
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
В.И. ПЕХНЬО

Заместители главного редактора
Р. Е. ГЛАДЫШЕВСКИЙ
Г. Я. КОЛБАСОВ

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

В. П. АНТОНОВИЧ
В. Б. АРИОН
А. Г. БЕЛОУС
Л. А. БЕЛЯКОВА
В. В. БОНЬ
В. В. БРЕЙ
А. А. БРОВКО
А. И. ВОВК
А. В. ГРАФОВ
Ю. С. ДЗЯЗЬКО
В. И. КАЛЬЧЕНКО
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. С. КУБЛАНОВСКИЙ
С. В. МИХАЛОВСКИЙ
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
В. Н. НЕМЫКИН
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Н. С. СЛОБОДЯНИК
ТАН ДЗЯНГО
И. О. ФРИЦКИЙ
В. Я. ЧЕРНИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03142 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Телефон: (044) 225 30 21; факс: (044) 225 15 16; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО, компьютерная верстка В.П. МАЛИЦКАЯ

Сдано в печать 28.12.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 95 экз. Заказ

МПП «Лино». 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 83
ноябрь
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ТРУНОВА О.К., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., МАКОТРИК Т.О. Бігетероядерні комплекси 3d-металів з етилендіаміндіянтранною кислотою 3
- ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ПАВЛЕНКО Т.В., ПОГОРЕНКО Ю.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Синтез та провідні властивості твердих розчинів системи $BaF_2-PbF_2-CeF_3$ 18
- ЯЦЕНКО Т.В., ПАЛЬЧИК О.В., МАЛЫЦЕВА Т.В., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БОНДАРЕНКО Г.М. Вплив діоксиду марганцю в оксигідратах Zr, Sn, Ti на адсорбцію іонів свинцю, стронцію та радіонуклідів ^{90}Sr 26
- СЕЛІН Р.О., ДЕНИСЕНКО І.М., ОРАНСЬКИЙ Д.А., ВАРЗАЦЬКИЙ О.А. Синтез функціоналізованих бензо-9-краун-3 ефірів і реакції модифікації клатрохелатів Fe(II) 33

Фізична хімія

- МАЛЄТІН Ю.А., СТРИЖАКОВА Н.Г., ЗЕЛІНСЬКИЙ С.О., ТИЧИНА С.О., ДРОБНИЙ Д.М., ЧЕРНУХІН С.І., ТРЕТЬЯКОВ Д.О. Конденсатори подвійного електричного шару 38
- НОВОСЕЛОВА І.А., КУЛЕШОВ С.В., БИКОВ В.М. Властивості високодисперсних вуглецевих порошків, отриманих електролізом сольових розплавів 50
- ПРАВДА А.О., ЛАРІН В.І., ШАПОВАЛОВ С.А. Особливості електроосадження міді з кислих розчинів $Cu(NO_3)_2$ з добавкою гліцину 60

Содержание

Неорганическая химия

- ТРУНОВА Е.К., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., МАКОТРИК Т.А. Бигетероядерные комплексы 3d-металлов с этилендиаминдиантранной кислотой 3
- ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., ПАВЛЕНКО Т.В., ПОГОРЕНКО Ю.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Синтез и проводящие свойства твердых растворов системы $BaF_2-PbF_2-CeF_3$ 18
- ЯЦЕНКО Т.В., МАЛЫЦЕВА Т.В., ПАЛЬЧИК А.В., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БОНДАРЕНКО Г.Н. Влияние диоксида марганца в оксигидратах Zr, Sn, Ti на адсорбцию ионов свинца, стронция и радионуклидов ^{90}Sr 26
- СЕЛИН Р.А., ДЕНИСЕНКО И.Н., ОРАНСКИЙ Д.А., ВАРЗАЦКИЙ О.А. Синтез функционализированных бензо-9-краун-3 эфиров и реакции модификации клатрохелатов Fe(II) 33

Физическая химия

МАЛЕТИН Ю.А., СТРИЖАКОВА Н.Г., ЗЕЛИНСКИЙ С.А., ТЫЧИНА С.А., ДРОБНЫЙ Д.М., ЧЕР- НУХИН С.И., ТРЕТЬЯКОВ Д.О. Конденсаторы двойного электрического слоя	38
НОВОСЕЛОВА И.А., КУЛЕШОВ С.В., БЫКОВ В.Н. Свойства высокодисперсных углерод- ных порошков, полученных электролизом солевых расплавов	50
ПРАВДА А.А., ЛАРИН В.И., ШАПОВАЛОВ С.А. Особенности электроосаждения меди из кис- лых растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавкой глицина	60

Contents

Inorganic Chemistry

TRUNOVA E.K., BEREZHNYTSKA A.S., MAKOTRYK T.A. Biheteronuclear complexes of 3d-me- tals with ethylenediaminedisuccinic acid	3
PSHENYCHNYI R.M., PAVLENKO T.V., POGORENKO Yu.V., OMEL'CHUK A.O. Synthesis and conductivity properties of solid solutions the system $\text{BaF}_2\text{—PbF}_2\text{—CeF}_3$	18
YATSENKO T.V., MALTSEVA T.V., PALCHIK O.V., DZYAZKO Yu.S., BONDARENKO G.M. Influence of the manganese dioxide in the Zr, Sn, Ti oxyhydrates on the adsorption of lead ions, strontium ions and radionuclides ^{90}Sr	26
SELIN R.A., DENISENKO I.N., ORANSKYI D.A., VARZATSKII O.A. Synthesis of functionali- zed benzo-9-crown-3 ethers and modification reactions of iron (II) clathrochelates	33

Physical Chemistry

MALETIN Yu.A., STRYZHAKOVA N.G., ZELINSKY S.O., TYCHYNA S.O., DROBNY D.M., CHER- NUKHIN S.I., TRETYAKOV D.O. Electrochemical double layer capacitors	38
NOVOSELOVA I.A., KULESHOV S.V., BYKOV V.N. Properties of high disperse carbon pow- ders obtained by electrolysis in molten salts	50
PRAVDA A.A., LARIN V.I., SHAPOVALOV S.A. Features of copper electrodeposition from aci- dic $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solutions with glycine additive	60

УДК 541.49: 546.7+546.73+546.47 – 54-386

Е.К.Трунова*, А.С.Бережницкая, Т.А.Макотрик

**БИТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С ЭТИЛЕН-
ДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ***Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина*** e-mail: trunova@ionc.kiev.ua*

Разработаны методы синтеза гетеробиядерных комплексов 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой. Выбор схемы синтеза ГМК определяется термодинамическими константами устойчивости моноядерных комплексов. При близких $\lg K_{уст}$ монокомплексов синтез гетероядерных соединений проводится взаимодействием эквимольных количеств H_4edds с растворами солей соответствующих металлов. В случае, когда $\lg K_{уст}$ комплексов M_1edds и M_2edds отличаются на несколько порядков, монометаллический комплексонат меньшей устойчивости выступает как “строительный блок” для получения гетеробиядерного соединения, путем экзокоординации дополнительных ионов металлов. Для ГМК в растворах в зависимости от pH определены области существования разных протонных комплексных форм, оценена их устойчивость. Установлено строение твердых гетероядерных соединений. Показано, что структурный тип комплексов $M_1M_2L \cdot nH_2O$ зависит от природы монометаллических комплексов, формирующих ГМК.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексон, гетероядерные комплексы, 3d-металл, синтез, устойчивость, растворы, строение.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексы 3d-металлов на основе комплексонатов полиаминокарбонового ряда относятся к наиболее перспективным биологически активным соединениям, что обусловлено их высокой устойчивостью, хорошей растворимостью в воде и, как следствие, их легкой усвояемостью живыми организмами. В этом отношении интерес представляют комплексы на основе этилендиаминдиантарной кислотой (H_4edds , H_4L). Благодаря наличию в молекуле H_4edds природных фрагментов — остатков янтарной и аспарагиновой кислот, ее комплексы с биогенными металлами (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) обладают биологической активностью как за счет микроэлементов, так и самой кислоты, которая не только транспортирует микроэлемент в живой организм, но и сама является биостимулирующим компонентом [1–5]. Как гексадентатный карбоксилсодержащий лиганд H_4edds обладает способностью к поливариантной координации ионов металлов. По-

этому на ее основе возможно создание бигетероядерных (БГЯК) комплексонатов [6–8], содержащих во внутренней координационной сфере два биометалла одновременно. Синтез подобных комплексов обусловлен необходимостью решения научных и практических задач, связанных с получением новых биологически активных препаратов для сельского хозяйства и медицины. Образование БГЯК может повлечь за собой как изменение химических свойств соединений, так и увеличение их биологической активности. Такие препараты будут обладать полифункциональным действием, обеспечивая живые организмы сразу несколькими необходимыми микроэлементами.

В работе [9] показано, что в монометаллических комплексах 3d-металлов комплексон не реализует полностью дентатность по отношению к одному иону металла: лиганд координирован к катиону двумя α - и одной β -карбоксильными группами и двумя атомами азота ами-

ногрупп. Вторая β -COO-группа в силу стерических затруднений участия в координации не принимает, в результате чего создается возможность получения гетерометаллических соединений (ГМК), которые, как правило, представляют собой комплексы, в которых два разных металла присоединены к лиганду через мостиковые группы (как правило, карбоксилатные или воду). ГМК могут образовываться в том случае, когда лиганд имеет достаточную протяженность, чтобы не возникало пространственных затруднений в формировании гетерокомплексов. Кроме того, образование ГМК облегчается, если хелатные группировки расположены на различных концах молекулы лигандов.

В литературе наиболее изученными являются БГЯК $3d$ -металлов на основе этилендиаминтетраацетата (edta) и нитрилтриацетата (nta), которые охарактеризованы методом PCA: $M[Cr_2(\mu-OH)_2(nta)_2] \cdot xH_2O$ ($M = Ba, Ca, Mg$) [10], $M[Co(Hedta)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Ca, Sr, Ba$) [11], $[(NH_3)_5Co(nta)CuBr]Br \cdot 2H_2O$ [12], $\{Mg(H_2O)_4[Cu(edta)]\}$ [13]. Что касается исследований гетерокомплексов в растворе, то данных о них очень мало. В работах [14–17] изучены разнометаллические и смешанолигандные комплексы таких металлов, как $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Mo(V)$, $W(V)$ с edta, nta, edds, иминодиацетатом и некоторыми бидентатными лигандами типа этилендиамина. Для изучения возможности образования гетероядерных частиц авторами в основном использовался метод ЭСП. По изменению положения максимумов и интенсивности поглощения было показано образование ГМК и определено в них координационное число центральных атомов.

Практически во всех работах установлено образование гетерометаллических комплексов с неравноценной координацией металлов-комплексобразователей к функциональным группам лигандов. Согласно классификации М.А.Порай-Кошица [18], биметаллические комплексонаты типа $M_2L \cdot nH_2O$ или $M_1M_2L \cdot nH_2O$ подразделяются на комплексы со свернутой структурой, в которых один из центральных атомов входит в состав металлохелата в виде аниона $(ML)^{2-}$, а другой связывается через карбоксильные группы лиганда, играющих роль

мостика, и на комплексы развернутой структуры, в которых оба центральных атома одинаково координированы полидентатным лигандом, а роль мостика выполняет этилендиаминовый фрагмент. Имеющиеся в литературе данные о строении бигомо- и бигетерометаллических этилендиаминтетраацетатов переходных металлов свидетельствуют о том, что наиболее распространенными являются комплексы со свернутой структурой. При совмещении в биядерных комплексах катионов переходных и щелочноземельных металлов $M_1(M_{II}edta)nH_2O$ всегда образуются комплексы свернутого строения с неизменным составом внутренней сферы металлхелатного лиганда. В таких комплексах центральным атомом металлохелата являются только переходные металлы, образующие более устойчивые моноядерные соединения, чем щелочноземельные элементы [19–21].

Следует отметить, что значительное число известных ГМК по сути не являются гетероядерными комплексами, поскольку комплексон координирует только один металл, а второй металл со своей координационной сферой входит в состав комплекса в виде независимого противоиона. При синтезе таких катион-анионных комплексов в качестве исходных веществ выступают моноядерные комплексонаты металлов, содержащие, как правило, комплексный анион и катионные комплексы других металлов. Среди координационных соединений подобного типа достаточно хорошо изучены БГЯ комплексонаты висмута(III) с $3d$ -металлами: $[M(H_2O)_6][Bi(\mu-edta)]_2$ ($M = Cu, Co, Ni$) [22], $[Co(DH)_2(o-NH_2C_6H_4CH_3)_2]_2[Bi(\mu-edta)_2(H_2O)_2]$ [23], в которых аквакомплекс d -металла входит в состав ГМК в качестве комплексного катиона.

Количество работ по исследованию гетерометаллических комплексов $3d$ -металлов с этилендиаминдигидратной кислотой весьма ограничено. Так, имеются сведения о существовании БГЯК в растворах для $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ [24–26]. Показано, что гетерокомплексы образуются при взаимодействии эквимольных количеств неорганических солей металлов (или протонированных монокомплексов) с

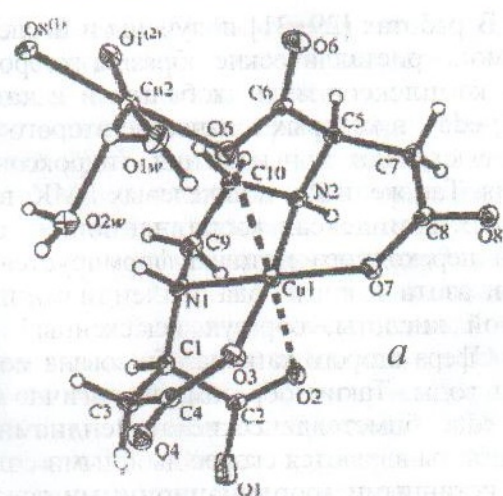
edds. На основании данных pH-метрического титрования и ЭСП установлены области существования ГМ-комплексов, перекрывающиеся с областями, в которых существуют гомометаллические соединения. Определены гидратный состав и магнитные свойства ГМК, однако ничего не сказано об устойчивости бигетероядерных комплексов, не выявлено соотношение устойчивости ГМК к устойчивости моноядерных соединений, являющихся составляющими БГЯК.

Большинство работ, посвященных разнометаллическим комплексам на основе edds, — рентгеноструктурного плана. Исследованы кристаллы комплексов $[\text{Ni}(\text{S,S})\text{-eddsCa}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}[\text{Niedds}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, выделенные при медленном концентрировании растворов эквимольных никелькальциевых (никельцинковых) комплексов с edds [27, 28]. Установлено, что в структуре этилендиаминдисукуцинатоникелата кальция координационный полиэдр катионов Ni^{2+} представляет собой искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого находятся два атома азота и два атома кислорода аланинатных циклов, аксиальные положения занимают атомы кислорода глицинатных хелатных циклов. Таким образом реализуется транс-О(5)-конфигурация комплекса $[\text{Niedds}]^{2-}$. С этими данными согласуются магнитные моменты синтезированного комплекса ($\mu = 3.07$ мБ), характерные для высокоспиновых октаэдрических комплексов никеля. Ион кальция в комплексе имеет координационное число 7 и его координационная сфера сформирована двумя атомами кислорода лиганда edds^{2-} и 5 молекулами воды. Координационный полиэдр Ca^{2+} — искаженный одношапочный октаэдр.

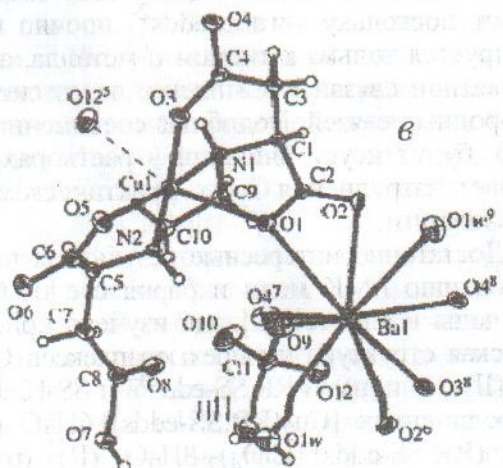
Замена Ca^{2+} на Zn^{2+} во внешней сфере комплекса сопровождается изменением характера структуры. В $\text{Zn}[\text{Niedds}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ структура формируется анионами $[\text{Niedds}]^{2-}$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Ион никеля находится в октаэдрическом окружении донорных атомов edds (аналогично комплексу $[\text{Ni}(\text{S,S})\text{-eddsCa}(\text{H}_2\text{O})_5]$), координационная сфера иона цинка состоит из 6 молекул воды. В целом комплекс имеет полимерную структуру, в которой между цепочечными анионными комплексами никеля располагаются цепочечные аквакомплексы цинка.

В работах [29–31] получены и исследованы монокристаллические образцы гетероядерных комплексов меди, кобальта и ванадия с (S,S)-edds, в которых в качестве второго катиона выступают ионы магния, гидроксония и калия. Так же, как и в никелевых ГМК, в описанных комплексах координационная сфера иона переходного металла формируется атомами азота и кислорода этилендиаминдиантарной кислоты, образуя искаженный октаэдр. Сфера второго катиона образована молекулами воды. Таким образом, аналогично ГМК для edta, биметаллические этилендиаминдисукуцинаты являются скорее двойными солями, чем истинными координационными соединениями, поскольку лиганд edds^{2-} прочно координируется только катионом d-металла, а второй катион связан в комплексе через систему водородных связей. Подобные соединения, видимо, будут неустойчивыми в растворах, что вызовет затруднения в их практическом использовании.

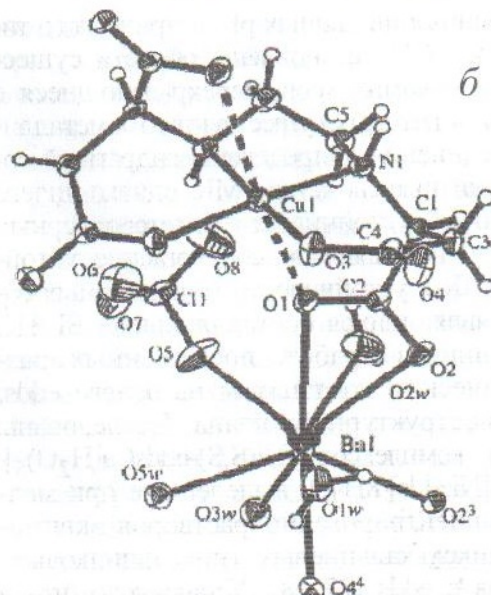
Достаточно интересные результаты по исследованию ГМК меди и бария с edds были получены в работе [32], где изучена кристаллическая структура четырех комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ba}(\text{II})$ с анионами RR,SS-edds^{4-} и SS-Hedds^{3-} . В соединениях $[\text{Cu}_2(\text{RR,SS-edds})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{RR,SS-edds})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (II) (рис. 1, а, б) лиганд образует шестикoordинационные хелатные комплексы $[\text{Cu}(\text{edds})]^{2-}$ с атомами азота и кислорода пропионатных групп в экваториальных позициях и атомами кислорода ацетатных групп в аксиальных вершинах. В комплексах $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{SS-Hedds})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{Ba}_3[\text{Cu}_2(\text{RR,SS-edds})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV) (рис. 1, в, г) одна из пропионатных ветвей — протонированная в III и депротонированная в IV — не входит в координационную сферу иона $\text{Cu}(\text{II})$. На ее место в экваториальной плоскости перемещается ацетатная ветвь, а свободную аксиальную позицию занимает атом О перхлорат-иона. При этом связи $\text{Cu}-\text{O}$ с ацетатными группами и ClO_4^- удлинены. В структуре I второй атом Cu выступает в роли противоиона, образуя связи с атомами О двух молекул воды и тремя атомами О лигандов edds. Катионы Ba^{2+} в II–IV гидратированы и связаны



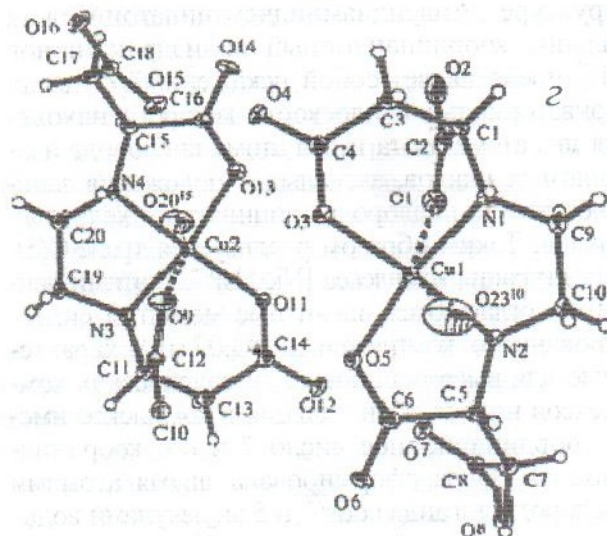
a



b



б



2

Рис. 1. Фрагмент структур комплексов $[Cu_2(RR,SS-Edds)] \cdot 6H_2O$ (a); $Ba[Cu(RR,SS-Edds)](ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (II) (б); $Ba[Cu(SS-HEdds)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ (в); $Ba_3[Cu_2(RR,SS-Edds)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (г).

с атомами О комплексных анионов (за исключением одного из катионов в IV) и анионов ClO_4^- . Координационное число бария равно 9. Структурные единицы в I–IV связаны в слои, а в I слои объединены в каркас за счет системы водородных связей. В II и III между слоями осуществляются лишь слабые Н-связи (по одной на структурную единицу). В IV мостиком между слоями служат перхлорат-анионы, связанные с атомами Ba и Cu соседних слоев.

В растворах также установлено образование в БГЯК Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), имеющих строение искаженного октаэдра, в которых один из катионов связан с NH- и диссоциированными-

ми β -COO-группами лиганда, а координационная сфера второго металла образована атомами кислорода цепочечных карбоксильных групп и молекулами воды [6, 7, 9, 24, 26].

Таким образом, БГЯК на основе H_4edds , как правило, представляют собой комплексы свернутой структуры, в которых два разных металла присоединены к лиганду через мостиковые карбоксилатные группы с неравноценной координацией катионов к функциональным группам лиганда.

В данной работе представлены результаты исследования гетерометаллических комп-

Таблица 1

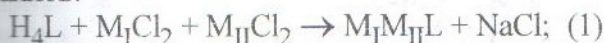
Данные химического анализа для ГМК 3d-металлов с H₄edds

Соединение M _I M _{II} L·nH ₂ O	Вычислено, %					Найдено, %				
	M _I	M _{II}	C	H	N	M _I	M _{II}	C	H	N
[FeCu(L)]Cl·3H ₂ O	11.27	12.77	24.14	3.62	5.63	11.29	12.81	24.25	3.54	5.63
[FeMn(L)]Cl·4H ₂ O	11.05	10.86	23.92	3.95	5.53	11.15	10.92	24.00	3.88	5.48
[FeZn(L)]Cl·4H ₂ O	10.84	12.58	23.23	3.87	5.42	10.87	12.62	23.45	3.88	5.47
[CuMn(L)]·4H ₂ O	13.27	11.49	25.08	4.18	5.85	13.31	11.46	25.11	4.07	5.90
[CuZn(L)]·4H ₂ O	13.00	13.31	24.56	4.09	5.73	12.97	13.26	24.78	4.01	5.79
[ZnMn(L)]·3H ₂ O	14.07	11.90	25.97	3.90	6.06	13.98	11.88	26.05	3.93	6.00
[CuCo(L)]·4H ₂ O	13.16	12.23	24.87	4.14	5.80	13.22	12.14	24.91	4.10	5.80

лексов 3d-металлов (Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II)) с H₄edds в растворах и в твердом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез гетерометаллических комплексонатов осуществлялся двумя способами:

взаимодействием эквимольных количеств лиганда и растворов солей соответствующих металлов:



взаимодействием протонированных монокомплексов одного из металлов с неорганической солью другого металла:



M_I, M_{II} = Mn(II); Fe(III); Co(II); Cu(II); Zn(II).

Выбирая схему получения ГМК, особое внимание уделяли термодинамическим константам устойчивости моноядерных комплексов (lgK_{уст}), что в дальнейшем обуславливало порядок смешивания компонентов при их синтезе. При близких значениях lgK_{уст} монокомплексов предпочтительной схемой синтеза будет (1). В случае, когда значения lgK_{уст} комплексов M_Iedds и M_{II}edds отличаются на несколько порядков, ГМК образуются по схеме (2). При этом монометаллический комплексонат, обладающий меньшей устойчивостью, служит "строительным блоком" для получения гетеробиядерного соединения путем экзokoординации дополнительных ионов металлов, то есть моноядерные комплексы выступают в роли металлхела-

Таблица 2

Данные масс-спектрометрии для ГМК 3d-металлов с edds

Комплекс	M _K (теор.)*	m/z (эксп.)
[FeCu(edds)]Cl·3H ₂ O	497.0	496.86
[FeMn(edds)]Cl·4H ₂ O	506.5	506.52
[FeZn(edds)]Cl·4H ₂ O	516.5	516.70
[CuMn(edds)]·4H ₂ O	478.5	478.34
[CuZn(edds)]·4H ₂ O	488.5	489.00
[ZnMn(edds)]·3H ₂ O	462.0	462.19
[CuCo(edds)]·4H ₂ O	482.5	482.50

* M_K — молекулярная масса комплекса.

тных лигандов, способных координировать второй ион металла.

ГМ этилендиаминдисукуцинаты Fe(III)—Cu(II) и Mn(II)—Zn(II) были синтезированы по схеме (1), ГМК Fe(III)—Mn(II), Fe(III)—Zn(II), Cu(II)—Co(II), Cu(II)—Mn(II), Cu(II)—Zn(II) — по схеме (2). Индивидуальность БГЯК устанавливали по результатам элементного анализа (табл. 1) и масс-спектрометрии (табл. 2).

Содержания элементов (C, H, N,) определяли на анализаторе Perkin-Elmer CHN 2400. Количество металлов в комплексонатах устанавливали методом адсорбционной спектроскопии на спектрометре Philips Pye Unicam 80002 и комплексонометрическим титрованием.

Масс-спектры регистрировали на приборе ВЭЖХ-МС "Интегрити" (фирма Waters), 70

эВ, в диапазоне 20–500 а.е.м. Интерфейс particle-beam — система “Интегрити” оптимизирована для идентификации нелетучих органических веществ.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрометре марки Specord M-40 UV-VIS в области 50000–11000 см⁻¹ в кварцевых кюветках, $l = 1$ см. Исследовали водные растворы концентрации 10⁻²–10⁻⁴ моль/л. Раствор сравнения — вода. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре той же марки со специальными приставками, собирающими отраженный свет и направляющими его на детектор. В качестве стандарта использовали вещество, одинаково отражающее свет во всем интервале спектра (свеженапыленный MgO).

Измеряли pH с точностью ± 0.05 на pH-метре 150-МА.

Спектры ЭПР записывали на ЭПР спектрофотометре трисантиметрового диапазона PS 100 X фирмы ADANI. Инфракрасные спектры — на спектрофотометре Specord M-80 в области 4000–400 см⁻¹ в таблетках с KBr (прессование проводили без вакуумирования).

Термогравиметрические измерения выполняли на дериватографе E.Paulik–J.Paulik–L.Erdey, Q-1500 в интервале температур 20–500 °C в присутствии носителя Al₂O₃ (безводный). Скорость нагрева 5 °C/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучали ГМК в растворах методом ЭСП при эквимольном соотношении компонентов. Достаточно подробно подобные исследования описаны ранее [6–8], поэтому в данной работе внимание в основном будет уделено устойчивости и областям существования разнопротонированных гетероядерных комплексов. На рис. 2, а, б в качестве примера приведены электронные спектры поглощения БГЯК развернутого и свернутого типа, в которых наблюдаются полосы в области одного и того же $d-d$ -электронного перехода для обоих металлов-комплексобразователей. Однако положения $\nu_{\max}$ отличаются от таковых для монометаллических систем. Так, для системы Cu(II):Fe(III):edds = 1:1:1 (рис. 2, а) максимумы поглощения при 20000 и 29600 см⁻¹, относящиеся к ${}^4E_g \rightarrow {}^6A_1$ и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ переходам иона Fe³⁺, и 15100 см⁻¹, от-

носящиеся к $B_{1g} \rightarrow E_g$ переходу иона Cu²⁺, сильнее по интенсивности и bathохромно сдвинуты относительно $\nu_{\max}$ в ЭСП моноядерных комплексов, что свидетельствует об образовании гетерометаллических комплексных частиц. Поскольку в ГМ-системе хорошо прописаны максимумы для обоих металлов, можно предположить, что оба центральных атомы связаны с этилендиаминдиэтановой кислотой равноценно, а два октаэдра сшиваются мостиковыми карбоксильными группами. На это указывают расчетные и экспериментальные значения $\lambda_{\max} = 663$ нм для Cu²⁺, отвечающие экваториальным донорным группам NH и 3CO [33, 34]. Таким образом, комплекс FeCuеддс относится к комплексу развернутого типа, который характерен и для ГМК ZnMnedds [6].

В ЭСП гетерометаллического комплекса свернутого типа CuCoеддс (рис. 2, б) положение основного термина $B_{1g} \rightarrow E_g$ иона Cu²⁺ (15340 см⁻¹) претерпевает незначительный гип-

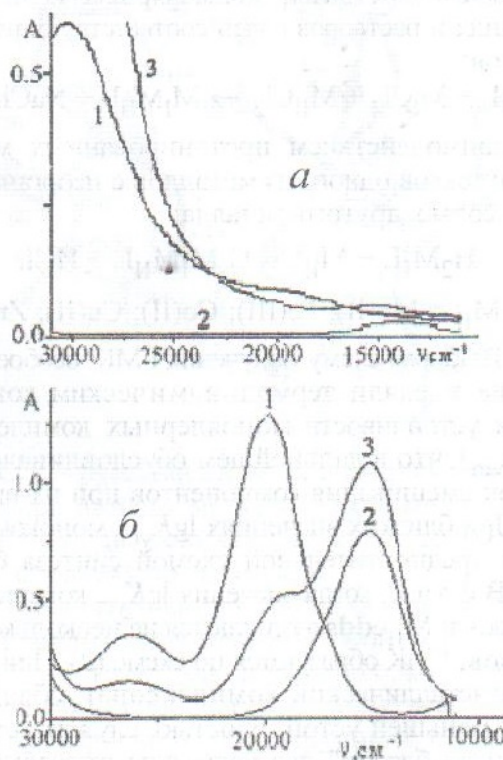


Рис. 2. ЭСП моно- и гетерометаллических комплексов: а — развернутого (1 — FeL, 2 — CuL, 3 — FeCuL); б — свернутого (1 — CoL, 2 — CuL, 3 — CoCuL) типа.

Таблица 3

Положение основных полос *d-d*-переходов в спектрах диффузного отражения гетерометаллических комплексов 3d-металлов с edds

Комплекс	$\nu_{\max}$, см^{-1}	Переход
ZnMnedds	22000–25000	$A_{1g} \rightarrow T_{1g} (\text{Mn}^{2+})$
CuCoedds	19790	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) (\text{Co}^{2+})$
	26220	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F) (\text{Co}^{2+})$
	15089	$A_{1g} \rightarrow T_{2g} (\text{Cu}^{2+})$
CuMnedds	19600	$A_{1g} \rightarrow T_{1g} (\text{Mn}^{2+})$
	14400	$A_{1g} \rightarrow T_{2g} (\text{Cu}^{2+})$
	24800	${}^4E_g \rightarrow {}^6A_1 (\text{Fe}^{3+})$
FeZnedds	13359	$A_{1g} \rightarrow T_{2g} (\text{Cu}^{2+})$
	24210	${}^4E_g \rightarrow {}^6A_1 (\text{Fe}^{3+})$
	14703	$A_{1g} \rightarrow T_{2g} (\text{Cu}^{2+})$
FeCuedds	22210	${}^4E_g \rightarrow {}^6A_1 (\text{Fe}^{3+})$
	18940	$A_{1g} \rightarrow T_{1g} (\text{Mn}^{2+})$

сохромный сдвиг по сравнению с аналогичным для комплекса Cuedds (15385 см^{-1}), что может свидетельствовать об однотипном окружении Cu^{2+} как в ГМК, так и в комплексе Cuedds. Максимумы *d-d*-переходов для иона Co^{2+} в CuCoedds по сравнению с Coedds существенно смещены в область низких частот ($26480 \rightarrow 26245 \text{ см}^{-1}$ (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$); $19800 \rightarrow 19212 \text{ см}^{-1}$ (${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$). Вероятно, что в бигетероядерном комплексе лиганд реализует максимальную дентатность именно по отношению к иону Cu^{2+} , а координационная сфера Co^{2+} образована атомами кислорода цепочечных карбоксильных групп и молекулами воды (комплекс свернутого типа). Образование комплекса свернутого типа может быть объяснено также большей электроотрицательностью и меньшей поляризуемостью иона Cu^{2+} по сравнению с ионом Co^{2+} , что облегчает возможность образования более прочных связей Cuedds и формирования первой внутренней координационной сферы комплекса ГМК вокруг иона меди. Аналогичное строение имеют и комплексы MnCu-edds, MnZnedds, CuZnedds, FeMn-

edds, FeZnedds. Таким образом, наличие в монометаллических комплексах 3d-металлов с edds вакантных донорных центров (свободные β -карбоксильные группы), способных к образованию связей с другими металлами, определяют возможность их использования в качестве конструкционных блоков для синтеза гетерометаллических комплексов свернутого типа.

