Miara L.J., Kim J.C., Mo Y., Ceder G. Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nat. Mater.* 2015. **14**: 1026–1031. doi: 10.1038/nmat4369.
12. Lian P.-J., Zhao B.-S., Zhang L.-Q., Xu N., Wu M.-T., Gao X.-P. The inorganic sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2019. **7**: 20540–20557. doi: 10.1039/C9TA04555D.
13. Tao T., Zheng Z., Gao Y., Yu B., Fan Y., Chen Y., Huang S., Lu S. Understanding the role of interfaces in solid-state lithium-sulfur batteries. *Energy Mater.* 2022. **2**: 200036. Doi: 10.20517/energymater.2022.46.
14. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979. **14**: 241–248. doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
15. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. **66** (5): 882–886. doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
16. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($\text{X} = \text{Si}$,

- Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies. *Solid State Ion.* 1987. **23**: 21–26. doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
17. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Studenyak V.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Kúš P., Azhniuk Y.M., Zahn D.R.T. Structure, electrical conductivity, and Raman spectra of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ mixed crystals. *Mat. Res. Bull.* 2021. **135**: 111116. doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111116.
 18. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021. **24** (1): 26–33. doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
 19. Pogodin A.I., Filep M.J., Shender I.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P. Interaction in the $\text{Ag}_6\text{P-S}_5\text{I-Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I-Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ systems. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2021, **45** (1): 42–46. (in Ukrainian). doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.
 20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013. **46** (4): 1231–1235. doi: 10.1107/S0021889813013113.
 21. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**: 751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551.
 22. El-Sherbiny M., Hegazy R., Ibrahim M., Abuelezz A. The influence of geometrical tolerances of Vickers indenter on the accuracy of measured hardness. *Int. J. Metrol. Qual. Eng.* 2012. **3**: 1–6. doi: 10.1051/ijmqe/2012009.
 23. Gong J., Li Y. An energy-balance analysis for the size effect in low-load hardness testing. *J. Mater. Sci.* 2000. **35**: 209–213. doi: 10.1023/A:1004777607553.
 24. Nabarro F.R.N., Shrivastava S., Luyckx S.B. The size effect in microindentation. *Philos. Mag.* 2006. **86**: 4173–4180. doi: 10.1080/14786430600577910.
 25. Balos S., Rajnovic D., Sidjanin L., Eric Cekic O., Moraca S., Trivkovic M., Dedic M. Vickers hardness indentation size effect in selective laser melted MS1 maraging steel. *Proc. Inst. Mech. Eng. C: J. Mech. Eng. Sci.* 2021. **235**: 1724–1730. doi: 10.1177/0954406219892301.
 26. Nix W.D., Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.* 1998. **46**: 411–425. doi: 10.1016/S0022-5096(97)00086-0.
 27. Chuah H.G., Ripin Z.M. Quantifying the surface roughness effect in microindentation using a proportional specimen resistance model. *J. Mater. Sci.* 2013. **48**: 6293–6306. doi: 10.1007/s10853-013-7429-z.
 28. Saraswati V. Microhardness measurement in nonmetallic materials. *Bull. Mater. Sci.* 1987. **9**: 287–294. doi: 10.1007/BF02743978.
 29. Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamotharan S. Growth and characterization of α -nickel sulphate hexahydrate single crystal. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 2016. **2** (4): 226–238. doi: 10.1016/j.kijoms.2016.08.002.
 30. Machaka R., Derry T.E., Sigalas I., Herrmann M. Analysis of the Indentation Size Effect in the Microhardness Measurements in B_6O . *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2011. 539252. doi: 10.1155/2011/539252.
 31. Shender I., Pogodin A., Aleksyk V., Babilya M., Studenyak I., Bilanych V., Filep M. Mechanical Properties of Single Crystals Based on $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)_5\text{S}_5\text{I}$ Solid Solutions. *IEEE 12th Int. Conf. Electr. Inform. Commun. Technol. International Conference on Electronics and Information Tech. (ELIT)*. 2021. 10–13. doi: 10.1109/ELIT53502.2021.9501088.
 32. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Symkanych O.I., Babuka T.Y., Kokhan O.P., Kúš P. Influence of heterovalent cationic substitution on electrical properties of $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)_5\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *J. Alloys Compd.* 2021. 873: 159784. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159784.

