

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Валерія С. Галущенко, Олександр Ю. Коровін, Сергій С. Смола, Юрій С. Бібік,
Дмитро М. Хоменко, Роман О. Дорошук, Ростислав Д. Лампека, Наталя В. Русакова
СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
КОМПЛЕКСІВ ЄВРОПІУ (III) З ЛІГАНДАМИ SALEN-ТИПУ,
ЩО МІСТЯТЬ 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНІ ФРАГМЕНТИ 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

П. В. Торчинюк, І. В. Лісовський, А. Г. Білоус
РОЗРОБЛЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ПІДВИЩЕНОЮ
СТАБІЛЬНІСТЮ ДЛЯ ЕНЕРГОГЕНЕРУЮЧИХ
ТА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ СИСТЕМ 18

В. С. Воробець, І. А. Медик, Г. Я. Колбасов, С. В. Карпенко,
С. Я. Обловатна, Н. Г. Антонюк
ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СВИНЦЮ (II) ТА КИСНЮ В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ
НА ЕЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ,
МОДИФІКОВАНОГО ІТРИЄМ..... 33

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

Valeriia S. Halushchenko, Oleksandr Yu. Korovin, Serhii S. Smola, Yurii S. Bibik, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Rostyslav D. Lampeka, Natalya V. Rusakova SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND LUMINESCENT PROPERTIES OF EUROPIUM(III) COMPLEXES WITH SALEN-TYPE LIGANDS CONTAINING 1,2,4-TRIAZOLE MOIETIES.....	3
---	---

PHISICAL CHEMISTRY

P.V. Torchyniuk, I.V. Lisovskyi, A.G. Belous DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIALS WITH INCREASED STABILITY FOR ENERGY-GENERATING AND ENERGY-SAVING SYSTEMS.....	18
V.S. Vorobets, I.A. Medyk, G.Y. Kolbasov, S.V. Karpenko, S.Y. Oblovatna, N.G. Antoniuk DETERMINATION OF LEAD (II) AND OXYGEN CONTENT IN LIQUID MEDIUM ON TITANIUM DIOXIDE ELECTRODES MODIFIED WITH YTTRIUM.....	33

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND LUMINESCENT PROPERTIES OF EUROPIUM(III) COMPLEXES WITH SALEN-TYPE LIGANDS CONTAINING 1,2,4-TRIAZOLE MOIETIES.

Valeriia S. Halushchenko^{1,2*}, Oleksandr Yu. Korovin¹, Serhii S. Smola¹, Yurii S. Bibik³,
Dmytro M. Khomenko^{3,4}, Roman O. Doroshchuk^{3,4}, Rostyslav D. Lampeka³, Natalya V. Rusakova¹

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine,
86 Lyustdorfska doroga, 65080 Odesa, Ukraine;

²Faculty of Chemistry and Pharmacy, Odesa I.I. Mechnikov National University,
2 Dvoryans'ka St, 65082 Odessa, Ukraine;

³Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine;

⁴Enamine Ltd. (www.enamine.net),
78 Winston Churchill Street, 02094 Kyiv, Ukraine

*e-mail: valeriia.halushchenko@gmail.com

The study presents the synthesis, characterization, and photophysical investigation of novel Ln(III) complexes with 1,2,4-triazole-based Salen-type ligands, focusing on europium-centered optical properties. An optimized synthetic method for Ln(III) complex formation was developed with the use of various salts, solvents, and deprotonating agents, with methanol, triethylamine, and triethyl orthoformate yielding the best results. This approach produced light-yellow crystalline products with a 65–70% yield. Structural characterization through IR spectroscopy and mass spectrometry confirmed coordination by nitrogen and oxygen atoms, as evidenced by shifts in vibrational bands indicative of Eu–N bonds and alterations in phenolic OH and CO stretching modes. UV-Vis absorption spectra revealed bathochromic shifts, indicating changes in electron density and increased conjugation resulting from complex formation. Upon excitation, the complexes exhibited fluorescence in the 400–500 nm range and phosphorescence in the 450–550 nm range, demonstrating effective energy transfer within the system. The CIE chromaticity coordinates for **EuL1** ($x=0,631$, $y=0,368$) and **EuL2** ($x=0,603$, $y=0,396$) denote a deep red emission with color purity and correlated color temperature (CCT) values of 2017,94 K and 1720,92 K, respectively, indicating their potential for high-purity red emissions in optoelectronic applications. Lifetime measurements (0,544 ms at 298 K and 0,706 ms at 77 K) indicate non-radiative relaxation processes that may be modulated by local symmetry, as suggested by the distinctive emission splitting in Eu(III) transitions. Emission spectra revealed prominent transitions typical of Eu(III) ions, with extensive splitting indicative of a low-symmetry environment, likely within C_{2v} or C_s point groups. Structural analysis supports a coordination number of 8, suggesting polyhedral arrangements like a bicapped trigonal prism. This synthetic route effectively produces Ln(III) complexes with tunable luminescent properties, revealing key structure-property relationships and enabling tailored red emissions, making these complexes promising precursors for display and lighting technologies.

Keywords: Europium(III), Schiff bases, Salen-type ligands, Complexes, Luminescence.

INTRODUCTION. The unique properties of lanthanide (III) compounds, such as characteristic narrow emission peaks, large Stokes shifts, high luminescence intensity, long lifetimes, and others, provide them advantages over other light emitters. These benefits make the study of Ln(III) complexes increasingly promising with substantial growth in research over recent decades [1–3].

Developers of highly luminescent lanthanide-containing compounds often face the challenge of optimizing sensitization efficiency while minimizing quenching processes. For the first aspect, it is crucial to carefully consider the energy levels of ligand states, charge transfer, and the kinetics of energy migration among these states. Regarding the second aspect, it is essential to avoid energetic vibrations from groups that are either directly associated with the emission ion (the inner coordination sphere) or interact with it at a greater distance through weak interactions (the outer coordination sphere). Although such weak interactions have long often been overlooked, they constitute a significant portion of all binding interactions and strongly influence energy transfer/quenching processes. Applying these principles is relatively straight forward for lanthanide ions that emit visible light (i.e. Eu(II), Tb(III)), which can exhibit quantum yields exceeding 70%, even in coordination compounds. However, adhering to these principles in coordination compound design is challenging, as organic ligands contain not only O–H and N–H groups, whose vibrations are effective quenchers, but also C–H, C=O, and C=C groups which contribute significantly to the quenching [4–6].

The design of organic ligands is crucial in creating luminescent coordination com-

pounds of Ln(III) with specific topology and desired properties. Research on lanthanide complexes with Schiff bases is motivated by their applications in luminescent probes [7], magnetic resonance imaging [8], and magnetic materials [9]. Among the various types of reagents classified as Schiff bases, compounds of the Salen-group are of particular interest. By condensing (1:2) salicylaldehyde or its derivatives with various diamines, tetradentate N_2O_2 donor Schiff bases are obtained. Consequently, many other N_2O_2 donor ligands based on Schiff bases belonging to the Salen family have been synthesized and characterized, often referred to as Salen-type ligands [10]. The use of polydentate ligands, including Schiff bases prevents the coordination of labile ligand molecules and solvents, while promoting the saturation of the high coordination numbers of lanthanide ions. A new wave of research on Salen complexes is associated with their potential applications in photonics, medical diagnostics and treatment, as well as the development of new functional materials [9–14]. These complexes are often immobilized on inorganic or organic polymer carriers, combined with other materials to enhance or complement their properties, or used as building blocks for creating new supramolecular systems [11–14].

Among organic compounds that serve as N-donor linkers, 1,2,4-triazole and its derivatives attract significant interest due to their functional properties, including various bridging modes, the ability to exhibit intrinsic luminescence, and ease of modification. The introduction of rigid substituents, such as pyridyl and its derivatives with additional donor atoms, creates bi- or tridentate binding sites, enhancing the stability of the resulting complexes through the chelate effect. One of the simplest

and most widely used substituents for this purpose is the 2-pyridyl group, while derivatives of 3- and/or 4-pyridyl have gained researchers' attention only in the past decade [15, 16].

The aim of this work was to establish conditions for the formation of new luminescent lanthanide complexes with a series of functionalized Schiff bases – Salen-type ligands, containing 1,2,4-triazole, and to study their luminescent properties.

EXPERIMENT OF DISCUSSION OF THE RESULTS. Samples for physicochemical studies were prepared by grinding the precipitates of the corresponding compounds, which were aged at a temperature of 90–95°C until a constant mass was achieved.

Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded using a TSQ Fortis triple quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA). All spectra were measured for methanol solutions with a complex concentration of approximately 10 µg/cm³. Isotope distribution patterns were calculated using the online tool at <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>

IR absorption spectra (400–4000 cm⁻¹) of samples pressed with KBr were recorded using

a Spectrum BX II FT-IR System spectrophotometer (Perkin – Elmer).

The NMR spectra of the obtained compounds were recorded on a Varian "Mercury 400" instrument in DMSO-*d*₆ solutions.

Elemental analysis was performed using Perkin – Elmer 2400 CHN Analyzer.

The absorption spectra of the studied complexes were recorded on a ULAB spectrophotometer in the wavelength range of 200–400 nm.

Photoluminescence measurements at room temperature and liquid nitrogen temperature were carried out using a Fluorolog 3–22 spectrofluorometer (Horiba Jobin Yvon) with a 450 W Xe lamp excitation source. The visible region detector used was a PMT R928P (Hamamatsu, Japan). The excitation and luminescence spectra were corrected to account for the emission distribution of the xenon lamp and the sensitivity of the detectors. The integral luminescence intensity (*I*_l) was calculated using the Origin Pro 8.5.1 software package.

Oxalohydrazide and salicylic acid imido ester hydrochloride were synthesized as described in [17, 18].

N,N'-dimethyloxalohydrazide was obtained according to the following procedure (Fig. 1):

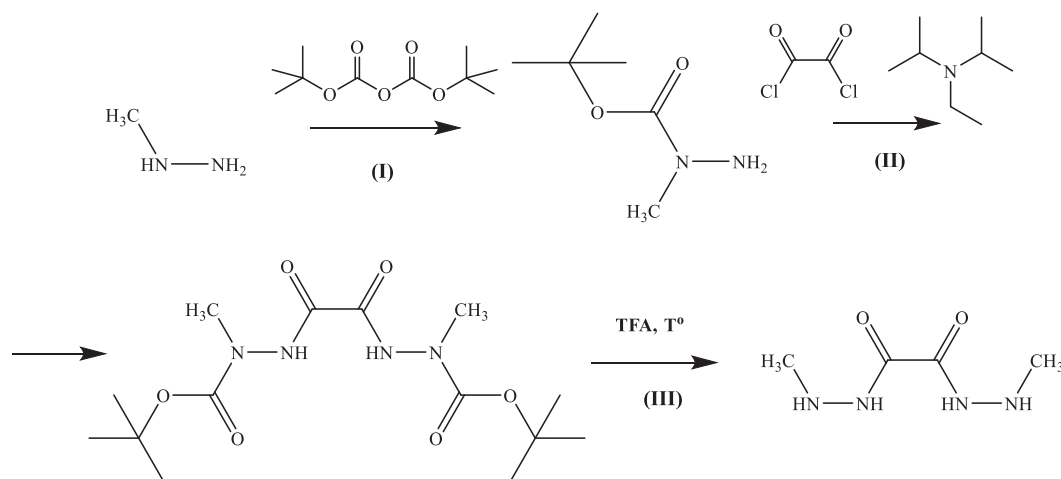


Fig. 1. – Synthesis of N, N'-dimethyloxalohydrazide.

(I) To a cooled (0°C) solution of methylhydrazine (0.1 mol) in dichloromethane (100 ml), a solution of di-tert-butyl dicarbonate (Boc anhydride) (0.1 mol) in dichloromethane (100 ml) was added dropwise. The mixture was stirred for 3 hours at room temperature, the solvent was evaporated, and the residue was distilled (boiling point = 90°C, 20 mm Hg). Yield: 68%.

(II) In a 500 ml three-neck round-bottom flask equipped with a reflux condenser and thermometer, 200 ml of dry dichloromethane was added. Then, 0,5 mol of N-BOC-N-methylhydrazine and 0,5 mol of N,N-diisopropylethylamine (DIPEA, Hunig's base) were added. The mixture was cooled to 0–5°C. To the mixture, 19 ml (0,22 mol) of freshly distilled oxalyl chloride solution in 50 ml of dichloromethane was added dropwise while maintaining the temperature below 5°C. After the addition of oxalyl chloride, the mixture was stirred for 24 hours at room temperature. The solvent was then evaporated, yielding a colorless oil, which crystallized upon stirring with water (1 liter). The white crystalline precipitate was filtered, then refluxed in hexane using a Dean-Stark apparatus for 4 hours and filtered again. Yield: 75%.

(III) To a solution of disubstituted oxalic acid dihydrazide (0,165 mol, 1 eq.) in dichloromethane, 1,65 mol (10 eq.) of trifluoroacetic acid was added, and the mixture was stirred and refluxed for 24 hours. After cooling, the precipitate formed was filtered, then refluxed in ethanol for 4 hours, and filtered again. Yield: 77%.

1,2,4-triazole-based Salen-type compounds, namely H_4L^1 2,2'-(1H,1'H-[3,3'-bi(1,2,4-triazole)]-5,5'-diyl)diphenol (**1**) and H_2L^2 2,2'-(1,1'-dimethyl-1H,1'H-[3,3'-bi(1,2,4-triazole)]-5,5'-diyl)diphenol (**2**) were synthesized using a following method (Fig. 2):

In a 100 ml round-bottom flask, 10 mmol (1 eq.) of grinded oxalohydrazide were placed with 50 ml of methanol. To the resulting suspension, 50 mmol (5 eq.) of salicylic acid imido ester hydrochloride and 50mmol (5 eq.) of triethylamine were added. The reaction mixture was refluxed with stirring for 36 hours. The resulting precipitate of the ligand was filtered and washed with methanol.

For H_4L^1 , yield 55%; 1H NMR: (400 MHz, DMSO- d_6), δ 14,52 (br, 2H); 11,24 (br, 2H); 8,04 (d, 2H); 7,39 (t, 2H); 7,06 (d, 2H); 7,02 (t, 2H). For $C_{16}H_{12}N_6O_2$ (MW = 320,31 g/mol): Anal. calc.(%):C60,00, H3,78, N26,24. Found (%): C59,36, H3,89, N27,2. Melting point = 286 °C with decomposition; white powder, soluble in DMF, poorly soluble in MeOH, insoluble in most organic solvents.

For H_2L^2 , yield 46%; 1H NMR: (400 MHz, DMSO- d_6), δ 10,48 (s, 2H); 7,47 (d, 2H); 7,41 (t, 2H); 7,06 (d, 2H); 6,99 (t, 2H); 3,85 (s, 6H). For $C_{18}H_{16}N_6O_2$ (MW = 348,36 g/mol): Anal. calc.(%): C62,06, H4,63, N24,12. Found (%): C61,74, H4,29, N23,99. Melting point> 255 °C with decomposition; white powder, soluble in DMF, poorly soluble in MeOH, insoluble in most organic solvents.

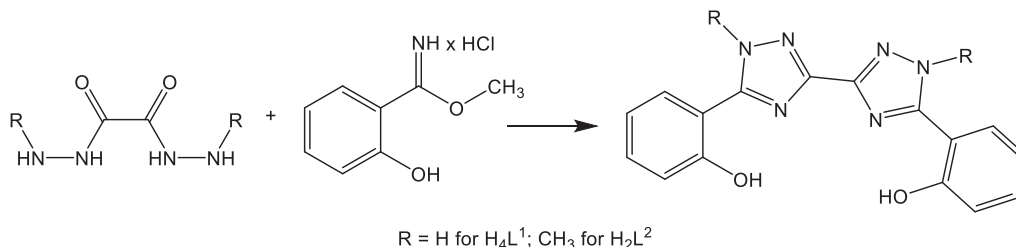


Fig. 2. – General route for the synthesis of the ligands.

A method for the synthesis of Ln(III) complexes was developed, testing various Ln(III) salts (acetates, nitrates, and chlorides), different solvents (alcohols, DMF, DMSO), conditions such as temperature, reagent ratios, deprotonating agents (triethylamine, ammonia). It was determined that the complexes are formed effectively through the reaction of lanthanide acetates in methanol in the presence of triethylamine and triethyl orthoformate. Typically, 0,5 mmol of Ln(III) acetate and 0,5 mmol of H_4L^1 (or H_2L^2) were placed in a 250 cm³ round-bottom flask with approximately 100 cm³ of MeOH. Then, about 1 cm³ of triethylamine and a few drops of triethyl orthoformate were added. The mixture was refluxed until the reagents were fully dissolved (3–4 hours). Next, the solution was filtered through filter paper, evaporated to 1/3

of its volume, and left to cool in air. The following day, a light-yellow fine crystalline precipitate was observed, which was separated from the mother liquor by decantation. Yield was in the range of 65–70%. Thus, **Ln1** and **Ln2** (Ln = Eu, Lu) were synthesized.

The isolated compounds were characterized by means of elemental analysis, FTIR spectroscopy and mass spectrometry methods. In the mass spectrum of the Eu(III) complex with H_4L^1 (Fig. 3), signals for fragmented ion with m/z 563,23 and 561,22 were observed, identified as $[Eu(H_2L^1)(AcO)(MeOH)]$; signals with m/z 490,17 and 488,18 were identified as $[Eu(H_2L^1)(H_2O)]$. The 2,0 m/z difference between the described peaks can be attributed to the presence of Eu(III) isotopes with $m = 151$ and 153.

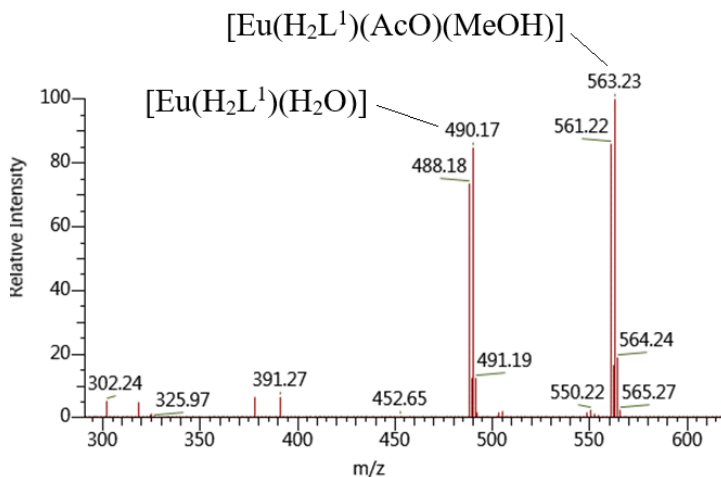


Fig. 3 – ESI mass spectra of Eu(III) complex with H_4L^1 .