Положения полос *d-d*-переходов для ионов металлов в СДО твердых образцов ГМК (табл. 3) аналогичны положениям соответствующих полос в растворах и отвечают октаэдрическому окружению центрального атома.

На основании данных табл. 3 можно предположить, что БГЯК в растворах и твердом состоянии имеют близкое строение.

По данным ЭСП были рассчитаны константы устойчивости синтезированных ГМК и определены области их существования (табл. 4, рис. 2). Все синтезированные БГЯК на несколько порядков устойчивее соответствующих монометаллических комплексов, содержащих одинаковые протонные формы edds

$$(\lg K_{\text{уст}} M_I M_{II} (\text{H}_n \text{L}) > \lg K_{\text{уст}} M_I \text{H}_n \text{L} > \lg K_{\text{уст}} M_{II} \text{H}_n \text{L})$$

за счет образования связей, а соответственно, и металлоциклов, двух катионов с донорными атомами лиганда. Например, если сравнить значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов FeL (18.71); ZnL (13.81) и FeZnL (24.49), то разница в устойчивости ГМК и железосодержащего комплекса почти в 2 раза ниже соответствующей разницы ГМК и ZnL

$$\Delta \lg K_{\text{FeZnL-FeL}} = 6.29; \Delta \lg K_{\text{FeZnL-ZnL}} = 11.72.$$

Вероятно, это обусловлено тем, что в разнометаллическом комплексе ион Zn^{2+} образует в 2

Таблица 4

Значения констант устойчивости ГМК 3d-металлов с H_4edds

Комплекс	$\lg K_{\text{уст}}$						
	Fe–Cu	Zn–Mn	Fe–Zn	Fe–Mn	Cu–Mn	Cu–Zn	Cu–Co
$M_I M_{II} (\text{H}_3 \text{L})$	4.15	—	—	—	—	—	—
$M_I M_{II} (\text{H}_2 \text{L})$	6.68	5.07	5.19	5.68	5.14	5.23	6.13
$M_I M_{II} (\text{HL})$	12.48	7.52	12.68	12.68	18.35	22.89	13.06
$M_I M_{II} (\text{L})$	27.04	22.89	24.49	22.89	23.67	23.10	24.01

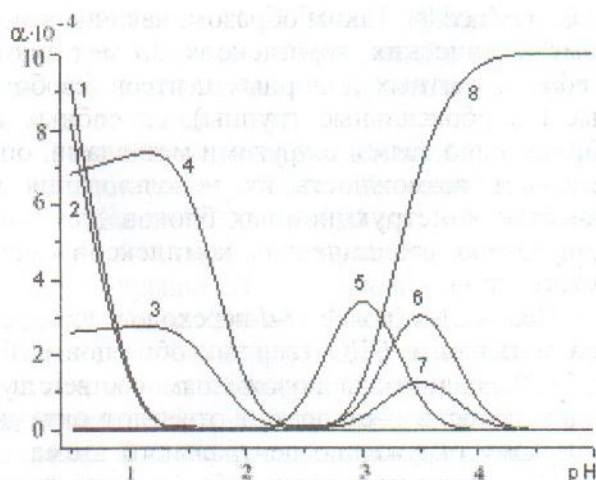


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексных форм в зависимости от pH в системе Fe:Cu:edds = 1:1:1, $C_M = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (заряды комплексных ионов опущены): 1 — FeHL; 2 — CuHL; 3 — FeCu(H₂L); 4 — FeCu(H₂L); 5 — FeCu(HL); 6 — FeL; 7 — CuL; 8 — FeCuL.

раза меньше связей, чем ион Fe³⁺. Аналогичная тенденция наблюдается и для ГМК Fe–Mn, Cu–Mn, Cu–Zn и Cu–Co. Этот факт является подтверждением того, что указанные комплексы — свернутого типа, в которых лиганд реализует максимальную дентатность по отношению к иону Fe³⁺ или Cu²⁺, а ионы Mn²⁺, Zn²⁺ или Co²⁺ занимают так называемое внешнесферное положение по отношению к edds, образуя связи только с карбоксигруппами лиганда и молекулами воды. Для депротонированных ГМК развернутого типа (FeCuL, ZnMnL) наблюдается увеличение устойчивости приблизительно на 9 порядков ($\lg K_{уст} Fe/CuL = 18.71/18.75$, $\lg K_{уст} Mn/ZnL = 12.94/13.81$) по сравнению с монометаллическими соединениями, что обусловлено образованием прочной связи металлов-комплексобразователей с аминогруппами edds, а также “спивкой” молекулы комплекса β-карбоксильной группой, которая является мостиковой между двумя центральными атомами [35].

По значениям констант устойчивости для исследуемых гетерометаллических систем построены диаграммы распределения комплексов, отличающихся степенью протонирования этилендиаминдигидратной кислоты (рис. 3).

Образование гетерометаллических комплексов начинается уже в сильно кислой среде (pH > 1.0) и при повышении pH образуются менее протонированные ГМК: $M_I M_{II}(H_3L) \rightarrow M_I M_{II}(H_2L) \rightarrow M_I M_{II}(HL) \rightarrow M_I M_{II}(L)$, устойчивость которых последовательно возрастает (табл. 4). Наряду с БГЯК накапливаются и монокомплексы с разными протонными формами edds, однако их области существования несколько уже по сравнению с областями существования гетерокомплексов, что объясняется большей термодинамической устойчивостью разнометаллических соединений. При этом при pH ≈ 2.5 образуется максимальное число гетеро-

Таблица 5

Результаты термогравиметрического исследования гетерометаллических комплексов 3d-металлов с этилендиаминдигидратной кислотой

Комплекс	Процесс дегидратации				T _{дестр.} °C	
	Эндо-эффекты, °C	Потеря массы, %		H ₂ O, моль	начало	конец
		най-дено	рассчитано			
[FeCu(L)]Cl·3H ₂ O	85	3.87	3.59	1	213	475
	114	3.64	3.59	1		
	153	3.75	3.59	1		
[FeMn(L)]Cl·4H ₂ O	92	3.84	3.82	1	200	424
	117	10.33	11.40	3		
	155					
[FeZn(L)]Cl·4H ₂ O	110	4.01	3.74	1	200	432
	121	11.3	11.23	3		
[CuMn(L)]·4H ₂ O	85	4.03	3.76	1	226	434
	145	10.89	11.27	3		
	174					
[CuZn(L)]·4H ₂ O	106	3.76	3.68	1	320	442
	131	10.77	11.04	3		
	169					
[ZnMn(L)]·3H ₂ O	96	6.87	7.79	2	253	470
	127	3.54	3.89	1		
[CuCo(L)]·4H ₂ O	102	4.03	3.72	1	240	475
	125	11.09	11.18	3		
	158					

биядерных частиц, содержащих от ди- до тетрапротонированных анионов edds. При этом при переходе от ди- к моно- и депротонированным формам $\lg K_{уст}$ увеличивается почти в 2 раза. Следует отметить, что при $pH > 3.0$ в ГМ-системах происходит образование не только гетероядерных, но и монокомплексов ML. Такое распределение комплексных форм в тройной системе определяется, в первую очередь, устойчивостью сосуществующих комплексов, а также концентрационным фактором. При образовании эквимольных комплексов в растворе будут находиться несвязанные L^{4-} -анионы, что создает возможность образования комплексов несмешанного типа (монойдерных). Для всех изученных гетерометаллических систем доминирование комплексов, содержащих лиганд в одной и той же протонной форме, наблюдается приблизительно в одинаковых областях pH.

Гетерометаллические комплексы в твердом виде были выделены из растворов при $pH \approx 5.0$ (область доминирования ГМК). Гидратный состав ГМК установлен методом дифференциально-термического анализа (табл. 5). Термолиз всех исследованных ГМК протекает однотипно и носит ступенчатый характер. На первой стадии разложения в интервале температур $90-160^\circ C$ происходит их дегидратация, которая сопровождается эндотермическими эффектами. Широкий температурный интервал, достаточно высокая температура процесса и соответствующая убыль массы, зафиксированная на кривых TG, позволяет заключить, что в молекулах гетеробиядерных комплексов содержатся как внешнесферные молекулы воды ($t_{дегидр} = 85-105^\circ C$), так и координированные, объединенные водородными связями ($t_{дегидр} \approx 110-120$ и $150-175^\circ C$). В области $t \approx 200-320^\circ C$ происходит де-

Таблица 6

Основные колебательные частоты и их отнесение в ИК-спектрах гетерометаллических комплексов 3d-металлов с edds

Комп-лекс	Основные полосы поглощения (ν) и их отнесение, cm^{-1}							
	COO_{as}^-	COO_s^-	$\Delta\nu$	M-O	M-N	C-H	$H_2O_{внутр}$	$H_2O_{внеш}$
FeCuL	1609	1441	169	666	450	2941	3250	3434
		1389	220	593	472	2902		
		1313	285					
FeMnL	1610	1400	187	680	455	2965	3246	3440
		1587	256	575		2912		
		1318		534		2870		
FeZnL	1660	1419	167	682	460	2955	3182	3334
		1623	204	650		2878		
		1603		555		2675		
CuMnL	1599	1401	198	617,563	453	2977	3254	3418
		1311	288	563				
CuZnL	1610	1400	200	618	450	2816	3118	3435
		1310	300	520		2528		
ZnMnL	1626	1421	167	628	436	2943	3242	3392
		1571	204	572	476	2362		
				502				
CuCoL	1636	1390	256	620	456	2943	3242	3394
		1620		576		2362		
ZnNiL	1600	1410	190	680	455	2952	3262	3445
		1329	271	612				
		1312	288	557,500				

струкция органического лиганда с удалением карбоксильных и аминогрупп edds в виде CO_2 и NO_2 соответственно, сопровождающаяся рядом эндо- и экзо-эффектов. Полное разложение ГМ соединений заканчивается при $t > 430^\circ C$.

Для определения способа координации металлов с функциональными группами edds были сняты ИК-спектры ГМК, отнесение важнейших полос поглощения в которых проведено в соответствии с данными литературы для комплексонов [36–39], монойдерных комплексов и структурно охарактеризованного соединения $NiZnedds$ [40] (табл. 6). ИК-спектры комплексонов состава $M_I M_{II} L \cdot nH_2O$ весьма сходны между собой и со спектрами го-моиядерных комплексов $ML \cdot nH_2O$. Полосы поглощения $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_s(COO^-)$ имеют значения ~ 1600 и 1380 см^{-1} соответственно, что

указывает на ионный тип связи ионов M_I и M_{II} с атомами кислорода ионизированных карбоксильных групп. Однако смещение полос $\nu_{as}(C-O)$ в ГМК в высокочастотную область по сравнению с монокомплексами [37, 40], свидетельствует о большем вкладе ковалентной составляющей в ионную связь в гетероядерных соединениях.

Как следует из табл. 6, полосы ν колебаний карбоксильных групп проявляются в виде дублетных или триплетных полос, что указывает на разный способ их координации в гетерометаллических комплексах. Разница в положении полос $\nu_s(COO^-)$ и $\nu_{as}(COO^-)$ составляет $\Delta\nu_1 \sim 200 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_2 \sim 168-190 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии как монодентатно координированных карбоксильных групп, так и о бидентатно-мостиковом характере их связывания [39]. Расщепление полос, отвечающих за связь $M-O$, и их разная энергия также свидетельствуют в пользу неравноценностей связи металлов с карбоксильными атомами кислорода edds.

Полоса колебаний $\nu(M-N)$ для разных ГМК имеет разную частоту и мультиплетность. Так, для комплексов $FeMnL$, $CuMnL$, $CuCoL$, $NiZnL$ она имеет синглетный характер и относительно соответствующих монокомплексов смещена в область низких частот. Следовательно, при формировании гетеробиядерных соединений из соответствующих им моноядерных усиливается ковалентная связь одного из металлов с аминогруппами по сравнению с $M_I L$, а ион M_{II} в образовании этой связи не участвует. Это подтверждает сделанный ранее вывод об образовании перечисленных выше ГМК в виде комплексов, имеющих свернутое строение.

В комплексах $FeCuL$ и $ZnMnL$ полоса колебаний $M-N$ проявляется в виде дублета, что указывает на неравноценность связи металлов с атомами азота в ГМК. Значение частоты $\nu_1(M-N) = 450 \text{ см}^{-1}$ в комплексе $FeCuL$ соответствует таковой в комплексе CuL (449 см^{-1}), а $\nu_2(M-N) = 472 \text{ см}^{-1}$ близко к $\nu(M-N) = 478 \text{ см}^{-1}$ в комплексе FeL . Аналогичная ситуация наблюдается и для комплекса $ZnMnL$: $\nu_1(M-N) = 436 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(M-N) = 476 \text{ см}^{-1}$ (для монометаллических — $\nu(M-N) = 480 \text{ см}^{-1}$). Следова-

но, комплексы $FeCuL$ и $ZnMnL$ относятся к комплексам развернутого типа, в которых каждый из ионов металла является равноправным партнером при образовании связей с донорными атомами лиганда.

По сравнению со спектрами комплексов ML в ИК-спектрах ГМК полоса валентных колебаний связи $C-N$ сильно расщеплена, что также характерно для по-разному координированных атомов азота. Кроме того, мультиплетность $\nu(C-N)$ может свидетельствовать о наличии в комплексах разветвленной сети внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Во всех ИК-спектрах ГМК присутствует широкая полоса в области $3400-3200 \text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям молекул воды. Проявление ее на спектрах в виде дублета свидетельствует о том, что в исследованных гетерометаллических комплексах имеются как внешнесферные молекулы воды, так и молекулы H_2O , занимающие внутрисферное положение. Этот вывод хорошо коррелирует с данными термогравиметрии.

Для ГМ комплексов $MnCu$ edds, $MnZn$ edds и $CuZn$ edds были сняты спектры ЭПР в замороженных растворах (77 K) (табл. 7).

Таблица 7

Параметры спектров ЭПР для ГМК 3d-металлов с edds

Комплексе	g_0	A^{Mn}	g_{II}^{Cu}	A_{II}^{Cu}
Mnedds	1.995	125	—	—
Cuedds	—	—	2.3	170
MnCu	2.0016	123	2.42	130
MnZn	2.0006	125	—	—
CuZn	—	—	2.355	140

В спектрах ЭПР комплексов $MnCu$ edds (рис. 4) и $MnZn$ edds присутствуют шесть линий сверхтонкой структуры, соответствующих иону $Mn(II)$, с параметрами $g = 2.0016$ и 2.0006 и константой сверхтонкой структуры $A^{Mn} = 123 \text{ Гс}$ и $A^{Mn} = 125 \text{ Гс}$ соответственно. Как и в случае монокомплексов, константа СТС имеет достаточно высокое значение и характерна для комплексов, в которых связь Mn^{2+} осу-

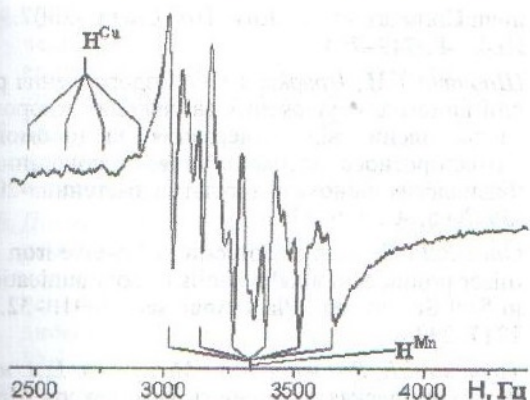


Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса $MnCu edds$ в ДМФА при 77 К.

ществляется через атомы кислорода. Наличие в ЭПР-спектрах комплекса $MnCu edds$ полос, характерных для иона меди(II), и близкие значения g_{II}^{Cu} и A_{II}^{Cu} в ГМК с аналогичными для комплекса $Cu edds$, свидетельствует о том, что координационное окружение Cu^{2+} в ГМК состоит из двух атомов азота и двух атомов кислорода, а некоторое уменьшение константы СТС связано с присутствием второго металла в системе.

В случае комплекса $MnZn edds$ ближайшее координационное окружение иона Mn^{2+} состоит из атомов азота и атомов кислорода, а существенное уширение линий и высокое значение константы СТС по сравнению с комплексом $Mn edds$ обусловлено наличием второго металла в ГМК.

ВЫВОДЫ. Введение в состав одного из моноядерных комплексов 3d-металла с edds второго d-металла приводит к образованию гетероядерного комплекса состава $M_1M_2L \cdot nH_2O$. В зависимости от термодинамической устойчивости монометаллических комплексов, являющихся составляющими ГМК, в последних реализуется либо равноценная координация каждого центрального атома с функциональными группами лиганда (комплекс развернутого типа), либо к одному из металлов edds реализуется максимальную дентатность, а координационная сфера второго металла формируется цепочечными карбоксильными группами edds и внутрисферными молекулами воды (комплексы свернутого типа). В последнем случае монометаллический комплекс, обладающий меньшей устойчи-

востью, служит конструкционным блоком для синтеза гетеробиядерного соединения.

Все синтезированные гетерометаллические комплексы на несколько порядков устойчивее соответствующих монокомплексов за счет образования дополнительных связей, а следовательно, и металлоциклов с донорными атомами лиганда.

При образовании ГМК свернутого типа центральный атом, занимающий так называемое внутрисферное положение, формирует искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из двух атомов азота и атомов кислорода α - и β -карбоксильных групп edds. При этом образуются три 5-членных (два глициновых и один этилендиаминовый) и один 6-членный (β -аланиновый) металлоцикла. Координационную сферу второго металла занимают моно- и бидентатно координированные карбоксильные группы edds и молекулы воды. Вероятнее всего, комплексы имеют полимерное строение, образованное структурными блоками $M_1 edds$ и $M_{II} O edds (H_2O)_n$, которые бидентатно связаны через атомы кислорода β -карбоксильной группы edds.

БІГЕТЕРОЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ 3d-МЕТАЛІВ З ЕТИЛЕНДІАМІНДІАНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

О.К.Трунова*, О.С.Бережницька, Т.О.Макотрик

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна
* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Розроблено методи синтезу гетеробиядерних комплексів 3d-металів з етилендіаміндіантарною кислотою. Вибір схеми синтезу ГМК визначається термодинамічними константами стійкості моноядерних комплексів. При близьких lgK_{CT} монокомплексів синтез гетероядерних сполук проводиться взаємодією еквімолярних кількостей edds з розчинами солей відповідних металів. В тому випадку, коли lgK_{CT} комплексів $M_1 edds$ і $M_{II} edds$ відрізняються на кілька порядків, монометалльний комплексонат, який має меншу стійкість, виступає як "будівельний блок" для одержання гетеробиядерної сполуки шляхом екзокоординації додаткових іонів металів. Для ГМК у розчинах у залежності від рН визначено області існування різних протонних комплексних форм, оцінено їх

стійкість. Встановлено будову твердих гетероядерних сполук. Показано, що структурний тип комплексів $M_I M_{II} L \cdot nH_2O$ залежить від природи монометальних комплексів, які формують ГМК.

Ключові слова: комплексон, гетероядерні комплекси, 3d-метал, синтез, стійкість, розчини, будова.

BIHETERONUCLEAR COMPLEXES OF 3d-METALS WITH ETHYLENEDIAMINEDISUCCINIC ACID

Е.К.Трунова*, А.С.Бережницькая, Т.А.Макотрик

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

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

Methods for the synthesis of heterobinuclear 3d-metal complexes with ethylenediaminedisuccinic acid was developed. The choice for the synthesis scheme of heterobinuclear complexes is governed by the thermodynamic stability constants of mononuclear complexes. When the $\lg K_{st}$ values of monocomplexes are close, the synthesis of heteronuclear compounds is carried out by the reaction between the equimolar amounts of edds with solutions of salts of the corresponding metals. In the case when the $\lg K_{st}$ values for the complexes $M_I edds$ and $M_{II} edds$ differ by several orders of magnitude, the less stable monometallic complex acts as the "building block" for obtaining a heterobinuclear compound by exocoordination of additional metal ions. For heterobinuclear complexes in solutions, the existence regions of different proton complex forms were established and their stability was estimated. The structure of solid heteronuclear compounds was determined. It is shown that the structural type of the $M_I M_{II} L \cdot nH_2O$ complexes depends on the nature of the monometal complexes which are forming the heterobinuclear complexes.

Key words: complexon, heteronuclear complexes, 3d-metal, synthesis, stability, solutions, structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова Т.И., Никольский В.М., Кудряшова Н.В. и др. Экологически безопасные биостимуляторы растений на основе комплексонатов // Вестн. ТвГУ. Сер. Химия. -2008. -№ 32. -Вып. 7. -С. 8-14.
2. Wei L, Luo Ch., Wang Ch. et al. Biodegradable chelating agent ethylenediaminedisuccinic acid reduces uptake of copper through alleviation of copper toxicity in hydroponically grown *Chrysanthemum Coronarium* L. // *Env. Tox. Chem.* -2007. -26, № 4. -Р. 749-754.
3. Шадчина Т.М., Прядкина Г.О. Оздоровлення рослин винограду, уражених вапняковим хлорозом та ослаблених від підмерзання, за допомогою антихлорозного препарату нового покоління // *Физиология и биохимия культур. растений.* -2007. -39, № 5. -С. 426-431.
4. Goetz R.J., German S. Solubility of twelve iron fertiliser products in alkaline soils // *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* -2001. -32. -Р. 2317-2323.
5. Трунова Е.К., Роговцов А.А., Мазуренко Е.А. и др. Фотохимическая активность комплексов $Mn(II)$ с этилендиаминдиантарной кислотой // *Укр. хим. журн.* -2001. -67, № 1. -С. 7-11.
6. Трунова Е.К., Бережницькая А.С., Груша В.В. Гетерометалльные комплексы $Zn(II)$ и $Mn(II)$ с биологически активным комплексонном и их применение в сельском хозяйстве. // *Укр. хим. журн.* -2004. -70, № 9. -С. 7-9.
7. Трунова Е.К., Бережницькая А.С., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А. Разнометалльные комплексы $Cu(II)$ и $Mn(II)$ с этилендиаминдисукцинатом // *Вопр. химии и хим.технол.* -2005. -№ 3. -С. 28-31.
8. Осадчая Е.В., Трунова Е.К. Смешанолигандные биметалльные комплексонаты меди(II) и кобальта(II) // *Укр. хим. журн.* -2008. -74, № 3. -С. 3-7.
9. Трунова Е.К. Закономерности комплексообразования 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой в растворах // *Там же.* -2013. -79, № 11. -С. 4-12.
10. Filippova I.G., Ciornea V., Shova S. et al. The role of earth-alkaline metal in crystal structure formation of $[Cr_2(\mu-OH)_2(Nta)_2]$ containing compounds // *Poster Abstr. Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium Supramolecular Chemistry.* -Kyiv (Ukraine). -2003. -Р. 121.
11. Засурская Л.А., Рыбаков В.Б., Позняк А.Л., Полянова Т.Н. Кристаллические структуры тетрагидратов аква(этилендиаминтетраацетатов(3-))кобальтатов(II) кальция, стронция и бария $M^I[CoH_2Edta(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ ($M^I = Ca, Sr, Ba$) // *Координац. химия.* -2000. -26, № 7. -С. 526-533.
12. Полякова И.Н., Позняк А.Л., Сергиенко В.С. Кристаллическая структура дигидрата бромид-нитрилтриацетато-пентаамин кобальта(III) бромомеди(II) $[(NH_3)_5Co(Nta)CuBr]Br \cdot H_2O$ // *Журн. неорг. химии.* -1999. -44, № 10. -С. 1667-1670.
13. Полякова И.Н., Сергиенко В.С., Позняк А.Л., Стополянская Л.В. Кристаллическая структура гексагидрата магниевой соли этилендиаминтетраацетата меди(II) $Mg[Cu(Edta)] \cdot 6H_2O$ // *Там же.* -1999. -44, № 9. -С. 1454-1458.

14. Бусев А.И., Соколова Т.А. Спектрофотометрическое исследование растворов комплексных соединений вольфрама(IV) и молибдена(IV) // Журн. аналит. химии. -1968. -23, № 7. -С. 1348–1354.
15. Бусев А.И., Соколова Т.А. Взаимодействие пятивалентного вольфрама с комплексоном III // Журн. неорган. химии. -1966. -11, № 10. -С. 2292–2295.
16. Полякова И.Я., Фридман А.Я., Темкина В.Я. Образование бигомонуклеарных соединений иминодиацетатов и нитрилтриацетатов металлов на основе этилендиаминтетраацетат-иона в водном растворе // Координац. химия. -1985. -11, № 4. -С. 467–471.
17. Фридман А.Я., Барханова Н.Н., Вшивцева О.К. Образование смешанных полиядерных комплексных соединений никеля(II) и меди(II) с этилендиаминтетраацетат-ионом и бидентатными лигандами в растворе // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 7. -С. 1792–1799.
18. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н. Стереохимия комплексов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее диаминных аналогов // Координац. химия. -1984. -10, № 6. -С. 725–772.
19. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н., Пожисдаев А.И. Конформационные возможности этилендиаминтетраацетат-иона // Журн. структур. химии. -1974. -15, № 5. -С. 1117–1126.
20. Пожисдаев А.И., Неронова Н.Н., Полюнова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурное исследование гексагидрата магниевой соли цинк этилендиаминтетраацетата // Там же. -1972. -13, № 3. -С. 738–743.
21. Полюнова Т.Н., Бендес Д.Т., Порай-Кошиц М.А., Мартыненко Л.А. Кристаллическая структура декагидрата никелевой соли этилендиаминтетраацетата никеля // Там же. -1970. -11, № 2. -С. 559–562.
22. Порай-Кошиц М.А., Анцишкина А.С., Школьников Л.М. и др. Кристаллическая и молекулярная структура тригидратов бис-[(μ-этилендиаминтетраацетато)висмута(1-)]гексааквакобальта(II) и никеля(II) состава $[M(H_2O)_6][Bi(μ-Edta)_2 \cdot 3H_2O]$ // Координац. химия. -1995. -21, № 4. -С. 311–317.
23. Stavila V., Wignacourt J.-P., Holt E. et al. Synthesis and structure of some Co(III)–Bi(III) heterometallic complexes: $[Co(NH_3)_5NCS][Bi(EDTA)]_2 \cdot 4H_2O$, trans- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Bi(EDTA)(H_2O)] \cdot 2H_2O$, and $[Co(NH_3)_4(CO_3)][Bi(EDTA)] \cdot 3H_2O$ // Inorg. Chim. Acta. -2003. -353, № 1. -P. 43–50.
24. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. и др. Гетеробиядерные этилендиаминдиуксинаты биометаллов и их аналогов. // Журн. неорган. химии. -1990. -35, № 6. -С. 1503–1508.
25. Стэвилл В., Гуля А., Шова С. и др. Синтез и исследование Co–Bi-гетерометаллических соединений на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты. Кристаллическая и молекулярная структура $[Co(DH)_2(o-NH_2C_6H_4CH_3)_2][Bi(μ-Edta)_2 \cdot (H_2O)_2] \cdot 10H_2O$ // Координац. химия. -2002. -28, № 6. -С. 602–609.
26. Фридман А.Я., Ершова С.Д., Дятлова Н.М. Образование смешанных двудерных соединений индия(III) и меди(II) с нитрилтриацетат-, этилендиаминтетраацетат-ионами и монодентатными лигандами в водных растворах. // Журн. неорган. химии. -1979. -24, № 7. -С. 1909–1913.
27. Безрукавникова И.М., Полюнова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. и др. Кристаллическая структура гексагидрата (S,S-этилендиаминдиуксинатоникелата(II)) кальция // Координац. химия. -1991. -17, № 6. -С. 770–776.
28. Безрукавникова И.М., Полюнова Т.Н., Митрофанова Н.Д., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура дигидрата этилендиаминдиуксинатоникелата(II) пентааквацинка // Координац. химия. -1992. -18, № 2. -С. 150–155.
29. Soldanova J., Pavelcik F., Majer J. Magnesium ((S,S)-N,N'-ethylenediamine-disuccinato)-copper(II) heptahydrate // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. -1981. -3, № 7. -P. 921–925.
30. Zaslurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L. Barium bis(ethylenediaminodisuccinato-cobalt(III)) heptahydrate // Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.). -1997. -42. -P. 107–111.
31. Kanamori K., No K.I., Maeda H. et al. Potassium (S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinato)-vanadium(III) monohydrate // Inorg. Chem. -1994. -33. -P. 5547–5551.
32. Полякова И.Н., Позняк А.Л., Сергиенко В.С. Кристаллическая и молекулярная структура четырех этилендиаминдиуксинатов меди(II) – $[Cu_2(RR,SS-Edds)] \cdot 6H_2O$, $Ba[Cu(RR,SS-Edds)] \cdot (ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ba[Cu(SS-HEdds)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ba_3[Cu_2(RR,SS-Edds)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. -2006. -53, № 6. -С. 1065–1071.
33. Billo E.J. Copper(II) chromophores and the rule of average environment // Inorg. Nucl. Chem. Lett. -1974. -10, № 8. -P. 613–617.
34. Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S. Spectrum–structure correlation for visible absorption spectra of copper(II) complexes showing axial coordination in aqueous solution // Polyhedron. -2006. -25, № 15. -P. 2815–2823.
35. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V. et al. Poly[(bis((R,S)-Ethylenediamine-N,N-disuccinato)-dicobalte(III)disodium)tetrahydrate] // Acta Cryst. Section E. -2011. -67, Pt 11. -P. 1547–1548.
36. Stavila V., Gulea A., Shova S. et al. An unexpected influence of the nature of the amine on the crystal

structure of some Co(III)–Bi(III) heterobimetallic complexes // *Inorg. Chim. Acta*. -2004. -**357**. -P. 2060–2068.

37. Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. и др. Синтез и исследование твердых комплексонов Fe(III) с N,N-этилендиаминдиантарной кислотой // *Журн. неорганической химии*. -1984. -**29**, № 8. -С. 2025–2028.
38. Orama M., Hyvonen H., Saarinen H., Aksela R. Complexation of [S,S] and mixed stereoisomers of N,N'-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) ions in aqueous solution // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2002. -№ 24. -P. 4644–4648.
39. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
40. Трунова Е.К. Биологически активные комплексы этилендиаминдиантарной кислоты с 3d-металлами. Синтез, строение, свойства: автореферат дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 2012.

