

National Academy
of Sciences of Ukraine
V.I. Vernadsky
Institute of General and
Inorganic Chemistry
Council of Young Scientists
of IGIC NASU



Національна академія
наук України
Інститут загальної та
неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського
Рада молодих дослідників
ІЗНХ НАНУ

**Scientific Conference of Young Scientists
of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine**

(Kyiv, November 17 – 18, 2016)

Abstract Book

**Наукова конференція молодих учених
ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України**

(Київ, 17 – 18 листопада 2016 року)

Збірник тез доповідей



Київ 2016

ISBN 978-966-97621-1-5

УДК 544+546(063)

Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (17-18 листопада 2016 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2016. – 56 с.

Scientific Conference of Young Scientists of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine (November 17-18, 2016): Abstract Book. – Kyiv, 2016. – 56 p.

Научная конференция молодых ученых ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины (17-18 ноября 2016 г.): сборник тезисов докладов. – Киев, 2016. – 56 с.

Збірник містить тези доповідей, які було представлено на конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, що відбулась 17-18 листопада 2016 року. Тези відображають результати досліджень молодих дослідників інституту у галузях неорганічної, фізичної хімії та електрохімії. Текст тез подано в авторській редакції.

Рецензенти: д.х.н., проф. *Мирна Т.А.*, д.х.н., ст.н.с. *Трунова О.К.*

Рекомендовано до друку Вченою радою ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (протокол № 13 від 6 жовтня 2016 р.).

Науковий комітет конференції

член-кор. НАНУ, д.х.н., проф. *Пехньо В.І.* (голова), акад. НАНУ, д.х.н., проф. *Білоус А.Г.*, член-кор. НАНУ, д.х.н., проф. *Огенко В.М.*, член-кор. НАНУ, д.х.н., проф. *Беляков В.М.*, член-кор. НАНУ, д.х.н., ст.н.с. *Омельчук А.О.*, д.х.н., проф. *Мирна Т.А.*, д.х.н., ст.н.с. *Пірський Ю.К.*, д.х.н., ст.н.с. *Трунова О.К.*

Організаційний комітет конференції

д.х.н., проф. *Мирна Т.А.*, к.х.н., ст.н.с. *В'юнов О.І.*, *Мищенко А.М.*

ISBN 978-966-97621-1-5

© Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, 2016
© Колектив авторів, 2016



© V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 2016
© Authors Team, 2016

© Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2016
© Коллектив авторов, 2016

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Відкриття конференції

17 листопада, 10:00.

Секція 1. Неорганічна та фізична хімія

17 листопада, 10:30.

Голова – Мирна Т.А., д.х.н., проф.

- 1. Ліньова** Божена Олександрівна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 6). Вплив умов обробки на якість плівок $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON
- 2. Денисенко** Ирина Николаевна (ИОНХ НАНУ, отдел № 4-1). Особенности Pd-промотируемых реакций Сузуки и Соногашира в ряду диалогензамещенных клатрохелатов железа (II)
- 3. Міщенко** Артем Максимович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 5). Вплив іона металу та ліганду на стійкість β -дикарбонільних комплексів лантанідів у розчині
- 4. Вакаров** Сергій Васильович (ИОНХ НАНУ, отдел № 4-1). Индукция хиральности металлополиэдра клатрохелатов Fe(II) с оптически активными реберными заместителями
- 5. Шлапа** Юлія Юріївна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 6). Синтез слабоагломерованих наночасток манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ із розчинів та їх властивості
- 6. Довбій** Ян Михайлович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 4-1). Фталоціанінові комплекси Zr та Hf з позаплощинно координованими барвниками на основі β -кетоенолів
- 7. Федорчук** Олександр Петрович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 6). Дослідження магнітокерованих двошарових резонансних НВЧ елементів у вигляді системи «діелектричний резонатор – товста плівка фериту нікелю»
- 8. Криницкая** Кристина Юрьевна (ИОНХ НАНУ, отдел № 4-1). Синтез новых типов лакунарных лигандов и комплексов 3d-металлов на основе гидразида пиколиновой кислоты
- 9. Коломиец** Евгений Александрович (ИОНХ НАНУ, отдел № 7). Свойства и характеристики композиционных сорбентов на основе анионита Dowex SBR-P и $\text{SnO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$
- 10. Ходыкина** Мария Олеговна (ИОНХ НАНУ, отдел № 9). Физико-химические свойства композитных материалов на основе неорганических силикатов и ферментного препарата

Секція 2. Фізична хімія та електрохімія

18 листопада, 10:00.

Голова – Омельчук А.О., член-кор. НАН України, д.х.н., ст.н.с.

- 1.Погоренко** Юлія Володимирівна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3). Особливості йонного переносу в твердих фторид-провідних електролітах на основі фторидів свинцю
- 2.Галагуз** Вадим Анатолійович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 1). Вплив складу прекурсорів на фізико-хімічні властивості та електрохімічну активність катодного матеріалу на основі LiFePO_4 , синтезованого в розплаві
- 3.Шпак** Ілля Анатолійович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 1). Фотоелектрохімічні властивості плівок оксидів титану, ніобію та ванадію
- 4.Кондратюк** Андрій Сергійович (ІФХ НАНУ). Будова та спектральні властивості механохімічно функціоналізованого графену
- 5.Косілов** Володимир Володимирович (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики). Вплив перерозрядження на електрохімічні характеристики літій-марганцевих катодів літій-іонних акумуляторів
- 6.Святогор** Андрій Вікторович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3-1). Дослідження впливу магнію на виділення водню при взаємодії з водою сплавів на основі цинку
- 7.Крупенникова** Оксана Сергеевна (ИОНХ НАНУ, отдел № 3-1). Композиционные электрокатализаторы на основе нанодисперсной Ni-Co шпинели
- 8.Панчишин** Тарас Миколайович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3-1). Синтез та каталітичні властивості карбїду вольфраму модифікованого 3d-металами
- 9.Кулешов** Сергій Володимирович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3). Особливості електрохімічного синтезу в сольових розплавах нанорозмірних композитних матеріалів на основі карбїдів вольфраму для електрокаталізу
- 10.Шматок** Юрий Владимирович (Межведомственное отделение электрохимической энергетики). Синтез, физико-химические и электрохимические характеристики оксида кобальта Co_3O_4 как анодного материала литий-ионных аккумуляторов
- 11.Сірош** Віталій Анатолійович (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики). Електрохімічні характеристики сірковмісних катодних матеріалів в сіль-сольватних електролітах

Стендові доповіді

- 1.Борецький** Андрій Любомирович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 4-1) Синтез перфторалкільованих гліоксимних лігандів та дифторзаміщених клатрохелатів Fe(II)
- 2.Гайдай** Ярослава Миколаївна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 5). Біметальні комплекси Nd(III) та Pr(III) з Co(II) на основі амінополікарбонових кислот
- 3.Іваха** Надія Борисівна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 5). Нові гетерометалічні полімери на основі β-дикарбонільних комплексів Cu(II) та Nd(III)
- 4.Кулешов** Сергій Володимирович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3). Електролітичні композиційні нанорозмірні порошки WC та W₂C синтезовані в сольових розплавах
- 5.Куций** Андрій Васильович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3-1). Закономірності катодного виділення водню з води на WC-електродах з добавками срібла та ванадію
- 6.Літинська** Марта Ігорівна (НТУУ «КПІ»). Вплив температури прожарювання на властивості продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III)
- 7.Молотовська** Лілія Анатоліївна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 8). Електрохімічні та хімічні методи синтезу силіцидів хрому в хлоридно-фторидних розплавах
- 8.Подиман** Олександр Сергійович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 8). Електровідновлення гадолінію та бору в галогенідних розплавах
- 9.Савчук** Анастасія Валеріївна (ІЗНХ НАНУ, відділ № 8). Електрохімія та електроосадження платинових металів з низькотемпературних йон-органічних розплавів
- 10.Селин** Роман Александрович (ІОНХ НАНУ, отдел № 4-1). Синтез функционализированных макроциклических лигандов-темплатов для дизайна упорядоченных структур
- 11.Суслов** Олександр Миколайович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 6). Нелінійні діелектрики на основі твердих розчинів BaTi_{1-x}Zr_xO₃
- 12.Тупчієнко** Олександр Сергійович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 3-1). Синтез нанорозмірної платини на вуглецевій сажі
- 13.Штоквиш** Ольгерд Олександрович (ІЗНХ НАНУ, відділ № 2). Структура та властивості комплексів циклогексил- та трет-бутилацетоацетату з Co(II) та Ni(II)

Усні доповіді

ВПЛИВ УМОВ ОБРОБКИ НА ЯКІСТЬ ПЛІВОК $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ЗІ СТРУКТУРОЮ NASICON

Ліньова Б.О., Кобилянська С.Д., Білоус А.Г.