Стаття надійшла 08.05.2023.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОЇ ДОМІШКИ НА ЄМНІСНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТІЙКІСТЬ ДО СТРУМОВИХ НАВАНТАЖЕНЬ КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ LiMn_2O_4

Р. А. Пантелеймонов^{1, 2}, Ю. В. Шматок², К. Д. Першина^{1, 2}

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

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

Методами електронної мікроскопії, рентгенівської спектроскопії, методом БЕТ та гальваностатично-потенціостатичним циклуванням досліджено вплив природи електропровідних графітових та графенових домішок до шпінелі LiMn_2O_4 з різним ступенем дисперсності, складом та морфологією на поверхневий розподіл елементів та здатності до циклування композиційних катодних матеріалів на їхній основі при струмових навантаженнях у діапазоні 0,5–8 С. Встановлено вплив ступеня дисперсності шпінелі на морфологію поверхні електродів, вміст карбонової складової та розподіл мангану і кисню, які беруть участь в електродних окисно-відновлювальних реакціях. Залежність ступеня дисперсності та стану окиснення мангану добре узгоджується з результатами залежності питомої ємності від густини струму розряду для композитних електродів.

Ключові слова: графен, графіт, рідкий азот, шпінель, ємність, поруватість, питома поверхня.

ВСТУП. Сучасні літій-іонні джерела струму є, певним чином, ексклюзивними лідерами на ринку хімічних джерел струму та пристроїв збереження енергії в багатьох галузях промисловості та ІТ-технологіях [1]. Але незважаючи на стрімкий розвиток їхнього використання, є все ще багато невирішених питань, які пов'язані зі зворотною інтеркаляцією/деінтеркаляцією літію в електродних матеріалах, яка обмежує потужність та

енергоефективність цих систем. Розроблення нових композицій для катодних матеріалів є одним зі шляхів підвищення густини енергії та потужності, а також ключовим фактором для визначення продуктивності та безпеки літій-іонного джерела струму. Тому вивчення нових катодних матеріалів є на сьогодні актуальним завданням [2, 3].

Найбільш поширеним сучасним катодним матеріалом є наноструктурований

LiMn_2O_4 , який, проте, має велику ваду, що пов'язана з неконтрольованим небажаним розчиненням мангану, що входить до складу шпінелі та змінює електрохімічні показники катода [4]. Були повідомлення, що покриття LiMn_2O_4 наночастинками (NP) Al_2O_3 допомагає пом'якшити вищезгадані проблеми, але при цьому швидкість інтеркаляції літію буде сповільненою [5]. 2D-наноматеріали на основі вуглецю вважають більш надійними компонентами композицій для покращення взаємодії з частинками літію [6], яка стабілізує роботу шпінельної компоненти завдяки їхній більшій стійкості в окисно-відновлювальних електродних процесах. Також ці матеріали мають велику площу поверхні та добру механічну міцність, що значно поліпшує кінетичні показники електродних реакцій та їхню стійкість до високих струмових навантажень.

Тому метою цього дослідження було порівняння впливу електропровідних домішок на основі графен- та графітвмісних матеріалів на формування питомої поверхні електродів та ємнісні показники катодних матеріалів на основі LiMn_2O_4 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як графен- та графітвмісні матеріали було використано графен, який було синтезовано в азотному (G-N) та водному середовищі (G- H_2O) за методикою, описаною у роботі [7], та електровугільний графіт EYZ-M ("Заваллівський графіт", Україна). Електроди для електрохімічних випробувань складалися з 80 % активного матеріалу LiMn_2O_4 (ХДМ – отримана з хімічного діоксиду мангану та карбонату літію; карбонатна – отримана з гідроксикарбонату мангану та карбонату літію), 10 % електропровідної домішки C-ENERGY