REFERENCES

1. Smirnova T.I., Nikolsky V.M., Kudryashova N.V., Ivanyutina N.N., Usanova Z.I. Ecologically safe plant biostimulators based on complexons. *Bull. of the Tver State University. Ser. Chemistry*. 2008. **32** (7): 8.
2. Wei L., Luo Ch., Wang Ch., Li X., Shen Zh. Biodegradable chelating agent ethylenediaminedisuccinic acid reduces uptake of copper through alleviation of copper toxicity in hydroponically grown *Chrysanthemum Coronarium*. *Env. Tox. Chem.* 2007. **26** (4): 749.
3. Shadchina T.M., Pryadkina G.O. An enlarged rose to the grapes, which were weakened by vapnikovym chlorosis, which is weakened for pimmerzation, for the antipyretic preparation of the new generation. *Physiology and Biochemistry of Cult. Plants*. 2007. **39** (5): 426.
4. Gooz R.J., German S. Solubility of twelve iron fertiliser products in alkaline soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2001. **32**: 2317.
5. Trunova E.K., Rogovtsov A.A., Mazurenko E.A., Makotryk T.A., Shtemenko N.I. Photochemical activity of Mn(II) complexes with ethylenediaminesuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67**. (1): 7.
6. Trunova E.K., Berezhnitska A.S., Grusha V.V. Heterometallic complexes Zn(II) and Mn(II) with biologically active complexon and their application in agriculture. *Ukr. Chem. J.* 2004. **70** (9): 7.
7. Trunova E.K., Berezhnitska A.S., Makotryk T.A., Mazurenko E.A. The multimetal complexes of Cu(II) and Mn(II) with ethylenediamine disuccinate. *Issues of chemistry and chemical technology*. 2005. (3): 28.
8. Osadchaya E.B., Trunova E.K. Mixed ligand bimetallic complexonates of copper(II) and cobalt(II). *Ukr. Chem. J.* 2008. **74** (3): 3.
9. Trunova E.K. The regularities of the formation of the 3d-metal complexes with ethylenediaminedisuccinic acid in aqueous solutions. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79** (11): 4.
10. Filippova I.G., Ciornea V., Shova S., Gulea A., Costes J., Gdaniec M., Simonov Yu.A. The role of earth-alkaline metal in crystal structure formation of [Cr₂(μ-OH)₂(Nta)₂] containing compounds. In: *Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium Supramolecular Chemistry*. (Kyiv, 2003). P. 121. [Ukraine].
11. Zasurskaya L.A., Rybakov V.B., Poznyak A.L., Polynova T.N. Crystalline structures of aqua (ethylenediaminetetraacetates (3-)) cobaltates(II), calcium, strontium and barium tetrahydrates M¹[CoHEDta(H₂O)]₂·4H₂O (M¹ = Ca, Sr, Ba). *J. Coord. Chem.* 1985. **26** (7): 526.
12. Polyakova I.N., Poznyak A.L., Sergienko V.S. The crystal structure of cobalt(III) bromide bromide(III) bromomedium(II) bromide dihydrate[(NH₃)₅Co(Nta)-CuBr]Br·H₂O. *Russian J. Inorg. Chem.* 1999. **44** (10): 1667.
13. Polyakova I.N., Poznyak A.L., Sergienko V.S., Stopolianskaya L.V. The crystal structure of copper(II) ethylenediaminetetraacetate magnesium hexahydrate Mg[Cu(Edta)]·6H₂O. *Russian J. Inorg. Chem.* 1999. **44** (9): 1454.
14. Busev A.I., Sokolova A.I. Spectrophotometric study of solutions of complex compounds of tungsten(IV) and molybdenum(IV). *Russian J. Analyt. Chem.* 1968. **23** (7): 1348.
15. Busev A.I., Sokolova A. I. Interaction of pentavalent tungsten with complexon III. *Russian J. Inorg. Chem.* 1966. **11** (10): 2292.
16. Polyakova I. Ya., Friedman A.Ya., Temkina V.Ya. Formation of bihomonuclear compounds of iminodiacetates and metal nitrioltriacetates based on ethylenediaminetetraacetate ion in aqueous solution. *J. Coord. Chem.* 1985. **11** (4): 467.
17. Friedman A.Ya., Barkhanova N.N., Vshivtseva O.K. Formation of mixed polynuclear complex compounds of nickel(II) and copper(II) with ethylenediaminetetraacetate-ion and bidentate ligands in solution. *Russian J. Inorg. Chem.* 1981. **26** (7): 1792.
18. Poray-Kosits M.A., Polynova T.N. Stereochemistry of complexes based on ethylenediaminetetraacetic acid and its diamine analogues. *J. Coord. Chem.* 1984. **10** (6): 725.
19. Poray-Kosits M.A., Polynova T.N., Pozhidaev A.I. Conformational capabilities of ethylenediaminetetraacetate ion. *Russ. J. Structural Chem.* 1974. **15** (5): 1117.
20. Pozhidaev A.I., Neronova N.N., Polynova T.N.,

- Poray-Kosits M.A. X-ray diffraction study of hexahydrate of magnesium salt of zinc ethylenediaminetetraacetate. *Russ. J. Structural Chem.* 1972. **13** (3): 738.
21. Polynova T.N., Bendes D.T., Poray-Kosits M.A., Martynenko L.A. Crystalline structure of nickel salt decahydrate of nickel ethylenediaminetetraacetate. *Russ. J. Structural Chem.* 1970. **11** (2): 559.
22. Poray-Kosits M.A., Antsishkina A.S., Shkolnikova L.M., Sadikov G.G., Davidovich R.L. Crystalline and molecular structure of bis-[(μ-ethylenediaminetetraacetato) bismuth (1-)] hexaquaacobalt(II) and nickel(II) of the composition $[M(H_2O)_6][Bi(μ-Edta)]_2 \cdot 3H_2O$. *J. Coord. Chem.* 1995. **21**, (4): 311.
23. Stavila V., Wignacourt J.-P., Holt E., Conflant P., Drache M., Gulea A. Synthesis and structure of some Co(III)–Bi(III) heterometallic complexes: $[Co(NH_3)_5NCS][Bi(EDTA)]_2 \cdot 4H_2O$, trans- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Bi(EDTA)(H_2O)] \cdot 2H_2O$, and $[Co(NH_3)_4(CO_3)][Bi(EDTA)] \cdot 3H_2O$. *Inorg. Chim. Acta* 2003. **353** (1): 43.
24. Kovaleva I.B., Mitrofanova N.D., Martynenko L.I., Samokhina M.V., Kazin P.E., Budkina K.V. Heterobimetallic ethylenediamine disuccinates of biomethals and their analogs. *Russian J. Inorg. Chem.* 1990. **35** (6): 1503.
25. Stevila V., Gulya A., Sova S., Gdanec M., Simonov J. Synthesis and study of Co–Bi-heterometallic compounds based on ethylenediaminetetraacetic acid. The crystal and molecular structure of $[Co(DH)_2(o-NH_2C_6H_4CH_3)_2][Bi(μ-Edta)_2(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$. *J. Coord. Chem.* 2002. **28** (6): 602.
26. Friedman A.Ya., Erchova S.D., Dyatlova N.M. Formation of mixed binuclear indium(III) and copper(II) compounds with nitrile triacetate, ethylenediaminetetraacetate ions and monodentate ligands in aqueous solutions. *Russian J. Inorg. Chem.* 1979. **24** (7): 1909.
27. Bezrukavnikova I.M., Polynova T.N., Poray-Kosits M.A., Mitrofanova I.B., Mitrofanova N.D., Crystalline structure of hexahydrate (S, S'-ethylene diamine disuccinic cyanonickelate(II)) of calcium. *J. Coord. Chem.* 1991. **17** (6): 770.
28. Bezrukavnikova I.M., Polynova T.N., Mitrofanova N.D., Poray-Kosits M.A. Crystalline structure of ethylene diamine disucciniconickelate dihydrate(II) pentaquatzinc. *J. Coord. Chem.* 1992. **18** (2): 150.
29. Soldanova J., Pavelcik F., Majer J. Magnesium ((S, S')-N,N'-ethylenediamine-disuccinato)-copper(II) heptahydrate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. **3** (7): 921.
30. Zasurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L., Barium bis(ethylenediaminedisuccinato-cobalt(III)) heptahydrate. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)*. 1997. **42**: 107.
31. Kanamori K., No K.I., Maeda H., Miyazaki K., Fukagawa M., Kumada J., Eguchi T., Okamoto K. Potassium (S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinato)-vanadium(III) monohydrate. *Inorg. Chem.* 1994. **33**: 5547.
32. Polyakova I.Ya., Poznyak A.L., Sergienko V.S. The crystalline and molecular structure of four copper (II) ethylenediamine disuccinates – $[Cu_2(RR,SS-Edds)] \cdot 6H_2O$, $Ba[Cu(RR,SS-Edds)](ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ba[Cu(SS-HEdds)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ and $Ba_3[Cu_2(RR,SS-Edds)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Kristallografiya (Russ.)*. 2006. **53** (6): 1065.
33. Billo E.J. Copper(II) chromophores and the rule of average environment. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1974. **10** (8): 613.
34. Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S. Spectrum–structure correlation for visible absorption spectra of copper(II) complexes showing axial coordination in aqueous solution. *Polyhedron*. 2006. **25** (5): 2815.
35. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly[bis((R,S)-Ethylenediamine-N,N-disuccinato)-di-cobalte(III)disodium]tetrahydrate]. *Acta Crystall. Section E*. 2011. **67** (11): 1547.
36. Stavila V., Gulea A., Shova S., Simonov Y.A., Petrenko P., Lipkowski J., Riblet F., Helm L. An unexpected influence of the nature of the amine on the crystal structure of some Co(III)–Bi(III) heterobimetallic complexes. *Inorg. Chim. Acta*. 2004. **357**: 2060.
37. Mitrofanova N.D., Martynenko L.I., Spitsyn V.I., Kollegonov M.Yu., Kollegonova I.G., Kovaleva I.B. Synthesis and Investigation of Solid Complexes of Fe(III) with N,N-Ethylenediaminedisuccinic Acid. *Russian J. Inorg. Chem.* 1984. **29** (8): 2025.
38. Orama M., Hyvonen H., Saarinen H., Aksela R. Complexation of [S,S] and mixed stereoisomers of N,N'-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) ions in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002. (24): 4644.
39. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. (Canada, New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, 2009).
40. Trunova E.K. Doctoral (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2012). [in Ukrainian].

Надійшла 7.07.2017

УДК 544.6.018.42-16

Р.М.Пшеничний^{1,2*}, Т.В.Павленко², Ю.В.Погоренко², А.О.Омельчук²**СИНТЕЗ ТА ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{BaF}_2\text{—PbF}_2\text{—CeF}_3$** ^{**}¹ Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка, вул. Роменська, 87, Суми, 40002, Україна² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна* e-mail: pshenychnyi@gmail.com

Методом сумісного осадження синтезовано тверді розчини $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ ($x=0\text{—}1$) та $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ ($x=0.03, 0.05, 0.10$), що кристалізуються у флюоритовому структурному типі. Досліджена питома електропровідність полікристалічних зразків у температурному інтервалі 300–673 К задовільно апроксимується лінійним рівнянням у координатах $\ln(\sigma T)$ — $1/T$. Енергія активації аніонної рухливості твердих розчинів $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ збільшується пропорційно вмісту замісника у зразку, а у $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ спостерігається обернена залежність. Найвищими значеннями провідності характеризуються фази $\text{BaPb}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{F}_{4.10}$ ($\sigma_{573} = 7.36 \cdot 10^{-4}$ См/см) та $\text{Ba}_{1.05}\text{Ce}_{0.95}\text{F}_{4.95}$ ($\sigma_{573} = 1.04 \cdot 10^{-4}$ См/см).

Ключові слова: тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, флюоритова структура, фторид-іонна провідність.

ВСТУП. Фториди металів, що утворюють кристалічну ґратку структурного типу флюориту ($Fm\text{—}3m$) та тісоніту ($P\text{—}3c1$), завдяки високій іонній провідності привабливі для створення нових перспективних матеріалів електрохімічних пристроїв різного призначення, зокрема, твердотільних фторид-іонних хімічних джерел струму, фторид-селективних електродів, сенсорів, конденсаторів тощо [1–4].

Визначальний вплив на провідність сполук такого типу чинять дефекти кристалічної ґратки, виникненню яких сприяє гетеровалентне заміщення в катіонній підґратці, внаслідок чого утворюються тверді розчини. Різниця зарядів катіонів при цьому компенсується додатковими аніонами фтору та/або аніонними вакансіями, що приводить до підвищення фторид-іонної провідності у порівнянні з вихідними фторидами стехіометричного складу.

Провідність твердих електролітів залежить

від структури фториду, що визначає тип дефектів, які сприяють міграції фторид-іонів через кристалічні фази [5–7]. Серед фторидів флюоритової структури найкращими провідними властивостями характеризуються дифториди барію та свинцю, а поміж сполук тісонітової структури — трифторид церію. Встановлено, що при гетеровалентному заміщенні у системах $\text{MF}_2\text{—CeF}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}$) можливе існування твердих розчинів з флюоритовою та тісонітовою структурами, що утворюються на основі відповідних сполук [8, 9]. При цьому максимальне значення провідності мають тверді розчини, вміст замісника в яких становить 5–10 % мол. [10–12].

У системі $\text{BaF}_2\text{—CeF}_3$ встановлено існування ряду твердих розчинів, серед яких особливу увагу привертає BaCeF_5 , що кристалізується у структурному типі флюориту і є перспективним для розробки високотемпе-

^{**} Роботу виконано за підтримки програми фундаментальних досліджень НАН України “Нові функціональні речовини та матеріали хімічного виробництва” (держ. реєстр. № 0117U004637).

© Р.М.Пшеничний, Т.В.Павленко, Ю.В.Погоренко, А.О.Омельчук, 2017

ратурних іонних провідників, сцинтиляторів та оптичних матеріалів [13].

З метою пошуку нових фторидпровідних сполук для використання в якості твердих електrolітів для електрохімічних пристроїв різного призначення при відносно низьких температурах були синтезовані та досліджені властивості полікристалічних твердих розчинів зі структурою флюориту, що утворюються в системі $\text{BaF}_2\text{--PbF}_2\text{--CeF}_3$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез складних фторидів проводили методом сумісного осадження з еквімолярних розчинів (0.1 М). Вихідними речовинами були $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ч.д.а., $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ х.ч. та $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ч.д.а. Розраховані об'єми розчинів відповідних солей змішували та по краплям додавали до розчину NH_4F ч.д.а., взятого в 10-кратному надлишку. Реакційну суміш нагрівали до 353 К та інтенсивно перемішували при цій температурі протягом 1 год. Осади, що утворювались, промивали дистильованою водою до негативної реакції на фторид-іони, відфільтровували, висушували при 378 К та прожарювали впродовж 2 год при 673 К.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град, з кроком 0.02 град та експозицією 3 с у кожній точці. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм Match та UnitCell [14].

Середній розмір часток розраховували за формулою Дебая–Шерера [15]:

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos\theta,$$

де λ — довжина хвилі; β — значення фізичного розширення відповідного дифракційного максимуму; θ — дифракційний кут. Як стандарт для розрахунків використовували хлорид калію.

Питому електропровідність синтезованих фторидів досліджували мостовим методом за допомогою мосту змінного струму P5083 та електрохімічного модуля Autolab PGSTAT-128N (Ekochemie) та частотного аналізатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот

10^{-1} – 10^6 Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ). Для досліджень використовували спресовані зразки синтезованих твердих розчинів діаметром 8 мм і товщиною 2.5–3.0 мм. Струмодівідними контактами слугували платинові електроди. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі температур 298–673 К в режимі охолодження печі. Питому електропровідність розраховували за рівнянням: $\sigma = l/sR$, де l — товщина таблетки, s — площа контакту, R — активний опір.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідною сполукою для досліджень було обрано сполуку BaCeF_5 , що кристалізується у флюоритовому структурному типі. Її можна розглядати як

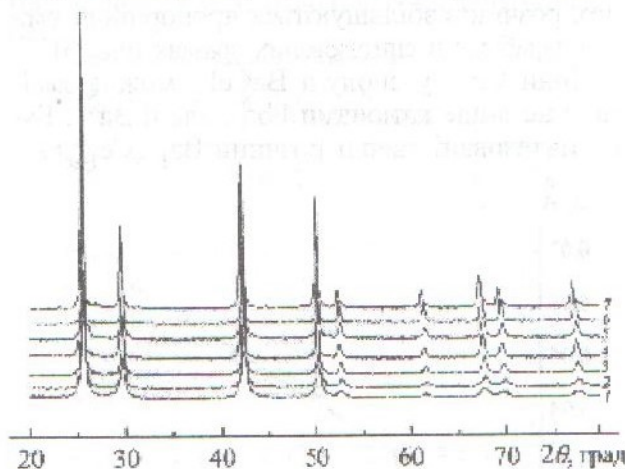


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих твердих розчинів: 1 — BaCeF_5 ; 2 — $\text{BaPb}_{0.10}\text{Ce}_{0.90}\text{F}_{4.90}$; 3 — $\text{BaPb}_{0.30}\text{Ce}_{0.70}\text{F}_{4.70}$; 4 — $\text{BaPb}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{F}_{4.50}$; 5 — $\text{BaPb}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{F}_{4.30}$; 6 — $\text{BaPb}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{F}_{4.10}$; 7 — BaPbF_4 .

твердий розчин $\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ при співвідношенні вихідних компонентів 1:1. Враховуючи значення іонних радіусів Ba^{2+} та Ce^{3+} (0.135 та 0.101 нм відповідно), можна зробити висновок, що іони церію вбудовуються в кристалічну ґратку дифториду барію, зберігаючи при цьому вихідну структуру BaF_2 (кубічна сингонія, пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Аналіз отриманих результатів показав, що іонами Pb^{2+} у сполуці BaCeF_5 можна повністю замінити іони Ce^{3+} . При цьому утворюється неперервний ряд твердих розчинів, що кристалізуються у флюоритовому структурному типі (рис. 1). Утворення неперервного ряду твердих розчинів

відбувається за рахунок однакових кристалічних ґраток дифторидів барію та свинцю. Іони свинцю ($r(\text{Pb}^{2+}) = 0.119 \text{ нм}$) вбудовуються в катіонну підґратку BaF_2 ($r(\text{Ba}^{2+}) = 0.135 \text{ нм}$), заміщуючи при цьому іони Ce^{3+} до повного їх витіснення.

При збільшенні вмісту у твердому розчині іонів Pb^{2+} відбувається поступове зростання параметру елементарної комірки, що не суперечить розмірам відповідних іонів ($r(\text{Pb}^{2+}) = 0.119 \text{ нм}$; $r(\text{Ce}^{3+}) = 0.101 \text{ нм}$) [16]. Параметри елементарних комірок синтезованих фторидних фаз добре апроксимуються прямолінійною залежністю за правилом Вегарда (рис. 2).

Середні розміри часток синтезованих твердих розчинів збільшуються пропорційно вмісту свинцю в синтезованих зразках (рис. 3).

Іони Ce^{3+} у сполуці BaCeF_5 можна замінити не лише катіонами Pb^{2+} , але й Ba^{2+} . Були синтезовані тверді розчини $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$

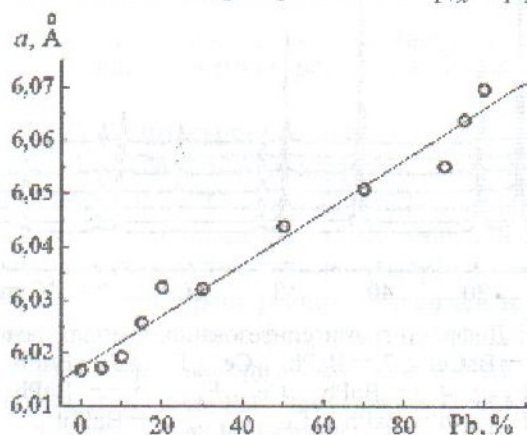


Рис. 2. Залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ від вмісту іону Pb^{2+} .

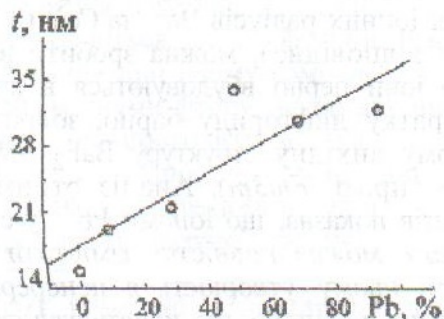


Рис. 3. Залежність розміру часток твердих розчинів $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ від вмісту свинцю.

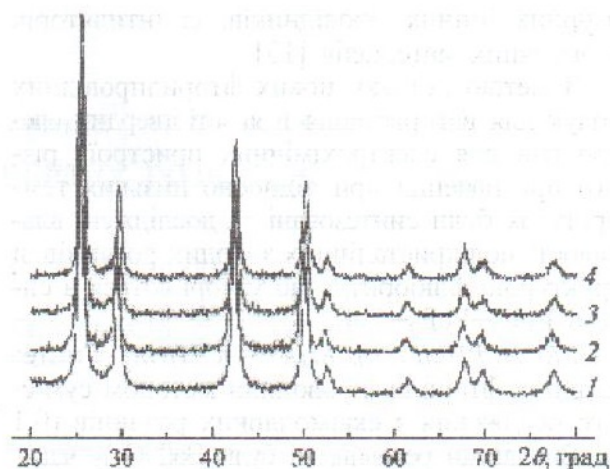


Рис. 4. Дифрактограми синтезованих твердих розчинів $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$: 1 – BaCeF_5 ; 2 – $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.97}\text{F}_{4.97}$; 3 – $\text{Ba}_{1.05}\text{Ce}_{0.95}\text{F}_{4.95}$; 4 – $\text{Ba}_{1.10}\text{Ce}_{0.90}\text{F}_{4.90}$.

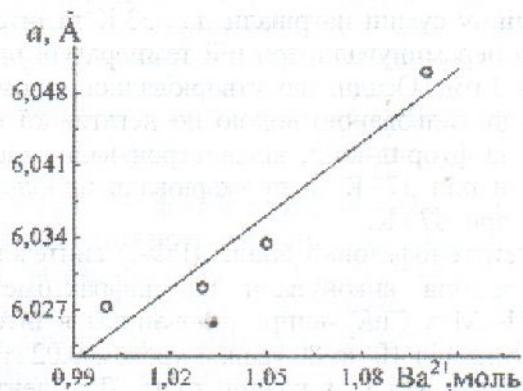


Рис. 5. Залежність параметрів елементарних комірок від вмісту іону Ba^{2+} у $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$.

($x = 0.03, 0.05, 0.10$), ізоструктурні BaCeF_5 , що підтверджено методом рентгенофазового аналізу (рис. 4). Параметри елементарних комірок синтезованих зразків твердих розчинів пропорційно збільшуються зі зростанням вмісту іону Ba^{2+} (рис. 5).

Виконані дослідження показали, що температурні залежності електропровідності синтезованих зразків задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса–Френкеля:

$$\sigma T = A \exp(-\Delta E_a / kT),$$

де A – предекспоненціальний множник; ΔE_a – енергія активації іонної провідності; k – стала Больцмана.

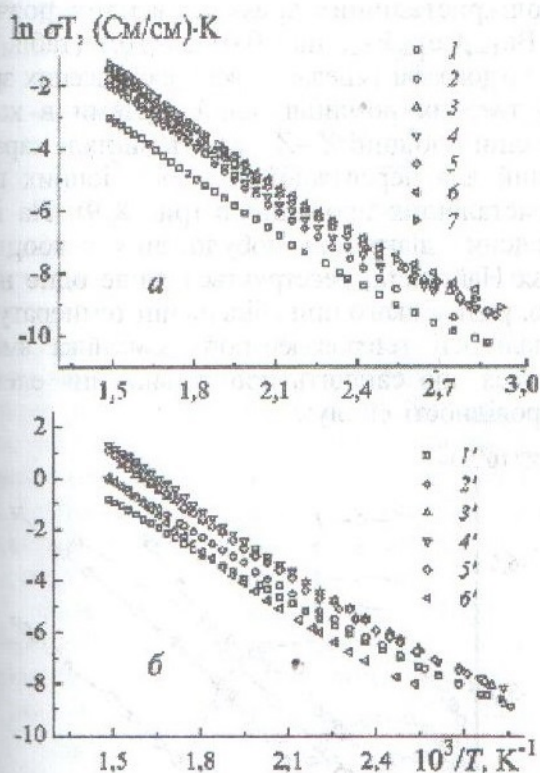


Рис. 6. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ при x : 1 — 0; 2 — 0.03; 3 — 0.05; 4 — 0.07; 5 — 0.1; 6 — 0.15; 7 — 0.2; 1' — 0.3; 2' — 0.5; 3' — 0.7; 4' — 0.9; 5' — 0.95; 6' — 1.0.

При гетеровалентному заміщенні іонів Ce^{3+} на Pb^{2+} утворюються аніондефіцитні тверді розчини, що характеризуються вищою електропровідністю, ніж вихідна сполука BaCeF_5 (рис. 6). За значеннями даної величини утворені фази можна умовно розділити на дві групи: тверді розчини $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ з вмістом Pb^{2+} до 20 % мол. включно (а) та тверді розчини із вмістом свинцю від 30 % мол. до повного заміщення іонів церію (б). Для твердих розчинів першої групи ($x \leq 0.2$) в низькотемпературній області електропровідність може бути порівняна з електропровідністю вихідного BaCeF_5 , а у високотемпературній — вона зростає зі збільшенням вмісту іонів Pb^{2+} у кристалічній ґратці. При цьому значення енергії активації практично не змінюються (за виключенням $\text{BaPb}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{F}_{4.97}$). Для твердих розчинів другої групи ($x > 0.3$) у досліджувано-

му інтервалі температур зі збільшенням вмісту PbF_2 характерне зростання електропровідності, що досягає максимальних значень для зразка складу $\text{BaPb}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{F}_{4.10}$ ($7.36 \cdot 10^{-4}$ См/см при 573 К). У зразках із вмістом Pb^{2+} від 20 % мол. і більше спостерігається монотонне зростання енергії активації (табл. 1).

У твердих розчинах типу $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{5-x}$ заміщення невеликою кількістю BaF_2 ($x < 0.03$) практично не впливає на електропровідність, а енергія активації при цьому дещо вища у порівнянні з вихідним BaCeF_5 (рис. 7). Найвищу електропровідність мають зра-

Таблиця 1

Параметри електропровідності твердих розчинів $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$

Зразок	ΔE_a , eВ	$\lg A$, (Cm/cm)·K	σ , Cm/cm	T , K
BaCeF_5	0.47	2.11	$2.46 \cdot 10^{-7}$	353
			$1.71 \cdot 10^{-5}$	573
$\text{BaPb}_{0.03}\text{Ce}_{0.97}\text{F}_{4.97}$	0.55	3.29	$2.70 \cdot 10^{-7}$	353
			$5.48 \cdot 10^{-5}$	573
$\text{BaPb}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{F}_{4.95}$	0.49	2.92	$4.70 \cdot 10^{-7}$	353
			$6.62 \cdot 10^{-5}$	573
$\text{BaPb}_{0.07}\text{Ce}_{0.93}\text{F}_{4.93}$	0.46	2.51	$3.7 \cdot 10^{-7}$	353
			$4.93 \cdot 10^{-5}$	573
$\text{BaPb}_{0.10}\text{Ce}_{0.90}\text{F}_{4.90}$	0.47	2.70	$4.05 \cdot 10^{-7}$	353
			$6.33 \cdot 10^{-5}$	573
$\text{BaPb}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{F}_{4.85}$	0.47	2.84	$5.74 \cdot 10^{-7}$	353
			$7.90 \cdot 10^{-5}$	573
$\text{BaPb}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{F}_{4.80}$	0.49	3.05	$5.06 \cdot 10^{-7}$	353
			$9.40 \cdot 10^{-5}$	573
$\text{BaPb}_{0.30}\text{Ce}_{0.70}\text{F}_{4.70}$	0.52	3.47	$4.94 \cdot 10^{-7}$	353
			$1.36 \cdot 10^{-4}$	573
$\text{BaPb}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{F}_{4.50}$	0.58	4.25	$4.67 \cdot 10^{-7}$	353
			$2.47 \cdot 10^{-4}$	573
$\text{BaPb}_{0.70}\text{Ce}_{0.30}\text{F}_{4.30}$	0.60	4.76	$1.13 \cdot 10^{-6}$	353
			$4.60 \cdot 10^{-4}$	573
$\text{BaPb}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{F}_{4.10}$	0.64	5.28	$1.10 \cdot 10^{-6}$	353
			$7.36 \cdot 10^{-4}$	573
$\text{BaPb}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{F}_{4.05}$	0.62	5.00	$1.98 \cdot 10^{-6}$	353
			$5.07 \cdot 10^{-4}$	573
$\text{BaPbF}_{4.00}$	0.69	5.14	$8.54 \cdot 10^{-7}$	353
			$1.79 \cdot 10^{-4}$	573

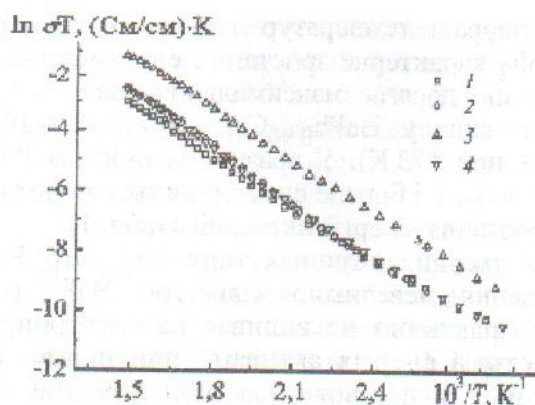


Рис. 7. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$: 1 — $BaCeF_5$; 2 — $Ba_{1.03}Ce_{0.97}F_{4.97}$; 3 — $Ba_{1.05}Ce_{0.95}F_{4.95}$; 4 — $Ba_{1.10}Ce_{0.90}F_{4.90}$

Таблиця 2

Параметри електропровідності твердих розчинів $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$

Зразок	ΔE_a , eV	$\lg(A)$, (Cm/cm)·K	σ , Cm/cm	T, K
$BaCeF_5$	0.47	2.11	$2.46 \cdot 10^{-7}$	373
$Ba_{1.03}Ce_{0.97}F_{4.97}$	0.54	2.96	$1.71 \cdot 10^{-5}$	573
$Ba_{1.05}Ce_{0.95}F_{4.95}$	0.50	3.12	$3.13 \cdot 10^{-5}$	573
$Ba_{1.10}Ce_{0.90}F_{4.90}$	0.49	2.46	$1.85 \cdot 10^{-7}$	373
			$2.64 \cdot 10^{-5}$	573

зки, що містять 5 % мол. BaF_2 ($E_a = 0.5$ eV, $\sigma_{573} = 1.04 \cdot 10^{-4}$ Cm/cm). Подальше заміщення призводить до зменшення електропровідності. Заміщення Ba^{2+} 3 та 10 % мол. лише незначно збільшує електропровідність в області підвищених температур. Подібна залежність характерна для твердих розчинів флюоритової структури складу $Ca_{1-x}Gd_xF_{2+x}$, $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ та $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ [17].

Зразки з надлишком іонів Ba^{2+} в катіонній підгратці характеризуються вищими значеннями енергії активації іонної рухливості у порівнянні з вихідною фазою. Відмічено дещо поступове зменшення значень енергії активації при збільшенні вмісту іонів замісника

у полікристалічних зразках твердих розчинів $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$ при $0.03 \leq x \leq 0.1$ (табл. 2).

Годографи імпедансу всіх досліджених зразків твердих розчинів даної системи в комплексній площині $Z' - Z''$ мають вигляд, характерний для переважної більшості іонних полікристалічних провідників (рис. 8, 9). На імпедансних діаграмах, побудованих у координатах Найквіста, реєструється лише одне півколо, радіус якого при збільшенні температури та кількості гетеровалентного замісника зменшується, що свідчить про підвищення електропровідності сполук.

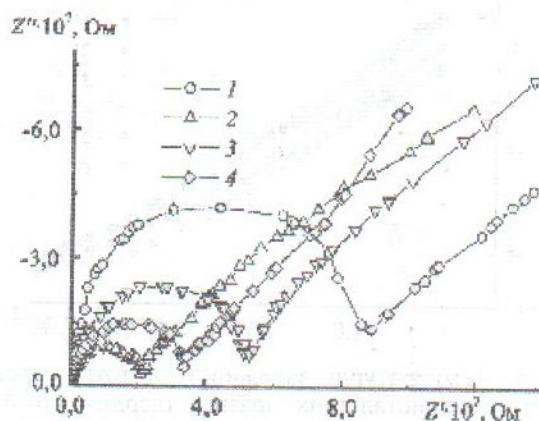


Рис. 8. Імпедансні діаграми зразків твердих розчинів $BaPb_xCe_{1-x}F_{5-x}$ при 300 K у координатах Найквіста: 1 — $BaPb_{0.03}Ce_{0.97}F_{4.97}$; 2 — $BaPb_{0.30}Ce_{0.70}F_{4.70}$; 3 — $BaPb_{0.50}Ce_{0.50}F_{4.50}$; 4 — $BaPb_{0.70}Ce_{0.30}F_{4.30}$

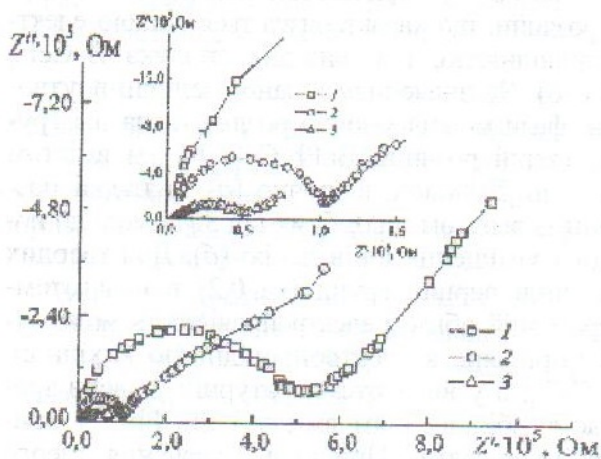


Рис. 9. Імпедансні діаграми зразку твердого розчину $BaPb_{0.70}Ce_{0.30}F_{4.30}$ при різних температурах у координатах Найквіста: 1 — 373; 2 — 473; 3 — 573 K.

Еквівалентна схема, що моделює імпедансні спектри зразків, наведена нижче:



Високочастотна область імпедансного графіка в дослідженому інтервалі температур описується елементами $R1$ та $CPE1$, що характеризують об'ємні властивості зразків. Послідовно з'єднаний каскад, що складається із опору $R2$ та елементів постійної фази $CPE2$ і $CPE3$, описує низькочастотну область імпедансного спектра і відповідає сукупності процесів, що протікають на межі розділу електрод/електроліт, тобто проявляються поляризаційні ефекти. Загальний електропровідності зразків відповідає опір $R1$ еквівалентної схеми.

Залежності електропровідності твердого розчину $BaPb_{0.70}Ce_{0.30}F_{4.30}$ від частоти та температури в координатах Боде представлені на рис. 10. В області низьких частот на отри-

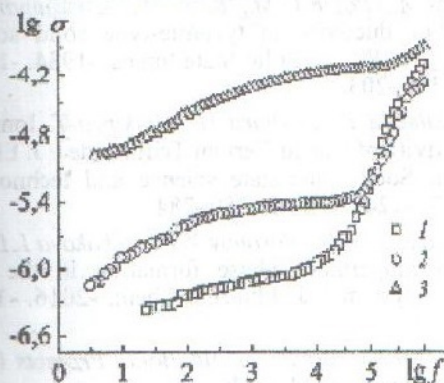


Рис. 10. Залежність дійсної складової електропровідності твердого розчину $BaPb_{0.70}Ce_{0.30}F_{4.30}$ від частоти в логарифмічних координатах при різних температурах.

маних залежностях реєструються ділянки, що характеризують вплив блокуючих електродів на величину вимірюваної провідності. Він обумовлений концентраційними змінами складу приелектродних шарів твердих розчинів і проявляється тим більшою мірою, чим вища температура та менша частота зовнішнього електричного поля. Середньостатистичний об'ємний електропровідності синтезованих зразків відповідає ділянка в області се-

редніх частот. Зі збільшенням температури вона (як і півкола на рис. 8) зміщується в область високих частот. І, нарешті, в області високих частот (у даному випадку $>1 \cdot 10^4$ Гц) на діаграмах Боде реєструється зростання електропровідності, обумовлене збільшенням кількості аніонів фтору, здатних подолати потенційний бар'єр між місцями їх локалізації під дією зовнішнього електричного поля.