The IR spectra analysis for both Eu(III) complexes (Fig. 4) reveals consistent coordination features and shifts compared to their respective free ligands, providing insights into complexation behavior. In the spectrum of H_4L^1 , a broad band at 3419 cm⁻¹ is observed corresponding to O–H stretching of phenolic groups, involved

in hydrogen bonding. In the spectrum of **Eu1** multiple bands appear in the 3500–3400 cm⁻¹ region, suggesting interactions between Eu(III) ion and coordinated water/methanol molecules. The bands around 1603 cm⁻¹, 1569 cm⁻¹, and 1537 cm⁻¹ in the spectrum of **Eu1** are strong, indicating coordination interactions af-

fecting the C=O/C=N vibrations and possibly involving acetate. Specifically, the 1569 cm^{-1} and 1537 cm^{-1} bands suggest asymmetric stretching of the C=O groups in the acetate. The presence of these bands close to 1569 cm^{-1} supports bidentate coordination of the acetate to Eu(III) [19]. Strong bands at 1603 cm^{-1} (complex) and 1622 cm^{-1} (free H_4L^1) region are likely due to C=N stretches of the triazole and aromatic groups. This slight shift upon comp-

lexation indicates Eu(III) coordination affects electron density in the ligand, altering C=N bonding character. The bands at 1413 cm^{-1} and 1398 cm^{-1} in the spectrum of **Eu1** suggest the C–O stretch of the phenolic group, shifting slightly compared to the free ligand (1410 cm^{-1} , 1399 cm^{-1}). The shift and retention of the intensity suggest the Eu(III) complexation impacts these bonds, potentially involving O-phenolic coordination.

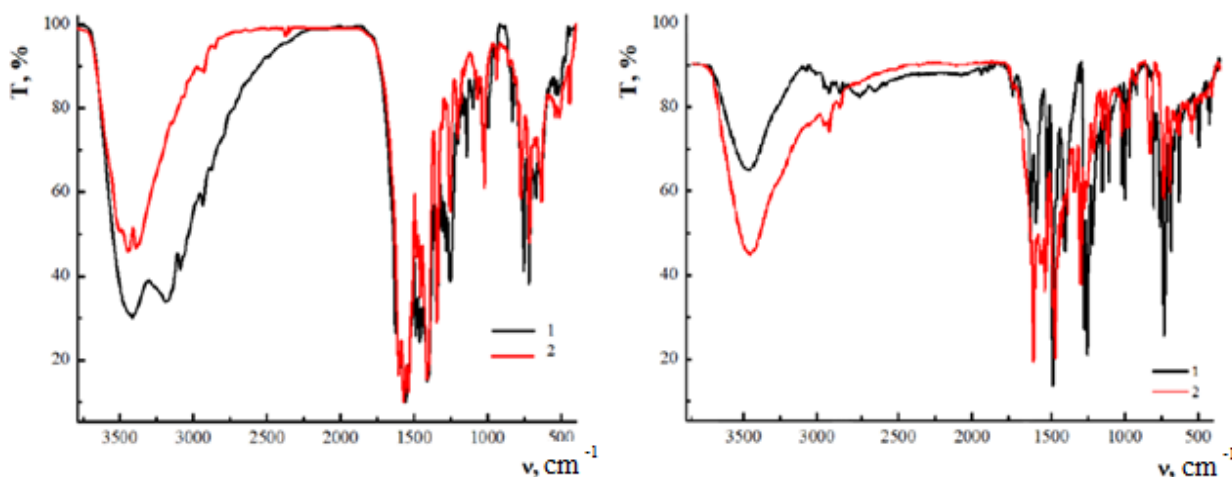


Fig. 4. – IR spectra of compounds (a: 1 – H_4L^1 , 2 – **EuL**¹, b: 1 – H_2L^2 , 2 – **EuL**²) in comparison with the corresponding free ligands.

Bands around 1481 cm^{-1} (**Eu1**) and 1456 cm^{-1} in both spectra correspond to C=C stretches of aromatic rings, with no significant shifts, indicating limited Eu(III) influence on these bonds. The complex's additional bands (e.g., at 512 cm^{-1} and 444 cm^{-1}) can be attributed to Eu–O and Eu–N coordination, which are absent in the free ligand.

In the spectrum of H_2L^2 , a medium band at 3448 cm^{-1} indicates O–H stretching, likely from hydrogen-bonded phenolic groups. In the spectrum of **Eu2** complex, a strong band appears at 3442 cm^{-1} , indicating the presence

of coordinated water and methanol as in the case of **Eu1**.

A medium band at 1624 cm^{-1} in the spectrum of H_2L^2 can be attributed to C=N stretching in the triazole or aromatic system. In the spectrum of the complex, this band shifts to 1604 cm^{-1} and increases in intensity, suggesting coordination between Eu(III) ion and nitrogen atoms, possibly altering the electron density and stretching mode. In the spectrum of **Eu2** complex, the bands at 1558 cm^{-1} and 1548 cm^{-1} represent the C=O stretching modes of acetate-ion. The appearance of these two bands

points to a bidentate coordination of the acetate to Eu(III) ion, as the two C=O bonds are now involved in binding, altering their stretching behavior. Additionally, a strong band at 1462 cm^{-1} in the complex further indicates asymmetric stretching in the C–O of acetate, reinforcing the bidentate mode.

The bands in the $1590\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ range of medium intensity for H_2L^2 shift to $1558\text{--}1548\text{ cm}^{-1}$ in the complex. This shift suggests that C=N in the triazole ring are impacted by Eu(III) coordination. A strong band at 1480 cm^{-1} in both spectra represents C=C stretching in the aromatic rings, which remains strong, indicating that Eu(III) does not significantly impact these aromatic bonds.

A medium band at 1403 cm^{-1} in H_2L^2 shifts to 1420 cm^{-1} in the complex, suggesting a C–O stretch, likely from phenolic groups, in-

dicating involvement in coordination with Eu(III). Bands around 1277 cm^{-1} and 1257 cm^{-1} in H_2L^2 also shift to 1299 cm^{-1} and 1274 cm^{-1} in the complex, suggesting C–O vibrations affected by complexation. The complex introduces weak bands at 451 cm^{-1} and 580 cm^{-1} , likely representing Eu–O and Eu–N vibrations, which do not appear in the free ligand, as in the case of **Eu1**. Thus, the detailed analysis of the IR spectra indicate the formation of stable Eu(III) complexes with bidentate acetate coordination, and coordination via triazole nitrogen and phenolic oxygen atoms, complemented by coordinated water and methanol molecules.

Based on the obtained experimental data and considering similar complexes described in the literature, the structure of the synthesized Eu(III) complexes was proposed (Fig. 5).

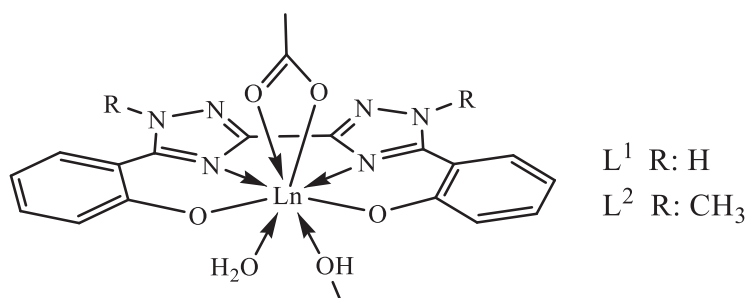


Fig. 5. – Schematic structure of synthesized complexes ($\text{Ln} = \text{Eu(III)}, \text{Lu(III)}$).

In the complex **Ln1**, the coordination polyhedron of the central atom includes two nitrogen atoms from the 1,2,4-triazole groups, two oxygen atoms from the phenolic groups of the ligand, and one oxygen atom from the acetate ion. The structure of the complexes **Ln2** is similar to that of **Ln1**. It should be noted that the exact number of coordinated solvent molecules has not been precisely determined; however, according to mass spectrometry data, one

or two labile molecules appear to be coordinated, which exchange occurring between MeOH and H_2O .

The absorption spectra of the compounds H_4L^1 and H_2L^2 (Fig. 6) were analyzed in methanol solutions at concentrations ranging from 1×10^{-4} to 10^{-5} M. These compounds are characterized by broad double bands with maxima in the range of $265\text{--}270\text{ nm}$ and $300\text{--}330\text{ nm}$, resulting from the overlap of $\pi \rightarrow \pi^*$

and $n \rightarrow \pi^*$ transitions within the conjugated systems of the benzene and 1,2,4-triazole rings [20]. Methylation of the nitrogen atom in the 1,2,4-triazole rings results in a bathochromic shift ($\Delta\lambda = 20$ nm) of the maxima of the first absorption band with minimal change in its intensity, which may indicate the involvement of the phenolic rings in the formation of intramolecular hydrogen bonds, specifically $-O-H \cdots N$. These hydrogen bonds restrict the rotation of the phenolic rings [21]. Furthermore, the compound H_2L^2 exhibits higher extinction than H_4L^1 .

The complexation of Ln(III) with the H_4L^1 and H_2L^2 ligands leads to a slight bathochro-

mic shift ($\Delta\lambda = 2-7$ nm) of the absorption band maxima in the 300–330 nm region, which can indeed indicate coordination of the nitrogen atoms in the 1,2,4-triazole groups and the oxygen atoms in the phenolic groups of the ligand. Such a bathochromic shift is typical for processes associated with increased conjugation efficiency or changes in electron density within the system, which often occur during the coordination of metals with nitrogen- and oxygen-containing donors. This effect can be explained by shifts in the energy levels of the ligand's electronic orbitals upon coordination, leading to a change in the position of the absorption bands in the spectrum [20–24].

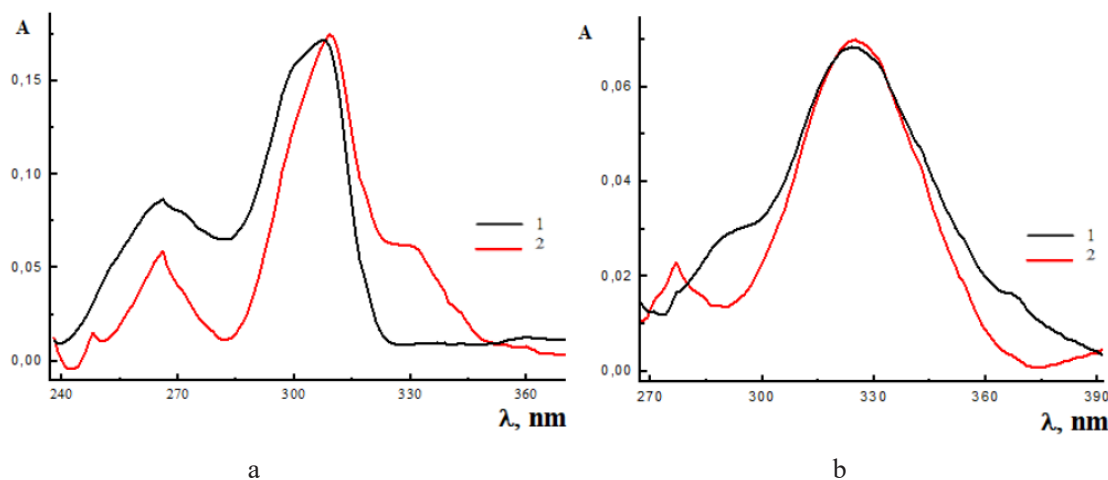


Fig. 6. – Absorption spectra of the compounds (a: 1 – H_4L^1 2 – **Eu1**; b: 1 – H_2L^2 2 – **Eu2**, DMF, $C = 1 \times 10^{-4} M$).

The molecular luminescence spectral profile of Lu(III) complexes is similar across all ligands and features a broad band in the 400–550 nm range, likely attributed to $\pi-\pi^*$ transitions within the ligand structure. Similar bands with a slight blue shift are observed in solutions (Fig. 7).

The alignment of the energy levels of the ligand (singlet S_1 and triplet T_1) and the excited states of Ln(III) ions is a key factor in ensuring

the efficiency of luminescence in lanthanide complexes [1, 2]. In these complexes the energy level of the singlet state of the ligands is 22124 cm^{-1} for **Lu1** and 24510 cm^{-1} for **Lu2**. According to the provided data, the energy of the lowest lying triplet state for both **Lu1** and **Lu2** is 21008 cm^{-1} , as determined from the maximum wavelength of the phosphorescence band (Fig. 7).

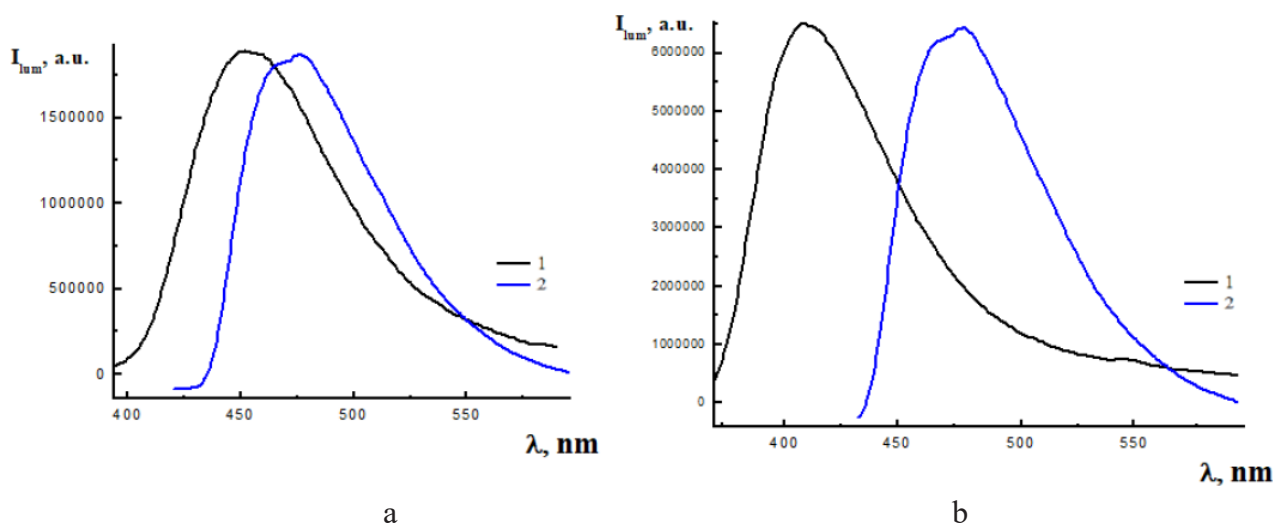


Fig. 7. – Fluorescence (1) and phosphorescence (2) spectra of **Lu1** (a) and **Lu2** (b).

Luminescence of the europium complexes was observed in DMF solutions and in crystalline samples at both room temperature and liquid nitrogen temperature (Fig. 8). Previous studies indicate that the absorption and ex-

citation spectra of 4f-luminescence coincide, which supports the presence of intramolecular energy transfer from the excited electronic levels of the ligands to the emitting level of the Eu(III) ion.

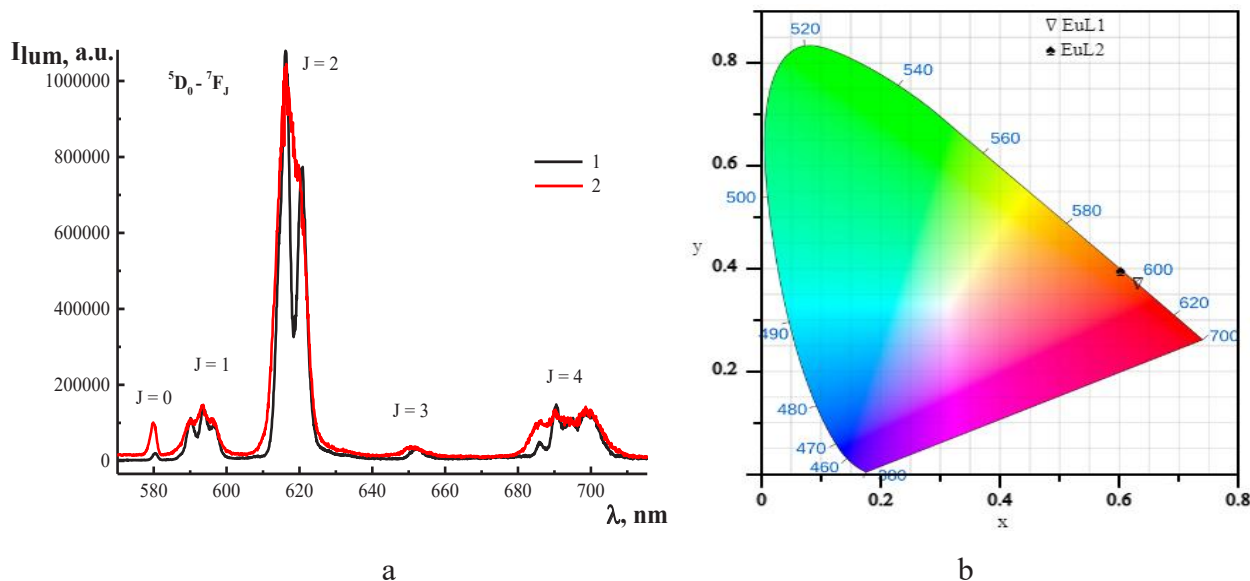


Fig. 8. – 4f-Luminescence spectra of the complex **Eu1** at 298 K (for crystalline samples – 1 and solutions in DMF – 2)(a) and CIE chromaticity diagram 1931 (b).

The CIE coordinates for the Eu-centered emission were calculated, placing both **Eu1** and **Eu2** in the red region of the CIE 1931 chromaticity diagram [25]. For **Eu1**, coordinates $x=0,631$ and $y=0,368$ indicate a deep red emission, representing a rich, saturated red light. The coordinates for **Eu2** are $6x=0,603$ and $y=0,396$, also fall within the red region but are slightly shifted toward a warmer hue compared to **Eu1**. This shift may result from differences in the ligand field or subtle variations in coordination symmetry, affecting the precise emission profile of the Eu(III) ion and slightly altering the hue.