Super C65 (Imerys, Франція) та 10 % полівініліденфторидного сполучного Solef 6020 (Solvay, Бельгія). Графени (G-N), (G- H_2O) та електровугільний графіт EYZ-M ("Заваллівський графіт", Україна) вводили в електрод шляхом заміни частини Super C65 на відповідну кількість вищеперелічених домішок. У всіх випадках суміш електропровідних добавок складала 1:1. Як основний електроліт використовували 1 М розчину гексафторфосфату літію LiPF_6 (Gelon, Китай) у суміші розчинників етиленкарбонату (EC, 98%, Aldrich) і диметилкарбонату (DMC, 99%, Aldrich) за їхнього об'ємного співвідношення 1:1.

Питому поверхню та пористість синтезованих графенів визначали за ізотермами адсорбції/десорбції азоту за допомогою приладу ASAP 2000 (Micromeritics, США). Перед вимірюваннями проводили дегазацію зразків упродовж 20 год за температурі 150 °C.

Для отримання локалізованого хімічного аналізу поверхні було використано спектр рентгенівського випромінювання твердим зразком після бомбардування фокусованим пучком електронів на електронному мікроскопі JEOL F-6301 із рентгенівським спектрометром. Кількісний аналіз (визначення концентрації присутніх елементів) проводили шляхом порівняння вимірювальних ліній інтенсивності для кожного елемента в зразку та для тих самих елементів у стандартах калібрування з відомим складом. Точність вимірювання складала $\pm 2\%$.

Гальваностатичні випробування проводили в макетних зразках елементів дискової конструкції габариту 2016 на заряд-розрядній установці для хімічних джерел струму

(Neware, Китай). Циклування проводили в комбінованому гальваностатично-потенціостатичному режимі заряду з потенціостатичним утриманням на граничній зарядній напрузі до встановлення мінімального залишкового струму 50 мкА та в гальваностатичному режимі розряду. Діапазон напруги циклування становив 3–4,5 В. Струми циклування виражали в одиницях С ($1C = 148 \text{ мА/г}$).

Отримані значення питомої поверхні для синтезованих графеноподібних структур становлять 23 і 27,7 $\text{м}^2/\text{г}$ відповідно для G-N і G- H_2O (табл.1). Для всіх зразків поруватість є невисокою і її визначають здебільшого наявністю мікропор радіусом понад 100 нм, хоча присутня і невелика кількість мезопор різного розміру, однак їхній внесок у загальну поруватість є незначним (рис.1 а, б).

Таблиця 1

Поверхневі характеристики графенів

Table 1.

Surface characteristics of grapheme.

Зразок	$S_{\text{пит.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$r_{\text{пор}} (\text{ВН}), \text{нм}$
G-N	23	0,241	2,1
G- H_2O	27,7	0.271	4,2