Відділ хімії твердого тіла

bozhena321@gmail.com

На сьогоднішній день актуальною є отримання твердих електролітів у вигляді товстих плівок для твердотільних батарей, що може сприяти мініатюризації, створить більше гнучкості при проектуванні автономних мікроелектронних пристроїв і підвищить можливість їх використання у медицині (як акумуляторів для імплантатів) [1, 2]. Серед відомих літій-іонних твердих електролітів привертає велику увагу фосфат титану-алюмінію-літію $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON, об'ємні зразки яких характеризуються високою провідністю по іонах Li^+ при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [3–5]. У той же час на практиці часто використовують літійпровідні матеріали у вигляді плівок. Проте даних про синтез та дослідження електрофізичних властивостей $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON у вигляді товстих плівок відносно мало.

Нами вперше було розроблено методику та одержано товсті плівки $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ за допомогою методу “tape casting”, на основі попередньо синтезованих наночасток і органічних реагентів: ацетилацетону та ізопропанолу (розчинники), поліметилметакрилату (зв'язуюча речовина), дибутилфталату (пластифікатор), дибутилфосфату, галлотанніну (дисперсанти), встановлено їх оптимальні масові співвідношення.

Для визначення оптимальних умов термообробки досліджувалися різні режими термообробки: 1) «повільний нагрів» (до 500°C плівка нагрівалася зі швидкістю $20^\circ\text{C}/\text{год}$, після 500°C до 1000°C зі швидкістю $60^\circ\text{C}/\text{год}$); 2) «нагрів із середньою швидкістю» (від кімнатних температур до 1000°C плівку нагрівали зі швидкістю $60^\circ\text{C}/\text{год}$); 3) «термоудар» (плівку поміщали в попередньо нагріту піч до 500°C , після 500°C до 1000°C плівка нагрівалася із швидкістю $60^\circ\text{C}/\text{год}$).

Показано, що у випадку «нагріву із середньою швидкістю» плівка $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ характеризується наявністю тріщин і є високопористою ($\sim 80\%$). Пористість плівок при «повільному нагріві» та «термоударі» становить 43 та 47%. Для зменшення пористості плівок $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ було проведено ізостатичне ламінування. Виявлено, що після ламінування пористість плівок становить 17 та 27% при термообробці у режимах 1 і 3, відповідно. Встановлено, що для отримання щільних плівок $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ оптимальними режимами термообробки є «повільний нагрів» та використання ізостатичного ламінування.

Зменшення пористості позитивно впливає на електрофізичні властивості (рисунок). Плівки після дії ізостатичного ламінування характеризуються високими значеннями Li -йонної провідності.

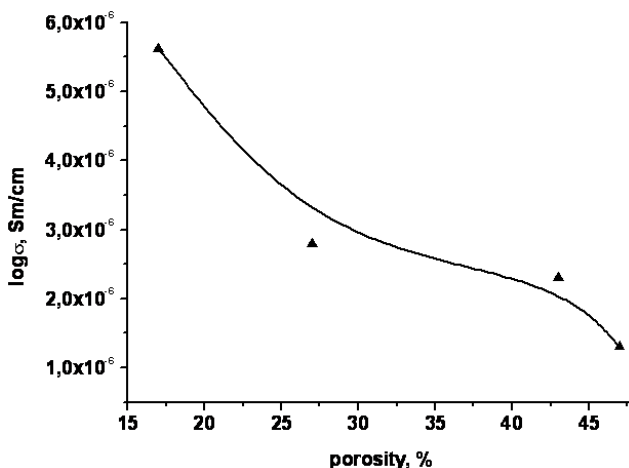


Рисунок. Залежність іонної провідності від пористості плівки $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$

Зокрема, ламінована плівка після «повільного нагріву» (режим 1), яка має найнижчу пористість 17%, показує найвищі значення Li-йонної провідності – $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. У неламінованій плівки (пористість 43%) після режиму 1 провідність збільшилася майже у 2,5 разів (від $2,3 \cdot 10^{-6}$ до $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Для плівки після ізостатичного ламінування і «термоудару» Li-йонна провідність становить $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що в 2 рази більше від неламінованої плівки – $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Отже, плівка після ізостатичного ламінування та «повільного нагріву» характеризується найменшою пористістю та найвищою провідністю $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ по іонах літію при кімнатній температурі.

Перелік посилань

1. *Visco S.J., Nimon E., De Jonghe L.C.* Secondary batteries: metal-air systems lithium-air. In: Jürgen G, editor. // Encyclopedia of electrochemical power sources. Amsterdam: Elsevier. – 2009. – P. 376 – 383.
2. *Cretin M., Fabry P.* Comparative study of lithium ion conductors in the system $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0.7$ for use as Li^+ sensitive membranes // J. European Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19, №16. – P. 2931 – 2940.
3. *Knauth P.* Inorganic Solid Li Ion Conductors: An Overview // Solid State Ionics. – 2009. – Vol.180, № 14 – 16. – P. 911 – 916.
4. *Kotobuki M., Isshiki Y., Munakata H., Kanamura K.* All-solid-state lithium battery with a three-dimensionally ordered $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ electrode // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 68 – 92.

ОСОБЕННОСТИ Pd-ПРОМОТИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ СУЗУКИ И СОНОГАШИРА В РЯДУ ДИГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Денисенко І.М., Селін Р.О., Варзацький О.А.

Лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур
irina_denisenko@ukr.net

Галогензамещенные макробициклические трисдииминаты железа (II) представляют значительный интерес для дизайна металоцентрированных соединений необходимых для биомедицинских исследований, создания новых материалов, молекулярных зондов, сенсоров [1,2]. Ранее были проведены реакции Сузуки и Соногашира для дигалогензамещенных клатрохелатов железа (II) функционализированных фурановыми фрагментами [1]. Но для дигалогензамещенных клатрохелатов железа (II), где атом галогена связан непосредственно с макроциклом, наблюдается ряд особенностей: хлор и бромпроизводные клатрохелатов неактивны в этих реакциях; иодпроизводные в реакции с карборанил борными производными дают исключительно продукты каскадной реакции гидродегалогенирования и последующей реакции С-карбонилирования [2]. Реакции формирования С-С связи всегда сопровождаются побочными процессами гидродегалогенирования, каскадной реакцией с образованием монозамещенного продукта а также разрушением клатрохелатного остова в щелочных условиях, выход конечных продуктов не превышал 20% (Рис 1, а).

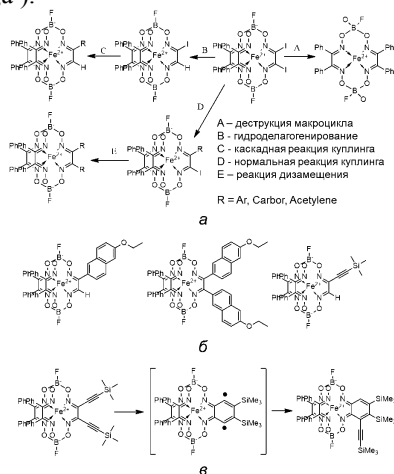


Рисунок. Различные пути реакций дийодклатрохелатов в условиях С-С куплинга (а), продукты реакции Сузуки, полученные по путям С и Е и реакции Соногашира по пути С (б), предполагаемый бирадикальный интермедиат и дальнейшие превращения дизамещенного продукта реакции Соногашира, полученного по пути Е (в).

Нами подобраны условия проведения реакции Сузуки с использованием в качестве арильного компонента донорно избыточной 6-этокси-2-нафталин борной кислоты, получены продукты моно- и бис-замещения клатрохелата (соединения I, II). В случае реакции Соногашира подобраны условия позволяющие получить продукты монозамещенного ацетиленового продукта(соединение III) (Рис 1,б). Биспродукт образуется промежуточно и в процессе реакции подвергается дальнейшей трансформации с образованием двух продуктов присоединения клатрохелатов. Мы предполагаем, что в данной реакции диацетиленовое производное циклизуется с образованием высокореакционно-способного бирадикального интермедиата, который в дальнейшем присоединяет ацетилен по связи C-H (Рис 1,в). Палладий-промотируемые реакции в ряду клатрохелатов имеют ряд особенностей:

1. Склонность к восстановлению одного галогена (особенно характерно для акцепторных систем таких как ацетилен и карборан);
2. Склонность к деструкции макроциклического остова клатрохелата в условиях реакции;
3. Особенности электронного строения и химического поведения квазиароматических систем клатрохелатов железа (II) требует подбора новых, более специфичных катализаторов, позволяющих проводить реакции в более мягких условиях и с использованием в качестве исходных соединений более стабильных к реакциям гидродегалогенирования Cl- и Br-производных клатрохелатов.

Предложен новый подход к проведению реакций темплатного синтеза клатрохелатов, позволивший существенно увеличить выход целевого продукта и предотвратить протекание побочных процессов. Впервые синтезированы клатрохелаты с реакционноспособными олефиновыми апикальными группами.

Литература

1. Varzatskii O.A., Denisenko I.N., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Bubnov Y.N., Volkov S.V., Voloshin Y.Z. Metal-catalyzed cross-coupling reactions of iron(II) cage complexes: new furyl-containing macrobicyclic scaffold, a reactive halogenoclatrocholate precursor and its ribbed-functionalized derivatives // Eur. J. Inorg. Chem., 2013.- V.18.-P.3178–3184.
2. Svidlov S.V., Varzatskii O.A., Potapova T.V., Vologzhanina A.V., Bukalov S.S., Leites L.A., Voloshin Y.Z., Bubnov, Y.N. // C-carboranylation of a quasi-aromatic iron(II) cage complex and its organic aromatic analog by the metal-promoted (catalyzed) cross-coupling reactions, Dalton Trans., 2013

ВПЛИВ ІОНА МЕТАЛУ ТА ЛІГАНДУ НА СТІЙКІСТЬ β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ У РОЗЧИНІ

Міщенко А.М., Трунова О.К.

Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів
a.m.mishchenko@ukr.net

Широке використання комплексів лантанідів (Ln) з β-дикарбонільними лігандами стимулює інтенсивні дослідження таких сполук. Відомо, що зв'язок у цих комплексах за своєю природою переважно іонний, тому для них характерними є високі координаційні числа (КЧ), а їх склад та будова визначається переважно стеричними чинниками (просторовою будовою ліганду та іонним радіусом Ln^{3+}). З метою розроблення оптимальних умов синтезу з розчинів актуальним є вивчення стійкості комплексів в залежності від іонного радіуса Ln^{3+} та будови β-дикарбонільного ліганду.

Метою даної роботи є дослідження взаємного впливу іона металу та ліганду на стійкість комплексів, що утворюються в розчині. Об'єктами роботи є комплекси лантанідів з β-дикарбонільними лігандами: ацетилацетоном (асас), метил- (меасас) і етилацетоацетатом (етасас). Дослідження проводилось методом рН-потенціометрії у водно-етанольному розчині (90% мас. EtOH). Знайдено, що при підвищенні рН усі ліганди, що досліджувалися, послідовно утворюють комплексні форми LnL^{2+} , LnL_2^+ та LnL_3 (L – ліганд). Ступінчасті константи утворення комплексів k_n ($n = 1, 2, 3$) розраховувались за методом уточнення Б'єррума.

Знайдено, що для моно- та біс-комплексів La, Gd та Lu значення $\lg k_1$ та $\lg k_2$ зменшуються у ряду $\text{асас} > \text{меасас} > \text{етасас}$. Це корелює зі зменшенням величини делокалізації електронної густини у хелатних фрагментах лігандів, що зумовлено впливом атома кисню оксоалкільних замісників у молекулах меасас та етасас. Для трис-комплексів спостерігається протилежна картина: зростання $\lg k_3$ у ряду $\text{асас} < \text{меасас} < \text{етасас}$. Це можна пояснити пониженням КЧ іона Ln^{3+} для комплексів з β-кетоестерами, що посилює взаємодію між іоном Ln^{3+} та β-кетоестератним аніоном і, відповідно, призводить до зростання $\lg k_3$ порівняно з асас.

Ступінчасті константи утворення комплексів з меасас загалом зростають в ряду лантанідів внаслідок зменшення іонного радіуса Ln^{3+} . Значення $\lg k_1$ та $\lg k_2$ змінюються симбатно і демонструють «гадолінієвий вигин» (зменшення стійкості комплексів Gd порівняно з комплексами Sm), що загалом типово для більшості β-дикетонатів, описаних у літературі. Однак, для комплексів ітрієвої підгрупи (Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) спостерігається різке зменшення різниці $\lg k_2 - \lg k_3$ (зростання стійкості трис-комплексів), нетипове для β-дикетонатів. Це можна пояснити зменшенням КЧ іона Ln^{3+} в трис-комплексах порівняно з біс-комплексами внаслідок витіснення з внутрішньої координаційної сфери комплексу більш ніж 2 молекул розчинника при координації третього аніона ліганду та утворенні додаткового хелатного циклу.

ИНДУКЦИЯ ХИРАЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОПОЛИЭДРА КЛАТРОХЕЛАТОВ Fe(II) С ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ РЕБЕРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Вакаров С.В., Варзацкий О.А.

*Лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур
vakarov.s.v@gmail.com*

Клатрохелатные комплексы 3d-металлов известны уже давно [1], однако только в недавнем времени, после разработки методов их функционализации [2], были открыты и исследованы их взаимодействия с биомолекулами (глобулярными белками, тРНК) [3-5]. Одним из проявлений такого взаимодействия является появление пиков в спектрах кругового дихроизма (КД) раствора клатрохелата в присутствии бычьего сыворотного альбумина (БСА) [6] или при наличии оптически активных заместителей [7]. Последние, а именно, (R)-метилбензиламидфенилсульфид-дизамещенные клатрохелаты оказались удобными объектами для изучения способов индукции хиральности металлополиэдра.

Металлополиэдр в молекуле клатрохелата может находиться в двух конформациях (Λ , Δ), и в растворе они находятся в динамическом равновесии (рисунок, а). В изотропном окружении энергии этих конформаций вырождены, но под влиянием анизотропного окружения (в том числе взаимодействие с оптически активными заместителями) вырождение может сниматься и появляется ответ в спектре КД. Нами был проведен поиск конформаций с помощью полуэмпирического метода PM7 в которых слабые взаимодействия способствовали бы понижению энергии специфично и были найдены следующие взаимодействия, заметно отличающиеся в зависимости от конфигурации клатрохелатного остова:

- 1) π - π стеккинг и/или водородная связь между функционализированными заместителями для *n*- и *m*-изомеров (рисунок, b);
- 2) π - π стеккинг оптически активных заместителей с фенилом на другом ребре в случае *m*- и *n*-изомеров (рисунок, c);
- 3) водородная связь между водородом амидной группы и кислородом глиоксимного фрагмента соседнего ребра клатрохелатного остова для *o*- и *n*-изомеров (рисунок, d);
- 4) образование водородной связи между вышеуказанными атомами в *m*-изомере с помощью молекулы кристаллизационной воды;
- 5) дисперсионные силы.

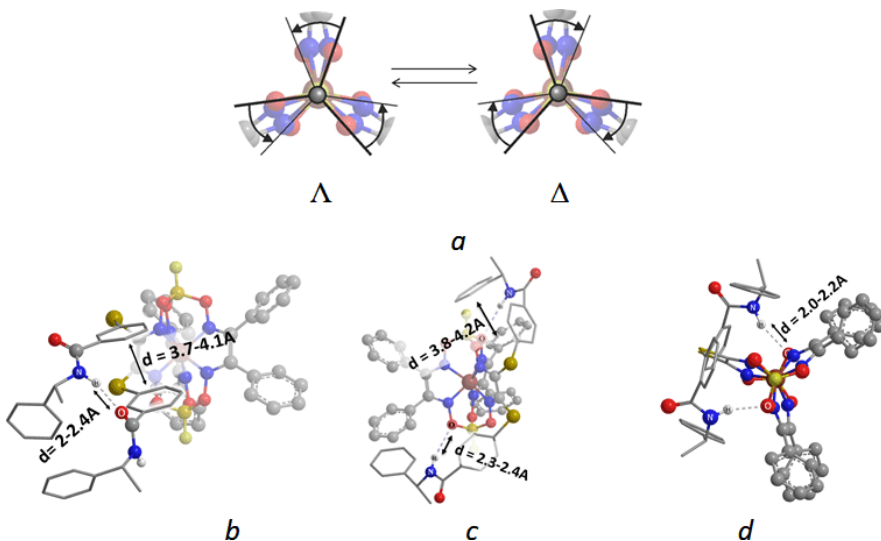


Рисунок. Конфигурации металлополиэдра и слабые взаимодействия, реализующиеся в различных конформациях.

Мы считаем, что аналогичные взаимодействия отвечают за стабилизацию одной из конформаций металлополиэдра при взаимодействии молекулы клатрохелата с белком.

Литература

1. Yan Z. Voloshin, Nina A. Kostromina, Roland Krämer. Clathrochelates: synthesis, structure, and properties, Elsevier, Amsterdam, 2002.
2. Ya. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, I. I. Vorontsov et al. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2004. – Vol. 53, No. 1. – P. 92–98.
3. Valentin V. Novikov, Oleg A. Varzatskii, Valentina V. Negrutska et al. // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2013. – DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2013.03.005
4. Mykhaylo Yu. Losytskyy, Vladyslava B. Kovalska, Oleg A. Varzatskii et al. // Journal of Luminescence. – 2015. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.08.042
5. Vladyslava B. Kovalska, Mykhaylo Yu. Losytskyy, Oleg A. Varzatskii et al. // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2014. – Vol. 22. – P. 1883–1888.
6. С.В. Вакаров, М.В. Куперман, В.Б. Ковальская, О.А. Варзацкий // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, №12.
7. Varzatskii O.A., Kovalska V.B., Vakarov S.V. et al. CD study of supramolecularly induced chirality of the monoribbed-functionalized optically active amide carboxyphenylsulfide iron(II) clathrochelates (conference paper, Kazan, Russian Federation, 2016).

СИНТЕЗ СЛАБКОАГЛОМЕРОВАНИХ НАНОЧАСТОК МАНГАНІТУ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ІЗ РОЗЧИНІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Шлапа Ю.Ю., Солопан С. О., Білоус А. Г.