ВИСНОВКИ. У системі $BaF_2-xPbF_2-(1-x)CeF_3$ існує неперервний ряд твердих розчинів, що кристалізуються у флюоритовому структурному типі. Тверді розчини з вмістом PbF_2 від 30 % мол. та вище мають вищу питому електропровідність у порівнянні з вихідним $BaCeF_5$. Найвищими значеннями провідності характеризується твердий розчин $BaPb_{0.90}Ce_{0.10}F_{4.10}$ ($\sigma_{573} = 7.36 \cdot 10^{-4}$ См/см). Значення енергії активації фторид-іонної рухливості та електропровідність в синтезованих зразках твердих розчинів пропорційно зростають зі збільшенням вмісту PbF_2 . Серед твердих розчинів складу $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$ вищу питому електропровідність має зразок складу $Ba_{1.05}Ce_{0.95}F_{4.95}$ ($\sigma_{573} = 1.04 \cdot 10^{-4}$ См/см). Збільшення концентрації барію обумовлює погіршення провідних властивостей твердих розчинів даного типу.

СИНТЕЗ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $BaF_2-PbF_2-CeF_3$

Р.Н.Пшеничный^{1,2*}, Т.В.Давленко², Ю.В.Погоренко², А.А.Омельчук²

¹ Сумской государственной педагогический университет им.А.С.Макаренка, ул. Роменская, 87, Сумы, 40002, Украина

² Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

*e-mail: psHENYCHNYI@gmail.com

Методом совместного осаждения синтезированы твердые растворы $BaPb_xCe_{1-x}F_{5-x}$ ($x = 0-1$) и $Ba_{1+x}Ce_{1-x}F_{5-x}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.10$), которые кристаллизуются во флюоритовом структурном типе. Исследованная удельная электропроводность поликристаллических образцов в температурном интервале 300–673 К удовлетворительно аппроксимируется линейным уравнением в координатах $\ln(\sigma T)-1/T$. Энергия активации анионной подви-

жности твердых растворов $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ увеличивается пропорционально содержанию заместителя в образце, а у $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ наблюдается обратная зависимость. Наивысшими значениями проводимости характеризуются фазы $\text{BaPb}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{F}_{4.10}$ ($\sigma_{573} = 7.36 \cdot 10^{-4}$ См/см) и $\text{Ba}_{1.05}\text{Ce}_{0.95}\text{F}_{4.95}$ ($\sigma_{573} = 1.04 \cdot 10^{-4}$ См/см).

Ключевые слова: твердые фторидпроводящие электролиты, гетеровалентное замещение, флюоритовая структура, фторид-ионная проводимость.

SYNTHESIS AND CONDUCTIVITY PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS THE SYSTEM $\text{BaF}_2\text{--PbF}_2\text{--CeF}_3$

R.M.Pshenychnyi^{1,2*}, T.V.Pavlenko², Yu.V.Pogorenko², A.O.Omel'chuk²

¹ Sumy State Pedagogical University named after Makarenko, 87 Romenskaya Str., Sumy, Ukraine

² Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: pshenychnyi@gmail.com

Solid solutions $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ ($x = 0\text{--}1$) and $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.10$), which are crystallized in a fluorite structural type, have been synthesized by co-precipitation. Investigated specific conductivity of polycrystalline samples in the temperature range 300–673 K is satisfactorily approximated by a linear equation in the coordinates $\ln(\sigma T) - 1/T$. The activation energy of the anion mobility of $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ solid solutions increases in proportion to the content of the substituent in the sample, while in $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ an inverse relationship is observed. It was found, that the highest values of conductivity are characterized by the phases $\text{BaPb}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{F}_{4.10}$ ($\sigma_{573} = 7.36 \cdot 10^{-4}$ S/cm) and $\text{Ba}_{1.05}\text{Ce}_{0.95}\text{F}_{4.95}$ ($\sigma_{573} = 1.04 \cdot 10^{-4}$ S/cm).

Key words: solid fluoride-conducting electrolytes, heterovalent substitution, fluorite structure, fluoride-ion conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Триновцова В., Федоров П.П., Бучинская И.И., Кублиха М. Ионная проводимость многокомпонентных фторидов со структурой флюорита // *Электрохимия*. -2011. -47, № 6. -С. 683–686.
2. Patwe S.J., Balaya P., Gojal P.S., Tyagi A.K. Ionic conductivity in solid solutions of PbF_2 and YF_3 // *Materials Res. Bull.* -2001. -36, № 9. -P. 1743–1749.
3. *The CRC handbook of solid state electrochemis-*

try / Eds. P.J.Gellings, H.J.M.Bouwmeester. -CRC Press, Inc., 1997.

4. Иванов-Шуц А.К., Мурич И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. -Т. 2.
5. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides Solid Electrolytes for Electrochemical Devices: a Review // *Crystallography Reports*. -2007. -52. -P. 842–863.
6. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview // *Solid State Ionics*. -2013. -239. -P. 41–49.
7. Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О., Трачевський В.В. Провідність та іонна рухливість твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd}$) // *Укр. хим. журн.* -2016. -82, № 11. -С. 33–43.
8. Sobolev B.P. Nonstoichiometry in Inorganic Fluorides: I. Nonstoichiometry in $\text{MF}_m\text{--RF}_n$ ($m < n \leq 4$) Systems // *Crystallography Reports*. -2012. -57, № 3. -P. 434–454.
9. Banks E., JCPDS card # 43-0394. -1992.
10. Trnovcova V., Fedorov P.P., Furar I. Fluoride solid electrolytes // *Russ. J. Electrochem.* -2009. -45, № 6. -P. 630–639.
11. Roos A., Pol F.C.M., Keim R., Schoonman J. Ionic conductivity in tysonite-type solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ // *Solid State Ionics*. -1984. -13, № 3. -P. 191–203.
12. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. Ionic Conductivity of Doped Cerium Trifluoride // *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology*. -1977. -124, № 2. -P. 280–284.
13. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D. et. al. Low-temperature phase formation in the $\text{BaF}_2\text{--CeF}_3$ system // *J. Fluorine Chem.* -2016. -187. -P. 33–39.
14. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*. <http://www.ccp14.ac.uk>
15. Jenkins R., Snyder R.L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. -New York: John Wiley & Sons Inc., 1996.
16. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr.*: A32. -1976. -P. 751–767.
17. Сорокин Н.И. Особенности суперионного транспорта во фторидных твердых растворах со структурой типа флюорита // *Электрохимия*. -2006. -42, № 7. -С. 828–844.

REFERENCES

1. Trnovcova V., Kubliha M., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. Ionic conductivity of multicomponent

- fluorite-structured fluorides. *Russian J. Electrochem.* 2011. **47** (6): 639.
2. Patwe S.J., Balaya P., Gojal P.S., Tyagi A.K. Ionic conductivity in solid solutions of PbF_2 and YF_3 . *Materials Research Bulletin*. 2001. **36** (9) : 1743.
3. The CRC handbook of solid state electrochemistry. Eds. P.J.Gellings, H.J.M.Bouwmeester (NY: CRC Press, Inc., 1997).
4. Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. Solid state ionics. Vol. 2. (St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg State University, 2010). [in Russian].
5. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides Solid Electrolytes for Electrochemical Devices: a Review. *Crystallography Reports*. 2007. **52**: 842.
6. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013, **239**: 41.
7. Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.M., Omel'chuk A.O., Trachevskii V.V. Conductivity and ion mobility of solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnF}_{4+x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd). *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. **82** (11): 33.
8. Sobolev B.P. Nonstoichiometry in Inorganic Fluorides: I. Nonstoichiometry in $\text{MF}_m\text{--RF}_n$ ($m < n \leq 4$) Systems. *Crystallography Reports*. 2012. **57** (3): 434.
9. Banks E., JCPDS card # 43-0394 (1992).
10. Trnovecova V., Fedorov P.P., Furar I. Fluoride solid electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2009. **45** (6): 630.
11. Roos A., Pol F.C.M., Keim R., Schoonman J. Ionic conductivity in tysonite-type solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$. *Solid State Ionics*. 1984. **13** (3): 191.
12. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. Ionic Conductivity of Doped Cerium Trifluoride. *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology*. 1977. **124** (2): 280.
13. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Low-temperature phase formation in the $\text{BaF}_2\text{--CeF}_3$ system. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. **187**: 33.
14. The Collaborative Computational Projects (CCPs). <http://www.ccp14.ac.uk>.
15. Jenkins R., Snyder R.L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. (New York: John Wiley & Sons Inc., 1996).
16. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**: 751.
17. Sorokin N.I. Superionic transport in solid fluoride solutions with a fluorite structure. *Russ. J. Electrochem.* 2006. **42** (7): 828.

Надійшла 05.10.2017.

УДК 621.182

Т.В.Яценко^{1*}, О.В.Пальчик¹, Т.В.Мальцева¹, Ю.С.Дзязько¹, Г.М.Бондаренко²**ВПЛИВ ДІОКСИДУ МАРГАНЦЮ В ОКСИГІДРАТАХ Zr, Sn, Ti
НА АДСОРБЦІЮ ІОНІВ СВИНЦЮ, СТРОНЦІЮ ТА РАДІОНУКЛІДІВ ⁹⁰Sr**¹ Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна² Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна* e-mail: ptv08@ukr.net

Синтезовано подвійні марганецьвмісні оксигідрати цирконію, титану, олова, досліджено їх склад та пористу структуру. Встановлено, що, у порівнянні з індивідуальними, пориста структура подвійних марганецьвмісних оксигідратів характеризується більшим об'ємом мікропор, які є центрами селективної сорбції. Вивчено закономірності сорбційного вилучення іонів K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Sr^{2+} із розчинів, розраховано коефіцієнти розподілу. У випадку іонів Pb^{2+} та Sr^{2+} для подвійних оксигідратів ці величини є вищими у 2–8 разів, ніж для індивідуальних. При вилученні ізотопів стронцію ⁹⁰Sr з розведених розчинів величина коефіцієнта розподілу для подвійних оксигідратів становить $0.7\text{--}1.0 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, ступінь вилучення радіонуклідів досягає 99.9 %.

К л ю ч о в і с л о в а: оксигідрати металів, складні оксиди, діоксид марганцю, селективність, мікропори, свинець, стронцій.

ВСТУП. Оксигідратні іонообмінні сорбенти є вибірковими по відношенню до багатозарядних іонів [1]. Вони також адсорбують і деякі органічні речовини (бензойна кислота, фенол). Оксигідратам притаманні висока швидкість сорбції, хімічна і термічна стійкість, такі сорбенти є перспективними для видалення шкідливих компонентів із гальванічних стоків та охолоджуючої води реакторів, для знесолення питної води тощо [2].

При вивченні механізму іонного обміну встановлено, що в багатьох випадках вибірковість оксигідратних сорбентів обумовлена їх кристалічною структурою. Наприклад, висока селективність оксигідратів металів IV групи пов'язана з наявністю октаєдрів MO_6 , які утворюють циліндричні пори певного розміру [3]. Показано, що гідратований діоксид мангану (ГДМ) проявляє вибірковість до іонів стронцію [4]. На жаль, оксигідрат марганцю не може бути отриманий у формі великих гранул. Синтетичні подвійні оксигідрати є аналогами природних мі-

нералів, для яких є характерним переважаючий розмір пор 0.5–0.7 нм. Такі сорбенти розглядають як перспективні матеріали для видалення токсичних іонів із розчинів техногенного та природного походження, зокрема для видалення і концентрування радіонуклідів з рідких радіоактивних відходів атомних електростанцій, оскільки вони характеризуються селективністю до іонів цезію та стронцію. Згідно з даними робіт [5–7], вибірковість до токсичних іонів зумовлена особливостями пористої структури подвійних оксигідратів: центрами селективної сорбції є мікропори. Об'єм мікропор може бути збільшено шляхом посиднання оксидних сполук металів IV групи та марганцю при мольному співвідношенні металів 1:1 [8]. Наприклад, для цирконієво-марганцевих і олово-марганцевих сорбентів загальний об'єм пор збільшується до 0.72 і $0.76 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ відповідно, а доля мікропор — до 80–86 %, що у 2–3 рази перевищує значення цих показників для індивідуальних сорбентів [8]. Це дозволяє перед-

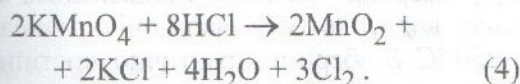
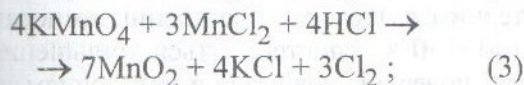
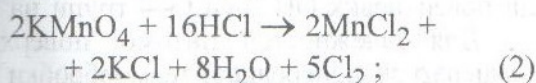
бачити можливість застосування подвійних оксигідратів, які містять марганець, для вилучення радіонуклідів.

Мета даної роботи — встановлення впливу пористої структури подвійних оксигідратних сорбентів на сорбцію токсичних іонів Pb^{2+} , Cu^{2+} та Sr^{2+} , зокрема ізотопу ^{90}Sr . Для порівняння досліджено сорбцію на індивідуальних оксигідратах Ti, Zr, Sn, а також сорбцію іона лужного металу (K^+).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Індивідуальні оксигідрати титану, цирконію та олова отримували осадженням із золь перозчинних гідроксидів. У якості лужного осаджувача застосовували 10 %-й розчин NH_4OH або уротропін, або уротропін із сечовиною. Утворені гранули відмивали дистильованою водою і висушували при $70^\circ C$. Подвійні оксигідрати, які, окрім вказаних металів, містили марганець, синтезували шляхом окислювально-відновлювальних реакцій при вихідному мольному відношенні $M:Mn = 1:1$. Наприклад, оксигідрат із складом $Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$ було отримано наступним чином [8]. До води, охолодженої до $274 K$, при інтенсивному перемішуванні поступово додавали $TiCl_4$, при цьому відбувався гідроліз:



Потім до охолодженого розчину при перемішуванні додавали $KMnO_4$ в кількості, необхідній для дотримання мольного співвідношення $Ti:Mn = 1:1$. Оксид марганцю утворювався в результаті окисно-відновних реакцій:



Виділення хлору закінчувалося приблизно через 1 год, при цьому утворювався темно-коричневий гель, який гранулювали, відмивали дистильованою водою до відсутності в промивних водах іонів марганцю і сушили на повітрі при $353 K$.

Вміст металів у сорбентах визначали за допомогою кількісного хімічного аналізу. Оксигідрати сплавляли з K_2CO_3 , Na_2CO_3 , а метали виділяли соляною і азотною кислотами. Після цього кількість титану в розчині встановлювали спектрофотометричним методом, а цирконію та олова — титриметричним із застосуванням трилону Б.

Пори визначали методом десорбції азоту (газометр ГХ-1) аналогічно [8]. Попередньо зразки активували в азоті при температурі $150-160^\circ C$ протягом 2 год. Питому поверхню розраховували за методом BET з допомогою графічної інтерпретації рівняння [9]:

$$\frac{P/P_s}{V(1-P/P_s)^{1/2}} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P}{V_m P_s}; \quad (5)$$

$$V_m = (1-P/P_s)^{1/2}, \quad (6)$$

де V — об'єм азоту, сорбований наважкою зразка, cm^3 ; P — парціальний тиск азоту в гелій-азотній суміші, kPa ; P_s — тиск насиченої пари рідкого азоту, kPa ; C — константа, що залежить від теплоти адсорбції і температури; V_m — об'єм газу, що покриває поверхню одного грама адсорбенту щільним моношаром, cm^3 .

Середні радіуси пор знаходили методом числового інтегрування із застосуванням рівняння Кельвіна, припускаючи, що пори мають циліндричну форму. Внесок об'єму мікропор ($V_{\text{мікр}}\%$) до загального об'єму мезо- та мікропор (V_0) розраховували за допомогою виразу:

$$V_{\text{мікр}} \% = (V_0 - V_{\text{мез}})/V_0 \cdot 100 \%, \quad (7)$$

де $V_{\text{мез}}$ — об'єм мезопор, визначений за інтегральними програмами.

Вміст зв'язаної води встановлювали термогравіметричним методом на приладі Derivatograph Q-1500 D (Paulik & Paulik), у режимі нагріву печі $5^\circ C \cdot xh^{-1}$.

Сорбцію іонів досліджували в статичних умовах при співвідношенні об'єму розчину до маси сорбенту від 1:50 до 1:200. Вміст іонів у розчинах встановлювали атомно-абсорбційним методом на приладі Pye Unicam SP9 (Philips). Сорбційну смісь, коефіцієнти розподілу K_d іонів K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} і селективності сорбції K_s іонів Pb^{2+} по відношенню до іонів K^+ об-

числювали по зміні концентрації іонів у розчинах до та після сорбції.

Заряд поверхні розраховували з даних потенціометричного титрування, рН нульового заряду визначали як значення рН розчину, що не змінюється при додаванні наважки оксигідрату, або як значення рН на перетині залежності заряду від рН з віссю абсцис.

Сорбцію радіонуклідів вивчали, використовуючи розчини, які містили радіонукліди стронцію-90 у кількості, що відповідає гамма-активності 371 Бк.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтезовані індивідуальні оксигідрати титану, цирконію та олова — це гранули білого або жовтуватого кольору, розмір яких варіюється від 0.2 до 0.8 мм. Подвійні оксигідрати є гранулами коричневого кольору різних відтінків розміром 0.2 мм. Подвійним оксигідратам відповідає формула $M_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$. При аналізі FTIR спектрів оксигідратів було визначено смугу поглинання валентних коливань гідроксильних груп при 3400 см^{-1} і смугу поглинання деформаційних коливань — ОН-груп молекул H_2O при 1640 см^{-1} . За даними термогравиметрії, марганецьвмісні сорбенти містять значно меншу кількість зв'язаної води на відміну від індивідуальних оксигідратів (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст зв'язаної води (%) за результатами хімічного і термічного аналізів

Оксигідрат	Вміст зв'язаної води		$t, ^\circ\text{C}^*$
	Хімічний аналіз	ДТА	
$TiO_2 \cdot nH_2O$	33	35	158–350
$MnO_2 \cdot nH_2O$	10	27	163–500
$Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	15	30	159–280

* Температура видалення зв'язаної води.

Мінімальна температура видалення зв'язаної води складає $\sim 160^\circ\text{C}$.

Характеристики поверхні індивідуальних і подвійних оксигідратів визначено за даними

Таблиця 2

Характеристики поверхні оксигідратів $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$

Оксигідрат	pH^0 (± 0.2)	S , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	N_s , нм^{-1}	r , нм	$V_{\text{мікр}}$, %
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	6.7	53	14	2.3	3
$Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	5.1	288	3	1.6	86
$TiO_2 \cdot nH_2O$	6.2	198	11	1.7	56
$Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	4.2	279	3	1.7	39
$SnO_2 \cdot nH_2O$	4.1	94	6	—	28
$Sn_{0.6}Mn_{0.4}O_y \cdot nH_2O$	4.3	166	4	1.6	82
$MnO_2 \cdot nH_2O$	3.7	68	9	—	—

потенціометричного титрування у 0.1 М розчині KNO_3 [10] та розраховано з допомогою ізотерм термічної десорбції азоту (табл. 2). Слід зазначити, що таким чином визначали тільки питому поверхню індивідуальних оксигідратів, застосувати цей метод для подвійних сорбентів не вдалося, оскільки він придатний тільки для “зовнішньої” поверхні (відповідає порам з радіусом, більшим за 1 нм). У табл. 2 наведені величини рН нульового заряду, питомої поверхні (S), концентрації поверхневих груп (N_s), радіусу переважаючих пор (r), внесок мікропор у загальний об'єм мікро- та мезопор ($V_{\text{мікр}}$, %) [11]. У порівнянні з індивідуальними оксигідратами для подвійних характерні більш високі значення S , що зумовлено підвищеною мікропористістю цих матеріалів. Відповідно спостерігається зниження концентрації поверхневих ОН-груп (3–4 групи на 1 нм^2).

Для залежностей питомої поверхні від температури попередньої термообробки характерним є, що при підвищенні температури до $100\text{--}150^\circ\text{C}$ спостерігається збільшення питомої поверхні, пов'язане з видаленням адсорбованої води. Потім у діапазоні температур $200\text{--}250^\circ\text{C}$ S зберігає практично постійну величину та після 300°C починає зменшуватися. Зокрема, для титан-манганового сорбенту спостерігається різке зменшення S при $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Таким чином, на визначення питомої поверхні методом термічної десорбції азоту має значний вплив температура попередньої термообробки зразків оксигідратних сорбентів.

Важливо відмітити, що однією з переваг неорганічних сорбентів у порівнянні з органічними смолами є їхня термічна стійкість, у даному випадку, принаймні, до температури 160 °C.

На рис. 1 подано залежності сорбційної ємності оксигідратів цирконію та олова від логарифму рівноважної концентрації розчину. Як видно з отриманих залежностей, індивідуальні оксигідрати виявляють підвищену спорідненість по відношенню до іонів Pb^{2+} : ізотерми сорбції зсунуті у бік менших концентрацій у порівнянні з кривими для інших іонів.

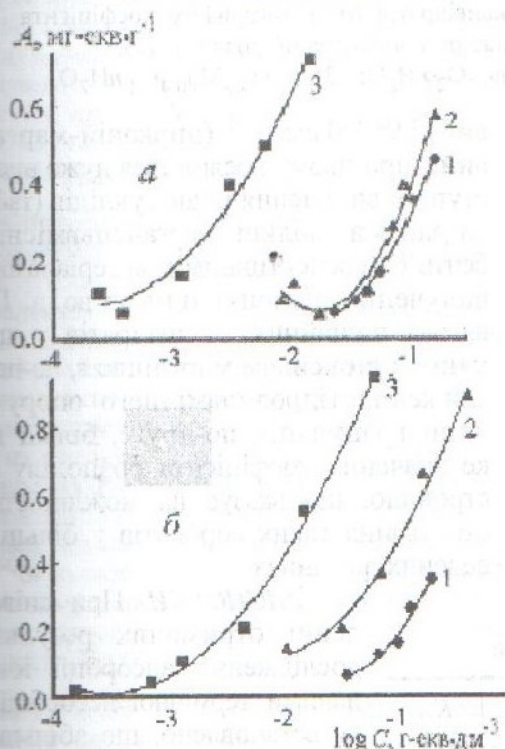


Рис. 1. Залежності сорбційної ємності оксигідратів цирконію (а) та олова (б) від логарифму рівноважної концентрації розчину, який містить іони K^+ (1); Cu^{2+} (2); Pb^{2+} (3).

Зважаючи на вищенаведене, у подальшому вплив оксигідрату марганцю на сорбційні властивості матеріалів оцінювали на підставі аналізу закономірностей сорбції іонів Pb^{2+} . З даних рис. 2 випливає, що найбільша сорбційна ємність досягається для діоксиду марганцю, вочевидь, завдяки розвиненій мікропористості. Отже, можна передбачити значну вибірковість марганецьвмісних сорбентів по відношенню

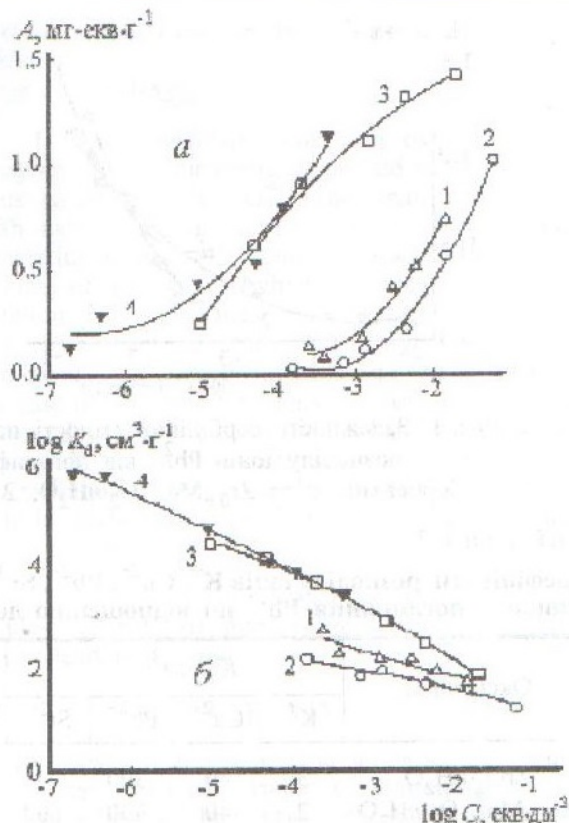


Рис. 2. Залежності сорбційної ємності індивідуальних оксигідратів (а) і логарифму коефіцієнта розподілу іонів Pb^{2+} від логарифму рівноважної концентрації розчину (б). Сорбенти: 1 — $ZrO_2 \cdot nH_2O$; 2 — $SnO_2 \cdot nH_2O$; 3 — $TiO_2 \cdot nH_2O$; 4 — $MnO_2 \cdot nH_2O$.

до іонів Pb^{2+} . Слід також зазначити, що сорбційні властивості оксигідратів титану та марганцю є близькими.

З рис. 3 видно, що із зменшенням концентрації розчину величина коефіцієнта розподілу токсичних іонів може досягати $10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ і більше. Аналогічним чином з адсорбційних залежностей були розраховані коефіцієнти розподілу іонів K^+ , Cu^{2+} , Sr^{2+} . Коефіцієнти розподілу іонів для рівноважної концентрації розчину $0.5\text{--}10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{dm}^{-3}$ і коефіцієнти селективності сорбції іонів Pb^{2+} по відношенню до іонів K^+ наведено в табл. 3, згідно з даними якої, введення гідратованого діоксиду марганцю до оксигідратів металів IV групи призводить до зменшення поглинальної здатності по відношенню до однозарядних іонів K^+ у порівнянні з індивідуальними оксигідратами, що може бу-

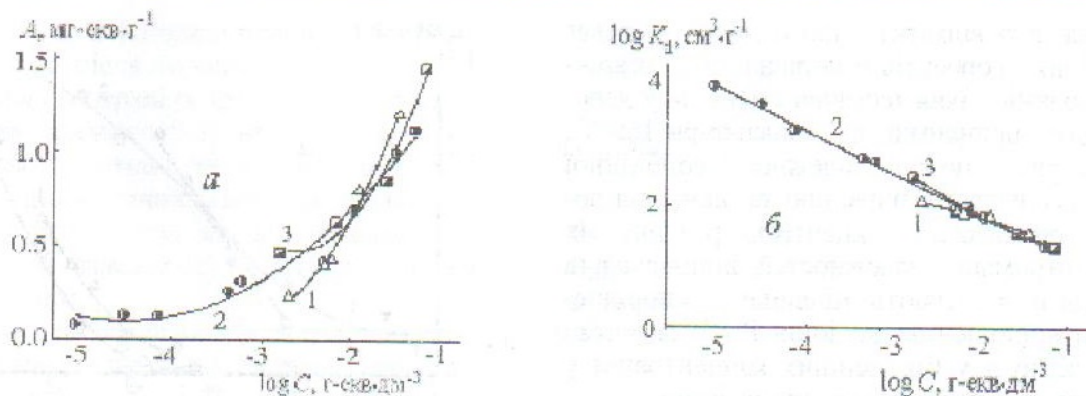


Рис. 3. Залежності сорбційної ємності подвійних оксигідратів (а) і логарифму коефіцієнта розподілу іонів Pb^{2+} від логарифму рівноважної концентрації розчину (б).

Сорбенти: 1 — $Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$; 2 — $Sn_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$; 3 — $Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$.

Таблиця 3

Коефіцієнти розподілу іонів K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} і селективності поглинання Pb^{2+} по відношенню до K^+

Оксигідрат	K_d , $cm^3 \cdot g^{-1}$				K_S (Pb^{2+}/K^+)
	K^+	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	3	40	300	—	100
$Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	2	40	300	800	150
$SnO_2 \cdot nH_2O$	2	30	100	—	50
$Sn_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	2	30	800	1700	400
$TiO_2 \cdot nH_2O$	4	150	2800	1200	700
$Ti_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	140	130	1300	2600	1300

Таблиця 4

Сорбція ^{90}Sr (в Бк) на оксигідратах металів IV групи

Сорбент	Вихідний розчин	Фільтрат	Кількість сорбованого	Вилучення, %	K_d , $cm^3 \cdot g^{-1}$
$MnO_2 \cdot nH_2O$	371	1.57	369.43	99.58	23500
$Zr_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	371	0.39	370.61	99.89	95000
$Sn_{0.6}Mn_{0.4}O_2 \cdot nH_2O$	371	0.52	370.48	99.86	71200

ти обумовлено збільшенням мікропористості.

При вивченні поглинальної здатності деяких з синтезованих оксигідратів по відношенню до радіонуклідів стронцію-90 з модельних розчинів з дуже низькою вихідною концентрацією радіонуклідів було встановлено, що величини коефіцієнтів розподілу для подвійних оксигідратів становлять 71200 (олово-марганцевий) і 95000 $cm^3 \cdot g^{-1}$ (цирконій-марганцевий), при цьому досягається дуже високий ступінь вилучення радіонуклідів (табл. 4). За даними таблиці, марганцевмісні сорбенти є перспективними матеріалами для вилучення радіонуклідів із води. Перевагою подвійних оксигідратів у порівнянні з діоксидом марганцю є, по-перше, зниження гідродинамічного опору завдяки грануляції, по-друге, більш високе значення коефіцієнта розподілу іонів стронцію, що вказує на можливість застосування таких сорбентів у більш розведених розчинах.

Висновки. При співставленні отриманих результатів дослідження адсорбції іонів з даними термічної десорбції азоту встановлено, що збільшення мікропористості в марганцевмісних оксигідратах приводить до значного підвищення коефіцієнту розподілу великих іонів Pb^{2+} та Sr^{2+} (ця величина збільшується у 2–8 разів у порівнянні з індивідуальними оксигідратами). Водночас коефіцієнти розподілу іонів Cu^{2+} не змінюються, а іонів K^+ — навіть зменшуються. У перспективі це дає можливість, наприклад, ефективного сорбційного вилучення токсичних іонів Pb^{2+} та Sr^{2+} із розчину, який містить надлишок іонів лужних металів та Cu^{2+} . Високі значення коефіцієнтів розподілу ізотопу ^{90}Sr , отримані для мар-

ганецьвмісних сорбентів, дозволяють передбачити можливість їх застосування та для видалення радіонуклідів стронцію з технологічних розчинів.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА В СОСТАВ ОКСИГИДРАТОВ Zr, Sn, Ti НА АДСОРБЦИЮ ИОНОВ СВИНЦА, СТРОНЦИЯ И РАДИОНУКЛИДОВ ^{90}Sr

В.Яценко^{1*}, Т.В.Мальцева^{1,2}, А.В.Пальчик¹, Ю.С.Дзязько¹, Г.Н.Бондаренко²

¹ Інститут общей и неорганической химии им. И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

² Інститут геохимии окружающей среды НАН Украины, просп. Академика Палладина, 34а, Киев, 03142, Украина

* e-mail: ptv08@ukr.net

Синтезированы двойные марганецсодержащие оксигидраты, исследованы их состав и пористая структура. Установлено, что, по сравнению с индивидуальными, пористая структура марганецсодержащих двойных оксигидратов характеризуется большим объемом микропор, которые являются центрами селективной сорбции. Изучены закономерности сорбционного извлечения ионов K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} из растворов, рассчитаны коэффициенты распределения. В случае ионов Pb^{2+} и Sr^{2+} для двойных оксигидратов эти величины в 2–8 раз выше, чем для индивидуальных. При извлечении изотопов стронция ^{90}Sr из разбавленных растворов величина коэффициента распределения для двойных оксигидратов составляет $0.7\text{--}1.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, степень извлечения достигает 99.9 %.

Ключевые слова: оксигидраты металлов, сложные оксиды, диоксид марганца, селективность, микропоры, свинец, стронций.

INFLUENCE OF THE INTRODUCTION OF MANGANESE DIOXIDE IN THE Zr, Sn, Ti OXYHYDRATES ON THE ADSORPTION OF LEAD IONS, STRONTIUM IONS AND RADIONUCLIDES ^{90}Sr

V.Yatsenko^{1*}, T.V.Maltseva^{1,2}, O.V.Palchik¹, Yu.S.Dzyazko¹, G.M.Bondarenko²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34, Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

² Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,

34a Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: ptv08@ukr.net

Double manganese-containing oxyhydrates were synthesized, their composition and porous structure were investigated. It is established that, in comparison with individual, the porous structure of manganese-containing double oxyhydrates is characterized by a large volume of micropores, which are centers of selective sorption. The regularities of sorption extraction of K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} ions from solutions have been studied, and the distribution coefficients have been calculated. In the case of Pb^{2+} and Sr^{2+} ions, for double oxyhydrates these values are 2–8 times higher than for the individual ones. When the strontium isotopes ^{90}Sr are extracted from dilute solutions, the distribution coefficient for double oxyhydrates is $0.7\text{--}1.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, the recovery rate reaches 99.9 %.

Key words: (hydr)oxides of metals, complex oxides, dioxide of manganese, selectivity, micropores, lead, strontium.