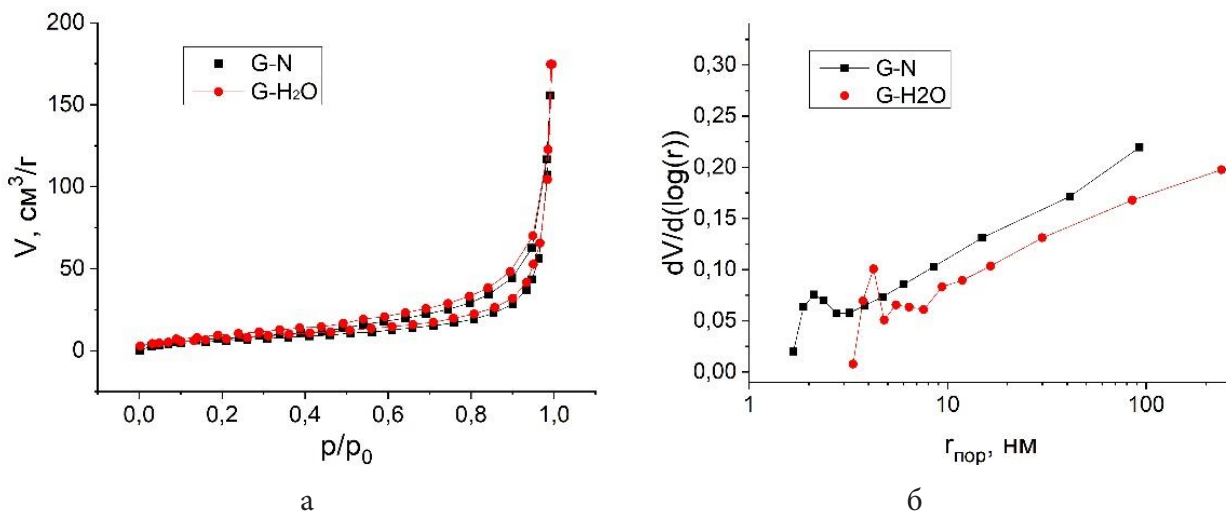


Рис. 1. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту та криві розподілення пор графенів, що синтезовані плазмово-дуговим методом із рідкого азоту та води

Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore distribution curves of graphene synthesized by the plasma-arc method from liquid nitrogen and water.

У вигляді активної домішки до електродної композиції використовували два види шпінелі: ХДМ – це сферичні агрегати розміром до 40 мкм, які складаються з

добре кристалізованих частинок розміром 100–200 нм, та карбонатної з розміром частинок 200–500 нм (Рис. 2).

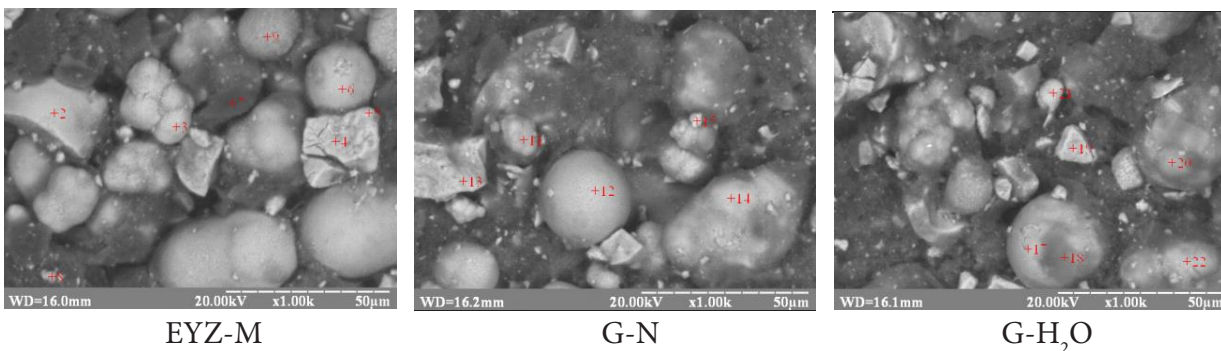


Рис. 2. SEM композитних електродів із крупнодисперсною шпінеллю
Fig. 2. SEM of composite electrodes with coarsely dispersed spinel.

На кожному з рисунків (рис. 2) зображено великі агрегати розміром близько 35 мкм, що відповідає заявленим розмірам шпінелі. Поверхня електродів із домішками графену

мають подібну морфологію. З іншого боку, на зразках із графенами можна побачити набагато більше частинок розмірами 5–10 мкм порівняно зі зразком з EYZ-M.