Відділ хімії твердого тіла

yuliashlapa@ukr.net

Наночастки феромагнітних матеріалів знаходять широке практичне застосування в різних галузях науки і техніки, зокрема, для створення магнітних сенсорів, мультифероїків, мета матеріалів [1], та в медицині для адресної доставки ліків, терапії та діагностики [2]. Для успішного застосування наночастинок в медицині, зокрема, для гіпертермії, вони повинні бути слабоагломерованими, однодоменними, суперпарамагнітними, мати високі значення питомих втрат енергії (SLP) при дії на них зовнішнього магнітного поля та нагріватися до певної температури, при якій гинуть онкологічні клітини (42-45°C). Особливий інтерес представляють гетерозаміщені манганіти лантану $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в яких за рахунок зміни співвідношення іонів La^{3+} та Sr^{2+} можна керувати температурою Кюрі в інтервалі 20-70°C, підтримуючи температури нагріву (42-45°C) автоматично. В той же час для практичного застосування часто необхідне тонке підлаштування температури фазового переходу, яке можна здійснити шляхом часткового заміщення іонів La^{3+} іонами інших рідкісноземельних елементів Ln^{3+} (наприклад, Nd^{3+} , Sm^{3+}). Це пов'язано з тим, що температура фазового переходу в значній мірі залежить від співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Можна очікувати, що часткова заміна іонів Лантану іонами Неодиму та Самарію не повинна сильно впливати на співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, відповідно температура Кюрі повинна змінюватися незначно.

Метою даної роботи є синтез слабоагломерованих наночастинок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту осадженням з розчину діетиленгліколю (ДЕГ), осадженням з мікроемульсій та золь-гель методом і порівняння їх властивостей, а також дослідження зміни властивостей наночастинок при частковому заміщенні La^{3+} на Ln^{3+} (Nd^{3+} , Sm^{3+}).

В результаті проведених досліджень було показано, що незалежно від методу синтезу на першому етапі формується аморфний прекурсор. Для утворення кристалічних наночастинок, які характеризуються магнітними властивостями, необхідно проводити додаткову термообробку при 800°C, що призводить до збільшення розмірів наночастинок та їх агломерації. Встановлено, що наночастки, синтезовані різними методами, мають різний розподіл за розмірами та здатність до нагріву під дією змінного магнітного поля. Варто зазначити, що у випадку наночастинок, синтезованих з мікроемульсій розміри часток залежать від будови молекули поверхнево-активної речовини (ПАР), оскільки при утворенні частинок реакція відбувається у доменах води, обмежених шаром ПАР. Чим більший об'єм займає гідрофільна частина молекули ПАР у домені води, тим меншим є доступний простір для протікання реакції синтезу, відповідно зменшується розмір часток продукту. В свою чергу значення SLP залежать від розмірів наночастинок.

Таблиця. Характеристики наночасток $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, синтезованих різними методами

Метод синтезу $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Золь-гель	Осадження з розчину ДЕГ	Синтез з мікроемульсій на основі ПАР (Triton X-100)
Розміри наночасток, нм	30 – 40	25 – 35	20 – 45
SLP, Вт/г	37	15	2

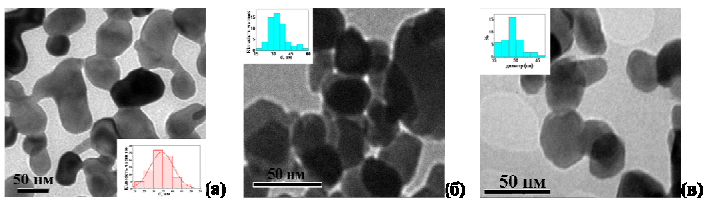


Рисунок. ТЕМ-зображення наночасток манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, синтезованих золь-гель методом (а), осадженням з мікроемульсій (ПАР – Triton X-100) (б) та з неводних розчинів (ДЕГ) (в).

Встановлено, що хоча розміри часток, синтезованих осадженням з ДЕГ та мікроемульсій дещо нижчі, ніж часток, одержаних золь-гель методом, здатність їх до нагріву є меншою (таблиця). Враховуючи цей факт, можна зробити висновок, що як індуктори гіпертермії доцільно використовувати наночастки, синтезовані золь-гель методом. Тому вони були використані для подальшого вивчення зміни властивостей наночасток манганіту при частковому заміщенні La^{3+} на Ln^{3+} (Nd^{3+} , Sm^{3+}).

Проведені дослідження показали, що зі збільшенням вмісту лантаніду (Nd^{3+} , Sm^{3+}) намагніченість зменшується, і величина температури Кюрі зміщується в область нижчих температур.

Таким чином, встановлено, що наночастки манганіту, синтезовані золь-гель методом, ефективно нагріваються під дією змінного магнітного поля. Часткове заміщення іонів La^{3+} на іони Ln^{3+} (Nd^{3+} , Sm^{3+}) дозволяє плавно змінювати температуру Кюрі, а отже і контролювати необхідну температуру (42 – 45°C) з високою точністю.

Перелік посилань

1. *Spladin N.A.* “Magnetic Materials: Fundamentals and Applications” Cambridge University Press, 2nd end, 270p.
2. *Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T.* Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles // J. of Bioscience and Bioengineering. – 2005. – Vol. 100, №1. - P. 1–11.

ФТАЛОЦІАНІНОВІ КОМПЛЕКСИ Zr ТА Hf З ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНИМИ БАРВНИКАМИ НА ОСНОВІ β -КЕТОЄНОЛІВ

Довбій Я.М., Черній В.Я., Третьякова І.М., Горський А.В., Старухін А.С.

Лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур

mitya@ionc.kar.net

Пошук хромофорних систем, здатних до комплексоутворення з іонами металів, дає можливість одержати нові матеріали з поліпшеними властивостями для створення сенсорів, матеріалів фотоніки та мікроелектроніки. Метою даної роботи був синтез хромофорів які містять β -кетоенольний фрагмент та здатні до комплексоутворення з координаційно ненасиченими макроциклічними сполуками, а саме, фталоціанінами цирконію та гафнію. Для досягнення поставленої мети було одержано низку лігандів на основі конденсованих похідних дегідрацетової кислоти (рис. 1,А), алкіламіно- β -кетоенолів (рис. 1,В), та куркумін (рис. 1,С).

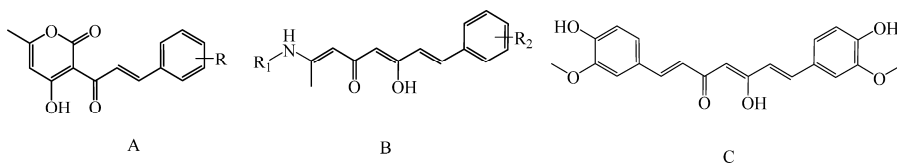


Рисунок 1. β -кетоенольні сполуки, що використано у роботі: на основі конденсованих похідних дегідрацетової кислоти (А), алкіламіно- β -кетоенолів (В), та куркумін (С).

Всі одержані сполуки є хелатуючими бідентатними лігандами, що досить легко утворюють комплекси з перехідними металами. Нами встановлено, що подібні властивості проявляються і у більш складних системах, наприклад, одержані сполуки реагують з координаційно ненасиченими дихлоридами, або дикарбоксилатами фталоціанінів цирконію та гафнію (рис. 2) з утворенням відповідних макроциклічних комплексів.

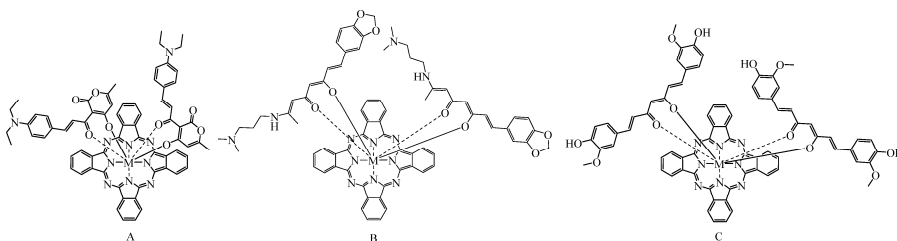


Рисунок 2. Приклади фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з позাপлощинно координуваними хромофорами.

В електронних спектрах поглинання (ЕСП) одержаних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію присутні характерні для фталоціанінових металокомплексів смуги поглинання в області 350 нм (смуга Core) і 690 нм (Q-смуга). Разом з цим, у ЕСП присутня смуга (або плече в області смуги Core) яка належить поглинанню координованих лігандів. Наприклад, у випадку позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію з конденсованими похідними дегідрацетової кислоти (рис. 2,А) або алкіламіно- β -кетосенілів (рис. 2,В), нами зафіксовано уширення та батохромний зсув смуги Core, що свідчить про координацію до макроциклічної системи додаткових позаплощинних хромофорів. У випадку біс-куркумінатних комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію (рис. 2,С) у ЕСП спостерігається додаткова інтенсивна смуга поглинання у області 425 нм, яка є чутливою до природи розчинника. Її положення відповідає поглинанню позаплощинно координованих куркумінатних лігандів у комплексах (рис. 3).