The correlated color temperature (CCT) va-

lues provide additional context on the warmth of the emitted light. For **Eu1**, a CCT of 2017,94 K indicates a warm, intense red light with low color temperature, consistent with deep red region. Such a CCT is typical for narrow red emissions, often desirable in applications like red phosphors for LEDs that require pure red chromaticity. **Eu2**, with a slightly lower CCT of 1720,92 K, produces a warmer and deeper red emission than **Eu1**. The lower CCT aligns with the slight shift in CIE coordinates, indicating that emission of **Eu2** is perceptibly warmer, likely due to subtle structural differences that influence the Eu(III) electronic environment.

Table 1.

Luminescent characteristics of Eu(III) complexes.

Complex	η (5D_0 - 7F_2)/(5D_0 - 7F_1)		τ , ms				φ_{em} ,	Φ , %
			DMF		solid			
	DMF	solid	298K	77K	298K	77K	DMF	solid
Eu1	7,6	7,1	0,533	0,549	0,544	0,706	0,023	29,7
Eu2	7,9	7,5	0,563	0,584	0,575	0,685	0,019	26,7

The luminescence decay curves of the complexes were analyzed and fitted with single exponential decay law (Table 1). The shorter lifetime at room temperature (0,544 ms) suggests the presence of non-radiative decay pathways, consistent with a coordination environment that facilitates vibrational relaxation processes. The increase in lifetime at low temperatures (0,706 ms at 77K) is typical, as non-radiative processes are suppressed at lower temperatures. This behavior suggests a somewhat open coordination structure with lower symmetry, allowing for more vibrational coupling and therefore non-radiative decay at higher temperatures [26].

The emission spectrum of the Eu(III) complex provides insight into its coordination environment, revealing information on local symmetry, coordination number, and the point symmetry group of the Eu(III) center [27]. The luminescent profile of the Eu(III) complex in the solid state at 77K (Table 2) shows characteristic emissions in the visible region, with well-resolved transitions from the excited 5D_0 state to various 7F_j ground-state levels. Key observed transitions include the following: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ as a single, sharp peak at 580,0 nm; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ as three peaks at 590,0, 593,2, and 595,8 nm, indicating splitting due to lower symmetry around the Eu(III) center;

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ as four distinct peaks at 614,7, 615,4, 616,2, and 619,8 nm, corresponding to the hypersensitive electric dipole transition and suggesting a non-centrosymmetric environment. Higher-order transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ exhibit even more splitting: the $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ transition shows five peaks (647,7, 649,6, 650,8, 651,7, and 653,6 nm), and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ tran-

sition shows seven peaks (684,8, 686,1, 690,0, 692,6, 694,2, 698,5, and 700,0 nm), indicating a high degree of asymmetry in the ligand field. It should be noted that in DMF solutions, the profile of band splitting is consistent with that observed in solid state, indicating structural identity in both crystalline and solution phases.

Table 2.

Splitting of bands in the emission spectrum of Eu1 complex.

Measurement conditions	$\lambda_{\max}$, nm				
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
solution (DMF)	298K	580,0	590,8	616,0	651,0
			593,9	620,0	657,0
					684,8
					686,1
					690,0
	77K	579,8	590,0	614,7	647,7
			593,2	615,4	649,6
			595,8	616,2	650,8
				619,8	651,7
					653,6
crystal	298K	580,2	590,0		685,9
			593,5	614,3	686,1
			596,4	616,1	690,5
				620,4	694,6
					698,5
	77K	580,3	590,1		700,2
			593,6	614,5	685,8
			596,5	616,2	690,5
				620,2	693,9
				620,8	694,5
				649,1	697,1
				650,4	698,5
				651,8	700,4

Given the observed high asymmetry and distinctive splitting patterns, the coordination polyhedron around Eu(III) likely has a coordination number (CN) of 8 or 9. This CN is typical for polyhedra with low symmetry such as a bicapped trigonal prism (CN=8) or tri-

capped trigonal prism (CN=9). The symmetry type appears to be low, likely C_s or C_{2v} , based on the pronounced splitting and high η intensity ratio ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$). These point groups lack a center of inversion, which explains the enhanced electric dipole transitions.

CONCLUSIONS. An optimized synthesis protocol was developed for Ln(III) complexes with 1,2,4-triazole-based Salen-type ligands using various salts, solvents, and deprotonating agents. Through the use of lanthanide acetates in methanol with triethylamine and triethyl orthoformate, crystalline Ln(III) complexes were obtained with high yields (65-70%). Characterization by IR and mass spectrometry confirmed the formation of specific coordination structures, including Eu(III)-centered complexes with triazole and phenolic groups, involving coordination of multiple N and O donor atoms from the ligand and acetate groups. The IR and absorption spectra revealed substantial shifts upon complex formation, consistent with effective coordination of Eu(III) by nitrogen and oxygen donors, and indicating changes in electronic conjugation. Eu(III) complexes exhibited luminescence with intense red emission. The luminescence lifetimes indicated the presence of non-radiative pathways at higher temperatures, which aligns with an open, lower symmetry coordination environment. Emission spectra analysis at low temperatures revealed significant splitting in the Eu(III) transitions, consistent with a low-symmetry coordination polyhedron, likely in a bicapped or tricapped trigonal prismatic arrangement with C_s or C_{2v} point group symmetry. This is supported by the intensity ratio and emission profile. The study establishes a foundation for further exploration of these complexes in applications requiring controlled luminescence properties. The CIE coordinates and CCT values highlight their potential as high-purity red-emitting complexes with desirable color characteristics for optoelectronic and photonic applications, with **Eu2** exhibiting a slightly redder and warmer tone than **Eu1**.



ACKNOWLEDGEMENT. The work was carried out with the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget topic «New near-infrared luminescent materials based on modified tetrapyrrole and complex oxide compounds of d- and f-elements: synthesis, design, properties». The state registration number of the work is 0122U000415.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЄВРОПІУ (III) З ЛІГАНДАМИ SALEN-ТИПУ, ЩО МІСТЯТЬ 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНІ ФРАГМЕНТИ

Валерія С. Галущенко^{1,2}, Олександр Ю. Корovin¹, Сергій С. Смола¹, Юрій С. Бібік³, Дмитро М. Хоменко^{3,4}, Роман О. Дорошук^{3,4}, Ростислав Д. Лампека³, Наталя В. Русакова¹

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

²Факультет хімії та фармації Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна;

³Хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна;

⁴ТОВ «НВП «Єнамін» (www.enamine.net), вул. Вінстона Черчилля, 78, Київ 02094, Україна

*e-mail: valeriia.halushchenko@gmail.com

У роботі представлено синтез, характеристику та фотофізичне дослідження нових комплексів Ln(III) з лігандами Salen-типу на основі 1,2,4-триазолу, зокрема оптич-

ні властивості комплексів з європієм. Було оптимізовано метод синтезу для утворення комплексів Ln(III) з використанням різних солей, розчинників та депротонуючих агентів, серед яких найефективнішими виявилися метанол, триетиламін та триетилортоформіат. Це дозволило отримати світло-жовті кристалічні продукти з виходами 65–70%. За допомогою ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії охарактеризовано координацію через атоми азоту та кисню, що підтримується зсувами в коливальних смугах, які вказують на зв'язки Eu–N та зміни в коливаннях фенольних груп OH і C=O. Спектри поглинання в УФ-видимій області продемонстрували батохромний зсув, вказуючи на змінену густину електронів і підвищену кон'югацію через комплексоутворення. Під час збудження комплекси проявляли флуоресценцію в діапазоні 400–450 нм і фосфоресценцію в діапазоні 450–550 нм, що вказує на ефективну передачу енергії в системі. Кольорові координати CIE для **Eu1** ($x=0,631$, $y=0,368$) та **Eu2** ($x=0,603$, $y=0,396$) вказують на насичене червоне випромінювання з високою чистотою кольору та значеннями корельованої колірної температури (CCT) 2017,94 K та 1720,92 K відповідно, що робить їх придатними для чисто-червоного випромінювання в оптоелектронних засобах. Вимірювання часу життя (0,544 мс при 298 K та 0,706 мс при 77 K) вказують на наявність безвипромінювальних релаксаційних процесів, які потенційно модулюються локальною симетрією, що підтверджується характерним розщепленням ліній випромінювання переходів Eu(III). Спектри випромінювання продемонстрували виразні переходи, типові для іонів Eu(III), з інтенсивним розщепленням,

що вказує на низькосиметричне середовище, ймовірно, у точкових групах C_{2v} або C_s . Структурний аналіз вказує на координаційне число 8, припускаючи поліедральні конфігурації, такі як дво- або тришпалькову тригональну призму. Цей метод синтезу ефективно дозволяє отримати комплекси Ln(III) з керованими люмінесцентними властивостями, виявляючи ключові залежності структура – властивість і забезпечуючи спрямоване червоне випромінювання, що робить ці комплекси перспективними для застосування в дисплеях та освітлювальних технологіях.

Ключові слова: європій(III), основи Шиффа, ліганди Salen-типу, комплекси, люмінесценція.

REFERENCES

1. Bünzli J.-C.G. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. **2017**(44): 5058–5063. doi: 10.1002/ejic.201701201.
2. Utochnikova V.V. Chapter 318 – Lanthanide complexes as OLED emitters. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 2021: **59** 1–91. doi: 10.1016/bs.hpcr.2021.05.001.
3. Costa I.F., Blois L., Paolini T.B., Assunção I.P., Teotonio E.E.S., Felinto M.C.F.C., Moura Jr. R.T., Longo R.L., Faustino W.M., Carlos L.D., Malta O.L., Carneiro Neto Al.N., Brito H.F. Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. *Coord. Chem. Rev.* 2024. **502**: 215590. doi: 10.1016/j.ccr.2023.215590.
4. Biswas B., Raghavaiah P., Aliaga-Alcalde N., J.-D. Chen, Ghosh R. Syntheses, crystal structures and properties of a new family of isostructural and isomorphous compounds of type $[M(L)(NCS)_3]$ [$M = La, Gd, Tb$ and Dy ;

- L = a neutral hexadentate Schiff base]. *Polyhedron*. 2010. **29**: 2716–2721.
doi: 10.1016/j.poly.2010.06.021.
5. de Bettencourt-Dias A., Rossini J.S.K. Ligand design for luminescent lanthanide-containing metallopolymers. *Inorg. Chem.* 2016. **55** (20): 9954–9963.
doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00946.
 6. Lemonnier J.-F., Guénée L., Beuchat C., Wesolowski T.A., Mukherjee P., Waldeck D.H., Gogick K.A., Petoud S., Piguet C. Optimizing sensitization processes in dinuclear luminescent lanthanide oligomers: selection of rigid aromatic spacers. *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. **133** (40): 16219–16234.
doi: 10.1021/ja206806t.
 7. Taha Z.A., Ajlouni A.M., Al Momani W., Al-Ghzawi A.A. Syntheses, characterization, biological activities and photophysical properties of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. **81** (1): 570–577.
doi: 10.1016/j.saa.2011.06.052.
 8. Smith P.H., Brainard J.R., Morris D.E., Jarvinen G.D., Ryan R.R. Solution and solid state characterization of europium and gadolinium Schiff base complexes and assessment of their potential as contrast agents in magnetic resonance imaging. *J. Amer. Chem. Soc.* 1989. **111** (19): 7437–7443.
doi: 10.1021/ja00201a025.
 9. Y. Lu, Z.-M. Huang, H.-H. Zou, F.-P. Liang. Structures and magnetic properties of two series of Schiff base binuclear lanthanide complexes. *Appl. Organomet. Chem.* 2023. **37**(1): e6934.
doi: 10.1002/aoc.6934.
 10. Alfonso-Herrera L.A., Hernández-Romero D., Cruz-Navarro J.A., Ramos-Ligonio Á., López-Monteon A., Rivera-Villanueva J.M., Morales-Morales D., Colorado-Peralta R. Transition metal complexes with tetradentate Schiff bases (N_2O_2) obtained from salicylaldehyde: A review of their possible anticancer properties. *Coord. Chem. Rev.* 2024. **505**: 215698.
doi: 10.1016/j.ccr.2024.215698.
 11. Kumar M., Singh A.K., Singh A.K., Yadav R.K., Singh S., Singh A.P., Chauhan A. Recent advances in 3d-block metal complexes with bi, tri, and tetradentate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and its derivatives: Synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.* 2023. **488**: 215176.
doi: 10.1016/j.ccr.2023.215176.
 12. Kaczmarek M. Synthetic aspects, crystal structures and biological activities of d- and f-metal salen-type complexes. *Phys. Sci. Rev.*, 2016. **1**(5): 20160004.
doi: 10.1515/psr-2016-0004.
 13. Yao Yu., Yin H.-Y., Ning Yi., Wang J., Meng Y.-Sh., Huang X., Zhang W., Kang L., Zhang J.-L. Strong fluorescent lanthanide Salen complexes: photophysical properties, excited-state dynamics, and bioimaging. *Inorg. Chem.* 2019. **58** (3): 1806–1814.
doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02376.
 14. Chauhan V.A., Kumar A., Singh G., Solovev A.A., Xiong J., Liu X., Mohan B. Photonic properties and applications of multi-functional organo-lanthanide complexes: Recent advances. *J. Rare Earths*. 2024. **42**(1): 16–27.
doi: 10.1016/j.jre.2023.02.006.
 15. Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I., Svetogorov R., Veber S., Minakova O., Korshunov V., Ilya Taydakov, Linert W. Triazole-based lanthanide(III) adducts: Photo- and thermochromic luminescence. *J. Lumin.* 2021. **238**: 118305.
doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118305.
 16. Hosseini-Monfared H., Asghari-Lalami N., Pazio A., Wozniak K., Janiak C. Dinuclear Vanadium, Copper, Manganese and Titanium Complexes Containing O,O,N-Dichelating Ligands: Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Activity. *Inorganica Chim. Acta*. 2013. **406**: 241–250.
doi: 10.1016/j.ica.2013.04.044.
 17. Stoss P. Anellierte 2 H-1,3-Oxazin-2-one Und

- thione. *Chem. Ber.* 1978. **111** (1): 314–319.
doi: 10.1002/cber.19781110130.
18. Dubey S.N., Vaid B.K. Triazoles as complexing agents: synthesis and characterisation of some bivalent metal with bi- and tridentate Schiff base. *J. Indian Chem. Soc.* 1992. **69**: 774–777.
doi:10.1007/BF00811857.
 19. Wang A.Q., Golden T.D., Electrodeposition of oriented cerium oxide films. *Int. J. Electrochem.* 2013. **2013** (1): 482187.
doi: 10.1155/2013/482187.
 20. Safronov N.E., Tsyrenova B.D., Minin A.S., Benassi E., Nenajdenko V.G., Belskaya N.P. 1H- and 2H-1,2,3-triazoles hybrids: Comparative study of photophysical properties. *Dyes Pigm.* 2023. **217**: 118305.
doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118305.
 21. Sergeieva T., Bilichenko M., Holodnyak S., Monaykina Yu.V., Okovytyy S.I., Kovalenko S.I., Voronkov Eu., Leszczynski J. Origin of substituent effect on tautomeric behavior of 1,2,4-triazole derivatives: combined spectroscopic and theoretical study. *J. Phys. Chem. A.* 2016. **120** (51): 10116–10122.
doi: 10.1021/acs.jpca.6b08317.
 22. Sıdır İ., Sıdır Ya.G., Berber H., Fausto R. Effects of Enol-imine/Keto-amine tautomerism and conformational changes on the electronic spectra of a novel 1,2,4-triazole ortho-hydroxyaryl Schiff base in different solvents. *J. Mol. Struct.* 2023. **1292**: 136191.
doi: 10.1016/j.molstruc.2023.136191.
 23. Gusev A.N., Hasegawa M., Nishimenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W. Ln(I-II) Complexes of bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)methane ligand: synthesis, structure and fluorescent properties. *Dalton Trans.* 2013. **42**: 6936–6943.
doi: 10.1039/C3DT50297J.
 24. Di Pietro S., Gautier N., Pécaut J., Imbert D., Pécaut J., Mazzanti M. Versatile pyridine-2,6-bis-tetrazolate scaffolds for the formation of highly luminescent lanthanide complexes. *Dalton Trans.* 2016. **45**: 3429–3442.
doi: 10.1039/C5DT04811G.
 25. Hasabeldaim E.H.H., Swart H.C., Kroon R.E. Luminescence and stability of Tb doped CaF₂ nanoparticles. *RSC Adv.* 2023. **13**: 5353–5366.
doi: 10.1039/D2RA07897J.
 26. Shavaleev N.M., Eliseeva S.V., Scopelliti R., Bünzli J.-C.G. Influence of symmetry on the luminescence and radiative lifetime of nine-coordinate europium complexes. *Inorg. Chem.* 2015. **54** (18): 9166–9173.
doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01580.
 27. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* 2015. **295**: 1–45.
doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.

Стаття надійшла 20.01.2024.

РОЗРОБЛЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ПІДВИЩЕНОЮ СТАБІЛЬНІСТЮ ДЛЯ ЕНЕРГОГЕНЕРУЮЧИХ ТА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ СИСТЕМ

П. В. Торчинюк*, І. В. Лісовський, А. Г. Білоус

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

* e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

Розроблено методики створення двох типів композиційних матеріалів: органо-неорганічних перовськітів шляхом нанесення оптично прозорих полімерів на поверхню органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та літій-провідних оксидів – модифікації поверхні комерційних катодних матеріалів типу $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2/\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ наночастинками оксидного літій-провідного матеріалу $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Показано, що залежно від типу полімеру відбувається деградація перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ через утворення різної кількості додаткових кристалічних фаз. Під впливом вологи та кисню протягом 500 днів плівки перовськіт/полімер: PVB, СОС та PVDC деградують лише на 1,55%, 1,65% та 3,5% відповідно, що у 65, 60 та 29 разів менше, ніж для чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Виявлено залежність електрохімічних характеристик катодних матеріалів від методу нанесення захисного покриття (механічне нанесення і золь-гель-метод). Встановлено, що для композиційних катодних матеріалів на основі НМС 111 падіння ємності впродовж 80 циклів заряд/розрядного циклування зменшується на 10–14% порівняно з вихідним НМС 111. Водночас придатність катодного матеріалу НМС 111_м (Т) до швидкого заряд/розрядного процесу є на 4–6% вищою, ніж у вихідного катодного матеріалу.

Ключові слова: сонячні елементи, органо-неорганічний перовськіт, літій-іонні акумулятори, катодні матеріали, стабільність характеристик.