ЛІТЕРАТУРА

1. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. -2008. -8, № 3. -С. 380–429.
2. Kim B.T., Lee H.K., Moon H. Adsorption of radionuclides from aqueous solutions by inorganic adsorbents // Separation Science and Technology. -1995. -16, № 30. -P. 3165–3182.
3. Moller T. Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions. Thes. Academ. Dis. -Helsinki, 2002.
4. Dyer A., Pillinger M., Newton J., Harjula R. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides // Chem. Mater. -2000. -12, № 12. -P. 3798–3804.
5. Narbutt J., Bilewicz A., Barto B. Composite ion-exchangers: Prospective nuclear applications // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. -1994. -183, № 1. -P. 27–32.
6. Moller T., Clearfield A., Harjula R. Preparation of hydrous mixed metal oxides of Sb, Nb, Si, Ti, and W with a pyrochlore structure and exchange of radioactive cesium and strontium ions into the materials // Microporous and mesoporous materials. -2002. -54, № 1–2. -P. 187–199.
7. Yamazaki H., Inoue Y., Hirano T. Studies of hydrous silicon-titanium (IV) oxide ion exchanger. III. The rate of the isotopic exchange of Na^+ and Cs^+ ions between the exchanger in the relevant ionic form and aqueous solutions // Solvent extraction ion exchange. -1995. -13, № 1. -P. 157–170.

8. Атаманюк В.Ю., Бондарчук І.М., Пальчик О.В. та ін. Сорбенти на основі гідратованих змішаних оксидів: бінарні композити оксидів Al, Ti, Zr та Sn з оксидом Mn // Наук. записки НаУКМА. Хім. науки і технології. -2006. -55. -С. 41-47.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. -М.: Мир, 1984.
10. Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Пальчик А.В. и др. Определение удельной поверхности оксигидратов элементов III-IV групп по данным потенциометрического титрования // Укр. хим. журн. - 2006. -72, № 7. -С. 10-14.
11. Мальцева Т.В., Яценко Т.В., Куделко Е.О. и др. Влияние введения гидродиоксида марганца и гидратированного оксида алюминия на пористую структуру и заряд поверхности оксигидратов Zr(IV), Ti(IV) и Sn(IV) // Журн. прикл. химии. -2011. -84, № 5. -Р. 726-731.
5. Narbutt J., Bilewicz A., Barto B. Composite ion-exchangers: prospective nuclear applications. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 1994. 183(1): 27.
6. Moller T., Clearfield A., Harjula R. Preparation of hydrous mixed metal oxides of Sb, Nb, Si, Ti, and W with a pyrochlore structure and exchange of radioactive cesium and strontium ions into the materials. *Microporous and mesoporous materials*. 2002. 54(1-2): 187.
7. Yamazaki H., Inoue Y., Hirano T. Studies of hydrous silicon-titanium (IV) oxide ion exchanger. III. The rate of the isotopic exchange of Na^+ and Cs^+ ions between the exchanger in the relevant ionic form and aqueous solutions. *Solvent extraction ion exchange*. 1995. 13(1): 157.
8. Atamanyuk V.Yu., Bondarchuk Yu., Palchik O.V., Timkiv O.S. Sorbents on the basis of hydrated mixed oxides: binary composites of oxides Al, Ti, Zr and Sn with Mn oxide. *Science NaUKMA notes. Chemical science and technology*. 2006. 55: 41.
9. Greg C., Sing K. Absorption, Specific Surface and Porosity. (Moscow: Mir, 1984). [in Russian].
10. Yatsenko T.V., Mal'tseva T.V., Palchik A.V., Atamanyuk V. Yu., Belyakov V.N. Determination of specific surface area of oxyhydrates of III-IV elements according to potentiometric titration data. *Ukr. Khim. Zhurn. (Ukrainian Chemical Journal)*, 2006. 72(7): 10. [in Ukrainian].
11. Mal'tseva, T.V., Yatsenko, T.V., Kudelko, E.O., Belyakov, V.N. The effect of introduction of manganese hydroxide and hydrated aluminum oxide on the pore structure and surface charge of Zr(IV), Ti(IV), and Sn(IV) oxyhydrates. *J. Appl. Chem*. 2011. 84(5): 726. [in Russian].

REFERENCES

Надійшла 12.09.2017

УДК 546:544.273.3

Р.А.Селин^{1*}, И.Н.Денисенко¹, Д.А.Оранский², О.А.Варзацкий¹**СИНТЕЗ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ БЕНЗО-9-КРАУН-3 ЭФИРОВ И РЕАКЦИИ МОДИФИКАЦИИ КЛАТРОХЕЛАТОВ Fe(II)**¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,

просп. Академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

² Принстонские лаборатории молекулярных исследований, Украина,

м. Мурманская, 1, Киев, 02094, Украина

* e-mail: selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

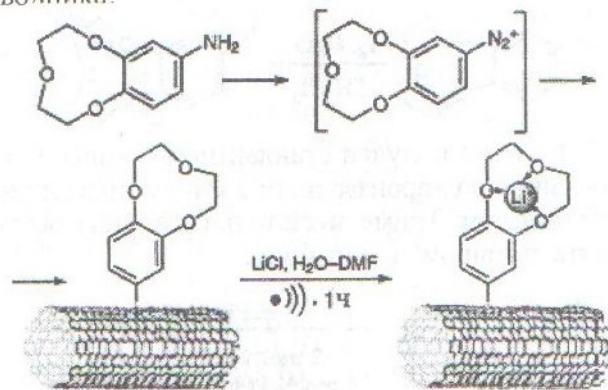
Впервые синтезированы краун-модифицированные клатрохелаты, разработана методика моногалогенирования краун-эфиров, получены 4-этинилбензо-9-краун-3 эфир и отработана реакция Соногашира с диiod клатрохелатом железа(II). Обнаружено, что основной реакцией в этих условиях является каскадная реакция гидродегалогенирования и последующего C–C-куплинга, приводящего к монозамещенным краун-клатрохелатам.

К л ю ч е в ы е с л о в а: клатрохелаты, краун-эфиры, реакция Соногашира.

ВВЕДЕНИЕ. Нами были описаны метал-промотируемые реакции функционализации клатрохелатов [1], которые могут быть использованы для молекулярного дизайна электрокатализаторов, реакций выделения водорода [2], а также создания комплексов, обладающих биологической активностью [3]. В данной работе получены клатрохелаты, модифицированные краун-эфирами, которые перспективны для создания упорядоченных молекулярных систем, обладающих ион-рецепторными свойствами и способных к переносу ионов щелочных металлов. Для клатрохелатов, не содержащих ион-рецепторных групп, было обнаружено селективное связывание ионов щелочных металлов в газовой фазе [4], очевидно, за счет ион-дипольных взаимодействий. Мы предполагаем, что модификация клатрохелатов ион-рецепторными группами может быть эффективна для дизайна гибридных супрамолекулярных систем, способных к селективному связыванию и распознаванию катионов.

Ранее было описано свойство краун-модифицированных нанотрубок выступать в роли ионного проводника [5]. Группа Ардепира Кхана использовала бензо-9-краун-3 для создания

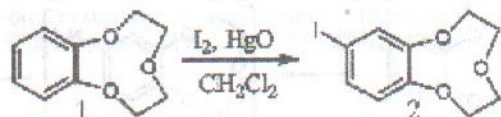
литий ионпроводящих материалов путем модификации углеродных нанотрубок арилдiazониевой солью, полученной из 4-аминобензо-9-краун-3. В результате свободнорадикальной реакции C–C-куплинга поверхность нанотрубок модифицировалась краун-эфиром, приводя к продукту, проявляющему свойства ионного проводника:



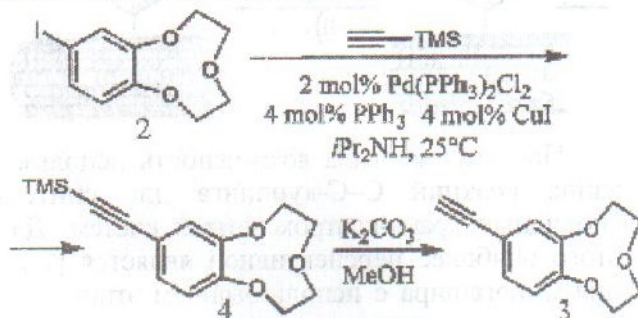
Нас интересовала возможность использования реакций C–C-куплинга для синтеза гибридных краун-клатрохелатных систем. Для этого наиболее перспективной является реакция Соногашира с использованием этинилкраунэфиров в качестве синтонов, но в литерату-

ре синтез данных соединений не описан, также мало сведений о синтезе ближайших аналогов с большим размером цикла. Цель работы — разработка методики функционализации бензо-9-крауна-3 с использованием металл-прототируемых реакций Судзуки и Соногашира. В ходе работы была разработана методика получения моно-иод производного бензо-9-крауна 3 (а именно 4-иодбензо-9-краун-3), впервые получены 4-(этинилтриметилсилил)-бензо-9-краун-3 и 4-этинилбензо-9-краун-3, а также изучено взаимодействие этинилкраун-эфиров с дииодклатрохелатами железа(II) в условиях реакции Соногашира.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В литературе практически отсутствуют примеры галогенирования бензо-краун-эфиров. Описано прямое бромирование бромно-диоксановым комплексом в ТГФ, а также иодирование аналогов бензо-краунов диметоксibenзолов иодом в присутствии H_5IO_6 [6], однако в этих случаях наблюдается образование значительного количества продуктов двойного галогенирования. Нами был использован мягкий метод галогенирования оксидом иода [7] (иод в присутствии окиси ртути). Краун 2 был получен с выходом 50 %, что можно объяснить образованием ртутного аддукта:

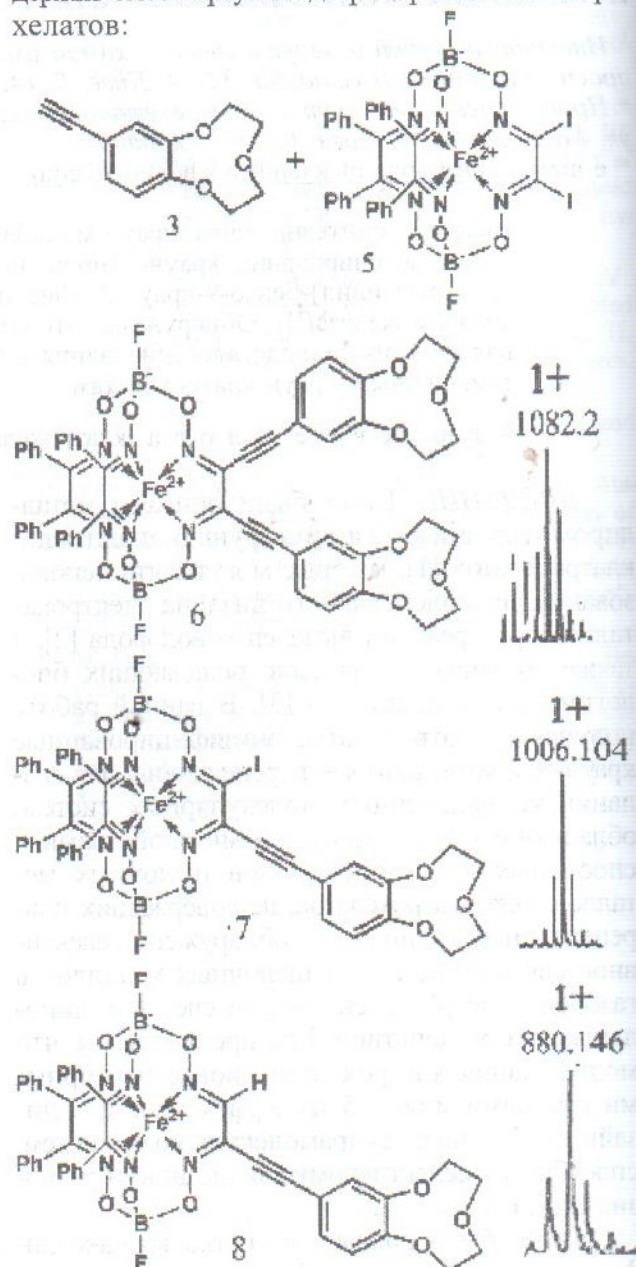


Краун 3 получен стандартно реакцией Соногашира иод-производного 2 с триметилсилил-ацетиленом. Триметилсилильная группа была снята поташом в метаноле:



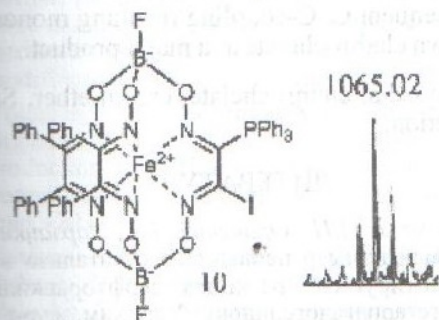
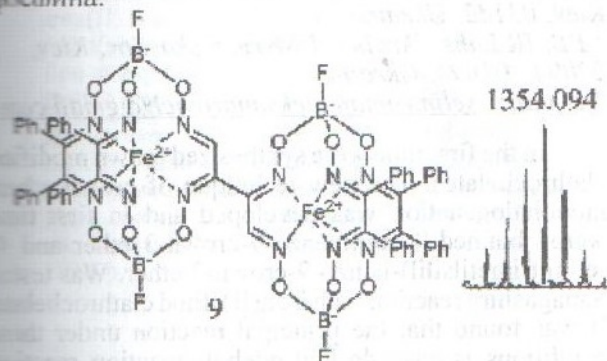
Избыток полученного ацетиленового производного (3) использовали в реакции Соногаши-

ра с клатрохелатом (5). Смесь продуктов реакции разделили хроматографически (элюент — ДХМ:гексан = 4:1). В результате были получены три фракции, которые анализировали методом MALDI TOF/MS. Основная фракция содержит смесь краун-модифицированных клатрохелатов:



Однако основным продуктом является моно-краун 8, что также было подтверждено ЯМР-спектроскопией (наличие синглета в 8.14 ppm). В других двух фракциях содержались бисклат-

рохелат и продукт присоединения трифенилфосфина:



Реакции проводили в инертной атмосфере. ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker AC-400 с рабочей частотой 400.13 МГц для ядер ^1H . Для записи спектров применяли раствор соединений в CDCl_3 , внутренний стандарт — ТМС. Ход реакции контролировали методом газовой хроматографии на приборе HP 4890D. Клатрохелат 5 был получен согласно ранее описанной методике [8].

4-иодбензо-9-краун-3 эфир (2). Бензо-9-краун-3 (1.69 г, 9.93 ммоль), иод (2.6 г, 10.33 ммоль) и окись ртути (2.23 г, 10.33 ммоль) смешивали сутки в ДХМ при 30 °С. Осадок отфильтровали, ДХМ упарили, продукт ($m = 1.5$ г, 4.9 ммоль, 52 %) использовали без очистки в следующей стадии. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 7.32 (1H, д, 2.2 Гц), 7.25 (1H, дд, 8.5 Гц, 2.2 Гц), 6.73 (1H, д, 8.5 Гц), 4.36–4.32 (4H, м), 3.93–3.88 (4H, м).

4-(этинилтриметилсилил)-бензо-9-краун-3 эфир (4). Бензо-краун (2) (1 г, 3.26 ммоль) в токе аргона смешали с $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (90 мг, 0.13 ммоль), CuI (25 мг, 0.13 ммоль), PPh_3 (34 мг, 0.13 ммоль) и диизопропиламином (10 мл), перемешивали 30 мин и добавили триметилсилилацетилен (0.48 мл, 3.43 ммоль). Мешали

ночь при комнатной температуре, влили насыщенный раствор хлорида аммония, экстрагировали ДХМ, суммарный органический слой высушили над сульфидом натрия и упарили. Продукт (0.65 г, 2.35 ммоль, 70 %) получили хроматографически (элюент — гексан: этилацетат = 6:1). ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 7.15 (1H, д, 1.8 Гц), 7.1 (1H, дд, 8.4 Гц, 1.8 Гц), 6.9 (1H, д, 8.4 Гц), 4.45–4.43 (2H, м), 4.37–4.36 (1H, м), 4.29–4.28 (2H, м), 3.94–3.89 (3H, м).

4-этинилбензо-9-краун-3 эфир (3). Бензо-краун (4) мешали ночь в метаноле с 10 % мол. поташа. Реакционную смесь отфильтровали, метанол упарили, добавили насыщенный раствор соды и экстрагировали ДХМ. Суммарный органический слой высушили над сульфатом натрия и упарили под вакуумом. Продукт был получен количественно. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 7.17 (1H, д, 1.7 Гц), 7.13 (1H, дд, 8.3 Гц, 1.7 Гц), 6.93 (1H, д, 8.3 Гц), 4.45–4.43 (2H, м), 4.38–4.36 (1H, м), 4.32–4.31 (2H, м), 3.95–3.91 (3H, м), 3.01 (1H, с).

Общая методика получения функционализированных клатрохелатов. В колбе Шленка в ТГФ (5 мл) в токе аргона смешали клатрохелат 5 (493 мг, 0.55 ммоль), краун 3 (288 мг, 1.37 ммоль), CuI (4 мг, 0.022 ммоль), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (15.4 мг, 0.022 ммоль), PPh_3 (5 мг, 0.022 ммоль), триэтиламин (0.19 мл, 1.37 ммоль). Реакционную смесь мешали сутки при комнатной температуре, разбавили насыщенным раствором хлорида аммония и этилацетатом, промывали водой, насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушили над сульфатом натрия и упарили. Продукт (123 мг, 25 %) выделили хроматографически. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , ppm: 8.15 (1H, с), 7.44–7.37 (20H, м), 7.34 (1H, д, 1.5 Гц), 7.18 (1H, д, 7.9 Гц, 1.5 Гц), 6.95 (1H, д, 7.9 Гц), 4.49–4.48 (2H, м), 4.36–4.35 (2H, м), 4.32–4.31 (2H, м), 3.93–3.90 (2H, м).

В этой работе нами впервые получены крауны 2–4. На этапе галогенирования мы столкнулись с низким выходом, что впоследствии объяснили возможным формированием нерастворимого ртутного аддукта. Реакция Соногашира для получения этинилтриметилсилильного производного 4 проходит гладко в стандартных условиях, также не наблюдалось про-

блем на етапі снятия триметилсилильної групи. Однак на етапі модифікації клатрохелата були замечені побічні реакції каскадного гідродегалогенування і С–С-куплінга, що спостерігалося раніше в реакціях карбоніл-борних кислот і в реакції Сузуки [9].

ВИВОДИ. Розроблена методика моногалогенування краун-ефірів і вперше отримані 4-етинілбензо-9-краун-3 і 4-(етинілтриметилсиліл)-бензо-9-краун-3, синтезовані на їх основі краун-модифіковані клатрохелати, опрацьована реакція Соногашира з діодом клатрохелатом заліза(II). Обнаружено, що основною реакцією в цих умовах є каскадна реакція гідродегалогенування і наступного С–С-куплінга, приводячого до монозаміщених краун-клатрохелатів.

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ БЕНЗО-9-КРАУН-3 ЕФІРІВ І РЕАКЦІЇ МОДИФІКАЦІЇ КЛАТРОХЕЛАТІВ Fe(II)

Р.О.Селін^{1*}, І.М.Денисенко¹, Д.А.Оранський², О.А.Варзацький

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

² Принстонські лабораторії молекулярних досліджень, Україна, вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна

* e-mail: selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Вперше синтезовано краун-модифіковані клатрохелати, розроблено методику моногалогенування краун-ефірів, отримано 4-етинілбензо-9-краун-3 ефір, 4-(етинілтриметилсиліл)-бензо-9-краун-3 ефір і відпрацьовано реакцію Соногашира з діодом клатрохелатом заліза(II). Виявлено, що переважною в цих умовах є каскадна реакція гідродегалогенування і наступного С–С-куплінгу, що приводить до монозаміщених краун-клатрохелатів.

Ключові слова: клатрохелати, краун-ефіри, реакція Соногашира.

SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED BENZO-9-CROWN-3 ETHERS AND MODIFICATION REACTIONS OF IRON(II) CLATHROCHELATES

R.A.Selin^{1*}, I.N.Denisenko¹, D.A.Oranskyi², O.A.Varzatskii¹

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic

Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

² PBM Labs Ukraine, 1 Myrmanska Str., Kiev, 02094, 02094, Ukraine

* e-mail: selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

In the first time were synthesized crown modified clathrochelates. The new technique of crown ethers monohalogenation was developed and in first time were obtained 4-ethinylbenzo-9-crown-3 ether and 4-(ethinyltrimethylsilyl)-benzo-9-crown-3 ether. Was tested Sonogashira reaction with iron(II) diiod clathrochelate. It was found that the principal reaction under these conditions is cascade hydrodehalogenation reaction with subsequent C–C-coupling resulting monosubstituted crown clathrochelate as a major product.

Key words: clathrochelate, crown ether, Sonogashira reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисенко И.Н., Оранский Д.А., Варзацкий О.А. Первый пример палладиевого катализа в медь-промотируемых реакциях перфторалкилирования гетарилгалогенидов // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 9. -С. 19–24.
2. Voloshin Y.Z., Dolganov A.V., Varzatskii O.A., Bubnova Y.N. Efficient electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions using specially designed boron-capped cobalt clathrochelates // Chem. Commun. -2011. -47. -P. 7737–7719.
3. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutka V.V. et al. Size matters, so does shape: Inhibition of transcription of T7 RNA polymerase by iron(II) clathrochelates // J. Inorg. Biochem. -2013. -124. -P. 42–45.
4. Kats S.V., Severynovskaya O.V., Varzatskii O.A. et al. The Peculiarities of Ionization, Fragmentation and Association (Macrobicyclization) of Pseudoclathrochelate tris-Pyrazoloximates of Zinc(II), Cobalt(II), Iron(II) and Manganese(II) in the LDI Mass Spectra // Macrohet. -2015. -8, № 3. -P. 314–320.
5. Khazaei A., Soltani Rad M.N., Borazjani M.K., Saednia S. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with 4-Benzo-9-crown-3 Ether // Synlett. -2011. -15. -P. 2145–2150.
6. Lacour J., Jodry J.J., Ginglinger C., Torche-Haldimann S. Diastereoselective Ion Pairing of TRISPHAT Anions and Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) iron(II) // Angew. Chem., Int. Ed. -1998. -37. -P. 2379–2380.
7. Orito T.K., Hatakeyama T., Takeo M., Sugimoto H. Oxidation with Mercury(II) Oxide-Iodine Reagent: Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides // Synlett. -1995. -P. 1273–2177.

8. Voloshin Y.Z., Belov A.S., Varzatskii O.A. et al. Synthesis and structure of the first clathrochelate iron(II) tris-dioximates with inherent nitrile substituent(s) and new dehalogenation – reduction reaction at a quasi-aromatic macrobicyclic framework // Dalton Trans. -2012. -41. -P. 921–928.
9. Денисенко І.Н. Особенності Pd-промотируемых реакций Сузуки и Соногашира в ряду дигалогензамещенных клатрохелатов железа(II) // Наук. конф. молодих учених ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України. -Київ, 17-18 листопада 2016 р.

REFERENCES

1. Denisenko I.N., Oranskyi D.A., Varzatskii O.A. First example of palladium catalysis of copper-mediated reactions hetarylhalides with ethyl bromodifluoroacetate. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81**(9): 19.
2. Voloshin Y.Z., Dolganov A.V., Varzatskii O.A., Bubnova Y.N. Efficient electrocatalytic hydrogen production from H⁺-ions using specially designed boron-capped cobalt clathrochelates. *Chem. Commun.* -2011. **47**: 7737.
3. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutska V.V., Bubnov Y.N., Palchykovska L.G., Dubey I.Y., Voloshin Y.Z. Size matters, so does shape: Inhibition of transcription of T7 RNA polymerase by iron(II) clathrochelates. *J. Inorg. Biochem.* 2013. **124**: 42.
4. Kats S.V., Severynovskaya O.V., Varzatskii O.A., Lebed E.G., Pavlenko V.A. The Peculiarities of Ionization, Fragmentation and Association (Macrocyclization) of Pseudoclathrochelate tris-Pyrazoloximates of Zinc(II), Cobalt(II), Iron(II) and Manganese(II) in the LDI Mass Spectra. *Macrohet.* 2015. **8** (3): 314.
5. Khazaei A., Soltani Rad M.N., Borazjani M.K., Saeednia S. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with 4-Benzo-9-crown-3 Ether. *Synlett.* 2011. **15**: 2145.
6. Lacour J., Jodry J.J., Ginglinger C., Torche-Haldimann S. Diastereoselective Ion Pairing of TRISPHAT Anions and Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) iron(II). *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998. **37**: 2379.
7. Orito T.K., Hatakeyama T., Takeo M., Suginohe H. Oxidation with Mercury(II) Oxide-Iodine Reagent: Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. *Synlett.* 1995: 1273.
8. Voloshin Y.Z., Belov A.S., Varzatskii O.A., Shul'ga S.V., Stuzhin P.A., Starikova Z.A., Lebeda E.G., Bubnova Y.N. Synthesis and structure of the first clathrochelate iron(II) tris-dioximates with inherent nitrile substituent(s) and new dehalogenation – reduction reaction at a quasi-aromatic macrobicyclic framework. *Dalton Trans.* 2012. **41**: 921.
9. Denisenko I.N. Features of Pd-promoted Suzuki and Sonogashira reactions among dihalogen substituted iron(II) clathrochelates. Scientific conference of young scientists V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine. (Kiev, November 17-18, 2016).

Поступила 10.02.2017

УДК 544.636 + 53.06

Ю.А.Малетин*, Н.Г.Стрижакова, С.А.Зелинский, С.А.Тычина,
Д.М.Дробный, С.И.Чернухин, Д.О.Третьяков

КОНДЕНСАТОРЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,

ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

ООО Юнаско-Украина, ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

* e-mail: ymaletin@yunasko.com

Описана история создания и принцип действия конденсаторов двойного электрического слоя (КДЭС) — суперконденсаторов, ультраконденсаторов или ионисторов. Рассмотрены подходы к улучшению ключевых характеристик КДЭС как относительно новых высокоэффективных накопителей электрической энергии, представлены ведущие разработчики и компании-производители.

К л ю ч е в ы е с л о в а: конденсаторы двойного электрического слоя, суперконденсаторы, нанопористые угольные электроды, удельная мощность, удельная энергия.

ВВЕДЕНИЕ. Существование двойного электрического слоя на границе раздела электрод–электролит впервые было показано Гельмгольцем в 1853 году [1] и, по сути, этот слой представляет собой плоский конденсатор толщиной порядка 1 нм. Однако использовать такой конденсатор стали более чем 100 лет спустя — сначала в форме патентов [2–4], а затем и в виде реальных конденсаторов, выпускаемых компанией NEC Tokin, которая ввела термин суперконденсатор [5] как торговую марку для своих изделий. Но поскольку разными разработчиками приняты различные термины — ультраконденсатор, ионистор, молекулярный накопитель энергии, Gold Capacitor, ниже будем употреблять название конденсатор двойного электрического слоя (КДЭС, в английском написании EDLC), что наиболее точно отражает электрохимическую сущность этих устройств. Отметим только, что приставки супер- и ультра-появились как указание на сверхвысокую электростатическую емкость КДЭС, которая может достигать нескольких фарад на 1 см³ такого конденсатора. Благодаря высокой емкости КДЭС могут запасать энергию порядка 20 кДж/кг и служить импульсными источниками

питания с практически неограниченным числом циклов заряд-разряд — до миллионов. Последнее является результатом обратимого физического механизма накопления электрической энергии в КДЭС за счет разделения зарядов в электролите при полном, в идеальном случае, отсутствии процессов переноса заряда и/или массы через границу раздела электрод–электролит.

Первые коммерчески доступные КДЭС “пуговичного” типа появились в 1978 году (NEC Tokin, Panasonic) для защиты памяти персональных ЭВМ, и небольшой конденсатор с напряжением 5.5 В и емкостью ~1 Ф помещался непосредственно в системный блок. Около 20 лет назад стали появляться крупные образцы КДЭС с емкостью единичных элементов до сотен и тысяч фарад, которые могут собираться последовательно в модули с напряжением до десятков и сотен вольт в зависимости от области применения. Такие модули все шире начинают использоваться в гибридном транспорте и электротранспорте, для запуска двигателей (особенно дизельных) при низкой температуре, регулирования угла атаки лопастей в ветроэнергетических установках, в электро-

© Ю.А.Малетин, Н.Г.Стрижакова, С.А.Зелинский, С.А.Тычина, Д.М.Дробный, С.И.Чернухин, Д.О.Третьяков, 2017

зазорном оборудовании и др. Наиболее привлекательными характеристиками КДЭС являются упомянутая выше возможность длительного циклирования, широкий диапазон рабочих температур (от -40 до $+85$ °С при использовании органических электролитов), а также очень низкое внутреннее сопротивление, позволяющее получать импульсы высокой мощности при несущественном провале напряжения и при высоких значениях к.п.д. Последнее очень важно, поскольку результатом высокого к.п.д. является малое тепловыделение внутри источника, что создает безопасные условия его эксплуатации и снимает необходимость активного охлаждения. С другой стороны, наиболее существенным недостатком КДЭС по сравнению с аккумуляторами является низкая удельная энергия. Поэтому в настоящем обзоре особое внимание уделено поиску путей дальнейшего уменьшения внутреннего сопротивления КДЭС и повышения к.п.д., расширения температурного диапазона, а также возможности существенного увеличения их удельной энергии.

Принцип работы КДЭС, электростатическая емкость, энергоемкость и пути снижения внутреннего сопротивления. Наиболее полно принципы работы КДЭС изложены в монографии Бигена [6], и в более поздней книге Бигена и Френковик [7], поэтому ниже перечислим кратко только основные положения. Практически во всех известных КДЭС в качестве электродных материалов используются наноструктурные углеродные материалы: нанопористые активные угли, нанотрубки, производные карбидов и графен (поскольку наиболее часто применяются активные угли с размером пор между 1 и $3-5$ нм, то есть пограничным между микро- и мезопористыми углями, используем термин "нанопористые"). Этот выбор нельзя назвать случайным, поскольку именно наноструктурные углеродные материалы обладают всей совокупностью свойств, необходимых для достижения высоких характеристик КДЭС — высокой удельной поверхностью, высокой химической и электрохимической устойчивостью в различных электролитах, достаточно хорошей электропроводностью, а также, если речь идет

об активных углях, доступностью и небольшой стоимостью.

Рекордно большая удельная поверхность наноструктурных углеродных материалов — главный фактор в достижении высоких значений электростатической емкости КДЭС. Действительно, емкость двойного электрического слоя на угольных материалах варьируется от 20 до 10 мкФ/см² в зависимости от их структуры [8, 9], и эта величина не превышает существенно емкость двойного слоя на других электродных материалах. Однако при средней величине емкости двойного слоя ~ 15 мкФ/см² и реально достижимой удельной поверхности нанопористых активных углей $1200-1500$ м²/г можно легко получить ожидаемую электростатическую емкость электродного материала (~ 200 Ф/г).

Необходимо сделать два существенных замечания о емкости КДЭС. Поскольку двойной электрический слой, очевидно, формируется на обоих электродах — положительном и отрицательном, простейшая эквивалентная схема КДЭС представляет собой два конденсатора, соединенных последовательно через сопротивление электролита. При одинаковой емкости этих двух конденсаторов общая емкость системы будет равна половине емкости двойного слоя и, если эту общую емкость отнести к массе двух электродов, то полученную выше величину 200 Ф/г нужно разделить на 4 . Таким образом, реальная емкость КДЭС обычно не превышает 50 Ф на 1 г активных электродных материалов в обоих электродах, а если учесть еще необходимые добавки, например, 10% связующего материала, то реально получим около 40 Ф/г. Важно также отметить, что гравиметрическая емкость имеет меньшее значение, чем волюметрическая, поскольку масса электродов редко превышает 20% от массы всего КДЭС, тогда как объем электродов часто достигает 50% и для многих областей применения объем источника тока даже более критичен, чем его масса. Поэтому практичной величиной является емкость, отнесенная к объему электродов, и при средней плотности активного электродного слоя около 0.6 г/см³ получаем волюметрическую емкость около 24 Ф/см³.

Приблизительно такая плотность емкости (около 22 Ф/см^3 по результатам наших измерений) у лучших электродных материалов, например, полученных высокотемпературным хлорированием карбида титана [10]. Менее дорогие и широко применяемые электродные материалы из скорлупы кокосовых орехов (уголь YP50F компании Kuraray Chemical, Япония или уголь HD-LC 20B STUW компании Naucarb, Шри Ланка), по нашим данным, имеют плотность емкости $16\text{--}17 \text{ Ф/см}^3$.