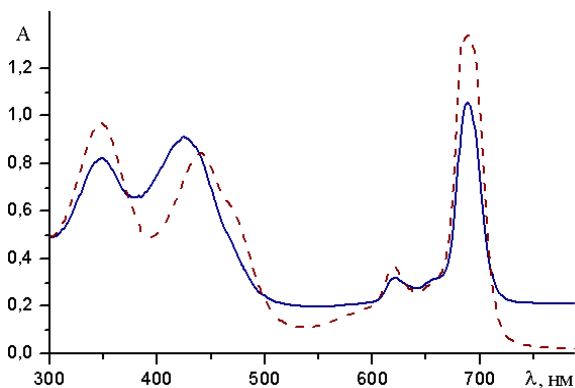


Рисунок 3. ЕСП біс(куркумінато)фталоціаніну цирконію у хлористому метиліні (суцільна лінія) та в ДМСО (пунктирна лінія).

Будову отриманих комплексів встановлено за даними ПМР спектроскопії. В спектрах отриманих сполук, окрім сигналів фталоціанінового макроциклу у слабкому полі, спостерігаються групи сигналів протонів двох позаплощинних лігандів. Вони, здебільшого, мають складну морфологію та знаходяться у більш сильних полях відносно сигналів некоординованих лігандів. Це свідчить про координацію двох лігандів в цис-положення до площини макроциклу.

Таким чином, було отримано фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з низкою барвників, що містять β -кетосенільний фрагмент, що дозволило розширити поглинання у видимій області спектру.

Ця робота підтримана Європейською рамковою програмою досліджень та інновацій Горизонт 2020, Грант № 645628 — METCORN — H2020-MSCA-RISE-2014.

ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТОКЕРОВАНИХ ДВОШАРОВИХ РЕЗОНАНСНИХ НВЧ ЕЛЕМЕНТІВ У ВИГЛЯДІ СИСТЕМИ «ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ РЕЗОНАТОР – ТОВСТА ПЛІВКА ФЕРИТУ НІКЕЛЮ»

Федорчук О.П., Соловйова К.Д., Попов М.О., Зависяк І.В., Білоус А.Г.

*Відділ хімії твердого тіла
alex1377c9@gmail.com*

Сьогодні в техніці надвисоких частот широко використовуються НВЧ діелектричні матеріали. НВЧ діелектрики характеризуються високою добротністю та термостабільністю властивостей. Проте властивості таких матеріалів не змінюються під дією зовнішніх електромагнітних полів, що необхідно при розробці генераторів, радіофільтрів та інших приладів НВЧ діапазону нового покоління. Водночас властивості магнітних матеріалів змінюються в широких межах під дією магнітного поля. Найбільш широкого використання серед них набули ферити. Прилади на феритах працюють в області феромагнітного резонансу (ФМР) й прикладання зовнішнього магнітного поля веде до зміни частоти резонансу та магнітних втрат. Недолік феритів у порівнянні з НВЧ діелектриками – мала електрична добротність ($Q < 1000$). Тому важливо створити композиційні структури, які б включали високодобротний діелектрик та ферит для розробки резонансних елементів, властивості яких могли б змінюватися під дією зовнішніх полів.

Метою даного дослідження є визначення принципової можливості створення двошарових резонансних НВЧ елементів на основі діелектричного матеріалу з високою добротністю та феромагнітної плівки нікелевого фериту зі структурою шпінелі.

В результаті досліджень було синтезовано слабоагломеровані наночастки фериту нікелю зі структурою шпінелі золь-гель методом, отримані плівкоутворюючі суспензії, які складаються із наночасток фериту та фотополімеру гідроксопропілметакрилату. Використовуючи отримані суспензії, на поверхню діелектричного резонатора на основі $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ методом трафаретного друку нанесено магнітні плівки товщиною 50, 70, 100, 200 мкм. Була вивчена мікроструктура отриманих плівок фериту. Досліджено поглинання енергії електромагнітної хвилі при проходженні через композиційний резонансний елемент, який знаходився у хвилеводі, при різних значеннях напруженості зовнішнього магнітного поля. Вивчені залежності резонансної частоти та ширини резонансної кривої від напруженості магнітного поля. Визначено оптимальну товщину феромагнітної плівки, яка становила 100 мкм, що дозволило зміщувати резонансну частоту під дією поля на 29,7 МГц й поглинання енергії на 46,52 дБ. При цьому ширина резонансної кривої змінювалась в межах 14-100 МГц.

Таким чином, проведені дослідження показують можливість створення керованих магнітним полем композиційних резонансних НВЧ елементів з високою електричною добротністю.

СИНТЕЗ НОВЫХ ТИПОВ ЛАКУНАРНЫХ ЛИГАНДОВ И КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИДА ПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Криницкая К.Ю., Фрицкий И.О., Варзацкий О.А.
Лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур
ch.krinitzskaya@gmail.com

Макроциклические комплексы – обширный класс соединений, которые находят своё применение во многих отраслях: катализе, фотохимии, медицине и биохимии, в качестве магнитных зондов и биологических маркеров. Особый интерес представляют металлокомплексы макробииклических и лакунарных лигандов, в которых ион металла квазиизолирован в полости лиганда, в результате чего комплекс не может вступать в реакции лигандного обмена. В настоящее время известно лишь небольшое количество структурных типов таких соединений, и ассортимент ионов металлов, а также их степеней окисления, стабилизируемых в комплексе, существенно ограничен [1].

Одним из перспективных синтетических подходов для получения лакунарных и макробииклических комплексов является темплатная сшивка N-координированных гидразидов карбонильными сшивающими агентами. Недавно нами были синтезированы и охарактеризованы комплексы уникального макробииклического гексаанионного лиганда (рисунок, а), полученных путём темплатного синтеза из оксалилгидразида и построенного из фрагментов три-ацилимино-1,3,5-триазоциглогексан-три аниона, обладающего выраженными s-донорными свойствами (рисунок, б). Этот лиганд способен стабилизировать высокие степени окисления инкапсулированных ионов Fe, Mn, Co [2].

В нашей работе описано получение комплексов нового лакунарного лиганда(II), содержащего как супердонорные фрагменты три-ацилимино -1,3,5-триазоциглогексана, так и фрагменты пиридина, обладающие π -акцепторными свойствами. Комплекс Co(III) с новым лигандом (III) получен путём темплатного синтеза при реакции пиколилгидразида с формальдегидом и солями Co(II) в присутствии основания и атмосферного кислорода. Реакция может протекать как путём первоначального образования изомерных комплексов Co (IV,V) и их последующей сшивки в III, так и с помощью предварительного получения тридентатного лиганда II и его последующего депротонирования при взаимодействии с Co и окисления.

Нами был получен лиганд II (рисунок, в) и в дальнейшем превращён в комплекс III с высоким выходом. Так же были отдельно синтезированы *fac*- и *mer*- изомеры IV и V, выделенные и охарактеризованные в виде смеси. При взаимодействии этой смеси с формальдегидом, комплекс III был получен с низким выходом, что свидетельствует о промежуточном образовании лиганда II в процессе темплатного синтеза. Комплексы IV и V растворимы в таких органических растворителях как метанол, ацетонитрил, ДМСО; устойчивы на воздухе; комплекс III растворим также в хлороформе.

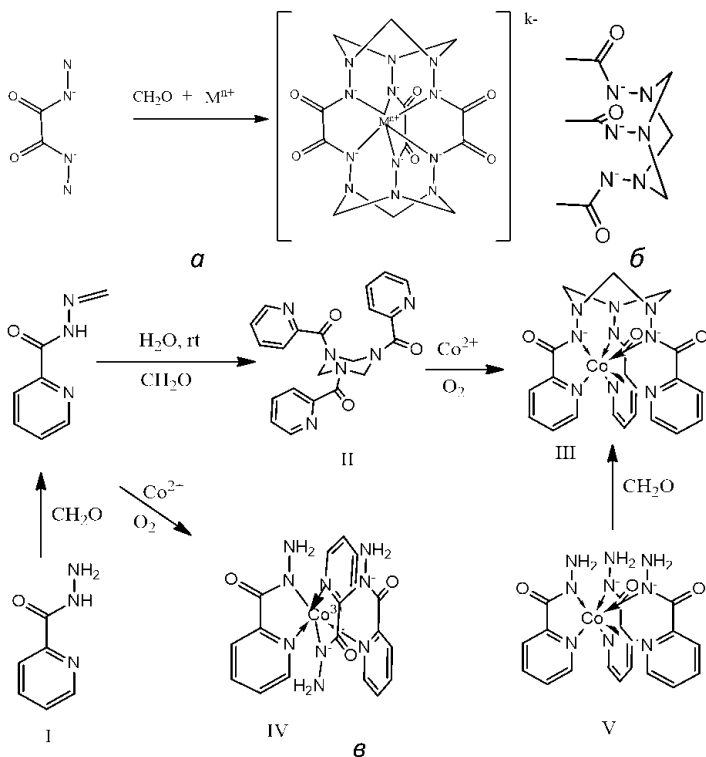


Рисунок.