ВСТУП. В останні роки проблема енергозабезпечення стала однією з найбільш актуальних у світі. Враховуючи невинне збільшення кількості населення на планеті, для підтримання нинішнього рівня життя

країни в усьому світі повинні збільшити виробництво енергії у декілька разів. Використання вуглеводнів, вугілля та інших видів викопного палива для отримання енергії призводить до значних викидів

вуглекислого газу в атмосферу, що зумовлює зростання парникового ефекту. Загострення енергетичних і екологічних проблем зумовлює все більший інтерес до пошуку економічно ефективних і екологічно безпечних джерел відновлювальної енергії. Однак розвиток альтернативної енергетики неможливий без розроблення енергогенеруючих та енергоакумулюючих систем.

Нещодавно органо-неорганічні перовськіти привернули увагу наукової спільноти завдяки високій ефективності перетворення сонячної енергії [1]. Ці сполуки мають кілька ключових властивостей, що роблять їх перспективним для використання в фотоелектричних технологіях. Основною перевагою органо-неорганічних перовскітів є висока ефективність перетворення сонячної енергії за порівняно низьких витрат на виробництво. Це дозволяє знижувати собівартість сонячних панелей, що робить ці матеріали привабливими для комерційного використання. Протягом десятиліття ефективність перетворення сонячної енергії елементами на основі органо-неорганічного перовскіту зросла до 25,2% [2]. Досягнути цього ефекту вдалося завдяки вдосконаленню конструкцій сонячних елементів [3, 4], додаванню нових провідних шарів (n- і p-типу), покращенню якості плівки перовскіту.

Органо-неорганічні перовськіти характеризуються низькою швидкістю рекомбінації носіїв заряду, що сприяє більш ефективному переносу електронів і дірок, високою рухливістю носіїв заряду [5] та великою довжиною дифузії [6], що забезпечує їхню ефективність у фотоелектричних пристроях. Завдяки прямозонній структурі, яка дозволяє ефективно поглинати світло,

особливо в видимій і ультрафіолетовій частинах спектра, перовскітам притаманний високий коефіцієнт оптичного поглинання. Враховуючи вищезазначені переваги, органо-неорганічні перовскіти є перспективними матеріалами для використання в сонячних елементах, оскільки вони здатні вбирати більшу кількість сонячної енергії. Унікальна кристалічна структура органо-неорганічних перовскітів дозволяє змінювати їхні електронні властивості шляхом варіювання складу матеріалу (зміна типу органічних молекул або неорганічних катіонів, аніонів), що відкриває нові можливості для оптимізації різних типів фотоелектричних пристроїв, а також для інших застосувань, таких як світлодіоди, лазери. Для органо-неорганічних перовскітів характерна структурна деградація при впливі зовнішніх чинників (вологи, температури, ультрафіолетового випромінювання тощо) [7–10]. Незважаючи на унікальність їхніх характеристик, питання стабільності, довговічності та екологічної безпеки цих матеріалів залишаються важливими аспектами, які потребують подальших досліджень.

Оскільки енергію від альтернативних джерел неможливо отримувати цілодобово, постає завдання її накопичення та зберігання. Найбільш ефективними пристроями для вирішення цих завдань на сьогодні є літій-іонні акумулятори (ЛІА). Перспективним типом катодних матеріалів для ЛІА, завдяки високій питомій ємності та потенційно високій щільності енергії, вважають шаруваті оксиди $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) та $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) ($x + y + z = 1$) [11]. Однак характеристики катодних матеріалів цього типу істотно погіршуються в

процесі заряд/розрядного циклування через міжфазну реакцію між матеріалом катода та рідким електролітом, що призводить до переходу Co^{3+} у Co^{4+} та руйнування структури NMC/NCA через розупорядкування іонів Li^+ та Ni^{2+} у кристалічній ґратці. Шляхом вирішення цієї проблеми є створення композиційних матеріалів за рахунок модифікації поверхні катодних матеріалів тонким шаром захисного покриття, що запобігає прямому контакту катодного матеріалу з електролітом та пригнічує паразитичні побічні процеси. Зазвичай для створення захисного покриття на поверхні частинок катодних матеріалів використовують хімічно стійкі (в контакті з електролітом) та електрохімічно інертні матеріали (такі як FePO_4 , Al_2O_3 , AlPO_4 та ін.). Однак це погіршує швидкісні характеристики катодних матеріалів, оскільки такі захисні покриття характеризуються низькою електронною провідністю та низьким коефіцієнтом дифузії іонів літію. Використання матеріалів із високою іонною провідністю для створення захисного шару може збільшити швидкість заряду акумулятора, оскільки ключовим етапом, що обмежує швидкість міграції Li^+ під час заряду/розряду, є дифузія Li^+ від однієї частинки до іншої всередині активного матеріалу [13]. Перспективним матеріалом для створення захисного шару є сполуки літій, алюміній титанфосфатів, загальна хімічна формула яких має вигляд $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) зі структурою NASICON. Ці матеріали стійкі до дії води та повітря, володіють високою іонною провідністю ($\sim 10^{-4}$ См/см за кімнатною температурою), мають широке вікно електрохімічної стабільності [14].

Метою цієї роботи є розроблення ком-

позиційних матеріалів двох типів: органо-неорганічних перовськітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ і шаруватих оксидів $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) / $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Матеріали. Для синтезу органо-неорганічних перовськітів як вихідні реагенти використовували йодид свинцю (PbI_2) і метиламоній йодид ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). Як розчинник використовували зневоднений диметилсульфоксид (DMSO, х.ч.). Для отримання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у співвідношенні 1: 2 розчиняли у DMSO та перемішували при 70 °C упродовж 1 години. Формування кристалічних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводили в сухому боксі. Попередньо отриманий прозорий розчин наносили на очищені підкладки зі скла методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Термічне оброблення плівок проводили на попередньо нагрітій до 190 °C плитці протягом 15 хв.

Для синтезу літій-провідних матеріалів $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ золь-гель-методом як вихідні реагенти використовували карбонат літію Li_2CO_3 (х.ч.), водний розчин нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (х.ч.), діацетилацетонат діізопропілат титану (IV) $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (ос.ч.), 85%-ву ортофосфорну кислоту H_3PO_4 (х.ч.), 65%-ву азотну кислоту HNO_3 (ос.ч.), 25%-й водний розчин аміаку NH_4OH (х.ч.), лимонну кислоту (CA) (х.ч.) та етиленгліколь (EG) (х.ч.). Методику синтезу детально описано у роботі [15]. Як катодні матеріали використовували комерційні зразки $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811) та $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC 111) виробництва MTI Co.

Отримання композиційних органо-неорганічних та літій-провідних катодних матеріалів. Створення композиційних органо-неорганічних матеріалів відбувалося шляхом нанесення розчину полімеру (полівінілбутираль PVB, полівініліденхлорид PVDC, циклоолефін кополімер COC) із концентрацією полімеру 5 мас. % у хлороформі на плівку перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методом spin-coating із подальшим термообробленням при 85 °C упродовж 15 хвилин.

Створення композиційних літій-провідних матеріалів відбувалося шляхом формування захисного шару LATP на поверхні частинок катодних матеріалів за допомогою двох методів – механічного змішування заздалегідь синтезованих наночастинок LATP із частинками катодного матеріалу та введенням частинок катодних матеріалів у реакційну ємність під час синтезу LATP золь-гель-методом. У роботі одержано та досліджено наступні групи катодних матеріалів: без захисного шару LATP (вихідні); із захисним шаром LATP, нанесеним механічним методом (надалі позначаються $\text{NMC}_m(\text{T})/\text{NCA}_m(\text{T})$); із захисним шаром LATP, нанесеним золь-гель-технологією ($\text{NMC}_{\text{sol-gel}}/\text{NCA}_{\text{sol-gel}}$). Катодну масу було виготовлено шляхом змішування вихідних та модифікованих зразків NMC із сажею та графітом за співвідношень 85: 7: 4: 4 мас. % у розчині полівініліденфториду (ПВДФ) у N-метил-піролідоні. Графіт SFG-6L та сажу C65 було отримано від компанії Timcal, Швейцарія. Суспензію наносили на алюмінієвий струмовий колектор товщиною 20 мкм за допомогою аплікатора DoctorBlade. Для видалення органічного розчинника колектор із нанесеною катодною масою сушили впродовж 30 хвилин за

температури 100 °C. Електрод прокатували через валки для ущільнення катодного матеріалу. Електроди вирізали у вигляді дисків діаметром 16 мм та додатково сушили за температури 120 °C упродовж 12 год у вакуумі. Літійовий електрод було виготовлено у рукавичному боксі фірми MBraun (США), заповненому аргоном. Вміст парів води та молекулярного кисню у боксі не перевищував 5 мг/кг. Аноди було вирізано у вигляді дисків діаметром 16 мм із літійової стрічки товщиною 0,4 мм. Експериментальні зразки ЛІА було побудовано з використанням корпусних деталей первинних елементів монетної конструкції CR 2016. У корпусі елемента розміщували просочений електrolітом (1 М розчином LiPF_6 у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетилкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1), сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлено рентгенографічним методом за дифрактограмами порошків, знятих на установці «ДРОН-4-07» ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання і Ni фільтр) в інтервалі $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ із кроком зйомки $0,04^\circ$ та експозицією 4 с для органо-неорганічних перовскітів та в інтервалі $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ із кроком зйомки $0,02^\circ$ та експозицією 10 с – для літій-провідних матеріалів.

Вимірювання заряду/розряду лабораторних напівелементів проводили за допомогою багатоканальних потенціостатів ARBIN (MITSPROSoftwareMSTAT 32, Arbin-Corporation, USA) і VMP3 (Bio-Logic-ScienceInstruments, Франція). Для встановлення повторюваності одержаних результатів було досліджено серії з 3-х комірок з однаковим складом електродного матеріалу.

Властивості композиційних плівок на основі органо-неорганічного перовськіту та полімерів. Для створення композиційних органо-неорганічних матеріалів використовували плівки перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, на які наносили шар полімерів різних типів: нечутливий до вологи (полівінілбутираль PVB), нечутливий до кисню (циклоолефін кополімер COC), чутливий до вологи та кис-

ню (полівінілденхлорид PVDC). Для створених композиційних матеріалів та плівки перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводили дослідження стійкості до дії вологи та кисню (при освітленні). Стійкість отриманих плівок визначали за вмістом додаткових кристалічних фаз, що утворюються при деградації плівок під впливом вологи та кисню (при освітленні) протягом 500 днів (рис. 1).

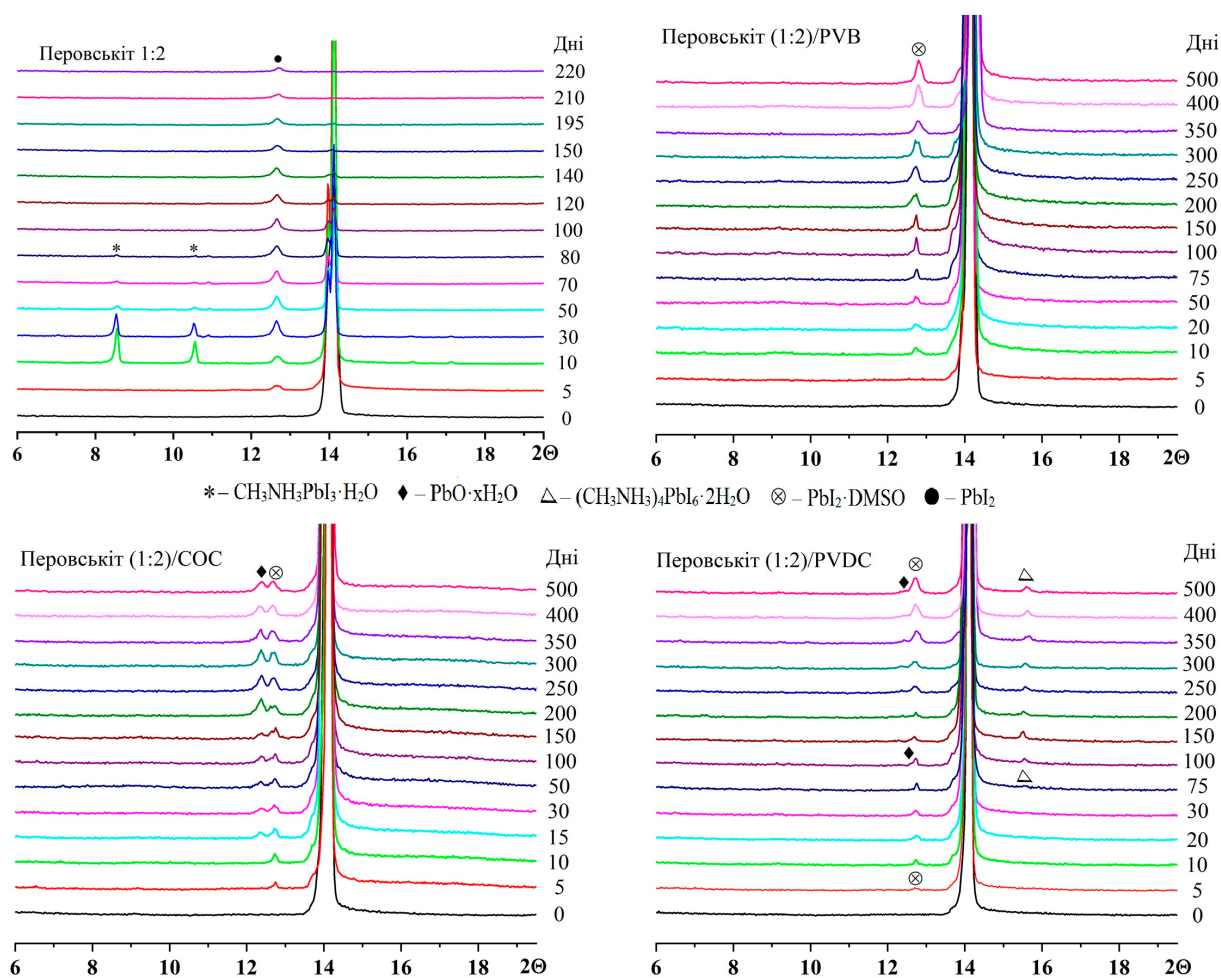


Рис. 1. Рентгенограми плівок перовськіту, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ –1:2 у розчиннику DMSO, та композиційних плівок перовськіт/полімер: PVB, COC, PVDC.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of perovskite films obtained at a ratio of initial reagents PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ –1:2 in DMSO solvent, and perovskite/polymer composite films: PVB, COC, PVDC.

На рис.1 показано, що плівка перовськіту (1: 2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при впливі вологи та кисню розкладається на $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та PbI_2 . Водночас композиційні плівки деградують значно повільніше, ніж плівка перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Для плівок перовскіт (1:2)/PVB спостерігається деградація з утворенням $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$. Для плівок перовскіт (1:2)/COC додатковими фазами, які утворюються при деградації під дією вологи та кисню, є $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$. При використанні полімеру PVDC деградація перовськіту (1: 2) відбувається через утворення трьох додаткових фаз: $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Встановлено, що плівка органо-неорганічного перовськіту повністю розкладається (на 100%) протягом 220 днів під впливом зовнішніх чинників (рис.1). Водночас плівки перовскіт/PVB, перовскіт/COC, перовскіт/PVDC деградують протягом 220 днів під впливом вологи та кисню лише на 0,68%, 1,1% та 1,15% відповідно (рис. 2). Використання PVDC, COC, PVB сприяло підвищенню стійкості плівок до дії вологи та кисню (при освітленні) протягом 220 днів у 87, 91 та 147 разів відповідно. Впродовж наступних 280 днів під дією вологи та кисню композиційні плівки перовскіт/PVB, перовскіт/COC, перовскіт/PVDC руйнуються на 0,87%, 0,55% та 2,35%.

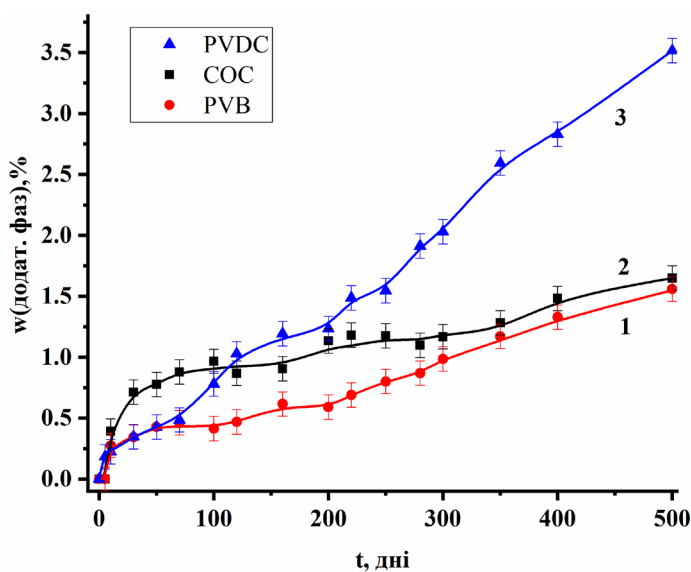


Рис. 2. Вміст додаткових фаз під час деградації композиційних перовскіт/полімерних плівок: 1 – PVB, 2 – COC, 3 – PVDC, залежно від часу впливу вологи та кисню (при освітленні)

Fig. 2. The content of additional phases during the degradation of composite perovskites/polymer films: 1 – PVB, 2 – COC, 3 – PVDC, depending on the time of exposure to moisture and oxygen (under illumination).

На основі отриманих значень можна стверджувати, що на 500-й день досліджень використання полімерів PVDC, COC, PVB для створення композиційних органо-неорганічних матеріалів дозволило підвищити стійкість плівок до дії вологи та кисню (при освітленні) у 29, 60 та 65 разів відповідно. Таким чином, композиційні плівки

перовскіт/PVB, перовскіт/COC та перовскіт/PVDC є значно стійкішими, ніж плівка органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Властивості композиційних катодних матеріалів на основі NCA / NMC та LATP. Проведено рентгенофазовий аналіз серії вихідних катодних матеріалів типу NCA /

NMC та композиційних катодних матеріалів з захисним шаром LATP (1 мас. %), нанесених за допомогою методів механічного змішування та золь-гель. Результати РФА представлено на рис. 3. Як видно з рисунку, рентгенограми всіх зразків відповідають гексагональній шаруватій структурі типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ з просторовою групою R-3m, що підтверджується розщепленням піків (006)/(012). На рентгенограмах катодних матеріалів із захисним шаром LATP не спостерігаємо піки ромбоїдричної структури NASICON, що пов'язано з низьким вмістом LATP у досліджуваних системах.