Основные применения КДЭС связаны с накоплением и использованием электрической энергии, поэтому практический интерес представляют в большей мере энергия и мощность, которую способны обеспечить те или иные КДЭС. Полную энергию (E , Дж), запасенную в КДЭС, можно рассчитать по формуле [6]:

$$E = CU^2/2, \quad (1)$$

где C — электростатическая емкость, Ф; U — напряжение КДЭС, В. Но, поскольку разряд обычно происходит от номинального напряжения до его половины (практически никогда до нуля), используемая энергия составляет 75 % от полной и ее можно записать в виде:

$$E = 3CU^2/8. \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) следует, что, помимо емкости, энергия КДЭС существенно зависит от рабочего напряжения, поэтому в подавляющем большинстве современных КДЭС используются органические электролиты на основе апротонных растворителей с широким электрохимическим окном, таких как ацетонитрил, пропиленкарбонат или смесь карбонатов. В качестве ионогенного компонента (соли) чаще всего применяются электрохимически устойчивые тетрафторобораты тетраалкиламмония. Такие органические электролиты в сочетании с электродами из нанопористых углеродных материалов обеспечивают номинальное напряжение КДЭС $2.7\text{--}3.0 \text{ В}$, тогда как водные обычно не позволяют поднять напряжение выше 1 В . В результате удельная энергия КДЭС с органическими электролитами находится на уровне 20 кДж/кг , а на водных редко превышает $1\text{--}2 \text{ кДж/кг}$ [11]. Еще одним пре-

имуществом органических электролитов является более широкий диапазон рабочих температур, поэтому ниже будут обсуждаться, главным образом, КДЭС с органическими электролитами. Использование ионных жидкостей для повышения рабочего напряжения КДЭС выглядит заманчиво, но пока они не нашли широкого практического применения, поскольку при температурах, близких к комнатной, их вязкость и сопротивление слишком высоки, а при температурах 100°C и выше, при которых они могли бы быть перспективны, их рабочее напряжение уменьшается до $1\text{--}2 \text{ В}$ [12].

Из всех возможных органических растворителей наибольшее практическое применение для приготовления электролитов КДЭС получили два типа — пропиленкарбонат (и смеси карбонатов) или ацетонитрил. Электролиты на основе ацетонитрила имеют более высокую электропроводность (до 60 мСм/см при 25°C), более широкий диапазон рабочих температур (от -40 до $+85^\circ\text{C}$) и наилучшим образом способны обеспечить еще одну важную характеристику КДЭС — очень низкое внутреннее сопротивление (R_{in}), поэтому используются почти всеми разработчиками.

Низкая величина R_{in} важна, поскольку обуславливает возможность получения пиков очень высокой удельной мощности при высоком к.п.д., а также малый провал напряжения даже при подключении высоких нагрузок. Напомним формулы (несколько упрощенные, но не принципиально) для оценки соответствующих величин:

$$P_{\text{max}} = U^2/4R_{\text{in}}, \quad (3)$$

$$\text{к.п.д.} = R_{\text{Load}}/(R_{\text{Load}} + R_{\text{in}}), \quad (4)$$

$$\Delta U = IR_{\text{in}}, \quad (5)$$

где P_{max} — максимальная мощность, Вт; R_{Load} — сопротивление нагрузки, Ом; ΔU — провал напряжения на клеммах источника при замыкании цепи и протекании в ней тока, В; I — протекающий ток, А.

Величина максимальной мощности используется (и достигается) довольно редко, поскольку соответствует условию $R_{\text{Load}} = R_{\text{in}}$, когда согласно уравнению (4) к.п.д. = 0.5 и поло-

вина энергии рассеивается в виде тепла внутри КДЭС. Поэтому для практических целей часто применяют уравнение для оценки мощности при выбранных значениях к.п.д. [13]:

$$P = 9(1 - \text{к.п.д.})U^2/16R_{\text{in}}, \quad (6)$$

или, в соответствии с международным стандартом [14], упрощенную форму этого уравнения: $P = 0.12U^2/R_{\text{in}}$, что соответствует величине к.п.д. порядка 0.8.

Как отмечалось выше, номинальное напряжение в современных технологиях КДЭС с органическими электролитами находится в пределах 2.7–3.0 В и эти небольшие различия не очень сильно влияют на удельную энергию и мощность, тогда как значения внутреннего сопротивления могут различаться на порядок и существенно влиять на величины, определяемые уравнениями (3)–(6). Поэтому рассмотрим несколько подробнее, от каких факторов зависит величина внутреннего сопротивления КДЭС, R_{in} .

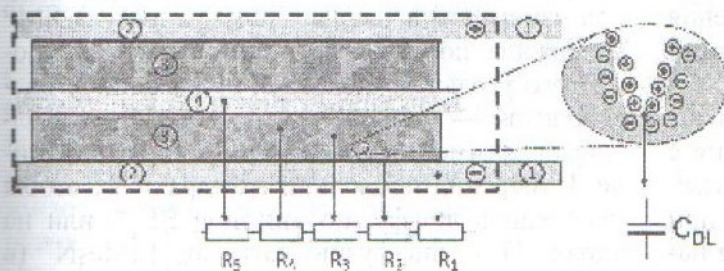


Рис. 1. Схематический разрез КДЭС: 1 — токовыводы; 2 — коллекторы тока; 3 — активные электродные слои; 4 — пористый сепаратор.

Структура КДЭС представлена на рис. 1, из которого видно, что общее сопротивление определяется суммой сопротивлений нескольких компонент, соединенных последовательно:

$$R_{\text{in}} = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5, \quad (7)$$

где R_1 — омическое сопротивление токовыводов и коллекторов тока; R_2 — контактное (переходное) сопротивление на границе раздела коллектор тока—активный электродный слой; R_3 — омическое сопротивление активного электродного слоя; R_4 — сопротивление электролита в нанопорах активного электродного слоя; R_5 — сопротивление электролита в макропорах

активного электродного слоя и сепаратора. В вынесенной зоне справа на рис. 1 схематически показано образование двойного электрического слоя с емкостью C_{DL} в отдельной щелевидной нанопоре. Внизу рисунка отмечены также зоны, соответствующие компонентам сопротивления R_1 – R_5 , перечисленным в уравнении (7). Вклады этих компонент в общее сопротивление, очевидно, неравнозначны, рассмотрим их по порядку.

Омическое сопротивление коллекторов тока и токовыводов (R_1) во многих случаях незначительно, поскольку коллекторы обычно изготавливаются из алюминиевой фольги, а токовыводы также из алюминия или (в случае наружных клемм) из меди и имеют достаточно большое сечение. Контактное сопротивление R_2 на границе раздела коллектор тока—активный электродный слой, напротив, может вносить значительный вклад из-за нативной оксидной пленки на поверхности алюминия. Так, если в качестве коллектора тока используют гладкую алюминиевую фольгу, это сопротивление, по результатам наших измерений, может достигать 1 Ом на квадратный сантиметр видимой поверхности электрода, что приближается к величине общего сопротивления R_{in} для лучших образцов КДЭС. Поэтому в большинстве современных технологий КДЭС для уменьшения вклада контактного сопротивления применяют трав-

леную алюминиевую фольгу, увеличивая таким образом реальную поверхность контакта коллектор тока—активный электродный слой. Другой эффективный подход [15, 16] сводится к электроискровому вплавлению микрочастиц графита в поверхность коллектора тока. При электроискровом воздействии оксидная пленка на поверхности алюминиевой фольги разрушается, под ней создается локальная микроразлавленная зона расплавленного алюминия и проводящие частицы графита оказываются точечно вплавленными в металл. Длительные испытания показали, что образовавшийся контакт графит—алюминий сохраняется в течение многих лет и обеспечивает очень низкое контактное сопротивление с нанесенным на такую модифицированную фольгу активным электродным сло-

ем. Оба подхода — травление фольги или ее модифицирование электроискровой обработкой — позволяют снизить контактное сопротивление до незначительной величины: менее $10 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$.

Омическое сопротивление активного электродного слоя R_3 также, как правило, не оказывает существенного влияния на общее сопротивление КДЭС, и даже в случае использования нанопористого углеродного материала с довольно высоким омическим сопротивлением величина R_3 может быть легко понижена за счет электропроводящих добавок — сажи или графитового порошка. Основной вклад в общее сопротивление КДЭС вносят два оставшихся слагаемых в уравнении (7) — R_4 и R_5 . Проведенный анализ показал [17, 18], что сопротивление электролита в нанопорах активного электродного слоя обуславливает ~70 % общего сопротивления $R_{\text{ин}}$, тогда как сопротивление электролита в макропорах активного электродного слоя и сепаратора — около 20 %.

Значительное увеличение сопротивления электролита в нанопорах, очевидно, вызвано сильным замедлением диффузии в них электропроводящих ионов, о чем свидетельствуют следующие данные. Недавние исследования с помощью методов пьезокварцевого микровзвешивания и *in situ* ЯМР показали [19], что при подаче потенциалов на электроды КДЭС в нанопорах электродных материалов происходит накопление ионов электролита с зарядом, противоположным знаку приложенного потенциала. При этом ионы электролита десольватируются, по крайней мере, частично. Динамика процессов заряд-разряд в работе [19] не изучалась, но первый подход к этой проблеме был сделан ранее в теоретических работах [20, 21], где с помощью расчетов в рамках метода молекулярной динамики было показано, что в углеродных нанотрубках диффузия растворителей и электролитов замедляется и степень замедления возрастает с уменьшением диаметра нанотрубки. Например, для молекул ацетонитрила при помещении его в нанотрубки с диаметром, характерным для пор в электродах КДЭС, расчетная величина коэффициента диффузии уменьшается в 2–4 раза по сравнению со сво-

бодным растворителем. Отметим, что замедление диффузии было обусловлено только пространственными ограничениями, создаваемыми стенками трубок, и какие-либо потенциалы взаимодействия частиц растворителя со стенками углеродных нанотрубок в расчетах [20, 21] не принимались во внимание.

Поскольку учесть потенциалы взаимодействия заряженных частиц электролита с электропроводящими стенками нанопор в углеродных материалах в теоретических расчетах затруднительно, а эффект может быть значительным и зависеть от типа материала, были экспериментально измерены [18, 22, 23] коэффициенты диффузии ионов электролита в нанопорах различных активированных угольных порошков. Измерения проводили с помощью метода ЯМР в варианте стимулированного спин-эхо с импульсным градиентом поля [24]. Этот метод широко применяется для измерений коэффициентов диффузии в жидкостях, но авторы работ [18, 22, 23] использовали приставку для измерений в твердых телах, и ампула ЯМР содержала порошок того или иного нанопористого угольного порошка, пропитанного электролитом — раствором тетрафторобората этилтриметиламмония ($\text{EtMe}_3\text{NBF}_4$) в ацетонитриле. Измерения проводили на ядрах ^{19}F , чтобы проследить диффузию анионов BF_4^- , или на ядрах ^1H — диффузию катионов EtMe_3N^+ (в этом случае использовали дейтерированный ацетонитрил). Было обнаружено значительное замедление диффузии ионов электролита в нанопорах активных углей различного происхождения. Разумеется, вследствие широкого распределения пор в угольных материалах как по размерам, так и по форме, получаемые значения коэффициентов диффузии представляют собой некие усредненные значения, однако наблюдалась [18, 22, 23] удовлетворительная корреляция этих эффективных коэффициентов диффузии с сопротивлением макетов КДЭС, изготовленных с применением соответствующих электродных материалов.

Для дополнительной проверки надежности таких корреляций были измерены эффективные коэффициенты диффузии независимым методом, а именно, методом циклической вольт-

амперометрии с вращающимся дисковым электродом [25], на который наносился слой нанопористого угольного порошка. В качестве модельного катиона, участвующего в обратимом редокс-процессе, был выбран катион ферроцена как наиболее близкий по форме и размеру к катионам тетраалкиламмония, применяемым в электролитах КДЭС. Измерения с пористым вращающимся электродом также показали явную корреляцию между замедлением диффузии катионов в нанопорах различных угольных материалов и возрастанием сопротивления макетов КДЭС, в которых эти материалы использовались в качестве электродов. На основании полученных данных метод измерения эффективных коэффициентов диффузии был предложен [23] для выбора электродных материалов КДЭС с наиболее низким внутренним сопротивлением. Материалы положительного и отрицательного электрода при этом могут быть выбраны различными, поскольку может отличаться степень замедления диффузии анионов и катионов в разных нанопористых углях.

Основываясь на этом подходе, компанией Юнаско-Украина были разработаны КДЭС со сверхнизким внутренним сопротивлением, например, единичные ячейки с рабочим напряжением 2.7 В, емкостью 1200 Ф и массой 260 г имеют внутреннее сопротивление, не превышающее 0.1 мОм. Существенное превосходство этих КДЭС по величинам сопротивления и, соответственно, удельной мощности и к.п.д. в сравнении с лучшими аналогами из США (Maxwell Technologies, Ioxus), Японии (Nippon Chemi-con, JM Energy) и Франции (Batscap) было недавно подтверждено в ходе сопоставительных испытаний в компании JME, США [26, 27]. Исследованиями в компаниях JME и Юнаско-Украина было также установлено, что при использовании новых апротонных электролитов на основе высококипящих нитрилов [28] рабочая температура КДЭС может быть увеличена до 100–110 °С.

Пути увеличения энергоемкости КДЭС. Выше отмечалось, что одним из основных недостатков КДЭС в качестве источников электропитания является низкая удельная энергия, которая обычно находится на уровне 20 кДж/кг.

Для сравнения, удельная энергия широко распространенных свинцово-кислотных аккумуляторов в зависимости от их назначения находится в интервале 100–200 кДж/кг, а для Li-ионных аккумуляторов она может быть порядка 300–700 кДж/кг (в зависимости от высокомоощного или высокоэнергетического исполнения). Основная причина низкой энергоемкости КДЭС по сравнению с аккумуляторами очевидна — в конденсаторе энергия накапливается за счет разделения зарядов только у поверхности электрода, а в аккумуляторе “работает” весь объем (или вся масса) электрода. В соответствии с уравнениями (1) и (2), энергоемкость КДЭС можно было бы повысить за счет увеличения емкости C или рабочего напряжения U , однако обе эти величины к настоящему времени находятся вблизи своего предела. Поверхность нанопористого угля, которая определяет емкость электрода, у современных материалов близка к теоретическому пределу для графена (2630 м²/г), а напряжение в известных электрохимических системах с органическими электролитами также практически достигло предела 3.0 В или чуть выше. Использование ионных жидкостей, как уже отмечалось, не позволяет существенно поднять этот предел.

Вероятно, для повышения энергоемкости КДЭС необходима та или иная гибридизация системы, когда электродные материалы сочетают свойства аккумуляторных и конденсаторных систем. Некоторые общие подходы были сформулированы в известных монографиях [6, 7], а также в работе [29]. Первые промышленные гибридные системы были реализованы компанией ЭСМА в России [30] — их система содержала отрицательный электрод из нанопористого угольного материала (практически такой же, как в технологии КДЭС) и положительный электрод из гидроксида никеля (аналогичный применяемому в технологии никель-кадмиевых или никель-металл-гидридных аккумуляторов). Дополнял картину водный щелочной электролит, также характерный для этих типов аккумуляторов. Аналогичные гибридные системы были разработаны впоследствии компанией Axion Power, США [31] под

названием свинцово-кисотно-углеродные аккумуляторы (lead-acid-carbon batteries). В этом случае положительный электрод и электролит были взяты из технологии свинцово-кислотных аккумуляторов (диоксид свинца и водный раствор серной кислоты соответственно), а отрицательный электрод — нанопористый угольный порошок — из технологии КДЭС.

Сравнительно недавно появилась еще одна перспективная технология — гибриды КДЭС с Li-ионным аккумулятором [7, 32]. Гибриды этого типа обычно называют литий-ионным конденсатором (Li-ion capacitor, LIC). Как правило, они содержат отрицательный электрод и электролит, типичные для Li-ионных аккумуляторов, например, графит или титанат лития и соль лития в карбонатном растворителе. Различные варианты использования титаната лития в качестве перспективного интеркалируемого анодного материала можно найти в работах [33, 34]. В качестве материала положительного электрода в гибридных LIC используют порошок нанопористого углеродного материала, типичного для технологии КДЭС с образованием на его поверхности двойного электрического слоя, но не участвующего в процессах интеркаляции ионов лития из электролита. Наиболее известными из этого класса гибридов являются LIC компании JM Energy, Япония, выпускаемые под торговой маркой ULTIMO [35].

Все перечисленные выше типы гибридных систем обеспечивают увеличение удельной энергии до 35–50 кДж/кг; но, во многих случаях, за счет существенного уменьшения удельной мощности и к.п.д. по сравнению с КДЭС. Это увеличение удельной энергии все еще далеко от желаемого уровня, который способны обеспечить аккумуляторы, и ограничение здесь связано, по нашему мнению, со следующими причинами. Эквивалентная схема всех перечисленных гибридных систем может быть представлена конденсатором двойного электрического слоя и аккумулятором, соединенными последовательно через сопротивление электролита (рис. 2, а). При таком последовательном соединении энергоемкость всей системы лимитируется наименее энергоемким “конденсатор-

ным” электродом и поэтому трудно надеяться на более существенное, чем двукратное или чуть выше, увеличение удельной энергии.

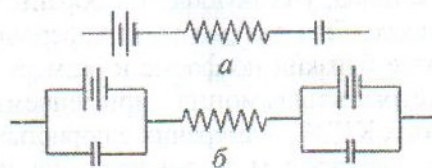


Рис. 2. Эквивалентные схемы последовательного (а) и параллельного (б) соединения конденсаторных и аккумуляторных электродов через сопротивление электролита в гибридных системах.

Принципиально иной дизайн, который позволяет избежать последовательного соединения с энерголимитирующим электродом из технологии КДЭС, был недавно предложен в практическом исполнении [36, 37] и описан теоретически [29]. Этот дизайн можно назвать “параллельным гибридом” [29], поскольку эквивалентная схема электрохимической системы в данном случае может быть представлена как параллельное соединение положительного аккумуляторного и конденсаторного электродов, которые соединены через сопротивление электролита с отрицательными, также параллельно соединенными аккумуляторным и конденсаторным электродами (рис. 2, б). Конденсаторы этого типа обозначим //LIC, их конструкция в общих чертах может быть представлена следующим образом [37]:

- как положительный, так и отрицательный электроды получают смешиванием порошков нанопористого углеродного материала и литированного оксида или фосфата переходного металла; отрицательный электрод может содержать титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), а положительный — литий-марганцевую шпинель и/или литий-железо-фосфат со структурой оливина, причем и тот и другой компоненты смешаны с активным углем (например, YP50F компании Kuraray, Япония);

- к смеси порошков активных электродных компонентов добавляются также связующая и токопроводящая добавка (сажа и/или графит), затем полученный композит тем или иным способом наносится на алюминиевую фольгу (коллектор тока), таким образом формируется электрод;

— активные компоненты получаемых композитных электродов должны быть тщательно согласованы по массе и области рабочих потенциалов, чтобы обеспечить гладкие заряд-разрядные кривые без существенных скачков;

— из всех органических электролитов, известных в технологиях КДЭС и Li-ионных аккумуляторов, предпочтительно использовать ацетонитрил — растворитель, обеспечивающий высокую электропроводность и широкий диапазон рабочих температур; в качестве солей в электролите обязательно должны быть соли лития, типичные для технологии Li-ионных аккумуляторов, но могут присутствовать и соли тетраалкиламмония из технологии КДЭС.

Технология //LIC, действительно, позволяет существенно (до 130 кДж/кг) увеличить удельную энергию КДЭС с сохранением высокой удельной мощности. С другой стороны, эту технологию можно назвать гибридным Li-ионным аккумулятором, мощностные характеристики которого усилены добавлением нанопористого угля в положительный и отрицательный электроды. Возможно, такое название даже лучше отражает заряд-разрядные кривые //LIC, которые характеризуются наличием плато при заряде и разряде постоянным током, в отличие от линейного возрастания и спада напряжения, характерного в этих условиях для КДЭС. Различия в их заряд-разрядных характеристиках прослеживаются на рис. 3, где зарядный и разрядный ток выбран специально достаточно большим (20 А) для небольших, но одинаковых по массе ячеек КДЭС и //LIC. Из этого рисунка при сравнении площадей под кривыми 1 и 2 видно, что энергоемкость гибрида //LIC в несколько раз превышает энергоемкость КДЭС.

Наиболее адекватное и наглядное сравнение характеристик различных технологий источников и накопителей электрической энергии можно получить из графиков Рейгони [38] (рис. 4), представляющих зависимость энергии, доставляемой на нагрузку, от мощности разряда. Графики Рейгони обычно представляют в технических единицах удельной энергии (Вт·ч/кг) и в логарифмической шкале, чтобы охватить широкий разброс величин. На рис. 4 можно видеть, что с возрастанием мощности все

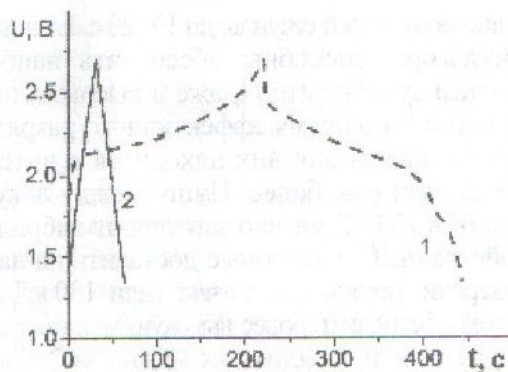


Рис. 3. Кривые заряда и разряда постоянным током 20 А ячеек //LIC (штриховая кривая 1) и КДЭС (кривая 2); масса ячеек — по 85 г, температура 25 °С.

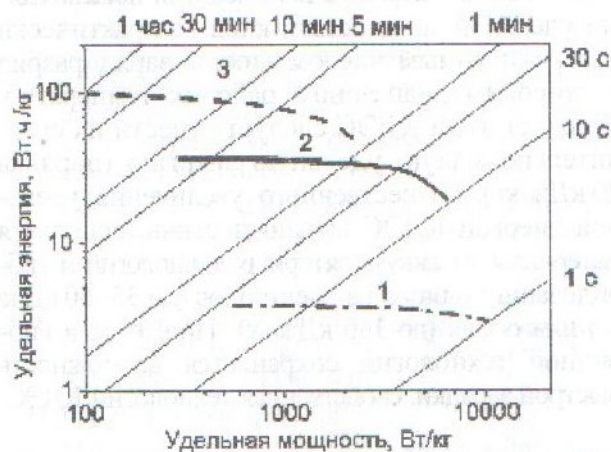


Рис. 4. Графики Рейгони: 1 — КДЭС, 2 — гибрид //LIC (производства компании Юнеско-Украина); 3 — типичный высокомощный Li-ионный аккумулятор [39].

меньше энергии доставляется на нагрузку. Это обусловлено тем, что часть полной энергии источника рассеивается в виде джоулева тепла внутри самого источника, и величина потерь пропорциональна его внутреннему сопротивлению. Помимо потери части энергии, этот эффект может приводить к разогреву (иногда неконтролируемому) источника тока, создавая проблемы безопасности его работы и требуя сложных и дорогостоящих систем активного охлаждения.

На рис. 4 приведена также сетка характеристических времен срабатывания для различных технологий [38], из которой следует, что КДЭС наиболее эффективны для высокомощных импульсных применений с длительностью

імпульсов от долей секунды до 10–20 с. Li-ионные аккумуляторы способны обеспечить наибольшую удельную энергию (даже в высокомоощном исполнении), но время эффективного разряда и, особенно, заряда для них находится в интервале 10–20 мин или более. Нишу между аккумуляторами и КДЭС удачно заполняют гибридные устройства //LIC, способные доставить на нагрузку энергию порядка 36 Вт·ч/кг (или 130 кДж/кг), при этом обеспечить более высокую мощность, чем аккумуляторы, и зарядить их можно за 2–3 мин.

ВЫВОДЫ. КДЭС с электродами на основе наноструктурных, в частности, нанопористых угольных материалов являются импульсными накопителями энергии с наивысшими показателями удельной мощности и к.п.д., с практически неограниченным числом циклов заряд–разряд и широким диапазоном рабочих температур. К недостаткам КДЭС следует отнести их сравнительно малую удельную энергию (порядка 20 кДж/кг). Существенного увеличения удельной энергии КДЭС можно достичь, используя материалы из аккумуляторных технологий и гибридизацию одного из электродов (до 35–50 кДж/кг) или обоих (до 130 кДж/кг). При этом в гибридной технологии сохраняется возможность быстрой зарядки, свойственная технологии КДЭС.

КОНДЕНСАТОРИ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ

Ю.А.Малетин*, Н.Г.Стрижакова, С.О.Зелінський, С.О.Тичина, Д.М.Дробний, С.І.Чернухін, Д.О.Третяков

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

ТОВ Юнаско-Україна, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

* e-mail: ymaletin@yunasko.com

Описано історію створення та принцип дії конденсаторів подвійного електричного шару (КПЕШ) — суперконденсаторів, ультраконденсаторів або іоністорів. Розглянуто підходи до поліпшення ключових характеристик КПЕШ як нових високоефективних накопичувачів електричної енергії, представлені провідні розробники і компанії-виробники.

К л ю ч о в і с л о в а: конденсатори подвійного електричного шару, суперконденсатори, нано-

пористі вугільні електроди, питома потужність, питома енергія.

ELECTROCHEMICAL DOUBLE LAYER CAPACITORS

Y.A.Maletin*, N.G.Stryzhakova, S.A.Zelinsky, S.A.Tychyna, D.M.Drobny, S.I.Chernukhin, D.O.Tretyakov

Institute for sorption and problems of endoecology NAS of Ukraine, 13 General Naumov Str.,

Kyiv, 03164, Ukraine

Yunasko-Ukraine LLC, 13 General Naumov Str.,

Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: ymaletin@yunasko.com

Development history and operation principles of electrochemical double layer capacitors (EDLC) — supercapacitors, ultracapacitors or ionistors — are described. Some approaches aimed at improving the key characteristics of EDLC as new efficient energy storage devices are considered, leading developers and production companies are presented.

K e y w o r d s: electrochemical double layer capacitors, supercapacitors, nanoporous carbon electrodes, specific power, specific energy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Helmholtz H.L.F. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Strome in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche // Ann Phys. -1853. -165, № 6. -P. 211–233.
2. U.S. Patent 2800616. Low voltage electrolytic capacitor / Becker H.I. -Publ. 1957.
3. U.S. Patent 3288641. Electrical energy storage apparatus / Rightmire R.I. -Publ. 1966.
4. U.S. Patent 3536963. Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes / Boos D.L. -Publ. 1970.
5. Miller J.R. Engineering electrochemical capacitor applications // J. Power Sourc. -2016. -326. -P. 726–735.
6. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. -New-York: Kluwer-Plenum Press, 1999.
7. Beguin F., Frackowiak E. Supercapacitors. -Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
8. Ji H., Zhao X., Qiao Z. et al. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors // Nat. Commun. -2014. -5, № 3317. -P. 1–7.
9. Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E. et al. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance // Electrochim. Acta. -2005. -50, № 5. -P. 1197–1206.

10. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y. et al. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer // *Science*. -2006. -**313**. -P. 1760–1763.
11. Малетин Ю., Стрижакова Н., Зелінський С. та ін. Суперконденсатори – накопичувачі електричної енергії з використанням нанорозмірних вуглецевих матеріалів // *Вісн. НАН України*. -2011. -№ 12. -С. 23–29.
12. <http://www.fastcapsystems.com/fastcap-systems-series-stainless-steel-ultracapacitors.html>
13. Burke A.F. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // *J. Power Sourc.* -2000. -**91**. -P. 37–50.
14. *International Standard IEC 62391-2*. Fixed electric double-layer capacitors for use in electronic equipment. Part 2: Sectional specification – Electric double-layer capacitors for power application. -2006. -Annex A. -P. 22.
15. Пат. UA 90448. Спосіб виготовлення електродів з низьким контактним опором для батарей та конденсаторів подвійного електричного шару / Малетин Ю.А., Шембель О.М., Новак П. та ін. -Опубл. 2010.
16. *U.S. Patent Appl. 2008/0151472 A1*. Electrochemical Double Layer Capacitor / Maletin Y., Podmogilny S., Stryzhakova N. et al. -Publ. 2008.
17. Maletin Y., Stryzhakova N., Zelinsky S. et al. Can the Best Performance and Improved Design Open the Door to EDLC Market? // *Proc. 22nd Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices*. -Deerfield Beach, FL, USA. -2012. -P. 180–185.
18. Тичина С.О. Структурно-хімічна відповідність вуглецевих електродних матеріалів та електролітів для конденсаторів подвійного електричного шару: автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2015.
19. Griffin J.M., Forse A.C., Tsai W.-Y. et al. In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors // *Nat. Materials*. -2015. -**14**. -P. 812–819.
20. Kalugin O.N., Chaban V.V., Loskutov V.V., Prezhdo O.V. Uniform Diffusion of Acetonitrile inside Carbon Nanotubes Favors Supercapacitor Performance // *Nano Lett.* -2008. -**8**. -P. 2126–2130.
21. Чабан В.В. Особенности микроструктуры и динамики неводных растворителей и электролитных растворов в углеродных нанотрубках: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Харьков, 2009.
22. Maletin Y., Strelko V., Stryzhakova N. et al. Carbon Based Electrochemical Double Layer Capacitors of Low Internal Resistance // *Energ. Environ. Res.* -2013. -**3**, № 2. -P. 156–165.
23. *U.S. Patent 9524830*. Method for selecting nanoporous carbon material for polarizable electrode, method of manufacturing such polarizable electrodes and method of manufacturing electrochemical double layer capacitor / Maletin Y., Stryzhakova N., Zelinsky S. et al. -Publ. 2016.
24. Cohen Y., Avram L., Frish L. Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: an old parameter – new insights // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2005. -**44**, № 4. -P. 520–554.
25. Bonnacaze R.T., Mano N., Nam B., Heller A. On the behavior of the porous rotating disk electrode // *J. Electrochem. Soc.* -2007. -**154**, № 2. -P. F44–F47.
26. Miller J.R., Butler S., McNeal S. Life performance of large electrochemical capacitors // *Proc. 46th Power Sources Confer.* -Orlando, FL, USA. -2014. -P. 380–383.
27. Miller J.R. Engineering electrochemical capacitor applications // *J. Power Sourc.* -2016. -**326**. -P. 726–735.
28. *U.S. Patent Appl 2017/0169960 A1*. Electrolyte for an electrochemical double layer capacitor, and an electrochemical double layer capacitor using the such / Stryzhakova N., Zelinsky S., Tretyakov D., Maletin Y. -Publ. 2017.
29. Cericola D., Kutz R. Hybridization of Rechargeable Batteries and Electrochemical Capacitors: Principles and Limits // *Electrochim. Acta*. -2012. -**72**. -P. 1–17.
30. *U.S. Patent 6181546*. Double layer capacitor / Stepanov A.B., Varakin I.N., Menukhov V.V., Klementov A.D. -Publ. 2001.
31. <http://www.axionpower.com>
32. *U.S. Patent 7697264*. Lithium ion capacitor / Tadaki S., Ando N., Nagai M. et al. -Publ. 2010.
33. Amatucci G.G., Badway F., Du Pasquier A., Zheng T. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell // *J. Electrochem. Soc.* -2001. -**148**, № 8. -P. A930–A939.
34. Naoi K., Ishimoto S., Miyamoto J., Naoi W. Second generation ‘nanohybrid supercapacitor’: Evolution of capacitive energy storage devices // *Energy Environ. Sci.* -2012. -**5**. -P. 9363–9373.
35. http://www.jmenergy.co.jp/en/products_cell_can.html
36. Чернухин С.И., Третьяков Д.О., Сидоров Д.А. и др. Электрохимические гибридные устройства, совмещающие функции литий-ионного аккумулятора и суперконденсатора // *Материалы X Международ. конф. “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”*. -Саратов, РФ. -2008. -С. 214–215.
37. *U.S. Patent Appl 2014/0085773 A1*. Hybrid Electrochemical Energy Storage Device // Chernukhin S., Tretyakov D., Maletin Y. -Publ. 2014.
38. Christen T., Carlen M.W. Theory of Ragone plots //

- J. Power Sourc. -2000. -91, № 2. -P. 210–216.
39. Budde-Meiwes H., Drillkens J. et al. A review of current automotive battery technology and future prospect // P.I. Mech. Eng. D-J. Aut. -2013. -227, № 5. -P. 761–776.