Лиганды I и II были охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C -ЯМР и ИК спектроскопии, новый лакунарный комплекс III, а также комплексы IV, V (в виде статистической смеси изомеров) охарактеризованы элементарным анализом, методами ^1H , ^{13}C -ЯМР, ИК и ЭСП-спектроскопии, а также методом ESI масс-спектрометрии. Комплексы III, IV, V диамагнитны, устойчивы на воздухе. Электрохимическое исследование комплексов методом ЦВА указывает на наличие химически необратимых волн восстановления и окисления, предположительно до Co(II) и Co(IV), соответственно. Волна восстановления и окисления имеют необычно низкие значения потенциалов полуволны (-1,2 и +0,9В соответственно) относительно электрода сравнения Ag/AgCl.

Литература

1. Yan Z. Voloshin, Nina A. Kostromina, Roland Krämer "Clathrochelates: synthesis, structure, and properties" Elsevier, Amsterdam, 2002.
2. S. Tomy, S. I. Shylin, D. Bykov, V. Ksenofontov, E. Gumienna-Kontecka, V. Bon, I. O. Fritsky, Nature Communications, 2016 (submitted).

СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА DOWEX SBR-P И $\text{SnO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$

Коломиец Е.А.

*Відділ мембранних та сорбційних матеріалів і процесів
kolomiyetsy@gmail.com*

Очистка источников питьевого водоснабжения от арсенат-ионов является основной проблемой ряда стран и регионов (Турция, Бангладеш, Китай, Индия, Непал, США, Аргентина, Мексика ...). Существующие методы очистки водных растворов от арсенат-ионов и применяемые для этой цели материалы либо недостаточно качественно удаляют соединения мышьяка, либо их применение ограничивается из-за высоких капитальных и эксплуатационных расходов.

Сегодня является перспективным создание композиционных сорбционных материалов, позволяющих объединить в себе преимущества как полимерных ионообменных смол (высокая механическая прочность, технологичность), так и неорганических компонентов для селективного и более полного извлечения ценных и токсических примесей из водных растворов.

Синтезированы композиционные сорбенты, где в качестве полимерной матрицы выступает анионит Dowex SBR-P, а в роли селективной сорбционно-активной фазы – наноразмерный гидратированный диоксид олова (α -форма нестехиометрического состава) в количестве от 20 до 52% масс. Оценены площадь поверхности и объем частиц образцов диоксида олова, полученного при сжигании композита в атмосфере воздуха при температуре 700°C.

Получены микрофотографии вышеупомянутых композиционных сорбентов на сканирующем электронном микроскопе JSM 6700F. Сняты и проанализированы дериватограммы композиционных сорбентов.

В составе композиционного сорбента α -форма нестехиометрического состава $\text{SnO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ существует в виде двух фаз: непрерывной фазы (10-15% массы неорганического компонента) и в виде наночастиц различной формы диаметром от 50 до 200 нм (85-90% массы).

Площадь поверхности частиц $\text{SnO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ композиционного сорбента, синтезированного золь-гель методом, может варьироваться от 38 до 192 м²/г (в зависимости от условий синтеза и количества вводимого компонента).

Синтезированные композиционные сорбенты испытаны в статических и динамических условиях на модельных растворах, содержащих арсенат-ионы на фоне высокой концентрации хлорид-ионов (модельный раствор содержал 0,0013 М As (V), 0,1 М KCl, pH 7,0). Показано, что композиционные сорбенты, по сравнению с полимерной анионообменной смолой Dowex SBR-P обладают большей селективностью к арсенат-ионам и большей сорбционной емкостью (до 34 мг As/г; на Dowex SBR-P 0,7 мг As/г), улучшенными кинетическими характеристиками, а также могут эксплуатироваться в более широком температурном диапазоне (до 110°C, исходная смола в OH-форме – до 60 °C) и способны многократно эксплуатироваться в циклах «сорбция-десорбция» (степень регенерации до 100%).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ И ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА

Ходыкина М.О., Першина Е.Д., Каздобин К.А.

*Vidділ хімічного та інформаційного аналізу
chemistry89@mail.ru*

Одним из перспективных направлений является изучение свойств «зеленых» систем преобразования энергии с использованием биологических препаратов, в частности, ферментов [1]. Растительные энзимы являются возобновляемыми источниками за счет выращивания растений, поэтому представляют значительный интерес в качестве компонентов биосенсоров и суперконденсаторов.

Композитные ферментные системы отличаются высокой каталитической активностью и способностью формировать электрохимические системы с облегченным транспортом заряда [2]. Такой эффект достигается за счет увеличения собственной селективности и редокс - активности в результате связывания белка с носителем [3,4]. Носитель и механизм связывания фермента с ним являются основными факторами формирования электронно - и протонакцепторной способности композита.

Цель исследования: изучение влияния природы неорганического носителя различной структуры (аэросил, каолин, бентонит и модифицированный фосфат-ионами бентонит) на механизмы связывания и физико-химические свойства ферментного препарата класса оксидоредуктаз *Raphanus sativus L. Var. Niger*; получение платформ для создания систем преобразования энергии и биосенсоров.

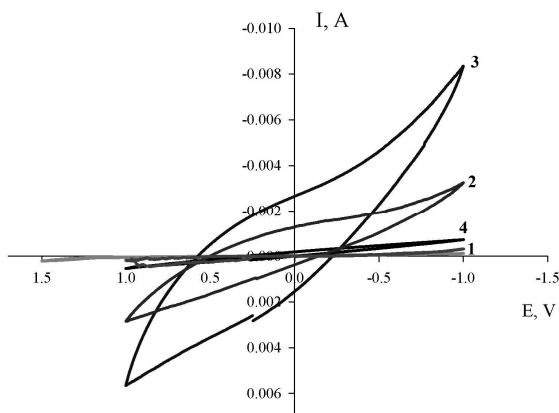


Рисунок. ЦВА композита ферментный препарат - аэросил (1), бентонит (2), каолин (3), модифицированный бентонит (4). Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Таблица. Характеристики зарядной емкости композитов

Носитель + фермент	Снач, Ф/г	Сэф, Ф/г
Бентонит	0.00062	1,6
Мод. бентонит	0.00114	0,068
Каолин	0.00174	51,3
Аэросил	0.00038	95,7

Доказано изменение механизмов, и селективности связывания смеси ферментов из ферментного препарата *Raphanus sativus L. Var. Niger* на неорганических носителях. Выявлено влияние кислотно-основных свойств поверхности носителя на усиление активности ферментного препарата и специфичности его связывания в результате иммобилизации на неорганических носителях. Показана макроструктура активного центра, образованного ферментным препаратом *Raphanus sativus L. Var. Niger*, иммобилизованным на различных неорганических носителях. Обнаружено, что в зависимости от кислотно-основной природы носителя механизм связывания ферментов, их активность, специфичность и скорость инактивации изменяются. Высказано предположение, что неспецифичное связывание суммы ферментов обуславливает синергетическое влияние на электрохимические свойства исследованных систем. На основе анализа данных ЦВА иммобилизованного ферментного препарата пероксидазы на неорганических носителях показана возможность использования таких композитных материалов в качестве основы для создания редокс- сенсоров и устройств для накопления энергии (таблица).

Литература

1. Cracknell J., Vincent K., Armstrong F. Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108, No 7. – P. 2439–2461.
2. Leyden M., Messinger R., Schuman C. et al., Increasing the detection speed of an all-electronic real-time biosensor // Lab. Chip. – 2012. – Vol. 12. – P. 954–959.
3. Mateo C., Palomo J., Fernandez-Lorente G. et al., Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques // Enzyme Microb. Tech. – 2007. – Vol. 40. – P. 1451–1463.
4. Sun J., Zhou H., Jin Y. et al., Magnetically Enhanced Dielectrophoretic Assembly of Horseradish Peroxidase Molecules: Chaining and Molecular Monolayers // Chem. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 9. – P. 1847–1850.

ОСОБЛИВОСТІ ЙОННОГО ПЕРЕНОСУ В ТВЕРДИХ ФТОРИД-ПРОВІДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ НА ОСНОВІ ФТОРИДІВ СВИНЦЮ

Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.М., Омельчук А.А.
Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
pogorenkoyulija@gmail.com

Приведено результати досліджень впливу складу та структури на рухливість іонів фтору у складних фторидах на основі PbF_2 . Встановлено, що в системі $\text{PbF}_2 - \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) утворюються сполуки KPbLnF_6 , які відповідають структурному типу гагариніту (гексагональна сингонія). Тверді розчини $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2}$ (кубічна сингонія) та $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ і $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) (тетрагональна сингонія) утворюють флюоритові структури. Визначені області існування зазначених твердих розчинів. Методом ЯМР ^{19}F спектроскопії визначено, що аніони фтору в усіх синтезованих зразках займають три структурно-неоднорідні позиції, що відповідають малорухливим (F1), локально рухливим (F2) та високорухливим або міжвузловим аніонам (F3). Виконана оцінка розподілу фторидних іонів у кожній з цих позицій при різних температурах. Зі збільшенням температури концентрація міжвузлових аніонів фтору (F3) у синтезованих зразках зростає за рахунок обміну з іншими позиціями (F1) та (F2). Вона залежить не тільки від температури, але й від складу та будови синтезованих фторидних сполук. Так, наприклад, для сполук гагаринітової структури KPbLnF_6 їх концентрація при 300 К сягає 13%, для твердих розчинів $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2} - 16\%$, для сполук $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x} - 32\%$, а для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x} - 40\%$. Методом імпедансної спектроскопії виявлено, що провідність синтезованих полікристалічних зразків фторидів забезпечують міжвузлові аніони фтору, внесок поверхневої провідності кристалітів в загальну провідність відсутній. На температурних залежностях провідності в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля для всіх сполук, окрім KPbLnF_6 , в температурному інтервалі 450-480 К (тетрагонал. синг.) та 530-570 К (куб. синг.) реєструється злом, що притаманний складним фторидам флюоритової та антифлюоритової структури. У цьому ж температурному інтервалі ширина смуг на спектрах ЯМР ^{19}F досягає мінімальних граничних значень. При температурах, нижчих за 300 К провідність досліджених зразків практично не залежить від вмісту гетеровалентного замісника MF_n , а при температурах вищих за 430 К зростає зі збільшенням концентрації останнього, енергія активації при цьому зменшується. Це свідчить на користь переносу заряду міжвузловими аніонами фтору. За величиною провідності синтезовані фториди можна розташувати в наступній послідовності: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2} > \text{KPbLnF}_6$. Відмічено, що провідність зразків, у складі яких є РЗЕ, тим вища, чим менший його радіус. При кімнатних температурах електронна складова провідності, визначена методом Вагнера-Хейбба, на 2 порядки величини менша за йонну.