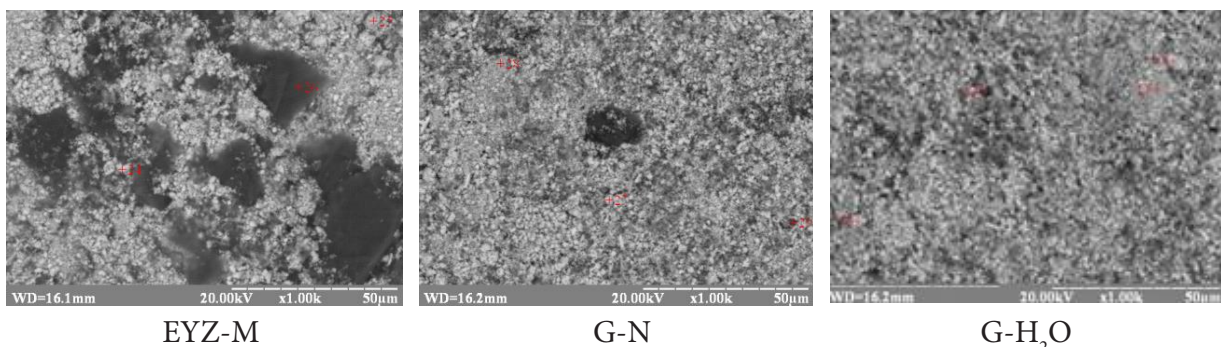


Рис. 3. SEM композитних електродів із дрібнодисперсною шпінеллю
Fig. 3 – SEM of composite electrodes with finely dispersed spinel.

У зразках із дрібнодисперсною шпінеллю фіксуємо зміну морфології поверхні електродів (Рис. 3). А саме зі зміною електропровідної домішки змінюється й однорідність поверхні. Найбільш однорідною є поверхня з домішками графену, який було синтезовано з водного середовища, що відрізняється

відсутністю великих мезопор із рівномірним розподілом компонентів суміші по поверхні. Найбільші розміри мезопор спостерігаємо у зразках із графітом, що зумовлено розміром частинок графіту, який, своєю чергою, зумовлений ступенем його механічного роздроблення і знаходиться в межах 50–

250 мкм. Згідно даних СЕМ-аналізу, кількість мезопор на поверхні композиційних електродів зростає наступним чином: $EYZ-M < G-N \leq G-H_2O$, мангану $EYZ-M > G-N > G-H_2O$, кисню $EYZ-M > G-H_2O > G-N$ (Табл. 2). Найменший вміст кисню спостерігаємо в зразках із графеном, який було синтезовано з середовища рідкого азоту. Розрахунки масового співвідношення $Mn : O$ встановили,

що мінімальна кількість молекул кисню на 1 молекулу мангану припадає на зразки з графітом, а максимальна – на зразки з графеном, що синтезований з водного середовища. Тобто, в зразках із графітом манган знаходиться в більш відновлювальному стані, а максимально окиснений стан мангану спостерігаємо в зразках із графеном, що був синтезований з водного середовища.

Таблиця 2

Компонентний склад поверхні композиційних електродів крупнодисперсної шпінелі

Table 2.

Component composition of the surface of composite electrodes of coarse spinel.

	з добавкою EYZM, %	з добавкою G-N, %	з добавкою G-H ₂ O, %
C	61,69	67,53	68,43
Mn	11,99	6,13	6,80
O	26,33	20,31	24,52
Mn : O	1:8,2	1:11,6	1 :12,8
N	-	4,73	-

У випадку дрібнодисперсної шпінелі залежність вмісту карбону на поверхні має антибатний характер відносно зразків із крупнодисперсною шпінеллю $EYZ-M > G-N > G-H_2O$ та корелює з кількістю мезопор на поверхні (Табл. 3, Рис. 3). А ступінь відновлення мангану є найбільшим у зразках із графенами, які було синтезовано з водного середовища, а максимальний ступінь окиснення спостерігаємо в зразках із графітом. Таким чином ступінь дисперсності шпінелі є фактором, що регулює кількість карбонової компоненти на поверхні та ступінь окиснення мангану, тобто здатність композиційного матеріалу до утворення ємності та стійкості в окисно-відновлювальних електродних процесах [9].