REFERENCES

1. Helmholtz H.L.F. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Strome in korperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Ann Phys.* 1853. **165** (6): 211.
2. Patent US 2800616. Becker H.I. Low voltage electrolytic capacitor. 1957.
3. Patent US 3288641. Rightmire R.I. Electrical energy storage apparatus. 1966.
4. Patent US 3536963. Boos D.L. Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes. 1970.
5. Miller J.R. Engineering electrochemical capacitor applications. *J. Power Sources.* 2016. **326**: 726.
6. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications.* (New-York: Kluwer-Plenum Press, 1999).
7. Beguin F., Frackowiak E. *Supercapacitors.* (Weinheim: Wiley-VCH, 2013).
8. Ji H., Zhao X., Qiao Z., Jung J., Zhu Y., Lu Y., Zhang L.L., MacDonald A.H., Ruoff R.S. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nat. Commun.* 2014. **5**: 3317.
9. Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E., Lota G., Frackowiak E. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochim. Acta.* 2005. **50** (5): 1197.
10. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P. L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science.* 2006. **313**: 1760.
11. Maletyn Y., Stryzhakova N., Zelinsky S., Hozhenko O., Strelko V. Supercapacitors – as Electricity Accumulators Using Nanosized Carbon Materials. *Her. Ukr. Acad. Sci.* 2011. (12): 23.
12. <http://www.fastcapsystems.com/fastcap-systems-ee-series-stainless-steel-ultracapacitors.html>
13. Burke A.F. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources.* 2000. **91**: 37.
14. International Standard IEC 62391-2. Fixed electric double-layer capacitors for use in electronic equipment. Pt 2: Sectional specification – Electric double-layer capacitors for power application. 2006. Annex A: 22.
15. Patent UA 90448. Maletyn Y.A., Shembel O.M., Novak P., Podmogilny S.M., Stryzhakova N.G., Izotov V.Y., Mironova A.A., Danylin V.V. Method to manufacture electrodes with low contact resistance for batteries and electric double layer capacitors. 2010.
16. Patent Appl. US 2008/0151472 A1. Maletyn Y.A., Podmogilny S.M., Stryzhakova N.G., Mironova A.A., Danylin V.V., Maletyn A.Y. Electrochemical Double Layer Capacitor. 2008.
17. Maletyn Y., Stryzhakova N., Zelinsky S., Gromadsky D., Tychina S., Drobny D. Can the Best Performance and Improved Design Open the Door to EDLC Market? Proc. 22nd Internat. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices. (Deerfield Beach, FL, USA, 2012). P. 180.
18. Tychyna S.O. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2015). [in Ukrainian].
19. Griffin J.M., Forse A.C., Tsai W.-Y., Taberna P.-L., Simon P., Grey C.P. *In situ* NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors. *Nat. Mater.* 2015. **14**: 812.
20. Kalugin O.N., Chaban V.V., Loskutov V.V., Prezhdo O.V. Uniform Diffusion of Acetonitrile inside Carbon Nanotubes Favors Supercapacitor Performance. *Nano Letters.* 2008. **8**: 2126.
21. Chaban V.V. Ph. D (Chem.) Thesis. (Kharkov, 2009). [in Russian].
22. Maletyn Y., Strelko V., Stryzhakova N., Zelinsky S., Rozhenko A.B., Gromadsky D., Volkov V., Tychina S., Gozhenko O., Drobny D. Carbon Based Electrochemical Double Layer Capacitors of Low Internal Resistance. *Energ. Environ. Res.* 2013. **3** (2): 156.
23. Patent US 9524830. Maletyn Y., Stryzhakova N., Zelinsky S., Gromadsky D., Tychyna S. Method for selecting nanoporous carbon material for polarizable electrode, method of manufacturing such polarizable electrodes and method of manufacturing electrochemical double layer capacitor. 2016.
24. Cohen Y., Avram L., Frish L. Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: an old parameter –new insights. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. **44** (4): 520.
25. Bonnacaze R.T., Mano N., Nam B., Heller A. On the behavior of the porous rotating disk electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2007. **154** (2): F44.
26. Miller J.R., Butler S., McNeal S. Life performance of large electrochemical capacitors. Proc. 46th Power Sources Conf. (Orlando, FL, USA, 2014). P. 380.
27. Miller J.R. Engineering electrochemical capacitor applications. *J. Power Sources.* 2016. **326**: 726.
28. Patent Appl. US 2017/0169960 A1. Stryzhakova N., Zelinsky S., Tretyakov D., Maletyn Y. Electrolyte for an electrochemical double layer capacitor, and an electrochemical double layer capacitor using the such. 2017.

29. Cericola D., Kotz R. Hybridization of Rechargeable Batteries and Electrochemical Capacitors: Principles and Limits. *Electrochim. Acta*. 2012. **72**: 1.
30. Patent US 6181546. Stepanov A.B., Varakin I.N., Menukhov V.V., Klementov A.D. Double layer capacitor. 2001.
31. <http://www.axionpower.com>
32. Patent US 7697264. Tasaki S., Ando N., Nagai M., Shirakami A., Matsui K., Hato Y. Lithium ion capacitor. 2010.
33. Amatucci G.G., Badway F., Du Pasquier A., Zheng T. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell. *J. Electrochem. Soc.* 2001. **148** (8): A930.
34. Naoi K., Ishimoto S., Miyamoto J., Naoi W. Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices. *Energy Environ. Sci.* 2012. **5**: 9363.
35. http://www.jmenergy.co.jp/en/products_cell_can.html
36. Chernukhin S.I., Tretyakov D.O., Sidorov D.A., Kirillov S.A., Prisyazhny V.D. Electrochemical hybrid devices combining the functions of Li-ion battery and supercapacitor. Proc. X Internat. Conf. "Fundamental problems of energy transformation in Lithium electrochemical systems". (Saratov, RF, 2008). P. 214. [in Russian].
37. Patent Appl US 2014/0085773 A1. Chernukhin S., Tretyakov D., Maletin Y. Hybrid Electrochemical Energy Storage Device. 2014.
38. Christen T., Carlen M.W. Theory of Ragone plots. *J. Power Sources*. 2000. **91** (2): 210.
39. Budde-Meiwes H., Drillkens J., Lunz B., Muennix J., Rothgang S., Kowal J., Sauer D. U. A review of current automotive battery technology and future prospect. *P.I. Mech. Eng. D-J. Aut.* 2013. **227** (5): 761.

Поступила 08.09.2017



УДК 544.654.076.324.4:546.26

И.А.Новоселова^{1*}, С.В.Кулешов¹, В.Н.Быков²

СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

² Институт физики НАН Украины, просп. Науки, 46, Киев, 03028, Украина

* e-mail: iness@ionc.kar.net

Представлены результаты исследования химического и фазового составов, морфологических и структурных особенностей углеродных наноматериалов, полученных электролизом хлоридных расплавов под избыточным давлением углекислого газа при температурах 550–850 °С. Свойства синтезированных продуктов изучены методами рентгенодифракционного анализа, растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции электронов (ДЭ), рентген-флуоресцентной, Раман- и ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: электровосстановление, диоксид углерода, расплавы солей, электрохимический синтез, углеродные наноматериалы.

ВВЕДЕНИЕ. Успех в развитии современных нанотехнологий определяется решением основной проблемы — разработки надежных способов получения наноматериалов и нанообъектов с заданными свойствами. Свойства углеродных наноразмерных структур (углеродных нанотрубок, нановолокон, фуллеренов, онионов, графена и др.) настолько уникальны и интересны, что позволяют ожидать их широкого применения в разных областях науки и технологии: от микро- и наноэлектроники до эффективных медицинских препаратов [1, 2] (рис. 1).

Поэтому активно разрабатываются эффективные методы их синтеза. Прежде всего, это электродуговой и лазерный методы испарения графита, пиролиз углеводородов и каталитическое разложение СО, метод разложения карбидов металлов, электролиз расплавленных солей и другие [3, 4]. Среди указанных методов весьма перспективен высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в солевых расплавах. Главными его достоинствами являются: аппаратная простота; возможность легировать в одну стадию углеродную фазу металлами во время синтеза; низкие эне-



Рис. 1. Применение углеродных наноматериалов.

ргетические затраты на электролиз; использование дешевых расходных материалов. Суть метода заключается в катодном восстановлении кислородсодержащих соединений углерода: карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов или диоксида углерода до твердофазного углерода.

Преимущества выделения углерода из его диоксида следующие: при электролизе карбонатов в электролите накапливаются оксиды метал-

лов, что приводит к автоингибированию катодного процесса и к нестабильности ванны; карбонатные расплавы являются коррозионно-активной средой, что требует использования дорогих коррозионно-стойких расходных материалов (тиглей, токоподводов, материалов электродов). Конверсию диоксида углерода в новые углеродсодержащие соединения (наноразмерные аллотропы углерода, карбиды металлов) можно считать одним из возможных путей электрохимической утилизации углекислого газа, который оказывает крайне негативное воздействие на экологию нашей планеты (парниковый эффект, таяние ледников, глобальное потепление).

Из-за низкой растворимости диоксида углерода в хлоридных расплавах [5, 6] для увеличения скоростей электродных реакций необходимо создание его избыточного давления над расплавом. Результаты вольт-амперометрического исследования особенностей катодного и анодного разряда CO_2 , растворенного в хлоридных расплавах Na_2KCl , Na_2KCsCl под избыточным давлением от 1 до 15 атмосфер при температурах 550–750 °C, кинетика и механизм электродных процессов приведены в ранее опубликованных статьях [7–9].

Цель настоящей работы — исследование химического, фазового состава, а также морфологических и структурных особенностей электролитических углеродных наноструктур, полученных в хлоридных расплавах под избыточным давлением углекислого газа при различных режимах и условиях электролиза.

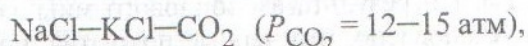
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Электрохимический синтез проводили в стальном реакторе автоклавного типа, позволяющем работать при температуре до 900 °C и избыточном давлении газа до 20 атм. Реактор был изготовлен из специальной “оружейной” стали следующего состава, %: C (0.177); Mn (0.49); Si (0.30); Cr (0.30); Ni (0.30); Ti (0.20), Fe (остальное). Описание электрохимической ячейки приведено в работе [9]. Реактор помещали в вертикальную печь СШОЛ-1.1.6 с регулируемой температуры электронным потенциометром КВП 1503; датчик температур — платина-платинородиевая термopара. Контейнером для расплава служил платиновый тигель, рабо-

чий электрод — платиновые или стеклоуглеродные пластины (площадь 2–4 см²), анод — полупогруженные стеклоуглеродные пластины (площадь 10 см²). Токоподводами к электродам являлись платиновые проволоки диаметром 1 мм. Исследования проводились при температуре 550–850 °C.

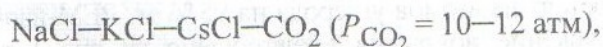
Используемые химические реактивы NaCl, KCl, CsCl квалификации х.ч. предварительно сушили в шкафу при температуре 150 °C в течение 12 ч. Эксперименты проводили с двумя составами электролитов: эквимольная смесь NaCl–KCl (1:1), $T_{\text{пл}} = 660$ °C; тройная эвтектика NaCl–KCl–CsCl (0.3:0.245:0.455), $T_{\text{пл}} = 480$ °C.

Продукты электролиза исследовали электронно-зондовым микроанализатором (прибор CAMEBAX SX-50), методами рентген-флуоресцентной спектроскопии (РФС) (анализатор элементного состава Expert 3L), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр DRON-UM1 на CuK_α -излучении), растровой электронной микроскопии (РЭМ) (JSM-35), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции (микродифракции) электронов (ДЭ) (JEM-100 CX II), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (Renishaw inVia Raman Microscope), ЭПР-спектроскопии (Radiopan SE/X-2244 с 100 кГц модулятором).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Электролиз. Для наработки углеродного материала были проведены электролизы в потенциостатическом и гальваностатическом режимах в двух электролитических ваннах:



$$T = 700\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C};$$



$$T = 550 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Для лучшего управления синтезом перед началом электролиза снимали циклические вольт-амперограммы на пластинчатом электроде из платины с разными потенциалами возврата. Полученные катодные циклограммы (по две катодных и анодных волны на прямом и обратном циклах) совпадали с вольт-амперными кривыми, зарегистрированными ранее на игольчатых платиновых, золотых и СУ-электродах,

углеродная фаза образовывалась на катоде при потенциалах второй волны [9].

При проведении электролизов не допускался разряд фонового электролита (выделение щелочного металла), то есть подбирались плотности тока, соответствующие потенциалам второй катодной волны: для Na,K|Cl-CO_2 — 10–100, для Na,K,Cs|Cl-CO_2 — 5–40 mA/cm^2 . Продолжительность электролиза 3–5 ч. В потенциостатическом режиме электролиза образуются черные покрытия, плохо сцепленные с поверхностью платинового катода. Электролизы разной продолжительности, проведенные при нескольких давлениях и температурах, заметного влияния на качество покрытий не оказали.

Катодный продукт находился на катоде в виде углеродно-солевой груши (фракция 1), а также был распределен по всему объему застывшего плава (фракция 2). Обе фракции собирали и отмывали отдельно водой методом декантации с кипячением до отрицательной реакции на Cl^- -ионы. Отмытые от солей порошки высушивали до постоянной массы при температуре 130 °C. Для очистки порошков от аморфного углерода некоторые образцы прокаливали на воздухе при 400 °C в течение 1 ч. Убыль массы порошков составила до 50 %, что позволило оценить содержание аморфного углерода в составе УНМ.

Характеристика продукта. Химический и фазовый составы углеродных продуктов определяли методами рентген-флуоресцентной спектроскопии, зондового и рентгенофазового анализа. По результатам зондового микроанализа установлено, что черные покрытия, полученные потенциостатическим электролизом, состоят из атомов углерода на 95 % ат. РЕМ-изображение покрытия представлено на рис. 2, а. Дифракция электронов на отражение показала, что это хорошо структурированный поликристаллический графит (рис. 2, б). Во всех порошках, полученных из обеих систем гальваностатическим электролизом, обнаружен углерод (максимально до 90 % мас.). В продуктах, синтезированных в тройной хлоридной эвтектике и в двойной системе при малых плотностях тока (до 10 mA/cm^2), обнаружены также металлическая платина (в некоторых обра-

зках до 40 % мас.) и металлы, входящие в состав стального автоклава — Ti, Fe, Ni, Cu, Cr (максимально до 2 % мас.). Были зафиксированы массовые потери платинового катода, они составили 0.1 % мас.

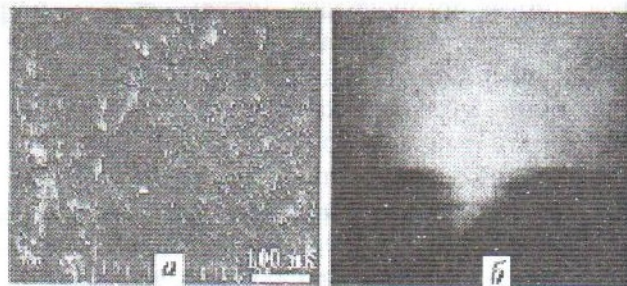


Рис. 2. РЭМ (а) и электронограмма (б) пленки, полученной в системе NaCl-KCl-CO_2 (5 атм) при $E_k = -0.9$ В; время электролиза — 2 ч, $T = 850$ °C.

Рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме продуктов, синтезированных в системе Na,K|Cl-CO_2 (10 атм), имеются два гало: первое — в области 2θ от 15 до 32° с центром 26.5°; второе — от 38 до 48° с центром 42.3° (рис. 3, а). Первое гало свидетельствует о наличии в образцах графитизированных плоскостей углерода с максимальной интенсивностью рефлексов [002] с $d \sim 2.37\text{--}2.71$ Å. Наблюдаются также максимумы гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки на основе $\gamma\text{-Fe}$ (аустенита). Решетка, помимо Fe, может включать атомы никеля и хрома. Происхождение аустенитной фазы объясняется неконтролируемым взаимодействием материала реактора с образующейся углеродной фазой. Во время длительного электролиза (до 5 ч) может происходить окисление стенок реактора, растворение окисленных компонентов материала реактора в расплавленном хлоридном электролите, а затем их совместное электровосстановление с двуокисью углерода на катоде. Этот факт подтверждается наличием аустенитной фазы в обеих фракциях углеродных продуктов. Относительное количество аустенитной и углеродных фаз определялось в каждом образце из соотношений интенсивностей первого гало углерода и первой линии аустенита [111]. Соотношение менялось в разных образцах и находилось в пределах 0.5–2. При

соотношении 1:1 по данным электронной микроскопии углеродный продукт содержал максимальное количество углеродных трубок, до 40 % об.

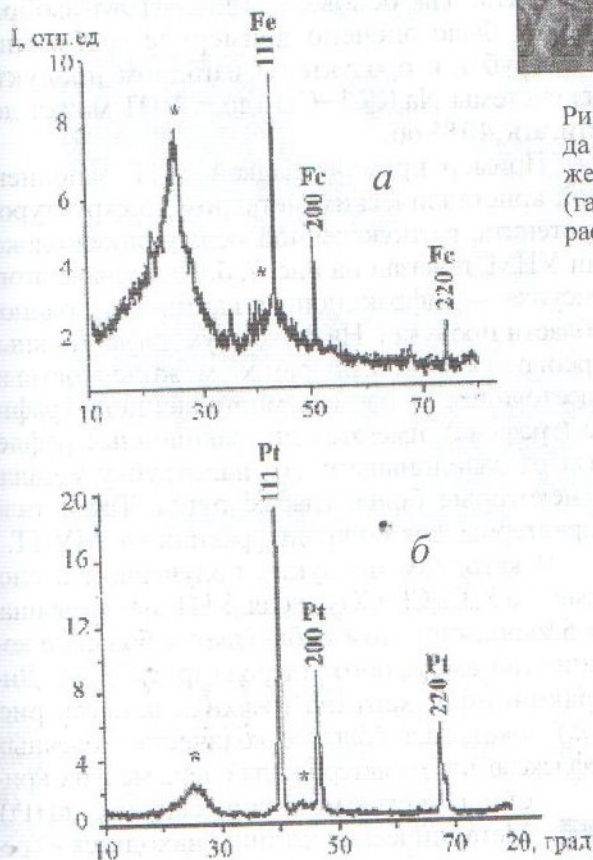


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, синтезированных в системах Na,K|Cl-CO₂ ($i_k = 42 \text{ mA/cm}^2$) (а) и Na,K,Cs|Cl-CO₂ ($i_k = 6 \text{ mA/cm}^2$) (б). Для пиков аустенита (ГЦК-решетка на основе Fe) (а) и платины (б) приведены индексы Миллера; * — центры гало.

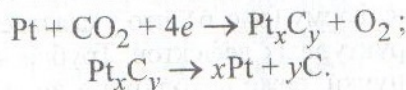
Типичная дифрактограмма катодного продукта, полученного в системе Na,K,Cs|Cl-CO₂ (15 атм), характеризуется наличием всех пиков Pt и симметричным гало в области углов 19–32° с центром в 26.5° (рис. 3, б). Происхождение Pt в катодном продукте, по-видимому, связано с разрушением катодного материала в результате взаимодействия выделяющегося углерода с платиной при использовании малых плотностей тока. Это подтверждается эрозией поверхности платинового электрода (рис. 4) и потерей его массы (до 0.1 % мас.) после двух-



Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности платинового катода после электролиза в системе Na,K, Cs|Cl: а — непогруженная в расплав поверхность; б — трехфазная граница (газ–металл–электролит); в — полностью погруженная в расплав поверхность.

часового электролиза при давлении CO₂ 15 атм и плотности тока $i_k = 15 \text{ mA/cm}^2$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что продукты восстановления углекислого газа сложным образом взаимодействуют с матрицей платинового электрода. Происходит не только вхождение углерода в платиновый катод, но и разрушение платины, а в результате — диспергирование платины в углеродный продукт. Можно предположить, что в этом случае механизм диспергирования реализуется согласно уравнениям:



Электронная микроскопия. Морфологические особенности углеродного продукта исследовали методами РЭМ и ПЭМ. Было обнаружено, что катодный продукт — это смесь углеродных фаз разной структуры и морфологии: поликристаллический графит, графеновые фрагменты, аморфный углерод, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), углеродные нановолокна.

При низкой плотности тока ($i_k \leq 0.01 \text{ A/cm}^2$) получен углерод в виде покрытия, состоящего из хорошо структурированной графитовой фазы (рис. 2). РЭМ-исследование и зондовый анализ химического состава поверхности платинового катода после электролиза (без предварительной отмывки) в системе Na,K|Cl-CO₂ (12 атм) при плотности тока 10 mA/cm² (рис. 5) показали наличие в продукте солевой фазы Na,K|Cl (вставка 2), наночастиц платины, множества нитевидных углеродных структур (вста-

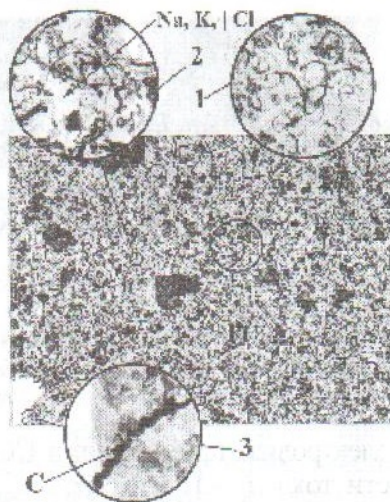


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности платинового катода ($\times 10000$), круглые вставки — $\times 25000$.

вка 1), включая спиралевидные (вставка 3).

В интервале плотностей тока $0.01 < i_k < 0.10 \text{ А/см}^2$ получен порошковый осадок. Его типичные морфологические структуры приведены на рис. 6, 7. Во всех продуктах системы $\text{Na,K|Cl}-\text{CO}_2$ обнаружены УНТ, большинство которых являются многостенными и имеют изогнутую форму (рис. 6), что указывает на наличие структурных дефектов. Трубки чаще собраны в пучки, реже находятся в виде отдель-

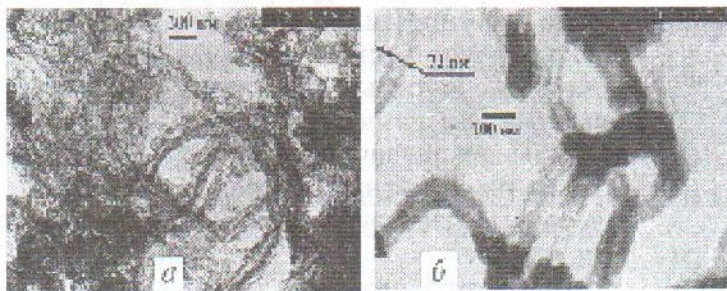


Рис. 6. ПЭМ-изображения УНТ, синтезированных в системе $\text{Na,K|Cl}-\text{CO}_2$ (10 атм) при 750°C .

ных трубок. Как правило, отдельный пучок состоит из МУНТ одинакового диаметра (рис. 7, д). Внешний диаметр варьируется от 5 до 250 нм, внутренний — от 2 до 140 нм. Почти все УНТ частично заполнены солями электролита (рис. 6, б). При увеличении плотности тока усредненный диаметр уменьшается (хотя

каждый продукт, полученный при одной и той же плотности тока, содержит трубки разного диаметра). В то же время увеличивается выход продукта и доля УНТ в общей массе этого продукта. На основе анализа ПЭМ-изображений было оценено примерное содержание нанотрубок в продукте. В катодном продукте из системы $\text{Na,K|Cl}-\text{CO}_2$ доля УНТ может достигать 40 % об.

Пример прямой гладкой УНТ, заполненной кристаллическим металлом со структурой аустенита, расположенной между двумя блоками УНМ, показан на рис. 7, б. На вставке этого рисунка — дифракционная картина выбранной области продукта. На фоне двух диффузионных ореолов, соответствующих межплоскостным расстояниям 001 и 101 многослойного графита (графена), имеются дифракционные рефлексы от заполнившего эту нанотрубку металла и некоторые более слабые пятна. Такие гало характерны для микродифракции от МУНТ.

В катодном продукте, полученном в системе $\text{Na,K,Cs|Cl}-\text{CO}_2$, доля УНТ не превышает 5 % об., при этом наблюдается большое количество аморфного углерода (рис. 7, и,к). Дифракционная картина (верхняя вставка, рис. 7, к,) показывает большое количество точечных рефлексов, что характерно для очень мелких кристаллических металлических частиц (Pt). Металлические частицы находятся в среде синтезированных УНМ. Такие морфологические особенности углеродных фаз в продукте тройной эвтектики, по-видимому, объясняются тем, что температура синтеза была на 200°C ниже, чем в двойной хлоридной системе. Можно предположить, что образование аморфного углерода является энергетически более предпочтительным процессом при температуре 550°C . Известно, что в других методах синтеза УНТ (лазерное испарение, дуговой разряд, пиролизическое разложение) температура синтеза для максимального выхода трубок всегда выше 700°C .

Согласно результатам электронной микроскопии, наночастицы металла располагаются не только внутри, но и на поверхности УНМ (рис. 7, б, г, ж, к).

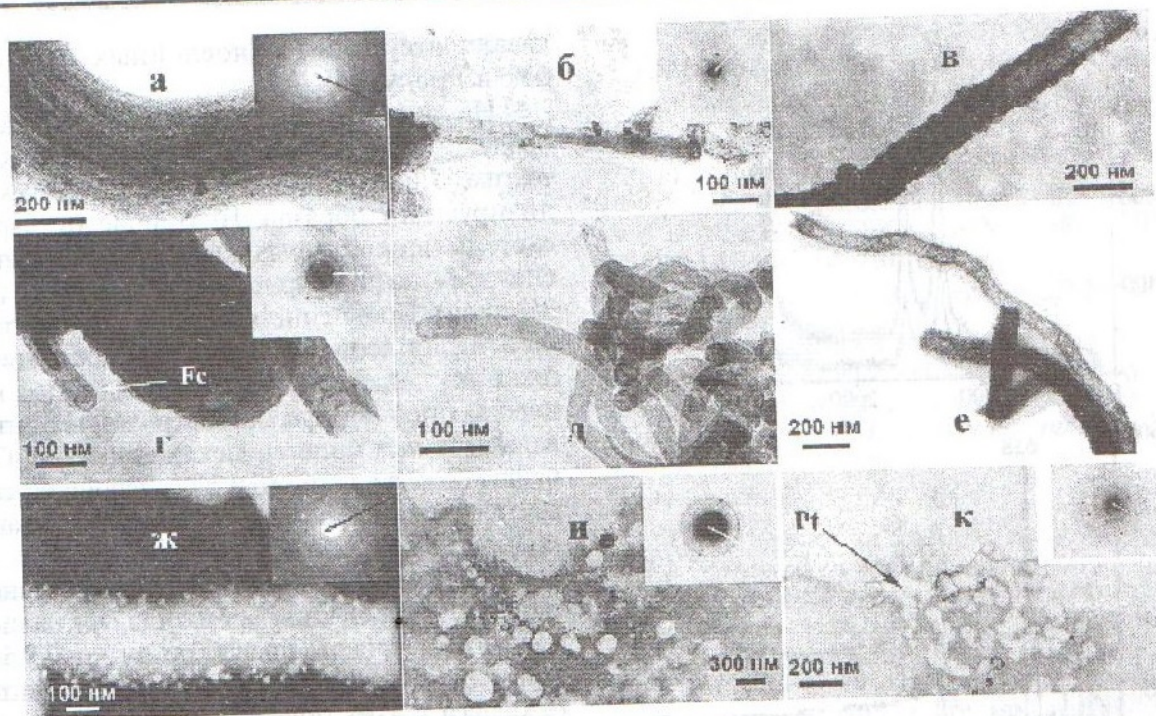


Рис. 7. ПЭМ-изображения и дифракция электронов (вставки) углеродных продуктов, синтезированных в системах Na,K[Cl-CO_2 (10 атм) (а–ж), Na,K,Cs[Cl-CO_2 (15 атм) (и, к) при температурах 750 и 550 °С соответственно.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Структурные особенности продуктов изучали спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС). В качестве источника возбуждения использовали Ne-He-лазер с длиной волны 633 нм.

В КРС-спектрах порошков, полученных в системе Na,K[Cl-CO_2 (рис. 8, а), в области $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две четко разделенные уширенные D- и G-полосы, характерные для углеродных материалов [10], причем наблюдается и второй порядок указанных линий (2D- и 2G-пики) в высокочастотной области спектра. Пик D, результат разупорядочения углеродных кристаллов, находится в положении частот $1318\text{--}1327\text{ см}^{-1}$, пик G — в области $1580\text{--}1595\text{ см}^{-1}$ и является следствием внутрислоевого колебания C–C связей. Пик D свидетельствует о присутствии дефектов в графитовой плоскости в виде пятиугольников и семиугольников, что приводит к изогнутой форме трубок [11, 12]. КРС-спектры от различных участков образца и фракций из этой системы практически идентичны, то есть структура про-

дуктов однородна. Частотное положение пика D в нашем продукте отличается от спектра УНМ, синтезированных авторами [13] интеркаляцией щелочного металла в углеродный катод электролизом расплава хлорида лития. В наших образцах наблюдается сдвиг D-пика в положительную область частотного диапазона на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$. Следует отметить плечо в низкочастотной области пика D ($\sim 1133\text{--}1140\text{ см}^{-1}$) — так называемый T-пик. В работе [14] этот пик объясняется присутствием в образце кластеров атомов углерода в sp^3 -гибридном состоянии. На правой стороне пика G также имеется слабое плечо в области 1616 см^{-1} , обозначенный как пик D', который свидетельствует о наличии наноразмерных sp^2 -гибридизованных кластеров углерода. Подобные особенности G-пика характерны для МУНТ [15, 16].

Сравнивая интенсивность пиков D и G, можно оценить кристалличность материала. Низкое значение отношения высот пиков I_D/I_G указывает на высокую кристалличность, а высокое — на аморфность материала. Для пиролитического графита (высококачественный гра-

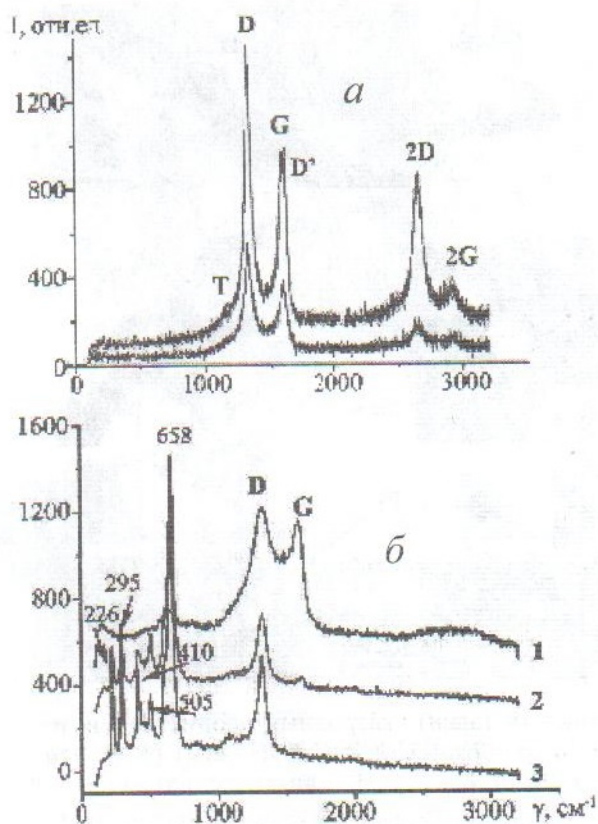


Рис. 8. КРС-спектры электролитического углеродного продукта из системы: *a* — Na,K|Cl—CO₂ (10 атм), $i_k = 0.060$ А/см², 1 — фракция с катода, 2 — фракция из объема электролита; *б* — Na,K,Cs|Cl—CO₂ (10 атм), $i_k = 0.015$ А/см².

фитовый материал, состоящий из хорошо ориентированных относительно друг друга плоскостей атомов углерода) это значение приближается к 0, тогда как для аморфного углерода оно составляет ~3.3. В наших порошках значения I_D/I_G лежат в интервале 1.35–1.54, что указывает на высокую степень разупорядочения углеродного материала и наличие примесей. По величинам отношения I_D/I_G и морфологии (многослойные углеродные трубки изогнутой формы) наши продукты близки к УНМ, образующимся при термическом разложении газообразных углеводородов на катализаторах [16]. КРС-исследования и анализ изображений ПЭМ по-

казали отсутствие однослойных нанотрубок в продукте.

На рис. 8, *б* представлены КРС-спектры продукта, полученного в тройной хлоридной эвтектике. Линии 1–3 взяты из разных точек анализируемого образца. В отличие от двойной системы второй порядок углеродных линий в спектрах на этом рисунке отсутствует (2D и 2G пики). Появление пиков в низкочастотной области, их неодинаковость, а также отсутствие пика *G* на линиях 1 и 2 указывает на неоднородность и аморфность материала, вероятность наличия в нем металлических примесей. Отмеченные особенности структуры порошков согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рис. 3, *б*) и ПЭМ (рис. 8, *ц, к*).

ЭПР-спектроскопия. Магниторезонансные свойства полученных образцов изучались в трехсантиметровом диапазоне частот (~9.5 ГГц) на спектрометре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) типа SE/X-2544 “Radiopan” в интервале температур 20–300 К [8].

Типичный спектр ЭПР продукта из системы Na,K,Cs|Cl—CO₂ (рис. 9) состоит из двух перекрывающихся линий — узкой (1) и широкой (2), интегральная интенсивность которых отличается более чем на 3 порядка. Линия 1 имеет асимметричную форму (Дайсона) (вставка сверху), типичную для сигналов ЭПР делока-

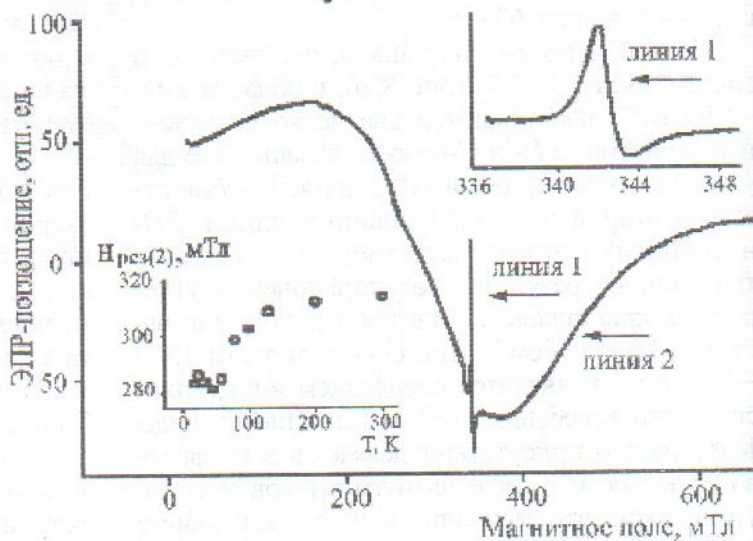


Рис. 9. ЭПР-спектр продукта, полученного в системе Na,K,Cs|Cl—CO₂, $T = 70$ К.