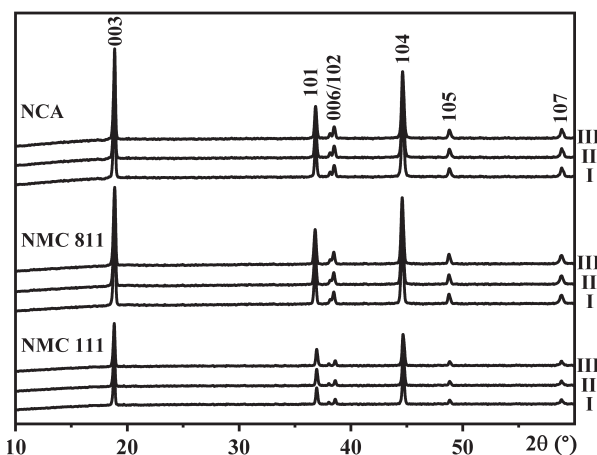


Рис. 3. Рентгенограми вихідних та модифікованих катодних матеріалів типу NCA/NMC. Римськими цифрами відмічено наявність захисного покриття LATP та метод його нанесення: I – вихідні катодні матеріали; II – NCA/NMC_m(T); III – NCA/NMC_{sol-gel}.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of initial and modified cathode materials of the NCA/NMC type. Roman numerals indicate the presence of LATP protective coating and the method of its application: I – initial cathode materials; II – NCA/NMC_m(T); III – NCA/NMC_{sol-gel}.

Для електрохімічних комірок із катодами, виготовленими із вихідних та композиційних катодних матеріалів (NMC/NCA_m(T) та NMC/NCA_{sol-gel}), проведено гальваностатичне заряд-розрядне циклування в діапазоні напруг 2,4–4,2 В за густини струму 0,2 С. Результати наведено на рис. 4.

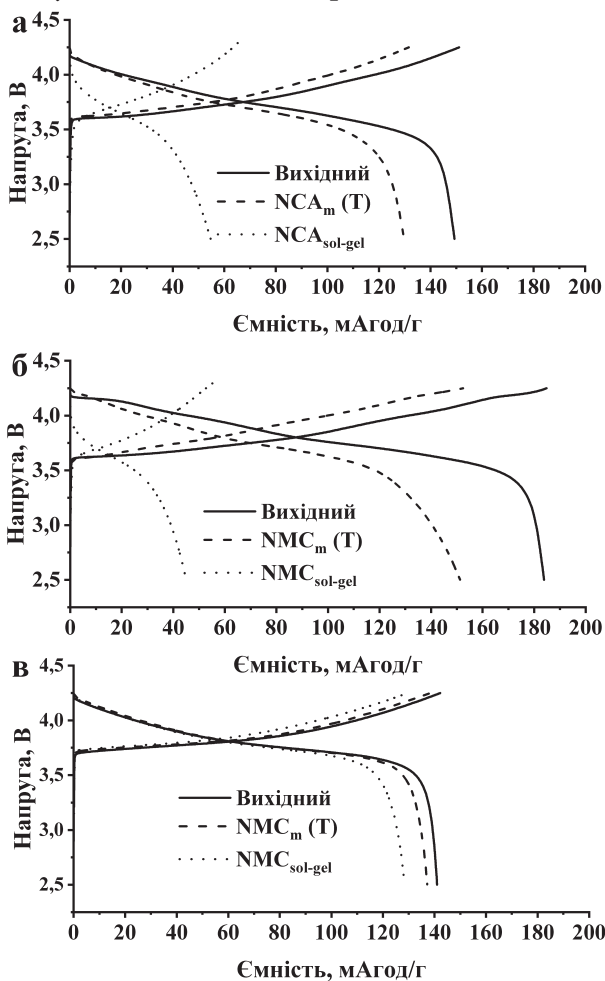


Рис. 4. Заряд/розрядні криві перших циклів комірок з вихідними та композиційними катодними матеріалами: а – NCA; б – NMC 811; в – NMC 111

Fig. 4. Charge/discharge curves of the first cycles of cells with initial and composite cathode materials: a – NCA; b – NMC 811; c – NMC 111.

Для досліджуваних матеріалів розраховано питомі ємності та наведено значення $\Delta Q_{\text{заряд.}}$ та $\Delta Q_{\text{розряд.}}$, які відображають відхилення початкових зарядних та розрядних ємностей катодних матеріалів із захисним покриттям відносно аналогічних значень вихідних катодних матеріалів (таблиця 1). Таке співвідношення дозволяє більш наочно оцінити зміну ємностей внаслідок нанесення захисного покриття LATP. За результатами дослідження (рис. 4 та табл. 1)

вихідних та композиційних катодних матеріалів (із захисним покриттям) виявлено, що у випадку катодних матеріалів NCA та NMC 811 нанесення захисного шару з наночастинками LATP на поверхню катодного матеріалу за допомогою золь-гель-методу призводить до значного (>50%) зменшення початкових заряд/розрядних ємностей порівняно з вихідними катодними матеріалами без захисного покриття.

Таблиця 1

Початкові ємності вихідних та композиційних катодних матеріалів із захисним покриттям LATP

Table 1.

Initial capacities of initial and composite cathode materials with LATP protective coating.

Катодний матеріал	Зарядна ємність, мАгод/г	Розрядна ємність, мАгод/г	$\Delta Q_{\text{заряд.}}, \%$	$\Delta Q_{\text{розряд.}}, \%$
NCA	151,08	149,33	–	–
NCA _m (T)	131,69	129,76	12,83	13,11
NCA _{sol-gel}	65,75	54,74	56,48	63,34
NMC 811	184,81	183,82	–	–
NMC 811 _m (T)	152,51	151,24	17,48	17,72
NMC 811 _{sol-gel}	55,50	45,01	69,97	75,51
NMC 111	142,25	141,01	–	–
NMC 111 _m (T)	138,43	137,23	2,69	4,42
NMC 111 _{sol-gel}	129,69	128,41	8,83	8,94

У зв'язку зі значним падінням початкових заряд/розрядних ємностей, подальші електрохімічні дослідження катодних матеріалів NCA та NMC 811 і з захисним шаром LATP, нанесеним золь-гель методом, не проводили. Водночас ці катодні матеріали із захисним шаром, нанесеним механічним

методом, демонструють менше падіння початкових заряд/розрядних ємностей (на рівні 13–18%). У випадку NMC 111 нанесення захисного шару за допомогою двох досліджуваних методів не спричиняє великих втрат питомих ємностей катодних матеріалів, а призводить лише до незначного

їх зменшення відносно вихідного катодного матеріалу.

На рис. 5 наведено залежність питомої ємності вихідних та композиційних катодних матеріалів від густини струму заряду/розряду в діапазоні напруг 2,5–4,2 В.

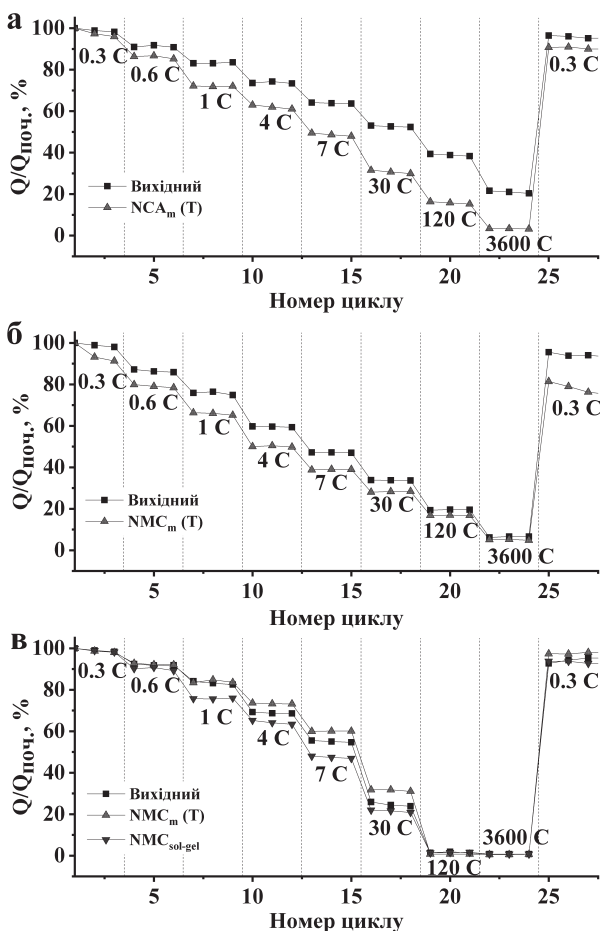


Рис. 5. Питома ємність вихідних та композиційних катодних матеріалів із захисним шаром LATP за різних густин струму: а – NCA; б – NMC 811; в – NMC 111

Fig. 5. Specific capacity of the initial and composite cathode materials with a LATP protective layer at different C-rates: a – NCA; b – NMC 811; c – NMC 111.

Вочевидь питома ємність всіх зразків зі збільшенням густини струму зменшується. Варто зазначити, що придатність катодних матеріалів NCA та NMC 811, модифікованих методом механічного змішування, до швидкого заряд/розрядного процесу поступаються вихідним катодним матеріалам (рис. 5 а, 5 б), оскільки їхні ємності зменшуються більш стрімко зі збільшенням струмового навантаження. У випадку NMC 111 катодний матеріал, модифікований механічним методом, демонструє кращу придатність до швидкого заряд/розрядного процесу, тоді як катодний матеріал, модифікований золь-гель-методом, поступається вихідному NMC 111 за зазначеною характеристикою. Ємність NMC 111_m(T) перевищує ємність вихідного NMC 111 за різних струмових навантажень на 4–6 %.

Враховуючи вищезазначене, можна зробити висновок, що нанесення захисного шару з наночастинок LATP дозволяє підвищити питому ємність катодного матеріалу NMC 111 за високих густин струму, однак цей підхід не призвів до покращення придатності до швидкого заряд/розрядного процесу катодних матеріалів NCA та NMC 811.

На рис. 6 показано результати гальваностатичного циклування лабораторних напівелементів із катодами на основі вихідних та композиційних катодних матеріалів з літійовими протиелектродами за температури 12 °C у діапазоні напруг 2,7–4,3 В замість 4,2 В, які використовують зазвичай. Зниження температури та підвищення напруги при циклуванні дозволяє краще визначити вплив захисного покриття, оскільки ці зміни призводять до збільшення швидкості деградації характеристик катодного матеріалу

[16, 17]. Оскільки зменшення ємності комірок під час тривалого циклування напівелементів загалом пов'язано з низькою циклічною стабільністю літійового електрода [18]

та утворенням дендритів на його поверхні, нами було прийнято рішення обмежити дослідження 80 циклами.

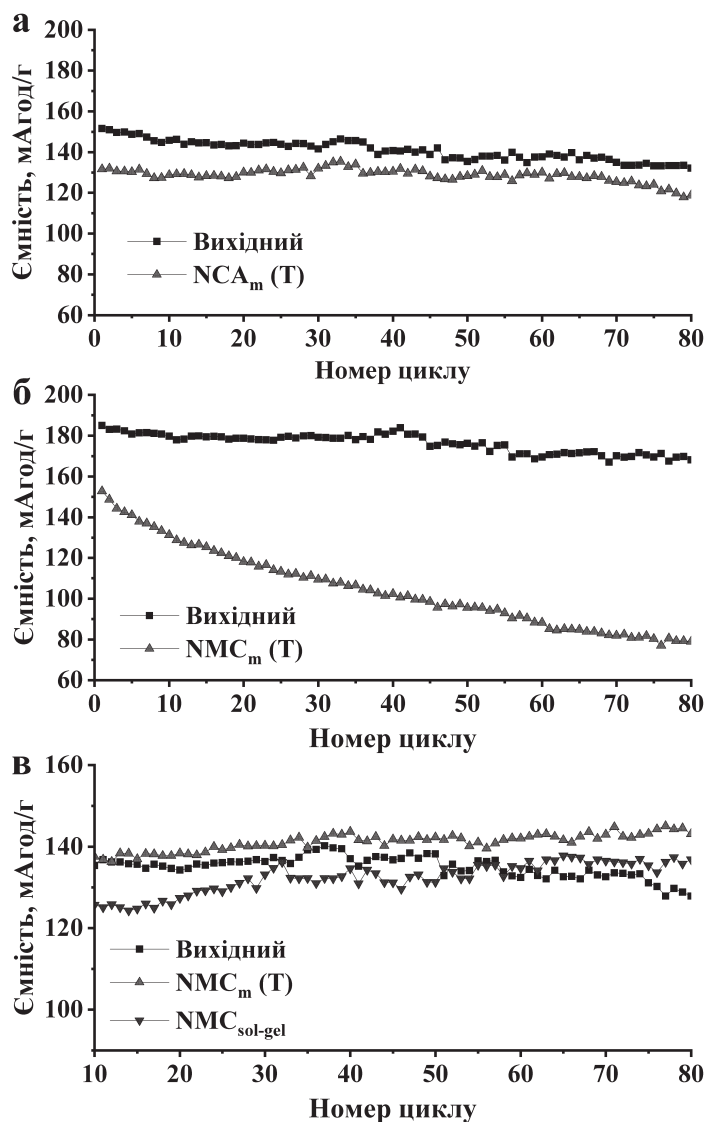


Рис. 6. Зміна питомої ємності вихідних та композиційних катодних матеріалів із захисним покриттям LATP впродовж заряд/розрядного циклування за густини струму 0.2 С: а – NCA; б – NMC 811; в – NMC 111

Fig. 6. Change in the specific capacity of the initial and composite cathode materials with a protective coating of LATP during charge/discharge cycling at a current density of 0.2 C: a – NCA; b – NMC 811; c – NMC 111.

З рис. 6 а видно, що ємність катодного матеріалу NCA із захисним покриттям, нанесеним механічним методом, поступається ємності вихідного катодного матеріалу на всьому інтервалі циклування. Нанесення покриття з наночастинок LATP дозволяє зменшити падіння ємності впродовж заряд/розрядного циклування, але не призвело до суттєвого підвищення стабільності характеристик катодного матеріалу NCA. Для NMC 811 (рис. 6б) початкова ємність вихідного катодного матеріалу значно перевищує початкову ємність катодного матеріалу із захисним покриттям LATP. Також слід відмітити, що катодний матеріал NMC 811_m(T) демонструє значно більш стрімке зменшення ємності впродовж заряд/розрядного циклування порівняно з вихідним катодним матеріалом NMC 811.

Характер зміни ємності катодних матеріалів NMC 111 впродовж заряд/розрядного циклування істотно відрізняється. Вихідний катодний матеріал NMC 111 на початку заряд/розрядного циклування характеризується вищою ємністю, ніж катодні матеріали із захисним шаром LATP. Однак ємність вихідного NMC 111 стрімко зменшується після 60-го циклу, тоді як катодні матеріали NMC 111_m(T) та NMC 111_{sol-gel} демонструють значно кращу стабільність. Це призводить до того, що після 60-го циклу обидва катодні матеріали з шаром LATP мають вищу ємність, ніж вихідний NMC 111. Падіння ємності для вихідного катодного матеріалу NMC 111 на 80-й цикл становить ~ 6%, тоді як композиційні катодні матеріали характеризуються підвищенням розрядних ємностей в процесі заряд/розрядного циклування. Для NMC 111_m(T) ємність збільшується на ~ 4,5% впродовж

80 циклів, а для NMC 111_{sol-gel} – на 8%. Це можна пояснити частковою дифузією іонів титану та алюмінію із захисного шару в об'єм катодного матеріалу. Це призводить до зміни розміру іон-провідних каналів та покращує характеристики катодних матеріалів, на що також вказують автори низки праць [19–21].

ВИСНОВКИ. Розроблено методики створення композиційних органо-неорганічних матеріалів шляхом нанесення оптично прозорих полімерів на поверхню органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних катодних матеріалів шляхом модифікації поверхні комерційних катодних матеріалів типу NMC/NCA наночастинками оксидного літій-провідного матеріалу LATP. Показано, що залежно від типу полімеру відбувається деградація перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ через утворення різної кількості додаткових кристалічних фаз. Встановлено, що плівка перовськіту (1 : 2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ повністю розкладається на PbI_2 на 220-й день під впливом вологи та кисню. Використання полімерів PVDC, СОС та PVB значно підвищує стійкість плівок перовскіт/полімеру до дії вологи та кисню (при освітленні). Під впливом вологи та кисню протягом 500 днів плівки перовскіт/полімер: PVB, СОС та PVDC деградують лише на 1,55%, 1,65% та 3,5% відповідно, що у 65, 60 та 29 разів менше, ніж для чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Це свідчить про значно вищу стабільність композиційних матеріалів.

Виявлено залежність електрохімічних характеристик катодних матеріалів від методу нанесення захисного покриття (механічне нанесення і золь-гель метод). Встановлено, що для композиційних катодних

матеріалів на основі NMC 111 падіння ємності впродовж 80 циклів заряд/розрядного циклування зменшується на 10–14% порівняно з вихідним NMC 111. Водночас придатність катодного матеріалу NMC 111_m (Т) до швидкого заряд/розрядного процесу є на 4–6% вищою, ніж у вихідного катодного матеріалу. Це пов'язано з підвищенням іонних провідностей катодного матеріалу із захисним шаром LATP порівняно з вихідним катодним матеріалом. Показано, що створення композиційного катодного матеріалу на основі катодних матеріалів із високим вмістом нікелю (NMC 811 та NCA) та наночастинок LATP обома досліджени-

ми методами призводить до погіршення електрохімічних характеристик катодних матеріалів.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках проєкту «Синтез та дослідження нанорозмірних функціональних матеріалів для енергогенеруючих та енергозберігаючих систем» / «Synt hesis and investigation of nanoscale functional materials for energy-generating and energy-saving systems» (реєстраційний номер 0123U103024).

DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIALS WITH INCREASED STABILITY FOR ENERGY-GENERATING AND ENERGY-SAVING SYSTEMS.

P.V. Torchyniuk, I.V. Lisovskyi, A.G. Belous

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Acad. Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine

** e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com*

Techniques for creating composite organic-inorganic materials by applying optically transparent polymers to the surface of the organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and composite cathode materials by modifying the surface of commercial cathode materials of the $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2/\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NCA/NMC) type with nanoparticles of lithium oxide conductive material $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) have been developed.