При дослідженні залежності питомої

ємності $LiMn_2O_4$ від номера циклу за різних густин струму розряду встановлено, що для шпінелі ХДМ (рис. 4, а) всі зразки мають відносно близьку питому ємність за густини струму 8,5 С, яка складає близько 30–36 мАгод/г. Дещо більшу ємність має композитний електрод із графеном $G-H_2O$, що корелює з максимальним ступенем окиснення мангану в зразку. З підвищенням струмових навантажень (понад 4С) різниця втрати питомої ємності цього зразка на 10 % повільніша відносно інших зразків. Після проходження випробувань при поверненні до струму 0,5С у всіх зразках приблизно однакова питома ємність – близько 115–118 мАгод/г, яка є практично ідентичною до отриманої на початку циклування.

Таблиця 3

Компонентний склад поверхні композиційних електродів дрібнодисперсної шпінелі

Table 3.

Component composition of the surface of composite electrodes of finely dispersed spinel.

	з добавкою EYZM, %щ	з добавкою G-N, %	з добавкою G-H ₂ O, %
C	58,18	54,15	41,78
Mn	9,95	13,11	18,32
O	31,87	31,53	39,90
Mn : O	1 : 11,1	1: 8,42	1:7,6
N	–	1,21	–

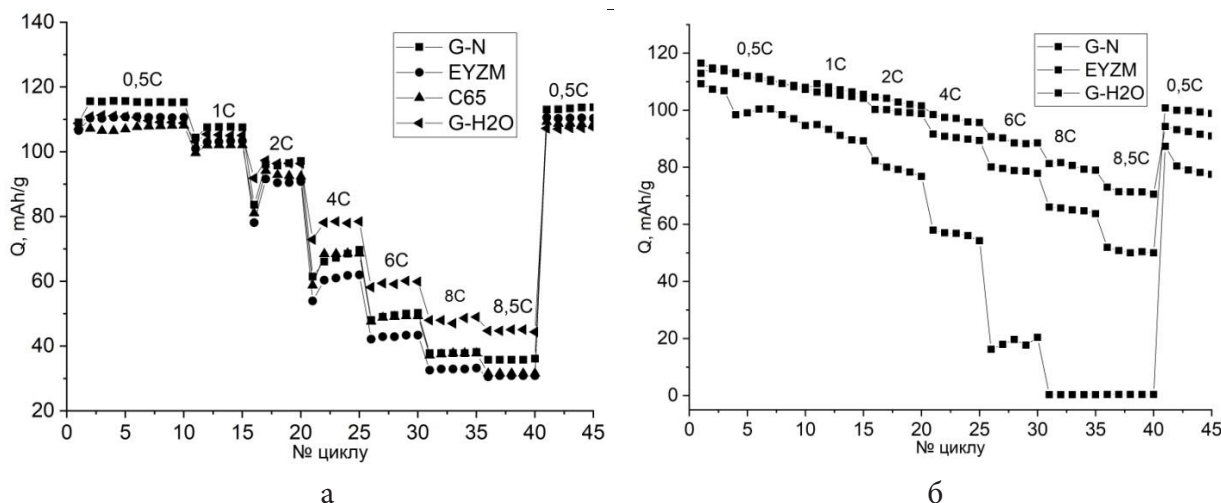


Рис. 4. Залежності питомої ємності LiMn_2O_4 від густини струму розряду для композитних електродів із різними домішками: а) шпінель ХДМ; б) шпінель карбонатна

Fig. 4. Dependencies of the specific capacity of LiMn_2O_4 on the discharge current density for composite electrodes with various impurities:

- a) spinel XDM: 1 – G-N; 2 – G-H₂O; 3 – EYZ-M;
b) carbonate spinel: 1 – G-N; 2 – G-H₂O; 3 – EYZ-M.