ВПЛИВ СКЛАДУ ПРЕКУРСОРІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ АКТИВНІСТЬ КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ LiFePO_4 , СИНТЕЗОВАНОГО В РОЗПЛАВІ

Галагуз В.А.

*Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем
vgalaguz@ukr.net*

Головними недоліками літійферумфосфату (LFP) є низькі швидкість дифузії Li в структурі LFP і електронна провідність. Ці параметри можна покращити при формуванні кристалічної структури LFP (структура олівину) в стадії тривалого високотемпературного відпалу синтезованих аморфних порошоків LiFePO_4 . Проте такий традиційний підхід себе вичерпав. Це спонукало нас запропонувати низькотемпературний метод синтезу в сольових розплавах, що дозволяє отримати нанокристалічний LiFePO_4 в одну стадію.

З метою отримання катодного композиційного матеріалу з оптимальними властивостями, випробувано декілька схем синтезу в рідиннофазовому середовищі, де при невисоких температурах можлива реалізація швидких реакційних та транспортних стадій з одночасним отриманням кристалічного нанорозмірного продукту. Такий підхід включає в себе проведення реакцій взаємодії прекурсорів Li, Fe, P, O в рідиннофазовому середовищі розплаву. Для цього обрані розплави в яких можливо реалізувати синтез при температурах 150-700 °C та спостерігати вплив компонентів розплаву, температури, прекурсорів на характер синтезу, склад отриманих продуктів і пов'язати ці параметри з фізико-хімічними властивостями отриманих осадів. Під час вибору складу реакційного середовища враховували розчинність компонентів у розплаві та ймовірність взаємодії з ними LFP. Виходячи зі спроб синтезу літійферумфосфату у нітратних та хлоридних системах, де разом з основною фазою утворювались домішки оксидів та фосфатів, зроблено висновок про те, що для отримання матеріалу з оптимальними характеристиками потрібно мінімізувати вплив окисників та забезпечити стехіометричне співвідношення прекурсорів Li, Fe, P, O (1:1:1:4). З огляду на це, обрано низькотемпературну ацетатну евтектику $\text{CH}_3\text{COOK}-\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та евтектичну суміш холіну хлориду та диетиленгліколю, що дало змогу отримати LiFePO_4 без домішок.

Порошки синтезовані в низькотемпературних евтектичних сумішах складаються з кристалів зі структурою олівину розміром 30-35 нм (XRD), помітні агломерати (SEM). Згідно даних EDX аналізу елементний склад отриманого продукту відповідає літійферумфосфату. Електроди на основі синтезованих порошоків LFP протестовані методом CV і заряд/розрядних характеристик. Результати тестування характеризують процес впровадження Li^+ в LiFePO_4 як оборотний, з величиною зарядної ємності близько 135 мАгод/г. Це свідчить про те, що синтезований катодний матеріал за своїми функціональними властивостями не поступається порошкам синтезованим іншими методами.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДІВ ТИТАНУ, НІОБІЮ ТА ВАНАДІЮ

Шпак І.А., Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я.

*Відділ електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем
ol.shpak07@rambler.ru*

Оксидні матеріали на основі плівок TiO_2 , Nb_2O_5 та V_2O_5 є одними з найбільш перспективних матеріалів для фотоелектрохімічних перетворювачів сонячної енергії завдяки їх відносно невеликої вартості та екологічної безпечності. Такі плівки можна отримувати різнomanітними методами: напленням, гідротермальним і золь-гель методом осадження оксиду, анодним і термічним окисленням та ін. [1]. Золь-гель формування оксидів титану та ніобію в присутності мікрочастинок полістиролу [2] або електрохімічне оксидування титану в присутності спеціальних добавок (іонів фтору) сприяють утворенню пористих оксидних структур мікронного або субмікронного масштабу [3]. Нанесення на розвинуті поверхні фоточутливих плівок оксидів титану та ніобію сенсibilізуючих речовин дозволяє значною мірою покращити їх фотоелектрохімічні характеристики порівняно з плівками, що мають суцільну поверхню. З дослідження процесів сенсibilізації пористих та суцільних плівок TiO_2 ціаніновим барвником 3,4-ОНВА нами показано, що нанесення його на поверхню в кількості 1,8-2 мкм/см^2 сприяє збільшенню квантового виходу до 0,1 в області Q-смуги поглинання барвника.

Введення в пористі плівки Nb_2O_5 наночасток CdSe (5 мол. %) розміром 2-10 нм з колоїдних розчинів сприяє збільшенню квантового виходу фотоструму з 10 до 30 % при $\lambda = 300\text{-}450$ нм, тоді як введення наночасток розміром 20-50 нм приводить до появи в плівках Nb_2O_5 фотоструму в області видимого світла при $\lambda = 450\text{-}650$ нм з величиною квантового виходу 8-10%.

Для гетероструктури пориста плівка $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ показано, що за рахунок меншої ширини забороненої зони V_2O_5 (2,2 eV) спектральна характеристика квантового виходу фотоструму нанокompозиту розширюється у видиму ділянку спектру.

Перелік посилань

1. Grimes C.A., Varghese O.K., Ranjan S. Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis. Chapter 4: Oxide Semiconductor Materials as Photoanodes. N.Y.: Springer, 2008.
2. Bromley M.A., Boxall C. The metallisation of insulating substrates with nano-structured metal films of controllable pore dimension // J. Mater. Chem. A – 2013. – Vol. 1. – P.6152.
3. Macak J.M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. TiO_2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications // Current Opinion in Solid State and Materials Science – 2007. – Vol. 11. – P. 3.

БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ГРАФЕНУ

Кондратюк А.С.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України
kon_an@ukr.net*

Висока інтенсивність досліджень двовимірних (2D) матеріалів обумовлена перспективою їх застосування в електроніці, оптоелектроніці, пристроях зберігання і перетворення енергії та багатьох інших областях. Один з перспективних напрямків у цій галузі включає використання електропровідних полімерів (ЕПП) як органічних компонентів композитів з 2D матеріалами, зокрема, з графеном. Тому становило інтерес дослідити можливість функціоналізації графену з метою підвищення концентрацій і стабільності його дисперсій, а також покращення взаємодії з ЕПП в нанокompозитах на їх основі.

У даній роботі вивчена можливість функціоналізації графену із застосуванням механохімічного методу його одержання. Передумовою для здійснення функціоналізації графену з використанням механохімічного способу стали результати проведених нами раніше досліджень [1], де показана можливість розшарування частинок графіту по поверхні кристалів інертного розшаровуючого агента (неорганічної солі) в результаті дії механічних зсувних напружень, а також те, що в процесі механохімічної обробки графіту в його структурі можуть утворюватися вільні радикали, що підтверджено результатами ЕПР-спектроскопії. Для досягнення функціоналізації графіт, попередньо наноструктурований шляхом механохімічної обробки в присутності хімічно інертного розшаровуючого агента в атмосфері аргону, розміщували у воді, октиловому спирті (OctOH) або хлорбензолі (CB). Графени (Gr·OctOH розміщений в OctOH, Gr·H₂O – у воду, і Gr·CB – в CB) одержували з таких зразків за допомогою наступної рідиннофазової ексfolіації в різноманітних розчинниках.