It was shown that, depending on the type of polymer, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite degrades due to the formation of different amounts of additional crystalline phases. It was established that the degree of degradation of the perovskite (1:2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film is 100% after 220 days of influence to moisture and oxygen. Under the influence of moisture and oxygen for 500 days, perovskite/polymer films: PVB, SOC, and PVDC degrade only by 1.55%, 1.65% and 3.5%, respectively, which is 65, 60 and 29 times less than for pure perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

The dependence of the electrochemical characteristics of a layered cathode material containing NCA/NMC on the method for applying a protective layer (mechanical application and sol-gel method) of nanoparticles of the lithium-conducting material LATP with a NASICON structure to its surface has been studied. It was found that for composite cathode materials based on NMC 111, the capacity drop during 80 charge/discharge cycles is reduced by 10–14% compared to the initial

NMC 111. At the same time, the suitability of the cathode material NMC 111m(T) for the rapid charge/discharge process is 4–6% higher than that of the initial cathode material. It is shown that both investigated methods of creating composite materials based on cathode materials with a high nickel content (NMC 811 and NCA) and LATP nanoparticles do not lead to improvement of their electrochemical characteristics.

Keywords: solar cells, organic-inorganic perovskite, lithium-ion batteries, cathode materials, stability of characteristics.

ЛІТЕРАТУРА

- Kim J.Y., Lee J.W., Jung H.S., Shin H., Park N.G. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical reviews*. 2020. 120 (15). P. 7867–7918.
- National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. Available online: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on 9 March 2020).
- Valadi K., Gharibi S., Taheri-Ledari R., Akin S., Maleki A., Shalan A.E. Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environ Chem Lett*. 2021. 19 (3). P. 2185–2207.
- Calió L., Kazim S., Grätzel M., Ahmad S. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed*. 2016. 55 (47). P. 14522–14545.
- Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Ishchenko A.A., Kurdyukova I.V., Belous A.G. Influence of Solvent on Stability and Electrophysical Properties of Organic-Inorganic Perovskites Films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. 57. P. 113–120.
- Kostilyov V.P., Sachenko A.V., Sokolovskiy I.O., Vlasiuk V.M., Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Belous A.G., Shkrebtii A.I. Influence of the reagents' ratio on photoelectric and optical properties of perovskite films for photovoltaics. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2021. 24(3). P. 295–303.
- Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. 6 (5). P. 248–259
- Zhuang J., Wang J., Yan F. Review on chemical stability of lead halide perovskite solar cells. *Nano-Micro Letters*. 2023. 15(1). P. 84.
- Leguy A.M., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., Van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J., Docampo P. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells. *Chemistry of Materials*. 2015. 27(9). P. 3397–3407.
- Li B., Li S., Gong J., Wu X., Li Z., Gao D., Zhu Z. Fundamental understanding of stability for halide perovskite photovoltaics: The importance of interfaces. *Chem*. 2024. 10(1). P. 35–47.
- Myung S. T., Maglia F., Park K. J., Yoon C. S., Lamp P., Kim S. J., Sun Y. K. Nickel-rich layered cathode materials for automotivelithium-ion batteries: achievements and perspectives. *ACS Energy Lett*. 2017. 2. P. 196–223.
- Nguyen D. T., Kang J., Nam K. M., Paik Y., Song S. W. Understanding interfacial chemistry and stability for performance improvement and fade of high-energy Li-ion battery of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ //silicon-graphite. *Journal of Power Sources*. 2016. 303. P. 150–158.
- Gao H., Wu Q., Hu Y., Zheng J. P., Amine K., Chen Z. Revealing the rate-limiting Li-ion diffusion pathway in ultrathick electrodes for Li-ion batteries. *The journal of physical chemistry letters*. 2018. 9(17). P. 5100–5104.
- Bachman J. C., Muy S., Grimaud A., Chang H. H., Pour N., Lux S. F., Paschos O., Maglia F.,

- Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn, Y. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev.* 2016. 116 (1). P. 140–162.
15. Lisovskyi I. V., Solopan S. O., Belous A. G., Khomenko V. G., Barsukov V. Z. An effective modification of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ as a high-performance cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2022. 52(12). P. 1701–1713.
 16. Ma S., Jiang M., Tao P., Liu K., Zhu K., Yan X., Xu K., Zhang X. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2018. 28. P. 653–666.
 17. David L., Mohanty D., Geng L., Kim S.-W., Zhang X., Sun X., Lu J. High-Voltage Performance of Ni-Rich NCA Cathodes: Linking Operating Voltage with Cathode Degradation. *ChemElectroChem*. 2019. 6. P. 5571–5580.
 18. Kang I. S., Lee Y. S., Kim D. W. Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013. 161. P. A53.
 19. Qu X., Yu Z., Ruan D., Dou A., Su M., Zhou Y., Liu Y., Chu D. Enhanced electrochemical performance of Ni-rich cathode materials with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ coating. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. 8. P. 5819–5830.
 20. Meng K., Wang Z., Guo H., Li X., Wang D. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 . *Electrochim. Acta*. 2016. 211. P. 822–831.
 21. Xu Y. D., Xiang W., Wu Z. G., Xu C. L., Li Y. C., Guo X. D., Zhong B. H. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating. *Electrochim. Acta*. 2018. 268. P. 358–365.
- ## REFERENCES
1. Kim J.Y., Lee J.W., Jung H.S., Shin H., Park N.G. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical reviews*. 2020. 120 (15): 7867–7918.
 2. National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. Available on-line: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on 9 March 2020).
 3. Valadi K., Gharibi S., Taheri-Ledari R., Akin S., Maleki A., Shalan A.E. Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environ Chem Lett.* 2021. 19 (3): 2185–2207.
 4. Calió L., Kazim S., Grätzel M., Ahmad S. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed.* 2016. 55 (47): 14522–14545.
 5. Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Ishchenko A.A., Kurdyukova I.V., Belous A.G. Influence of Solvent on Stability and Electrophysical Properties of Organic-Inorganic Perovskites Films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. 57: 113–120.
 6. Kostylyov V.P., Sachenko A.V., Sokolovskiy I.O., Vlasiuk V.M., Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Belous A.G., Shkrebtii A.I. Influence of the reagents' ratio on photoelectric and optical properties of perovskite films for photovoltaics. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2021. 24(3): 295–303.
 7. Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. 6 (5): 248–259.
 8. Zhuang J., Wang J., Yan F. Review on chemical stability of lead halide perovskite solar cells. *Nano-Micro Letter*. 2023. 15(1): 84.
 9. Leguy A.M., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., Van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J., Docampo P. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and

- solar cells. *Chemistry of Materials*. 2015. **27**(9): 3397–3407.
10. Li B., Li S., Gong J., Wu X., Li Z., Gao D., Zhu Z. Fundamental understanding of stability for halide perovskite photovoltaics: The importance of interfaces. *Chem.* 2024. **10**(1): 35–47.
 11. Myung S. T., Maglia F., Park K. J., Yoon C. S., Lamp P., Kim S. J., Sun Y. K. Nickel-rich layered cathode materials for automotivelithium-ion batteries: achievements and perspectives. *ACS Energy Lett.* 2017. **2**: 196–223.
 12. Nguyen D. T., Kang J., Nam K. M., Paik Y., Song S. W. Understanding interfacial chemistry and stability for performance improvement and fade of high-energy Li-ion battery of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /silicon-graphite. *Journal of Power Sources*. 2016. **303**: 150–158.
 13. Gao H., Wu Q., Hu Y., Zheng J. P., Amine K., Chen Z. Revealing the rate-limiting Li-ion diffusion pathway in ultrathick electrodes for Li-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018. **9**(17): 5100–5104.
 14. Bachman J. C., Muy S., Grimaud A., Chang H. H., Pour N., Lux S. F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn, Y. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev.* 2016. **116** (1): 140–162.
 15. Lisovskyi I. V., Solopan S. O., Belous A. G., Khomenko V. G., Barsukov V. Z. An effective modification of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ as a high-performance cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2022. **52**(12): 1701–1713.
 16. Ma S., Jiang M., Tao P., Liu K., Zhu K., Yan X., Xu K., Zhang X. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2018. **28**: 653–666.
 17. David L., Mohanty D., Geng L., Kim S.-W., Zhang X., Sun X., Lu J. High-Voltage Performance of Ni-Rich NCA Cathodes: Linking Operating Voltage with Cathode Degradation. *ChemElectroChem*. 2019. **6**: 5571–5580.
 18. Kang I. S., Lee Y. S., Kim D. W. Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013. **161**: A53.
 19. Qu X., Yu Z., Ruan D., Dou A., Su M., Zhou Y., Liu Y., Chu D. Enhanced electrochemical performance of Ni-rich cathode materials with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ coating. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. **8**: 5819–5830.
 20. Meng K., Wang Z., Guo H., Li X., Wang D. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 . *Electrochim. Acta*. 2016. **211**: 822–831.
 21. Xu Y. D., Xiang W., Wu Z. G., Xu C. L., Li Y. C., Guo X. D., Zhong B. H. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating. *Electrochim. Acta*. 2018. **268**: 358–365.

Стаття надійшла 05.02.2024.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СВИНЦЮ (II) ТА КИСНЮ В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ЕЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, МОДИФІКОВАНОГО ІТРИЄМ

В. С. Воробець^{1}, І. А. Медик¹, Г. Я. Колбасов¹,
С. В. Карпенко², С. Я. Обловатна¹, Н. Г. Антонюк³*

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

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3, Київ 03142, Україна;

³Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
вул. Григорія Сковороди, 2, Київ, 04655

*e-mail: vorobetsvs@i.ua

У зазначеній роботі показано можливість застосування методу анодної інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) на електродах на основі нанокристалічних тонких плівок модифікованого ітрієм діоксиду титану для виявлення вмісту свинцю (II) та водночас кисню за їхньої спільної присутності в рідинах, що є актуальним завданням при розробленні електрохімічних мультисенсорів токсичних речовин та кисню у рідких середовищах. Сvineць визначали під час сканування анодного потенціалу після попереднього електроконцентрування електроду в розчині електроліту із вмістом іонів Pb(II); кисень – при катодному скануванні потенціалу. Вивчено вплив умов електро накопичення (потенціалу і часу), складу фонового електроліту, а також сторонніх іонів на аналітичний сигнал (АС) свинцю (II). Залежність АС свинцю від концентрації іонів Pb(II) в електроліті була лінійною в діапазоні концентрацій 0,01–8 мг·л⁻¹. Максимальна чутливість електродів до розчиненого кисню мала значення $(3 \div 6) \cdot 10^{-3}$ мг·л⁻¹, до Pb(II) – 0,01 мг·л⁻¹.

Ключові слова: інверсійна вольтамперометрія, діоксид титану, свинець.

ВСТУП. Сvineць – це токсичний метал, широке застосування якого призвело до значного забруднення довкілля й виникнення проблем зі здоров'ям людей у багатьох країнах. Накопичення Pb в організмі люди-

ни шкідливо впливає на нервово-психічний розвиток у дітей, підвищує артеріальний тиск і викликає ураження нирок і анемію [1]. Неврологічні та поведінкові наслідки впливу свинцю вважають незворотними.

В організм людини він проникає головним чином через органи дихання і травлення. Видаляється з організму дуже повільно, внаслідок чого накопичується в кістках, печінці та нирках [1]. Природними джерелами надходження свинцю в поверхневі води є процеси розчинення ендегенних (галеніт) і екзогенних (англезит, церусит та ін.) мінералів. Значне підвищення вмісту свинцю в навколишньому середовищі (у т. ч. і в поверхневих водах) пов'язано зі спалюванням вугілля, застосуванням в моторному паливі, з виносом у водні об'єкти зі стічними водами викидів рудозбагачувальних фабрик, деяких металургійних заводів, хімічних виробництв, шахт і т. д. Суттєвими факторами зниження концентрації свинцю у воді є адсорбція його колоїдними речовинами та суспензіями і осадження з ними в донні відкладення. В числі інших металів свинець виводиться і накопичується водними організмами. Гранична норма свинцю у воді водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення становить $0,03 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ [2]. Тому розроблення чутливих методів для визначення малих концентрацій свинцю є актуальною темою. Крім визначення вмісту свинцю актуальним завданням у багатьох випадках є також визначення концентрації кисню, який відіграє важливу роль в окислювально-відновних процесах і може служити індикатором стану біологічних об'єктів та живих організмів.

Для визначення важких металів, у тому числі свинцю, найбільш чутливим, селективним і відносно простим методом аналізу є інверсійна вольтамперометрія (ІВАМ) [3].

Надзвичайна чутливість методу ІВАМ пояснюється етапом попереднього кон-

центрування, під час якого метали, які присутні у розчині у своїй катіонній формі (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...), електровідновлюються до відповідного металу чи інших проміжних сполук і накопичуються на робочому електроді. Процес накопичення елементів на робочому електроді проводять за заданих значень потенціалу та часу електроконцентрування. На наступному етапі застосовують анодне сканування потенціалу, під час якого відбувається окиснення продуктів електроконцентрування. Ця електрохімічна реакція зазвичай супроводжується струмом, пропорційним кількості іонів металу, початково присутніх у розчині, і забезпечує високу чутливість методу. Таким чином електроди, які використовують за методом ІВАМ, являють собою унікальний тип хімічних сенсорів, у яких процеси накопичення і окиснення продуктів реакцій розділені за часом. При цьому кожен продукт катодного відновлення токсичних елементів окиснюється за певного потенціалу, що забезпечує селективність методу.

Як активні електроди за методом інверсійної вольтамперометрії використовують ртутні електроди [4], ртутно-плівкові [5–7], амальгамні [8], також різні види безртутних електродів: плівкові електроди з бісмуту [9–11], вугільні пастові електроди, вугільні електроди з трафаретним друком, модифіковані різними матеріалами, такими як вуглецеві нанотрубки, графен і полімери [12,13], скловуглецеві електроди [14–17], модифіковані наночастинками золота електроди на основі вуглецевих матеріалів [18], тонкі плівки металів та оксидів металів [19, 20], а також композитні тонкоплівкові електроди [21]. Як фонові розчини використовують різні електроліти: розчи-

ни неорганічних (HCl , HClO_4) і органічних кислот (мурашиної, оцтової) [22], а також буферні розчини (аміачний, ацетатний).

Плівкові ртутні електроди з підкладками з благородних металів або вуглецевих матеріалів знайшли широке застосування в аналітичних лабораторіях для одночасного визначення важких металів методом ІВАМ, адже модифікування поверхні електродів ртуттю дозволяє багато в чому зменшити або виключити взаємний вплив водночас осаджуваних металів. Однак недостатньо відтворювані умови формування плівкових покриттів на неоднорідній поверхні підкладки, їхня нестійкість та зміна аналітичних характеристик у процесі вимірювання, недовговічність підкладки, взаємний вплив компонентів ускладнюють проведення аналізу.

У роботі [17] визначення свинцю проводили за аналітичним сигналом свинцю (II), одержаним за анодної розгортки поляризованої напруги з використанням безртутного вуглесталового електроду у фоновому електроліті на основі хлорної кислоти. Однак недоліком способу є додавання розчину іонів Hg(II) до фонового електроліту, хоча європейська директива (European Directive 2008/105/EC) забороняє використання ртуті в аналізах питної води.

Відомий спосіб визначення концентрації свинцю (II) за допомогою інверсійної вольтамперометрії на товстоплівковому графітвмісному електроді, модифікованому формазаном [23], де як електроліт використовували ацетат натрію з додаванням хлориду натрію. Недоліком цього способу є негативний вплив розчиненого кисню на вимірювання та необхідність його видалення з розчину при аналізі.

Відомі також способи застосування інших безртутних електродів для визначення концентрації Pb(II) методом ІВАМ: на основі вугільно-пастового електроду [24], вісмутного електроду [25], золотого [26], платиного електроду [27], електроду на основі срібла [28], а також електродів зі скловуглецю [29, 30]. Ці електроди мають низьку межу виявлення Pb(II) і маленьку похибку, однак є складними і дорогими у виготовленні. Так, наприклад, особливо чутливими електродами є скловуглецевий електрод, модифікований складною плівкою Nafion, бісмутовий електрод, покритий нафіоном, електроди, модифіковані плівкою золота з межею визначення – $0,02 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ для Pb^{2+} ; круглий срібний електрод із межею визначення – $0,04 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ для Pb^{2+} ; вісмутовий електрод із межею визначення – $0,1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ для Pb^{2+} .

Недоліком більшості методик вольтамперометричного визначення свинцю з використанням розглянутих електродів є негативний вплив розчиненого кисню на вимірювання та необхідність його видалення з розчину при аналізі, і неможливість їхнього використання для спільного визначення вмісту кисню та свинцю у рідких середовищах, що зумовлено низькою каталітичною активністю електродів та їхньою нестабільністю за спільних вимірів концентрації цих речовин; а також використання токсичних (ртутних) або складних і дорогих у виготовленні електродів.

Для спільного виявлення вмісту свинцю (II) та кисню в рідких середовищах ми використали тверді електроди, активний шар яких містив плівку нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого іонами ітрію (III), які проявляли високу каталітичну

активність у процесі електровідновлення кисню [31].

Мета роботи – встановлення можливості спільного виявлення свинцю і кисню методом ІВАМ із використанням синтезованих індикаторних електродів на основі плівок модифікованого ітрієм діоксиду титану. Отримані дані можна застосовувати на санітарно-епідеміологічних, гідрохімічних, екологічних підприємствах і в системах для контролю вмісту свинцю і кисню в технологічних процесах та моніторингу навколишнього середовища.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електроди на основі плівок нанодисперсного діоксиду титану одержували за допомогою золь-гель-методу з тетраізопропоксиду титану (IV) [31] із використанням як пороутворюючого компонента Тритону Х-100. Для модифікування іонами ітрію в прекурсор вводили YCl_3 . Золь наносили на титанові субстрати методом занурення, кожен шар висушували за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 10 хв. Описану процедуру повторювали 10 разів. Електроди з нанесеними шарами на основі золю $Y\text{-TiO}_2$ відпалювали на повітрі у муфельній печі «СНОЛ 7,2 /900» за $t = 500^{\circ}\text{C}$ упродовж 30 хв і охолоджували за кімнатної температури. Синтезовані плівки, згідно з даними РФА, мали структуру анатазу з розмірами 8–12 нм [31].