Аналіз отриманих характеристик для карбонатної шпінелі (рис. 4, б) показує, що за густини струму 0,5 С питома ємність практично не залежить від типу графену і на 1 циклі складає 114–115 мАгод/г. Зі збільшенням густини струму спостерігають зменшення питомої ємності, яке зале-

жить від типу графену. За густини струму 8 С найменша втрата питомої ємності характерна для композитного електроду з графеном G-N і складає 27 %. Композитний електрод із графеном G-H₂O втрачає 50 %, а з графітом EYZM – 100 % від номінальної ємності. Загальною рисою всіх компози-

тів із цією шпінеллю є постійне, порівняно швидке, зниження питомої ємності при циклуванні, що є властивістю саме цього зразка LiMn_2O_4 . Також у композитах із графітом, де манган знаходиться в максимально окисненому стані, при високих струмових навантаженнях (понад 4С) спостерігаємо швидку втрату ємності.

ВИСНОВКИ. Досліджено питому поверхню графенових структур, яка склала 23 м²/г для G-N та 27,7 м²/г для G- H_2O , та поруватість, що складала близько 100 нм для вищеперелічених зразків. Встановлено, що ступінь дисперсності шпінелі впливає не тільки на морфологію поверхні електродів, а й на розподіл елементів, насамперед мангану та кисню, які беруть участь в електродних окисно-відновлювальних реакціях, а також на вміст карбонової складової. За допомогою елементного аналізу компонентного складу поверхні розраховано співвідношення мангану до кисню та показано, що в зразках із графітом манган знаходиться в більш відновлювальному стані, а максимально окиснений стан мангану спостерігаємо в зразках із графеном, який було синтезовано з водного середовища. У випадку дрібнодисперсної шпінелі залежність вмісту карбону та співвідношення мангану до кисню на поверхні має антибатний характер відносно зразків із крупнодисперсною шпінеллю та корелює з кількістю мезопор на поверхні. Залежність ступеня дисперсності та стану окиснення мангану добре узгоджується з результатами залежності питомої ємності від густини струму розряду для композитних електродів. У шпінелі ХДМ із графеном, який синтезовано з водного середовища, отримано ємнісні характеристики, які перевищують

інші характеристики матеріалів на 20%. Експериментально доведено, що зі зміною природи домішки та ступеня дисперсності шпінелі є можливим регулювання ємнісних властивостей та стійкості до струмових навантажень композитних електродів.



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

IMPACT OF THE NATURE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE IMPURITY ON CAPACITIVE PROPERTIES AND RESISTANCE TO CURRENT LOADS OF CATHODE MATERIALS BASED ON LiMn_2O_4 .

**R.A. Panteleimonov^{1,2}, Yu. V. Shmatok²,
K.D. Pershina^{1,2}**

¹VI. Vernadskiy Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

²Joint Department of the Electrochemical Energy Systems of the National Academy of Sciences of Ukraine, 38 Acad. Vernadskyi Ave., 03142 Kyiv, Ukraine,
e-mail: radik20031@gmail.com

The impact of the nature of electrically conductive graphite and graphene admixtures in spinel LiMn_2O_4 with different degrees of dispersion, composition and morphology on the surface element distribution and the cycling

ability under current loads from 0.5 to 8 C of composite cathode materials based on such spinels have been studied by the methods of electron microscopy, X-ray spectrometry, the BET method and galvanostatic-potentiostatic cycling. The specific surface of graphene structures was studied, which was 23 m²/g for G-N and 27.7 m²/g for G-H₂O, and the porosity was about 100 nm for the above samples. It was established that the degree of dispersion of spinel affects not only the morphology of the surface of the electrodes, but also the distribution of elements, primarily manganese and oxygen, which take part in electrode redox reactions, as well as the content of the carbon component. Using the elemental analysis of the component composition of the surface, the ratio of manganese to oxygen was calculated, and it was shown that in samples with graphite, manganese is in a more reduced state, and the maximum oxidized state of manganese is observed in samples with graphene, which was synthesized from an aqueous medium. In the case of finely dispersed spinel, the dependence of the carbon content and the ratio of manganese to oxygen on the surface has an antibate character relative to samples with coarsely dispersed spinel and correlates with the number of mesopores on the surface. The dependence of the degree of dispersion and the oxidation state of manganese is in good agreement with the dependence of specific capacity on the discharge current density for composite electrodes. In XDM spinel with graphene synthesized from an aqueous medium, the obtained capacitive characteristics exceed the other characteristics of the materials by 20%. It has been experimentally proven that by changing the nature of the impurity and the degree of dispersion of the spinel, it is possible to adjust the capacitive

properties and resistance to current loads of composite electrodes.