лизированных спинов в проводящих материалах. Её происхождение в образце обусловлено наличием наноразмерных углеродных кластеров. Широкая и интенсивная линия 2 имеет характеристики, типичные для суперпарамагнитного поведения. В частности, с понижением температуры величина резонансного поля $H_{\text{рез}}$ уменьшается (нижняя вставка), а ширина линии возрастает. Природа линии 2 обусловлена, скорее всего, наличием наноразмерных кластеров платины, ферромагнитное поведение которых установлено авторами работы [17]. Не исключено, что определенный вклад в этот сигнал дает неконтролируемая примесь железа; его присутствие в образце обнаружено в концентрации, примерно в 70 раз меньшей, чем концентрация платины.

ВЫВОДЫ. Проведенные исследования показали, что в интервале плотностей тока $0.010 < i_k < 0.100 \text{ A/cm}^2$ катодный продукт, полученный в системах $\text{Na, K, Cs}|\text{Cl}-\text{CO}_2$, $\text{Na, K}|\text{Cl}-\text{CO}_2$ на платиновых и Cu -электродах, представляет собой порошки наноразмерных углеродных фаз разной морфологии и структуры: поликристаллический графит, графеновые фрагменты, аморфный углерод, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) изогнутой формы, углеродные волокна. На основе оценок ПЭМ содержание МУНТ в продукте составляет 5–40 % об. в зависимости от условий электролиза и состава электролитической ванны. Методами дифракции электронов и КРС установлено, что синтезированные углеродные порошки обладают низкой степенью кристалличности.

По результатам РФА, ПЭМ, КРС и ЭПР-спектроскопии установлено, что УНМ содержат наноразмерные металлические включения. Происхождение металлических фаз — остаточные примеси стального реактора ($\gamma\text{-Fe}$, Ni , Cr) и материал катода (Pt). Металлические включения обнаружены методом ПЭМ как внутри трубок, так и на поверхности трубок и волокон. В образцах, где была зафиксирована металлическая фаза аустенита, замечен рост процентного отношения углеродных трубок в общем объеме углеродного продукта. Это дает основание считать, что в электролитическом методе синтеза нанотрубок из солевых расплавов, так же,

как и при другом методе синтеза трубок — каталитическом пиролизе углеводородов, металлическая фаза выступает в качестве катализатора генерации нанотрубок.

ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПОРОШКІВ, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВІВ

І.А.Новоселова^{1*}, С.В.Кулешов¹, В.М. Биков²

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

² Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03028, Україна

* e-mail: iness@ionc.kar.net

Представлено результати дослідження хімічного і фазового складів, морфологічних і структурних особливостей вуглецевих наноматеріалів, отриманих електролізом хлоридних розплавів під надлишковим тиском вуглекислого газу при температурах 550–850 °С. Властивості синтезованих продуктів вивчено методами рентгенодифракційного аналізу, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), дифракції електронів (ДЕ), рентген-флуоресцентної, Раман- і ЕПР-спектроскопії.

К л ю ч о в і с л о в а: електровідновлення, діоксид вуглецю, розплави солей, електрохімічний синтез, вуглецеві наноматеріали.

PROPERTIES OF HIGH DISPERSE CARBON POWDERS OBTAINED BY ELECTROLYSIS IN MOLTEN SALTS

I.A. Novoselova^{1*}, S.V. Kuleshov¹, V.M. Bykov²

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nayki Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

* e-mail: iness@ionc.kar.net

The results of the investigation of the chemical and phase compositions, morphological and structural features of carbon nanomaterials obtained by electrolysis in chloride melts under the excess pressure of carbon dioxide at temperatures of 550–850 °C are presented. The properties of synthesized carbon-containing materials were analyzed by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy (SEM),

transmission electron microscopy (TEM), electron diffraction (ED), X-ray fluorescence-, Raman- and EPR-spectroscopy.

Key words: electroreduction, carbon dioxide, molten salts, electrochemical synthesis, carbon nanomaterials.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou X., Guo Y. Highly disordered carbon as a superior anode material for room-temperature sodium-ion batteries // *Chem. ElectroChem.* -2014. -1. -P. 83–87.
2. Wang Zh., Zhang X., Liu X. et al. Co-gelation synthesis of porous graphitic carbons with high surface area and their applications // *Carbon.* -2011. -49. -P. 161–169.
3. Szabo A., Perri C., Csato A. et al. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials // *Materials.* -2010. -3. -P. 3092–3140.
4. Сидоров Л.Н., Юровский М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены. -М.: Изд-во “Экзамен”, 2005.
5. Yokokawa T. Gas solubilities in molten salts and silicates // *Pure Appl. Chem.* -1986. -58. -P. 1547–1552.
6. Wakamatsu T., Uchiyama T., Natsui Sh. et al. Solubility of gaseous carbon dioxide in molten LiCl–Li₂O // *Fluid Phase Equilib.* -2014. -385. -P. 48–53.
7. Novoselova I., Oliinyk N., Voronina A., Volkov S. Electrolytical generation of nano-sized carbon phases with frame structures in molten salts on metallic cathodes // *Z. Naturforsch.* -2008. -63a, № 7–8. -P. 467–474.
8. Novoselova I.A., Oliinyk N.F., Volkov S.V. et al. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes from dioxide in molten salts and their characterization // *Physica E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* -2008. -40, № 7. -P. 2231–2237.
9. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts // *Electrochim. Acta.* -2016. -211. -P. 343–355.
10. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G. et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes // *Adv. Phys.* -2011. -60. -P. 413–550.
11. Hiura H., Ebbesen T.W., Tanigaki K., Takahashi H. Raman studies of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* -1993. -202. -P. 509–512.
12. Li W., Zhang H., Wang C. et al. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor // *Appl. Phys. Lett.* -1997. -70. -P. 2684–2686.
13. Kamali A.R., Divitini G., Schwandt C., Fray D.J. Correlation between microstructure and thermoki-

netic characteristics of electrolytic carbon nanomaterials // *Corros. Sci.* -2012. -64. -P. 90–97.

14. Букалов С.С., Михалицин Л.А., Зубавичус Я.В. и др. Исследование графитовых структур и некоторых других *sp*² углеродных материалов методом Раман микроскопии и РФА // *Рос. хим. журн.* -2006. -1, № 1. -С. 83–91.
15. Pimenta M.A., Marucci A., Empedocles S.A. et al. Raman modes of metallic carbon nanotubes // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* -1998. -58. -R16016–R16019.
16. Tan P., Zhang S.-L., Yue K.T. et al. Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by dc arc discharge and catalytic methods // *J. Raman Spectrosc.* -1997. -28. -P. 369–372.
17. Garcia M.A., Ruiz-Gonzalez M.L., Fuente G.F. et al. Ferromagnetism in twinned Pt nanoparticles obtained by laser ablation // *Chem. Mater.* -2007. -19, № 4. -P. 889–893.

REFERENCES

1. Zhou X., Guo Y. Highly disordered carbon as a superior anode material for room-temperature sodium-ion batteries. *ChemElectroChem.* 2014. 1: 83.
2. Wang Zh., Zhang X., Liu X., Lv M., Yang K., Meng J. Co-gelation synthesis of porous graphitic carbons with high surface area and their applications. *Carbon.* 2011. 49: 161.
3. Szabo A., Perri C., Csato A., Giordano G., Vuono D., Nagy J.B. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials.* 2010. 3: 3092.
4. Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshhevskij A.Ya., Trushkov I.V., Ioffe I.N. *Fullerene*. (Moscow: Ekzamen, 2004). [in Russian].
5. Yokokawa T. Gas solubilities in molten salts and silicates. *Pure Appl. Chem.* 1986. 58: 1547.
6. Wakamatsu T., Uchiyama T., Natsui Sh., Kikuchi T., Suzuki R.O. Solubility of gaseous carbon dioxide in molten LiCl–Li₂O. *Fluid Phase Equilib.* 2014. 385: 48.
7. Novoselova I., Oliinyk N., Voronina A., Volkov S. Electrolytical generation of nano-sized carbon phases with frame structures in molten salts on metallic cathodes. *Z. Naturforsch.* 2008. 63a: 467.
8. Novoselova I.A., Oliinyk N.F., Volkov S.V., Konchits A.A., Yanchuk I.B., Yefanov V.S., Kolesnik S.P., Karpets M.V. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes from dioxide in molten salts and their characterization. *Physica E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* 2008. 40: 2231.
9. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochim. Acta.* 2016. 211: 343.

10. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* 2011. **60**: 413.
11. Hiura H., Ebbesen T.W., Tanigaki K., Takahashi H. Raman studies of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 1993. **202**: 509.
12. Li W., Zhang H., Wang C., Xu L., Zhu K., Xie S. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. *App. Phys. Lett.* 1997. **70**: 2684.
13. Kamali A.R., Divitini G., Schwandt C., Fray D.J. Correlation between microstructure and thermokinetic characteristics of electrolytic carbon nanomaterials. *Corros. Sci.* 2012. **64**: 90.
14. Bukalov S.S., Mihalizin L.A., Zubavichus Ya.V., Lejtes L.A., Novikov U.N. Investigation of graphite structures and some others sp^2 carbon materials by the methods of Raman micro-spectroscopy and XRD. *Russ. Chem. J.* 2006. **1**: 83. (in Russian).
15. Pimenta M.A., Marucci A., Empedocles S.A., Bewendi M.G., Hanlon E.B.V., Rao A.M. Raman modes of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1998. **58**: R16016.
16. Tan P., Zhang S.-L., Yue K.T., Huang F., Shi Z., Zhou X., Gu Z. Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by dc arc discharge and catalytic methods. *J. Raman Spectrosc.* 1997. **28**: 369.
17. Garcia M.A., Ruiz-Gonzalez M.L., de la Fuente G.F., Crespo P., Gonzalez J.M., Llopis J., Gonzalez-Calbet J.M., Vallet-Regi M., Hernando A. Ferromagnetism in twinned Pt nanoparticles obtained by laser ablation. *Chem. Mater.* 2007. **19**: 889.

Поступила 26.08.2017

УДК 544.654.2:669.3

А.А.Правда*, В.И.Ларин, С.А.Шаповалов

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ С ДОБАВКОЙ ГЛИЦИНА

Научно-исследовательский институт химии

Харьковского национального университета им. В.Н.Каразина,

пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

* e-mail: aopravda@karazin.ua

Установлены физико-химические закономерности влияния глицина на процессы электровосстановления меди и нитрат-ионов в кислых растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а также величины pH на ингибирующее действие добавки по отношению к реакции катодного восстановления нитрат-ионов и на структуру получаемых осадков. Методом радиоактивных индикаторов обнаружено включение добавки в электролитическую медь. Высказано предположение о поверхностном образовании комплексов меди с глицином. Показана возможность получения качественных медных покрытий на стали из исследуемого нитратного раствора.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электроосаждение меди, глицин, влияние pH, электровосстановление нитрат-ионов.

ВВЕДЕНИЕ. Для нанесения функциональных нанокристаллических покрытий металлами в микроэлектронике широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами ацидного типа, имеют ярко выраженную способность к торможению электродного процесса или отдельных его стадий, что позволяет с помощью соответствующих электродных стадий управлять структурой и, следовательно, свойствами получаемых покрытий. Это качество особенно актуально в исследуемом нами нитратном электролите меднения для устранения побочных реакций восстановления нитрат-ионов, которые протекают параллельно с восстановлением Cu^{2+} [1].

Нами исследовано влияние глицина (α -аминоуксусной кислоты), который применяется в гальванотехнике при химическом и электрохимическом осаждении ряда металлов, на процесс осаждения меди. Цель работы — изучение физико-химических закономерностей действия глицина на параллельные процессы восстановления меди и нитрат-ионов из нитрат-

ного электролита, а также условий получения осадков меди с заданными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Базовые рабочие растворы содержали 0.125 моль/дм^3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 для создания соответствующей величины pH. В эти растворы вводили в качестве добавки глицин и поверхностно-активное вещество (ПАВ) ОП-10 — моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимердистиллята $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, где $n = 8-10$, $m = 10-12$.

Электролиз проводили в электролитической ячейке, объем растворов — 0.1 дм^3 . Продолжительность опытов — 30–60 мин, температура растворов 291–298 К. В качестве материала рабочего катода служили медные пластины марки М-1, стальные — марок Ст 3, 48 А, У 10 А, 65 Г. Перед электролизом медные пластины подвергали травлению в концентрированной азотной кислоте и механической шлифовке. Стальные пластины вначале выдерживались в пассиваторе ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1:1$). Рабочая поверхность катодов составляла 10.0 см^2 . Образец помещали в тефлоновый держатель, изолируя таким образом нерабочую часть

Таблица 1

Влияние концентрации глицина и величины pH раствора на качество покрытий и $ВТ_{\text{кCu}}$

Образец	$C_{\text{доб}}$, моль/дм ³	pH		$ВТ_{\text{кCu}}$, %	Характеристика покрытия
		до	после		
1	Без добавки	0.90	0.95	18.2	Темно-коричневое, многообластное, порошкообразное, окисленная структура с плохой отражающей способностью
2	Без добавки	2.25	2.50	89.3	Темно-розовое с фиолетовым оттенком, окисленная структура
3	0.01	1.5	1.9	66.7	Полублестящее, неоднородное
4	0.05	0.95	1.1	41.5	Полублестящее с матовыми участками
5	0.05	2.3	2.5	85.6	Блестящее
6	0.10	0.90	0.95	54.1	Полублестящее с матовыми участками
7	0.10	2.15	2.20	62.7	Блестящее со следами от пузырей газа
8	0.15	2.40	2.45	55.3	То же
9	0.20	2.40	2.45	53.2	То же
10	0.25	2.40	2.50	52.5	Блестящее
11	0.25 глицин + 0.1 г/дм ³ ОП-10	1.80	1.85	49.4	Светло-розовое, блестящее, с легкой матовой вуалью

* Состав раствора: $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + x \text{ HNO}_3 + y \text{ глицин}$, $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$.

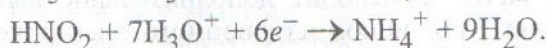
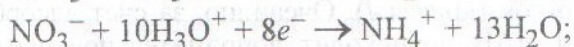
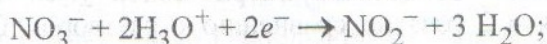
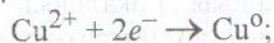
поверхности от контакта с раствором. Отношение поверхности медного анода к поверхности катода $\sim 2:1$.

Определение ионов NO_2^- проводили спектрофотометрическим методом с реактивом Грисса. Включения глицина в медные покрытия исследовали методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа ^{14}C на установке РПС-2-03Т со счетчиком СБТ-7. Морфологию осадков изучали с помощью микроскопа МИМ-8М при увеличении в 320 раз. Блеск осадков измеряли фотоэлектрическим блескометром ФБ-2. Адгезию покрытий изучали методом нанесения сетки цапапин.

Ионы меди образуют с глицином комплексные соединения различного состава: $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}^+$, $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Gly})_2$, $\text{Me}(\text{Gly})_3^-$ [2]. Имеются также данные о формировании в кислой среде протонированных комплексов $\text{Me}(\text{HGly})^{2+}$, $\text{Me}(\text{HGly})(\text{Gly})^+$ [3]. В моно-, ди- и триглицинатных комплексах молекула глицина координирована по глицинатному типу (амино- и карбоксильной группами) и образует с ионом Cu^{2+} пятичленный хелатный цикл. В комплексах с протонированными молекулами глицина возможна его монодентатная координация

(карбоксильной группой) к иону металла [4]. Таким образом, глицин является перспективным лигандом для процессов комплексообразования в растворах меднения.

При исследовании электролиза кислых растворов $\text{Cu(NO}_3)_2$ [5] установлено протекание параллельных разряду Cu^{2+} -ионов реакций восстановления нитрат-ионов с участием ионов H_3O^+ :



Согласно табл. 1, в нитратной системе без добавок при pH 0.9 (образец 1) преимущественно происходят побочные процессы, поскольку $ВТ_{\text{кCu}} = 18.2\%$. Повышение pH до значения 2.25 приводит к возрастанию $ВТ_{\text{кCu}}$ (образец 2), но качество покрытия при этом остается неудовлетворительным. Увеличение концентрации глицина существенным образом улучшает качество получаемых медных покрытий (табл. 1, образцы 3–8), повышая при этом $ВТ_{\text{кCu}}$. Хотя полностью подавить параллель-

ные процессы при этом не удается ($ВТ_{\text{K}}\text{Cu} < 100\%$). Введение в раствор композиции глицин + ОП-10 (образец 11) не влияет на величину $ВТ_{\text{K}}\text{Cu}$, однако, как выяснилось в дальнейших исследованиях, при длительной работе электролита ($> 110 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$) ОП-10 обеспечи-

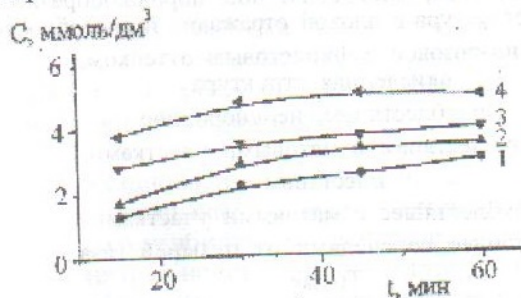
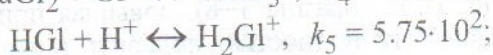
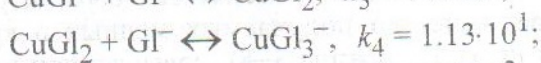
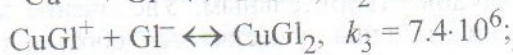
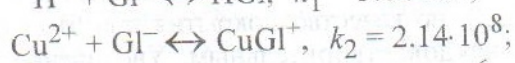
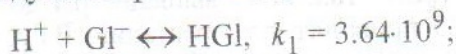


Рис. 1. Влияние состава электролита на количество NO_2^- -ионов в растворе после электролиза. Состав раствора, моль/дм³: 1 — $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.2 \text{ HNO}_3 + 0.25$ глицин + ОП-10; 2 — $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.12 \text{ HNO}_3 + 0.25$ глицин; 3 — $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.12 \text{ HNO}_3$; 4 — $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.2 \text{ HNO}_3$.

вает стабильность получения высококачественных медных покрытий.

Результаты анализа растворов после электролиза подтверждают сказанное выше. По данным рис. 1, количество NO_2^- -ионов, образовавшихся в процессе электролиза, зависит от кислотности исследуемых растворов (кривые 3, 4), и введение глицина уменьшает их количество (кривая 2). Совместное действие глицина и ОП-10 (кривая 1) оказалось более эффективным: количество нитрит-ионов уменьшается в 2 раза по сравнению с раствором без добавок (кривая 4). Очевидно, за счет адсорбции ПАВ происходит дополнительное вытеснение NO_3^- -ионов из двойного электрического слоя.

В системе $\text{Cu}(\text{II}) + \text{глицин} (\text{Gl}) + \text{H}_2\text{O}$ при прохождении тока и в его отсутствие возможны следующие реакции [6]:



Согласно расчетам [6, 7], в кислой области pH в этой системе преобладают свободные ионы меди. Изучение изменения концентраций ионов в прикатодном слое в зависимости от плотности поляризующего тока при различных pH_0 показало [5], что в кислой области (до pH_0 2.5) в процессе электролиза концентрации гидратированных ионов меди и комплекса CuGl^+ уменьшаются с повышением плотности тока (от 0 до $3 \text{ А}/\text{дм}^2$). В прикатодном слое также присутствует в незначительном количестве CuGl_2 , концентрация которого мало зависит от плотности тока. Концентрации HGl и H_2Gl^+ существенно более высокие, причем концентрация HGl растет с увеличением плотности тока. В соответствии с этими данными, логичным было бы предположить, что образование глицинатных комплексов меди происходит преимущественно на поверхности катода.

В результате радиометрических исследований установлено (рис. 2), что в зависимости от состава электролита и материала подложки получаемые из нитратного электролита медные покрытия содержат различное количество включений изучаемой добавки. Наибольшее количество включений глицина наблюдается в случае электроосаждения меди на медную подложку из нитратного раствора с глицином (кривая 4). Уме-

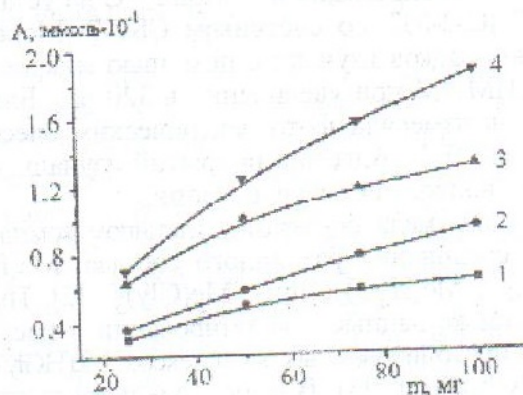


Рис. 2. Зависимость количества включений глицина от состава электролита и материала катода. Состав раствора, моль/дм³: 1, 2 — $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.12 \text{ HNO}_3 + 0.25$ глицин + ОП-10; 3, 4 — $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.12 \text{ HNO}_3 + 0.25$ глицин; 1, 3 — стальной катод; 2, 4 — медный.

Таблица 2

Влияние pH раствора, i_k и толщины покрытия на морфологию медных покрытий*

Образец	pH		i_k , А/дм ²	ВТ _к Сu, %	δ , мкм	Блеск, %	Характеристика покрытия**, адгезия
	до	после					
1	1.0	1.3	2.0	73.1	9.7	45	Полублестящее, однородное, адгезия хорошая
2	1.3	2.0	2.6	50.3	17.2	52	Блестящее, однородное, адгезия плохая
3	2.0	2.0	0.7	44.2	2.0	10	Матовое, однородное, адгезия хорошая
4	2.05	2.1	1.0	62.0	8.3	7	То же
5	2.1	2.3	1.5	70.4	14.1	43	Полублестящее, зернистое, отслаивается
6	2.3	2.7	1.5	88.5	35.1	5	Матовое, однородное, адгезия хорошая
7	2.7	2.8	1.5	92.3	9.1	7	То же
8	2.8	3.0	2.0	91.2	12.1	9	Матовое, адгезия хорошая
9	3.0	3.2	2.5	90.4	30.0	56	Блестящее, адгезия хорошая
10	3.2	3.4	2.0	100.0	26.7	8	Матовое, зернистое, адгезия хорошая

* Состав раствора, моль/дм³: 0.125 Cu(NO₃)₂ + xHNO₃ + 0.25 глицина + 0.1 г/дм³ ОП-10;

** покрытия: 1—9 — светло-розовые, 10 — темно-розовое.

нышение количества включений при переходе от медной подложки к стальной, очевидно, можно объяснить влиянием структуры поверхностных слоев основы на структуру получаемого медного покрытия, а количество включений тесно связано со структурой осадка [8]. Количество включений зависит также от массы электроосажденной меди и присутствия ПАВ в растворе. Введение ОП-10 в раствор (кривые 1, 2) заметно снижает количество внедренной добавки.

Рассматривая действие композиции глицин + ОП-10, можно сказать, что ПАВ, не влияя на качество покрытия, частично вытесняет глицин из двойного электрического слоя за счет его преимущественной адсорбции. Общеизвестно, что поверхностные химические реакции чувствительны к действию ПАВ [9]. Это можно объяснить тем, что при введении более сильно адсорбирующегося органического ПАВ исследуемая добавка вытесняется с поверхности электрода, в результате чего исключается возможность протекания электрохимической реакции по механизму, с образованием промежуточного комплекса ионов меди с адсорбированным лигандом. Поэтому наблюдается уменьшение количества включений глицина (рис. 2, кривые 1, 2), обнаруженное нами радиометрически. Очевидно, в исследуемой электрохимической системе стадии ускоренного пе-

реноса электронов предшествует поверхностная химическая реакция образования промежуточных комплексов реагирующих катионов металла с добавкой.

Продолжительное использование нитратного электролита с добавкой глицина показало, что электрохимической стабильностью обладает раствор состава, моль/дм³: 0.125 Cu(NO₃)₂ + 0.12 HNO₃ + 0.25 глицин + 0.1 г/дм³ ОП-10. Попытки длительного применения растворов с меньшей концентрацией глицина не дали положительных результатов. Последующая корректировка электролита с концентрацией глицина 0.25 моль/дм³ позволяет получать медные покрытия удовлетворительного качества на стали. В случае проработки электролита до 22 А·ч/дм³ можно отменить стадию обработки подложки в пассиваторе. Корректировка по pH требуется через каждые 20—30 А·ч/дм³.

Данные табл. 2 показывают, что качественные покрытия с хорошей адгезией на стальной подложке образуются в интервале pH 1.0—3.2, оптимальная плотность тока — 1.0—2.0 А/дм², блестящие и полублестящие — при pH 1.0—2.3. С ростом величины pH получение блестящих покрытий обеспечивается повышением плотности тока до 2.5 А/дм² (образец 9). Следует отметить, что с увеличением толщины покрытия при одинаковой катодной плотности тока меняется

его характер. Так, например, покрытие с толщиной 14.1 мкм характеризуется наличием текстуры (образец 5), а с толщиной 35.1 мкм обладает мелкокристаллической изомерной структурой (образец 6).

Как видно из величин критерия равномерности распределения по металлу (K) (табл. 3), введение глицина повышает рассеивающую способность нитратного раствора. Причем электролит с концентрацией 0.15 моль/дм³ глицина (образец 2) имеет немного большую рассеивающую способность, чем с концентрацией глицина 0.25 моль/дм³. С введением ПАВ рассеивающая способность электролита не изменяется (образцы 3–5).

Таблица 3
Влияние состава раствора на рассеивающую способность (K)

Образец	Состав раствора, моль/дм ³	K , %
1	0.125 Cu(NO ₃) ₂ + 0.12 HNO ₃	12.6
2	0.125 Cu(NO ₃) ₂ + 0.12 HNO ₃ + 0.15 глицин	30.0
3	0.125 Cu(NO ₃) ₂ + 0.12 HNO ₃ + 0.25 глицин	22.5
4	0.125 Cu(NO ₃) ₂ + 0.12 HNO ₃ + 0.25 глицин + 0.1 г/дм ³ ОС-20	21.4
5	0.125 Cu(NO ₃) ₂ + 0.12 HNO ₃ + 0.25 глицин + 0.1 г/дм ³ ОП-10	21.3

ВЫВОДЫ. В результате исследований установлено, что присутствие глицина в кислом растворе Cu(NO₃)₂ элиминирует протекание побочных реакций восстановления ионов нитрата вследствие адсорбции добавки на катодной поверхности и поверхностного образования комплексов меди. Показано, что электрохимической стабильностью обладает раствор состава, моль/дм³: 0.125 Cu(NO₃)₂ + 0.12 HNO₃ + 0.25 глицин + 0.1 г/дм³ ОП-10, который позволяет получать качественные медные покрытия с хорошей адгезией на стальной подложке в интервале pH 1.0–3.2, оптимальная плотность тока — 1.0–2.0 А/дм²; блестящие и полублестящие — при pH 1.0–2.3. Структура покрытий зависит от их толщины и pH электролита.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ З КИСЛИХ РОЗЧИНІВ Cu(NO₃)₂ З ДОБАВКОЮ ГЛІЦИНУ

А.О.Правда*, В.І.Ларін, С.А.Шаповалов

Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

* e-mail: aopravda@karazin.ua

Вивчено фізико-хімічні закономірності електроосадження міді з розчинів Cu(NO₃)₂ з добавкою гліцину. Показано вплив pH розчину на структуру та блиск мідних покриттів, отриманих з досліджуваних розчинів. Визначено оптимальні умови одержання якісних мідних осадів на сталі. Встановлено, що електрохімічну стабільність має розчин складу, моль/дм³: 0.125 Cu(NO₃)₂ + 0.12 HNO₃ + 0.25 гліцин + 0.1 г/дм³ ОП-10, а структура покриттів залежить від їх товщини та pH електроліту.

Ключові слова: електроосадження міді, гліцин, вплив pH, електровідновлення нітрат-іонів.

FEATURES OF COPPER ELECTRODEPOSITION FROM ACIDIC Cu(NO₃)₂ SOLUTIONS WITH GLYCINE ADDITIVE

A.A.Pravda*, V.I.Larin, S.A.Shapovalov

Research Institute of Chemistry of V.N.Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Square, Kharkov, 61022, Ukraine

* e-mail: aopravda@karazin.ua

Physico-chemical regularities of copper electrodeposition from Cu(NO₃)₂ solutions with glycine-additive. The influence of solution pH on the structure and gloss of copper coatings obtained from the solutions studied is shown. Optimal conditions for the formation of qualitative copper precipitates have been determined. It has been established that the solution of the composition (mol/dm³) has electrochemical stability: 0.125 Cu(NO₃)₂ + 0.12 HNO₃ + 0.25 glycine + 0.1 g/dm³ OP-10, and the structure of the coatings depends on their thickness and electrolyte pH.

Key words: copper electrodeposition, glycine, influence of pH, electro-reduction of nitrate ions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И. Особенности разряда-ионизации меди из низкоконтентрированных нитратных растворов // Наук. праці ДонНТУ. -2013. -Сер. Хімія і хім. технологія. -Вип. 1 (20). -С. 82–89.

2. Sigel H. Metal ions in biological systems. -New York: Marcell Dekker Inc., 1979. -Vol. 9.
3. Beattie K.J., Fensom D.J., Freeman H.C. A reinterpretation of paramagnetic line broadening in the nuclear magnetic resonance spectra of amino acids and peptides. 1. The copper (II) – glycine system // J. Amer. Chem. Soc. -1976. -**98**, № 21. -P. 50010–105107.
4. Margerum D.W., Gayley G.R., Weatherburn D.C., Pagenkopf C.K. Kinetics and mechanisms of complex formation and ligand exchange // Coordination Chemistry / Ed by A.E.Martel. -Washington; ACS Monograph Series, 1978. -Vol. 2, ch. 1. -P. 1–220.
5. Правда А.А., Лукашук Т.С., Ларин В.И., Радченкова А.П. Кинетика и механизм катодного осаждения меди из нитратных электролитов // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2013. -№ 1085. -Хімія. -Вип. 22 (45). -С. 200–208.
6. Пиршина Л.А., Литовченко К.И., Кублановский В.С. Массоперенос и концентрационная поляризация в α -аминокислотных электролитах меднения // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 10. -С. 1077–1082.
7. Кублановский В.С., Пиршина Л.А., Литовченко К.И. Кинетика восстановления комплексных ионов меди (II) в системе Cu(II)–глицин–H₂O // Там же. -1980. -**46**, № 12. -С. 1242–1248.
8. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Гарфутдинова Л.В. Взаимодействие Cu(II) с глицином и гистидином в воде // Биофиз. химия. -1995. -**69**, № 3. -С. 506–510.
9. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ. -М.: Металлургия, 1970.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
1. Pravda A.A., Radchenkova A.P., Larin V.I. Discharge-ionization regularities copper in low concentration nitrate solutions. *Scientific works of Don-NTU*. 2013. Series: Chemistry and Chemical Technology. 1 (22): 82. [in Russian].
2. Sigel H. *Metal ions in biological systems*. (New York: Marcell Dekker Inc., 1979). Vol. 9.
3. Beattie K.J., Fensom D.J., Freeman H.C. A reinterpretation of paramagnetic line broadening in the nuclear magnetic resonance spectra of amino acids and peptides. 1. The copper (II)–glycine system. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. **98** (21): 50010
4. Margerum D.W., Gayley G.R., Weatherburn D.C., Pagenkopf C.K. Kinetics and mechanisms of complex formation and ligand exchange. In: *Coordination Chemistry*. Ed by A.E.Martel. (Washington: ACS Monograph Series, 1978). Vol. 2, ch. 1. P. 1.
5. Pravda A.A., Lukashchuk T.S., Larin V.I., Radchenkova A.P. Kinetics and mechanism of cathode copper precipitation from nitrate electrolyte solutions. *Kharkov University Bull.* 2013 (1085). Chemical Series. 22 (45): 200. [in Russian].
6. Pirshina L.A., Litovchenko K.I., Kublanovsky V.S. Mass transfer and concentration polarization in alpha-aminoacetic electrolytes of copper plating. *Ukrainian Chemical Journal*. 1984. **50** (10): 1077. [in Russian].
7. Kublanovsky V.S., Pirshina L.A., Litovchenko K.I. Kinetics of the reduction of complex copper (II) ions in the Cu(II)–glycine–H₂O system. *Ukrainian Chemical Journal*. 1980. **46** (12): 1242. [in Russian].
8. Vasiliev V.P., Zaitseva G.A., Garfutdinova L.V. Interaction of Cu(II) with glycine and histidine in water. *Biophysical Chemistry*. 1995. **69** (3): 506. [in Russian].
9. Gorelik S.S. *Radiographic and electron-optical analysis*. (Moscow: Metallurgy, 1970). [in Russian].
10. Fetter K. *Electrochemical kinetics*. (Moscow: Chemistry, 1967). [in Russian].

REFERENCES

Поступила 20.11.2017

1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.
14.
15.
16.
17.
18.
19.
20.
21.
22.
23.
24.
25.
26.
27.
28.
29.
30.
31.
32.
33.
34.
35.
36.
37.
38.
39.
40.
41.
42.
43.
44.
45.
46.
47.
48.
49.
50.
51.
52.
53.
54.
55.
56.
57.
58.
59.
60.
61.
62.
63.
64.
65.
66.
67.
68.
69.
70.
71.
72.
73.
74.
75.
76.
77.
78.
79.
80.
81.
82.
83.
84.
85.
86.
87.
88.
89.
90.
91.
92.
93.
94.
95.
96.
97.
98.
99.
100.