Для визначення $Pb(II)$ методом ІВАМ було застосовано $1\%Y\text{-TiO}_2$ електроди, які мали високу активність у процесі електрокаталітичного відновлення кисню [31]. Свинець методом ІВАМ визначали при анодному скануванні потенціалу, реєструючи струм електророзчинення продуктів реакції, що утворюються на поверхні індикаторного електроду після попереднього

катодного електронакопичення на ньому іонів свинцю з розчину електроліту. Водночас визначали концентрацію кисню за значенням струму електровідновлення кисню, який спостерігали на вольтамперограмі при катодній розгортці потенціалу. Для вимірювання вольтамперограм використовували потенціостат-гальваностат PGSTAT 4-16-3. Потенціал вимірювали відносно хлор-срібного електроду порівняння. Як фонові електроліти використовували розчини ацетатного буфера $pH=5,5$; соляної ($0,1\text{ M HCl}$) та мурашиної ($0,4\text{ M HCOOH}$) кислот. Дослідження проводили в триелектродній електрохімічній комірі, де як індикаторний електрод використовували електрод із видимою площею 1 cm^2 із нанесеною плівкою TiO_2 , модифікованого ітрієм, як електрод порівняння – хлор-срібний електрод, і допоміжний електрод – платину.

Пробу кожного зразка визначали як середнє значення 3-х вимірів. Визначення концентрації Pb^{2+} у комірі проводили методом добавок, для чого використовували розчини, що містять певну кількість свинцю, які було приготовлено на основі стандартних зразків і бідистильованої води.

Визначення вмісту свинцю проводили в три етапи:

1. Електроконцентрування продуктів відновлення Pb^{2+} на поверхні робочого електроду. Електроконцентрування здійснювали за негативних потенціалів робочого електроду в діапазоні $E_c = -(1000\text{--}1600)\text{ mV}$ (відносно хлор-срібного електроду порівняння) протягом часу $t_c = 60\text{--}300\text{ s}$ за присутності іонів Pb^{2+} .

2. Електроокиснення: після електроконцентрування потенціал робочого електроду E_a сканували в анодному напрямку від

–1400 мВ до +200 мВ зі швидкістю $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Знайдено, що результуючий фарадеївський струм I_a був пропорційний концентрації іонів Pb^{2+} у аналізованому розчині.

3. Аналіз: шляхом вимірювання струму, виробленого під час етапу електророзчинення, кількісно визначали концентрацію свинцю у вихідному зразку за допомогою калібрувальної кривої, створеної зі стан-

дартних розчинів із відомими концентраціями Pb^{2+} .

На поляризаційних кривих електродів Y-TiO_2 у розчинах зі вмістом іонів Pb^{2+} (рис.1) після попереднього електроконцентрування спостерігали хвилю анодного струму, висота якої була пропорційна концентрації іонів Pb^{2+} (рис. 1) у розчинах.

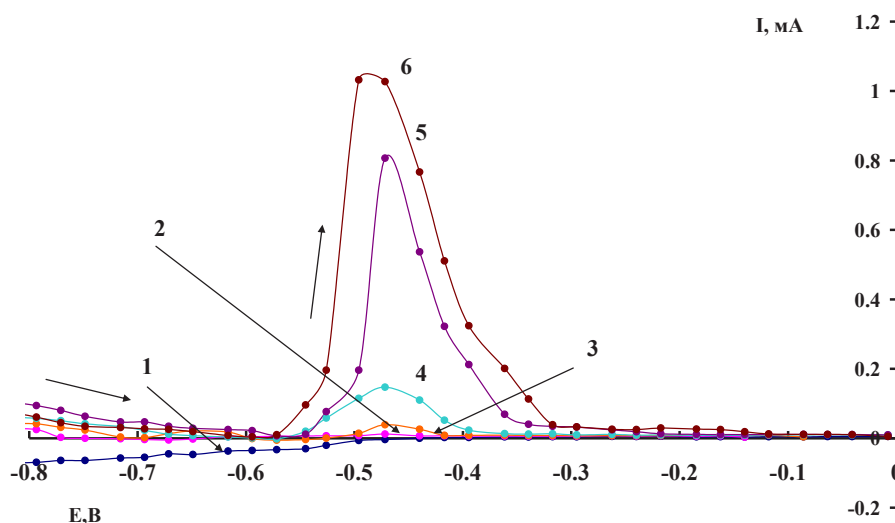


Рис.1 Інверсійні вольтамперограми індикаторного Y-TiO_2 електроду ($S_{\text{ел}} = 1 \text{ см}^2$) в ацетатному буфері ($\text{pH}=5,5$), зі вмістом іонів Pb(II) ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ іонів Pb(II) . $E_c = -1,4 \text{ В}$, $t_c = 120 \text{ с}$

Fig. 1 Stripping voltammograms of the indicator Y-TiO_2 electrode ($S_{\text{el}} = 1 \text{ cm}^2$) in acetate buffer ($\text{pH}=5,5$), with the content of Pb(II) ions ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$): 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 1.5; 6 – 2 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Pb(II) ions. $E_c = -1.4 \text{ V}$, $t_c = 120 \text{ s}$.

Також було досліджено вплив потенціалу електроконцентрування (E_c , В) і часу електроконцентрування (t_c , с) на величину аналітичного сигналу (I_a , мА) свинцю на Y-TiO_2 електродах. Потенціал електронакопичення варіювали в діапазоні від -1,0 В до -1,6 В. Час електронакопичення змінювали від 0 до 180 секунд (рис. 2а, 2б).

Із рис. 2 а видно, що максимальний аналітичний сигнал свинцю реєструється за потенціалу електронакопичення -1,4 В. Час електронакопичення (t_c) залежить від концентрації свинцю в розчині: що менша концентрація, то більша знадобиться t_c для отримання добре вимірюваного аналітичного сигналу свинцю. Із рис. 2 б видно,

що аналітичний сигнал свинцю (I_a , мА) за часу електронакопичення (t_e , с) до $t_e \leq 120$ с зростає, а за $t_e \geq 120$ с інтенсивність аналітичного сигналу зменшується. Можливо, це пов'язано з гідролізом та іншими ускладненнями, або з виснаженням розчину. Таким чином, було вибрано час електронако-

пичення, що дорівнює 120 с. При реєстрації аналітичного сигналу свинцю робочою швидкістю зміни потенціалу є $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, яка дозволяє реєструвати добре відтворюваний інверсійний пік із високою роздільною здатністю (рис. 1).

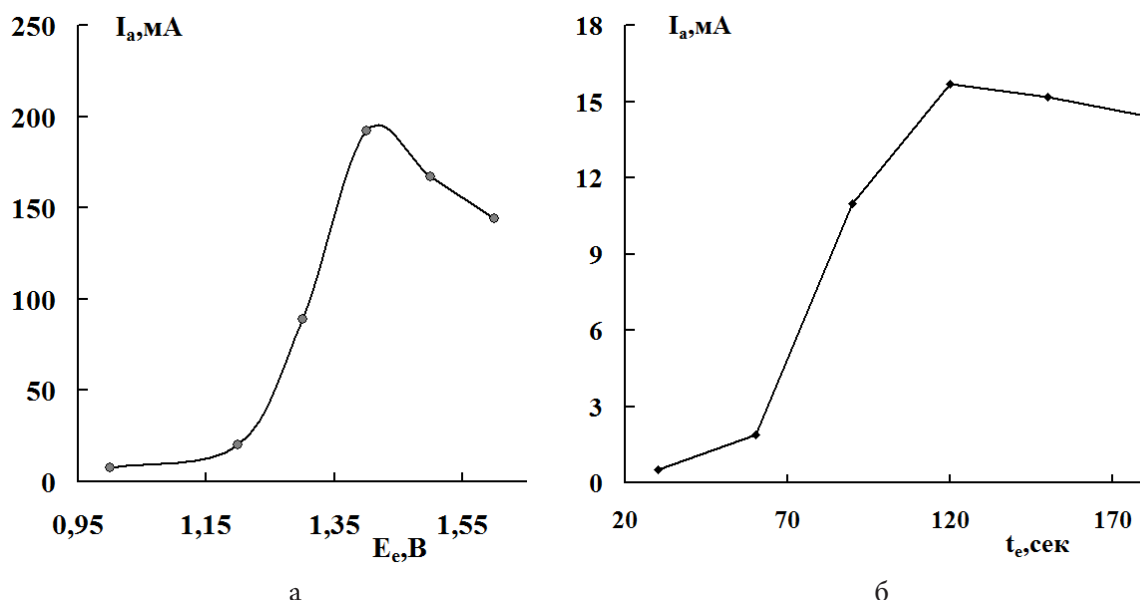


Рис. 2. Залежність інтенсивності аналітичного сигналу свинцю I_a від: (а) – потенціалу електронакопичення E_e , $t_e = 120$ с. і (б) – часу електронакопичення t_e на 1%Y-TiO₂-електродах при $C_{\text{Pb(II)}} = 1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ у розчині ацетатного буферу (pH=5,5). $E_e = -1,4 \text{ В}$

Fig. 2. Dependence of lead analytical signal intensity (I_a) on the: (a) – electroaccumulation potential E_e , $t_e = 120$ s and (b) – time of electroaccumulation t_e on 1%Y-TiO₂-electrodes at $C_{\text{Pb(II)}} = 1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ in acetate buffer solution (pH =5.5). $E_e = -1,4 \text{ V}$.

Як фонові електроліти було досліджено розчини ацетатного буфера pH=5,5; соляної (0,1 М HCl) та мурашиної (0,4 М HCOOH) кислот (рис. 3).

Як слідує з рисунка 3, лінійний діапазон концентрацій і максимальні значення аналітичного сигналу для свинцю спостерігають у розчині 0,1М соляної кислоти,

а мінімальні – у розчині 0,4М мурашиної кислоти (рис. 3). Показано, що величина аналітичного сигналу свинцю у досліджуваних електролітах лінійно залежала від концентрації іонів Pb(II), тому електроди Y-TiO₂ можна використовувати як індикаторні електроди для визначення свинцю методом IBAM.

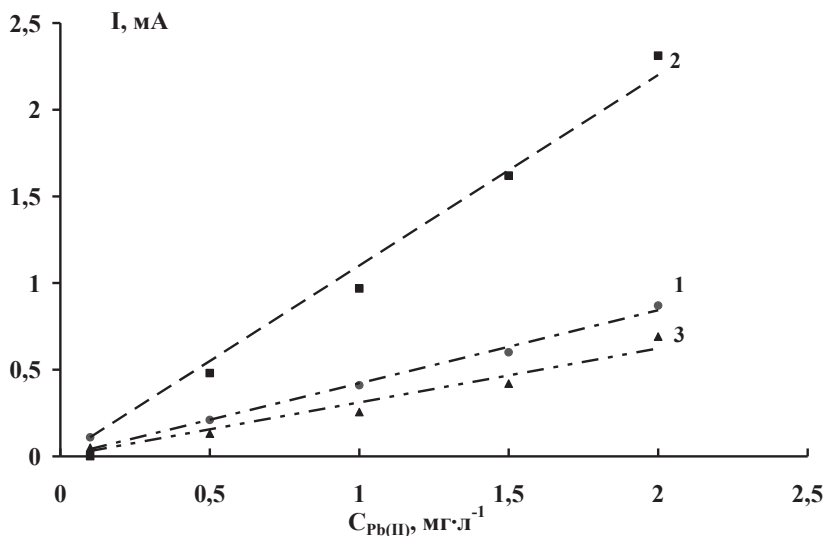


Рис. 3. Залежність аналітичного сигналу свинцю на інверсійних вольтамперограмах від концентрації катіонів Pb^{2+} , ($mg \cdot l^{-1}$) у розчинах різного складу: 1 – ацетатний буфер із $pH = 5,5$; 2 – 0,1 М соляна кислота; 3 – 0,4 М мурашина кислота

Fig. 3. Dependence of the analytical signal of lead on inversion voltammograms on the concentration of Pb^{2+} cations ($mg \cdot l^{-1}$) in solutions of different compositions: 1 – acetate buffer with $pH = 5.5$; 2 – 0.1 M hydrochloric acid; 3 – 0.4 M formic acid.

Отримано підтвердження, що чутливість методу ІВАМ до $Pb(II)$, (мінімальне значення концентрації свинцю у фоновому електроліті на основі 0,1 М розчину соляної кислоти, за якого на вольтамперограмах спостерігали АС свинцю), складала $0,01 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ і є нижчою граничної норми, встановленої для свинцю у воді водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення [2].

Використання індикаторних електродів на основі модифікованого ітрієм TiO_2 також дозволяє водночас визначати концентрацію розчиненого кисню у рідинах. Якщо концентрацію свинцю та інших важких металів визначають після попереднього

електроконцентрування за анодного сканування потенціалу, то кисень визначають за катодної розгортки потенціалу.

На рис. 4 представлено катодні поляризаційні характеристики, одержані на електроді 1%Y- TiO_2 у розчинах ацетатного буфера $pH=5,5$ та соляної кислоти (0,1М HCl) при вмісті $Pb(II)$ – $1,0 \text{ mg} \cdot l^{-1}$. Швидкість розгортки потенціалу – $50 \text{ мВ} \cdot \text{сек}^{-1}$. Хвиля струму на катодних поляризаційних кривих за потенціалів $-0,3 \div -0,5 \text{ В}$ відносно хлор-срібного електроду порівняння (рис. 4) відповідає процесу електровідновлення кисню. Граничний струм за цих потенціалів ($-0,3 \div -0,5 \text{ В}$) пропорційний концентрації кисню, розчиненого в електролітах.

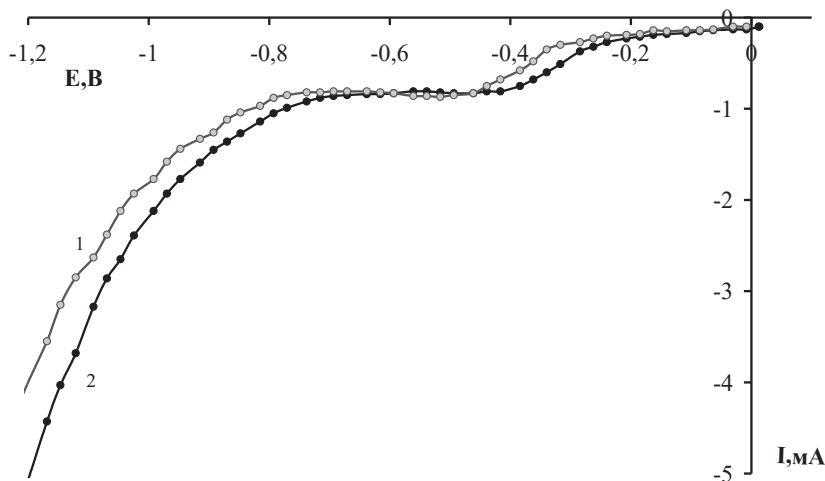


Рис. 4. Катодні поляризаційні характеристики електроду 1%Y-TiO₂ у розчинах:
1 – ацетатного буфера pH=5,5; 2 – соляної кислоти (0,1М HCl) при вмісті Pb(II) – 1,0 мг·л⁻¹.
Швидкість розгортки потенціалу – 50 мВ·с⁻¹

Fig. 4. Cathodic polarisation characteristics of 1%Y-TiO₂ electrode in solutions:
1 – acetate buffer pH=5.5; 2 – hydrochloric acid (0.1M HCl) at Pb(II) content – 1.0 mg·l⁻¹.
The potential sweep rate is 50 mV·s⁻¹.

Як слідує з рис. 4, електроди 1%Y-TiO₂ у фонових розчинах ацетатного буфера (pH=5,5) та соляної кислоти (0,1М HCl) проявляють високу каталітичну активність у процесі електровідновлення кисню (потенціал напівхвилі електровідновлення O₂ E_{1/2} = -0,38 В та -0,34В (відносно х. с. е.); динамічний діапазон потенціалів відновлення кисню ΔE = 0,25 В та 0,30 В відповідно) і дозволяють спільно визначати концентрацію кисню і свинцю в рідинах методом інверсійної вольтамперометрії. Залежність граничного струму електровідновлення кисню від його концентрації у розчині, яку вимірювали за методикою, аналогічною [32], була лінійною в діапазоні концентрацій (2 ÷ 5)·10⁻² мг·л⁻¹. Виходячи з рівня електрохімічного струму системи, ми оцінили чутливість досліджених електро-

дів до кисню, яка становила (3÷6)·10⁻³ мг·л⁻¹.

За багаторазового циклування потенціалу поляризаційні характеристики досліджуваних електродів практично не змінювалися після третього циклу, що свідчить про високу стабільність отриманих електродів і можливість їхнього використання для визначення концентрації розчиненого кисню.

Селективність Y-TiO₂ електродів при визначенні Pb²⁺ було оцінено за присутності іонів деяких інших металів, які, як очікується, можуть впливати на його відгук (а саме, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Na⁺ і K⁺). Визначаючи вплив сторонніх іонів, порівнювали висоту піків анодного розчинення Pb за відсутності та за присутності цих іонів, концентрації яких дорівнювали концентрації іонів свинцю: 2,0 мг·л⁻¹ Pb²⁺. Ці дані наведено в таблиці.

Присутність у розчинах іонів Zn^{2+} і Cd^{2+} суттєво не впливала на результати вимірювання вмісту Pb^{2+} методом ІВАМ. При цьому інтенсивність АС свинцю майже не змінювалася, а потенціал електророзчинення незначно зсувався в катодну область. За присутності іонів Cu^{2+} чутливість $Y-TiO_2$ електродів до свинцю зменшувалася на 12,9 %, а у присутності іонів K^+ і Na^+ аналітичний сигнал Pb^{2+} збільшувався на 1 % і 4 % відповідно.

Таблиця

Вплив іонів на аналітичний сигнал (АС) Pb^{2+} за їхньої спільної присутності у розчині ацетатного буфера (pH=5,5) при однакових концентраціях металів $C_{Me}^{n+} = 2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$

Table

Effect of ions on the analytical signal (AS) of Pb^{2+} when they are present together in acetate buffer solution (pH=5.5) at the same metal concentrations $C_{Me}^{n+} = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Me	АС Pb^{2+} , %
Pb^{2+}	100,0
Zn^{2+}	100,1
Cd^{2+}	97,6
Cu^{2+}	87,1
K^+	101,0
Na^+	104,0

Отже, сторонні катіони, представлені в таблиці (крім катіонів міді), в межах похибки експерименту, яка не перевищує 2,5%, не

впливають на величину АС свинцю і, відповідно, на точність його визначення. Присутність катіонів міді у розчині призводить до зниження точності визначення АС свинцю (похибка 12,9%), що може бути пов'язано з утворенням інтерметалідних сполук за участі Cu і Pb .