Key words: graphene, graphite, liquid nitrogen, spinel, capacity, porosity, specific surface area.

ЛІТЕРАТУРА

1. G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, Newnes, Oxford, 2013.
2. Lin, F., Nordlund, D., Li, Y., Quan, M. K., Cheng, L., Weng, T.-C., ... Doeff, M. M. (2016). Metal segregation in hierarchically structured cathode materials for high-energy lithium batteries. *Nature Energy*, 1(1), 15004. doi:10.1038/nenergy.2015.4.
3. Whittingham, M. S. (2004). Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*, 104(10), 4271–4302. doi:10.1021/cr020731c.
4. Herle, P. S., Ellis, B., Coombs, N., & Nazar, L. F. (2004). Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature Materials*, 3(3). P. 147–152. doi:10.1038/nmat1063.
5. Lung-Hao Hu, B., Wu, F.-Y., Lin, C.-T., Khlobystov, A. N., & Li, L.-J. (2013). Graphene-modified LiFePO_4 cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nature Communications*, 4(1). doi:10.1038/ncomms2705.
6. Tariq, H. A., Abraham, J. J., Quddus, A. A., AlQaradawi, S., Kahraman, R., & Shakoor, R. A. (2021). Graphene wrapped Y_2O_3 coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ quasi-spheres as novel cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research and Technology* 14. P. 1377–1389. doi:10.1016/j.jmrt.2021.07.038.
7. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko, V., & Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. 86 №10. P. 88–94.

8. Riabokin, O. L., Boichuk, A. V., & Pershina, K. D. (2018). Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 54. P. 614–622.
 9. Romanovska, N., Manoryk, P., Yaremov, P., Byeda, O., Pershina, K., & Kazdobin, K. (2022). Direct changing of structural, morphological and electrochemical properties of the sulfur-doped nano TiO₂. *Materials Today: Proceedings*, 50. P. 435–441.
 5. Lung-Hao Hu B., Wu F.-Y., Lin, C.-T., Khlobystov A.N., & Li L.J. Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nature Communications*. 2013. 4(1): 1687. doi:10.1038/ncomms2705.
 6. Tariq H.A., Abraham J.J., Quddus A.A., AlQaradawi S., Kahraman R., & Shakoor R.A. Graphene wrapped Y₂O₃ coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ quasi-spheres as novel cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. 14: 1377–1389. doi:10.1016/j.jmrt.2021.07.038.
 7. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko V., & Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. 86(10): 88–94.
 8. Riabokin O. L., Boichuk A. V., & Pershina, K. D. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. 54: 614–622.
 9. Romanovska N., Manoryk P., Yaremov P., Byeda O., Pershina K., & Kazdobin K. Direct changing of structural, morphological and electrochemical properties of the sulfur-doped nano TiO₂. *Materials Today: Proceedings*. 2022. 50: 435–441.
- REFERENCES**
1. G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, Newnes, Oxford. 2013.
 2. Lin F., Nordlund D., Li Y., Quan M.K., Cheng L., Weng T.C., ... Doeff, M. M. Metal segregation in hierarchically structured cathode materials for high-energy lithium batteries. *Nature Energy*. 2016. 1(1): 15004. doi:10.1038/nenergy.2015.4.
 3. Whittingham M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*. 2004. 104(10): 4271–4302. doi:10.1021/cr020731c.
 4. Herle P.S., Ellis B., Coombs N., & Nazar L.F. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature Materials*. 2004. 3(3): 147–152. doi:10.1038/nmat1063.

Стаття надійшла 05.05.2023.