Таким чином, електроди на основі нанорозмірних плівок діоксиду титану, модифікованого ітрієм, відрізняються високою електрокаталітичною активністю і стабільністю в процесі електровідновлення кисню, а також чутливістю та селективністю до свинцю (II) і перспективні для використання в електрохімічних мультисенсорах токсичних елементів і кисню.

ВИСНОВКИ. Показано, що електроди на основі нанокристалічних тонких плівок модифікованого ітрієм діоксиду титану дозволяють визначати вміст свинцю (II) та кисню за їхньої спільної присутності в рідинах. Сvineць визначали методом ІВАМ під час сканування анодного потенціалу після попереднього електроконцентрування електроду в розчині електроліту зі вмістом іонів $Pb(II)$; кисень – при катодному скануванні потенціалу. Вивчено вплив складу фонового електроліту, потенціалу електронакопичення, часу електронакопичення, а також сторонніх іонів на аналітичний сигнал свинцю (II). Залежність АС свинцю від концентрації іонів $Pb(II)$ в електроліті була лінійною в діапазоні концентрацій $0,01-8 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Максимальна чутливість електродів до розчиненого кисню мала значення $(3 \div 6) \cdot 10^{-3} \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, до $Pb(II)$ – $0,01 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Отже, $Y-TiO_2$ електроди перспективні для одночасного виявлення $Pb(II)$ та O_2 в рідинах.



Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 330Е «Синтез та фізико-хімічні властивості гібридних наноконкомпозитів та гетероструктур на основі модифікованих оксидів металів, поліоксометаллатів, барвників та вуглецевих наноструктур для електрохромних, сенсорних і фотоелектрохімічних систем різного призначення», номер державної реєстрації: 0124U000956.

DETERMINATION OF LEAD (II) AND OXYGEN CONTENT IN LIQUID MEDIUM ON TITANIUM DIOXIDE ELECTRODES MODIFIED WITH YTTRIUM.

V.S. Vorobets^{1*}, I.A. Medyk¹, G.Y. Kolbasov¹,
S.V. Karpenko², S.Y. Oblovatna¹, N.G. Antoniuk³

¹Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Akademika Palladina Ave. 03142 Kyiv, Ukraine;

²Frantzevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine,

3 Omelyana Pritsaka St., 03142 Kyiv, Ukraine;

³National University of Kyiv-Mohyla Academy, 2 Hryhorii Skovoroda Str., 04655 Kyiv

*e-mail: vorobetsvs@i.ua

This work demonstrates the possibility of using the anodic stripping voltammetry method on electrodes based on nanocrystalline thin films of yttrium-modified titanium dioxide to determine the content of lead (II) and, at

the same time, oxygen in their joint presence in liquids, which is an urgent task in the development of multisensors toxic substances and oxygen in liquid media. Lead was determined by anodic potential scanning after preliminary electroconcentration of the electrode in the electrolyte solution containing Pb(II) ions; oxygen was determined by cathodic potential scanning. The influence of electroaccumulation conditions (potential and time), background electrolyte composition, and ions present on the analytical signal (AS) of lead (II) was studied. The analytical signal of lead exhibited a linear dependence on the concentration of Pb(II) ions in the electrolyte, spanning a concentration range of 0.01 to 8 mg·l⁻¹. The maximum sensitivity of the electrodes to dissolved oxygen was (3÷6)·10⁻³ mg·l⁻¹, to Pb(II) – 0.01 mg·l⁻¹.

Keywords: stripping voltammetry, titanium dioxide, lead.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kumar A., Cabral-Pinto M.M.S., Chaturvedi A.K., Shabnam A.A., et al. Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches. // Int J Environment Res Public Health. 2020. 17(7). 2179 pp. doi: 10.3390/ijerph17072179
2. Наказ МОЗ України № 721 від 02.05.2022 «Про затвердження Гігієнічних нормативів якості водиводних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення».
3. Brainina Kh. Z., Stozhko N. Yu., Belysheva G.M., Inzhevatova O. V., Kolyadina L.I. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode // Anal. Chim. Acta. 2004. 14(2). P. 227–234.

4. Barbeira Paulo J.S., Stradiotto Nelson R. S. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. *Talanta*, 1997; 44(2): P. 185–188.
doi:10.1016/s0039-9140(96)02030-9.
5. Baldo M.A., Bragato C., Daniele S. Determination of Lead and Copper in Wine by Anodic Stripping Voltammetry With Mercury Microelectrodes: Assessment of the Influence of Sample Pretreatment Procedures. // *The Analyst*, 1997. 122(1). P. 1–5.
doi:10.1039/a605370j.
6. Daniele S., Baldo M.-A., Ugo P., Mazzocchin G.-A. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, 1989. 219. P. 19–26.
doi:10.1016/s0003-2670(00)80329-3.
7. Metrohm. Determination of cadmium and lead by anodic stripping voltammetry at a mercury film electrode.–Application Bulletin 241/2e. 14 p.
<https://www.metrohm.com/ru-ru/applications/AB-241>.
8. Mikkelsen Ø., Schrøder K. H. Voltammetry using a dental amalgam electrode for heavy metal monitoring of wines and spirits. *Analytica Chimica Acta*, 2002. 458(1). P. 249–256.
doi:10.1016/s0003-2670(01)01606-3.
9. Hwang J.-H., Wang X., Zhao D., Rex M. M., Cho H. J., Lee W. H. A novel nanoporous bismuth electrode sensor for in situ heavy metal detection. *Electrochimica Acta*, 2019. 298: P. 440–448.
doi:10.1016/j.electacta.2018.12.122.
10. Li. X., Zhou H. Fu C., Wang F., Ding Y., Kuang Y. (2016). A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016. 236. P. 144–152.
doi:10.1016/j.snb.2016.05.149.
11. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. 184. P. 4731–4740.
doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8.
12. Song W., Zhang L., Shi L., Li D.-W., Li Y., Long, Y.-T. Simultaneous determination of cadmium(II), lead(II) and copper(II) by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets. *Microchimica Acta*, 2010. 169(3–4). P. 321–326.
doi:10.1007/s00604-010-0354-9.
13. Afkhami A., Ghaedi H., Madrakian T., Rezaeivala M. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base. *Electrochimica Acta*. 2013. 89. P. 377–386.
14. Lu, Z., Yang, S., Yang Q., Luo S., Liu C., Tang, Y. A glassy carbon electrode modified with graphene, gold nanoparticles and chitosan for ultrasensitive determination of lead(II). *Microchimica Acta*, 2013. 180(7–8). P. 555–562.
doi: 10.1007/s00604-013-0959-x.
15. Baghayeri M., Alinezhad H., Fayazi M., Tarahomi M., Ghanei-Motlagh R., Maleki B. A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb(II) and Cd(II). *Electrochimica Acta*. 2019. 312. 8088 pp.
doi:10.1016/j.electacta.2019.04.180.
16. Seifi A., Afkhami A. & Madrakian T. Highly sensitive and simultaneous electrochemical determination of lead and cadmium ions by poly(thionine)/MWCNTs-modified glassy carbon electrode in the presence of bismuth ions. *J. Appl. Electrochem*. 2022. 52. P. 1513–1523.
<https://doi.org/10.1007/s10800-022-01728-4>.

17. Никитина Н. А., Растворова Е. Г., Бойченко А. П. Инверсионное вольтамперометрическое определение меди (II) и свинца (II) с применением углеситаллового электрода. // Вісник Харківського національного університету. 2011. 976. Хімія. Вип. 20(43). С. 208–215.
18. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. **184**. P. 4731–4740.
<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8/>
19. Sawan, S., Maalouf R., Errachid, A. Jaffrezic-Renault. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in the Voltammetric Detection of Heavy Metals: A Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
[doi:10.1016/j.trac.2020.131:116014](https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.131:116014).
20. Hai T., Hung, L. C., Phuong T. T. B., Ha B. T. T., Nguyen B.-S., Hai T. D., Nguyen V.- H. Multi-wall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb₂O₃/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. // *Microchemical Journal*. 2020. 153. 104456 pp.
[doi:10.1016/j.microc.2019.104456](https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104456).
21. Memon F., Ameen S., Qambrani N., Buledi J.A., Khand N. H., Solangi, A. R., Taqvi S. I. H., Karaman C., Karimi F., Afsharmanesh E. An improved electrochemical sensor based on triton X-100 functionalized SnO₂ nanoparticles for ultrasensitive determination of cadmium. // *Chemosphere*. 2022. 300. 134634 pp.
22. Fernandez-Bobes C. Anodic stripping of heavy metals using a hanging mercury drop electrode in a flow system/ C. Fernandez-Bobes, M.T. Fernandez-Abedul et. al. // *Electroanalysis*. 1998. 10(10): 701–706.
23. Stozhko N.Y., Lipunova G.N., Maslakova, T.I. et al. A Thick-Film Carbon-Containing Electrode Modified with Formazan for Determining Copper, Lead, Cadmium, and Zinc. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004. 59. P. 179–184.
<https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000014748.34212.79>
24. Rievaj M., Tomčik, P., M., Čerňanská M. et. al Trace determination of lead in environmental and biological samples by anodic stripping voltammetry on carbon paste electrode. *Chem. anal.* 2008. 53(5). P. 717–723.
25. Armstrong K.C., Tatum C.E., Dansby-Sparks. R.N et. al. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*. 2010. 82(2). P. 675–680.
26. Zavarise F., D. Merli D., Profumo A. Determination of Pb(2+) in natural waters with 2-mercaptobenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) chemically modified gold electrode *Anal. chim. acta*. 2010. 668(2). P. 17–181.
27. Mhammedi M.A., Achak M., Bakasse M. et. al Electroanalytical method for determination of lead(II) in orange and apple using kaolin modified platinum electrode *Chemosphere*. 2009. 76(8). P. 1130–1134.
28. Bas B., M. Jakubowska M. The renovated silver ring electrode in determination of lead traces by differential pulse anodic stripping voltammetry // *Anal. chim. Acta*. 2008. 615(1). P. 39–46.
29. Qijin W., Fen Y., Lina Z. et. al. Bucky-gel coated glassy carbon electrodes, for voltammetric detection of femtomolar leveled lead ions // *Talanta*. 2010. 82(5). P. 1820–1825.
30. Jing L., Shaojun G., Yueming Z., Erkang W. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film / L. Jing, G. *Anal. chim. acta*. 2009. 649(2). P. 196–201.
31. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A., Harashchenko A.Yu., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya., Antoniuk N.G. Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. 57(5). P. 535–541.
doi.org/10.3103/S1068375521050136

32. Колбасов Г. Я. Електроди для сенсора розчиненого кисню на основі оксидів Ti, Zr та W / Г. Я. Колбасов, В. С. Воробець // Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій: збірник наук. праць з компл. програми фундам. досліджень НАН України. К., 2006. С. 267–276.

REFERENCES

1. Kumar A., Cabral-Pinto M.M.S., Chaturvedi A.K., Shabnam A.A., et al. Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches. *Int J Environment Res Public Health*. 2020. 17(7): 2179. doi: 10.3390/ijerph17072179
2. Nakaz MOZ Ukrainyini № 721 vid 02.05.2022 «Pro zatverdzhennya Gigiyenichnih normativiv yakosti vodi vodnih ob'ektiv dlya zadovolennya pitnih, gospodarsko-pobutovih ta inshih potreb naselennya». (in Ukrainian).
3. Brainina Kh.Z., Stozhko N. Yu., Belysheva G.M., Inzhevatoва O. V., Kolyadina L.I. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode. *Anal. Chim. Acta*. 2004. 14(2): 227–234.
4. Barbeira Paulo J.S., Stradiotto Nelson R. S. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. *Talanta*. 1997. 44(2): 185–188. doi:10.1016/s0039-9140(96)02030-9.
5. Baldo M.A., Bragato C., Daniele S. Determination of Lead and Copper in Wine by Anodic Stripping Voltammetry With Mercury Microelectrodes: Assessment of the Influence of Sample Pretreatment Procedures. *The Analyst*. 1997. 122(1): 1–5. doi:10.1039/a605370j.
6. Daniele S., Baldo M.-A., Ugo P., Mazzocchin G.-A. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*. 1989. 219: 19–26. doi:10.1016/s0003-2670(00)80329-3.
7. Metrohm. Determination of cadmium and lead by anodic stripping voltammetry at a mercury film electrode.–Application Bulletin 241/2e, 14 p. <https://www.metrohm.com/ru-ru/applications/AB-241>.
8. Mikkelsen Ø., Schröder K. H. Voltammetry using a dental amalgam electrode for heavy metal monitoring of wines and spirits. *Analytica Chimica Acta*. 2002. 458(1): 249–256. doi:10.1016/s0003-2670(01)01606-3.
9. Hwang J.-H., Wang X., Zhao D., Rex M. M., Cho H. J., Lee W. H. A novel nanoporous bismuth electrode sensor for in situ heavy metal detection. *Electrochimica Acta*. 2019. 298: 440–448. doi:10.1016/j.electacta.2018.12.122.
10. Li X., Zhou H. Fu C., Wang F., Ding Y., Kuang Y. A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. 236:144–152. doi:10.1016/j.snb.2016.05.149.
11. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. 184: 4731–4740. doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8.
12. Song W., Zhang L., Shi L., Li D.-W., Li Y., Long Y.-T. Simultaneous determination of cadmium(II), lead(II) and copper(II) by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets. *Microchimica Acta*. 2010. 169(3–4): 321–326. doi:10.1007/s00604-010-0354-9.
13. Afkhami A., Ghaedi H., Madrakian T., Rezaeivala M. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of

- Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base. *Electrochimica Acta*. 2013. **89**: 377–386.
14. Lu Z., Yang S., Yang Q., Luo S., Liu C., Tang Y. A glassy carbon electrode modified with graphene, gold nanoparticles and chitosan for ultrasensitive determination of lead(II). *Microchimica Acta*. 2013. **180**(7–8): 555–562. doi:10.1007/s00604-013-0959-x.
 15. Baghayeri M., Alinezhad H., Fayazi M., Tarahomi M., Ghanei-Motlagh R., Maleki B. novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb(II) and Cd(II). *Electrochimica Acta*. 2019. **312**: 8088. doi:10.1016/j.electacta.2019.04.180.
 16. Seifi A., Afkhami A. & Madrakian T. Highly sensitive and simultaneous electrochemical determination of lead and cadmium ions by poly(thionine)/MWCNTs-modified glassy carbon electrode in the presence of bismuth ions. *J. Appl. Electrochem*. 2022. **52**: 1513–1523. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01728-4>.
 17. Nikitina N.A., Rastvorova E.G., Boychenko A.P. Inversion voltammetric determination of copper (II) and lead (II) using a carbon-silicon electrode. Bulletin of Kharkiv National University. 2011; 976; Chemistry. In. 20(43): 208–215.
 18. Lu Z., Zhang J., Dai W. et al. A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II). *Microchim Acta*. 2017. **184**: 4731–4740. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2521-8/>
 19. Sawan S., Maalouf R., Errachid A. Jaffrezic-Renault. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in the Voltammetric Detection of Heavy Metals: A Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. **131**: 116014.
 20. Hai T., Hung L. C., Phuong T.T.B., Ha B.T.T., Nguyen B.S., Hai T.D., Nguyen V.H. Multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb₂O₃/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. *Microchemical Journal*. 2020. **153**: 104456. doi:10.1016/j.microc.2019.104456.
 21. Memon F., Ameen S., Qambrani N., Buledi J.A., Khand N. H., Solangi, A. R., Taqvi S. I. H, Karaman C Karimi F., Afsharmanesh E. An improved electrochemical sensor based on triton X-100 functionalized SnO₂ nanoparticles for ultrasensitive determination of cadmium. *Chemosphere*. 2022. **300**: 134634.
 22. Fernandez-Bobes C. Anodic stripping of heavy metals using a hanging mercury drop electrode in a flow system / C. Fernandez-Bobes, M.T. Fernandez-Abedul et. al. *Electroanalysis*. 1998. **10**(10): 701–706.
 23. Stozhko N.Y., Lipunova G.N., Maslakova T.I. et al. A Thick-Film Carbon-Containing Electrode Modified with Formazan for Determining Copper, Lead, Cadmium, and Zinc. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004. **59**: 179–184. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000014748.34212.79>
 24. Rievaj M., Tomčík P., M., Čerňanská M. et. al Trace determination of lead in environmental and biological samples by anodic stripping voltammetry on carbon paste electrode. *Chem. anal.* 2008. **53**(5): 717–723.
 25. Armstrong K.C., Tatum C.E., Dansby-Sparks R.N et. al. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*. 2010. **82**(2): 675–680.
 26. Zavarise F.D., Merli D., Profumo A. Determination of Pb(2+) in natural waters with 2-mercaptopbenzimidazole-5-sulfonate (MBIS) chemically modified gold electrode. *Anal. chim. acta*. 2010. **668**(2): 17–181.
 27. Mhammedi M.A., Achak M., Bakasse M. et. al Electroanalytical method for determination of lead(II) in orange and apple using kaolin mo-

- dified platinum electrode. *Chemosphere*. 2009. **76**(8): 1130–1134.
28. Bas B., M. Jakubowska M. The renovated silver ring electrode in determination of lead traces by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Anal. chim. Acta*. 2008. **615**(1): 39–46.
29. Qijin W., Fen Y., Lina Z. et. al. Bucky-gel coated glassy carbon electrodes, for voltammetric detection of femtomolar leveled lead ions. *Talanta*. 2010. **82**(5): 1820–1825.
30. Jing L. , Shaojun , G, Yueming Z., Erkang W. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film L. Jing, G. *Anal. chim. acta*. 2009. **649**(2): 196–201.
31. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A, Harashchenko A.Yu., Karpenko S.V, Oblovatna S.Ya, Antoniuk N.G. Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. **57**(5): 535–541. doi.org/10.3103/S1068375521050136.
32. Kolbasov G.Ya. Elektrody dlia sensora rozchy-nenoho kysniu na osnovi oksydiv Ti, Zr ta W. G.Ya.Kolbasov, V.S. Vorobets. "Doslidzhennia u haluzi sensorykh system ta tekhnolohii": zbirnyk naukovykh prats z kompleksnoi prohramy fundamentalnykh doslidzhen NAN Ukrainy. Kyiv. 2006. 267–276.

Стаття надійшла 01.02.2024.