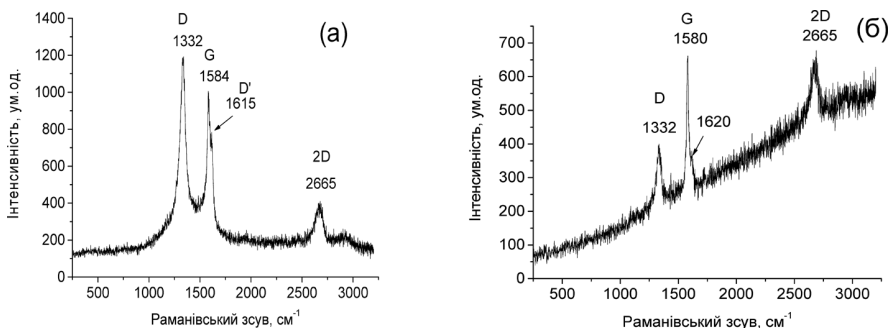


Рисунок 1. Раманівські спектри графену: а – нефункціоналізованого, б – функціоналізованого хлорбензолом

Запропонований підхід дозволяє одержувати стійкі дисперсії $\text{Gr}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gr}\cdot\text{OctOH}$ і $\text{Gr}\cdot\text{CB}$ в органічних розчинниках, таких як хлорбензол, о-дихлорбензол (DCB), диметилформамід, етанол. В ІЧ-спектрах функціоналізованих графенів, у порівнянні зі спектром нефункціоналізованого наноструктурованого графіту, з'являються смуги в області 1070 і 1120 см^{-1} , які відповідають коливанням зв'язків груп $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, а також в області 1385 , 1460 , 2850 і 2920 см^{-1} , характерні для валентних та деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ зв'язків. На основі аналізу раманівських спектрів (рис. 1) зроблено висновок про те, що в процесі функціоналізації відбувається зменшення кількості дефектів у структурі графенових шарів. Як свідчать результати трансмісійної електронної спектроскопії, латеральний розмір частинок з дисперсій в DCB не залежить від методу одержання та складає $50\text{--}150\text{ нм}$.

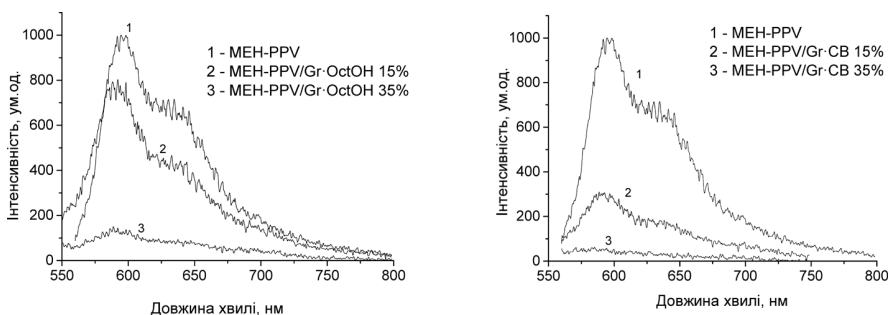


Рисунок 2. Спектри ФЛ нанокompозитів на основі MEH-PPV та $\text{Gr}\cdot\text{OctOH}$ і $\text{Gr}\cdot\text{CB}$

Було одержано нанокompозити на основі синтезованих графенів та ЕПП (SuperYellow, MEH-PPV) та досліджено їх фотолумінесценцію (ФЛ). Показано залежність ФЛ характеристик від природи супряженого полімеру. Зокрема, для нанокompозитів на основі MEH-PPV та функціоналізованих графенів спостерігається значне гасіння ФЛ (рис. 2), що може бути обумовлено процесом переносу заряду з полімеру на графен внаслідок його акцепторних властивостей. В той же час нанокompозити, у склад яких входить SuperYellow, показали незначне гасіння ФЛ, що на нашу думку може бути обумовлене сумарним впливом морфології та положення енергетичних рівнів полімерів по відношенню до графену.

Перелік посилань

1. O. Yu. Posudievsky, O. A. Khazieieva, V. V. Cherepanov et al. High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite // J. Nanopart. Res. – 2013. – Vol. 15, № 11. – P. 2046.

ВПЛИВ ПЕРЕРОЗРЯДЖЕННЯ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛІТІЙ-МАРГАНЦЕВИХ КАТОДІВ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Косілов В.В., Кириллов С. О.

*Міжвідомче Відділення Електрохімічної Енергетики НАН України
3s23p2@bigmir.net, kir@i.kiev.ua*

Використання виробниками різноманітних методів синтезу зумовлює відмінності електрохімічних характеристик катодних матеріалів на основі манганових шпінелей, що пов'язано з різницями в їх хімічному та фазовому складі. Зокрема, для різних матеріалів неоднаковими є такі характеристики, як діапазон робочих потенціалів, значення питомої ємності та потужності. Тому вивчення перерозрядження комерційних зразків відомих фірм, які мають високу відтворюваність характеристик і знайшли широке застосування при виготовленні літій-іонних акумуляторів, становить значний інтерес з практичної, експлуатаційної точки зору.

Тому завданням цього дослідження було встановлення загальних закономірностей надстехіометричного літіювання літій-манганових шпінелей, а також вивчення впливу надлишкового інтеркалювання літію (перерозрядження) на подальшу електрохімічну поведінку шпінельних катодних матеріалів різних виробників, NEI (BE-30), Toda (HPM-9051C), MTI (EQ-Lib-LMO) та ін., у високовольтній області. З практичної точки зору тривале циклування катодів на основі шпінельних матеріалів у різних діапазонах потенціалів дозволить зробити висновок про їх стабільність до перерозрядження у процесі експлуатації літій-іонних акумуляторів.

Випробування електродів на основі LiMn_2O_4 проводили у макетах гудзикового типу габаритом 2016 з літєвим анодом. Сепаратор Celgard 2400 просочували розчином електроліту LiPF_6 у суміші ЕК+ДМК (1:1).

Багаторазове циклування з заходженням у низьковольтну область знижує електрохімічні характеристики: підвищує опір і зменшує питому ємність електродів. Ступінь деградації визначається типом матеріалу. Порівняння літій-манганових шпінелей різних виробників показало, що абсолютно неприйнятним матеріалом для роботи у низьковольтній області є стехіометричні LiMn_2O_4 фірми MTI. Для LiMn_2O_4 фірми NEI одноразові перерозрядження катоду не приводять до зниження характеристик матеріалу, однак практичне використання заниженої напруги розрядження для них недоцільне. Найбільш стійким до перерозрядження матеріалом є літій-манганова шпінель Toda, допована алюмінієм.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МАГНІЮ НА ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ З ВОДОЮ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИНКУ

Святогор А.В., Козін Л.Х., Манілевич Ф.Д., Данильцев Б.І., Пирський Ю.К.

Лабораторія матеріалів електрохімічної енергетики

av.sviatogor@gmail.com

Отримання нових енергоакумуючих речовин (ЕАР) для виділення водню з води – перспективний напрямок розвитку водневої енергетики. Метою даної роботи було отримання та дослідження ЕАР на основі цинку, які б можна було окислювати та відновлювати, тобто багаторазово використовувати в реакції продукування водню.

Зразки сплавів активованого цинку (системи Zn-Mg-Bi) отримували в електропечі при температурі 700 °С в умовах інтенсивного гідродинамічного перемішування. Дослідження кінетики та механізму реакцій взаємодії з водою одержаних сплавів активованого цинку, які виконують функцію ЕАР, проводили в реакторі високого тиску.

Волюмометричним методом при високих тисках досліджено кінетику виділення водню при взаємодії трьохкомпонентних сплавів Zn-Mg-Bi (Bi - 3 мас. %, Mg - 1,5-5 мас. %) з водою в інтервалі температур 200–325 °С. Встановлено, що константи швидкості взаємодії сплавів Zn-Mg-Bi з водою при 200; 225; 275, 300 та 325 °С відповідно становлять 0,002-0,006; 0,016-0,055; 0,362-0,633, 0,473-1,580 та 0,708-3,820 хв⁻¹. Визначено швидкості виділення водню при 200; 225; 275, 300 та 325 °С, які мають значення максимумів в межах 2,1-4; 10,7-37,9; 551,8-783,0; 578,8-1563; 636,8-4270 л/хв. відповідно. На основі температурної залежності констант швидкості виділення водню при взаємодії сплавів Zn-Mg-Bi з (Bi - 3% мас. та Mg - 1,5, 3,0, 5,0 % мас.) з водою визначена їх енергія активації, яка відповідно дорівнює 115,0, 108,4 і 98,0 кДж/моль. Кінетичні дані реакції ЕАР приведені в таблиці та представлені на рисунку.

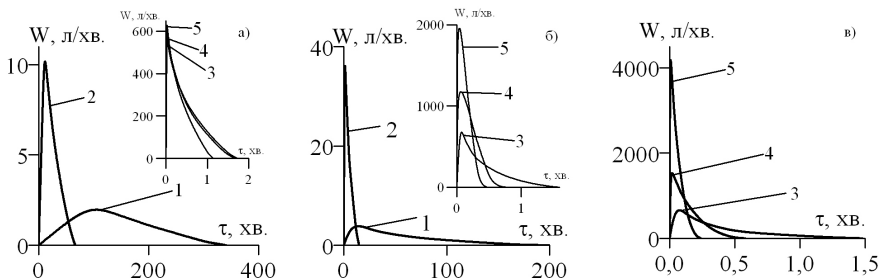


Рисунок. Залежність швидкості виділення водню від часу при взаємодії з водою сплавів цинку: а - 1.5 % мас. Mg та 3.0 % мас. Bi; б - 3.0 % мас. Mg та 3.0 % мас. Bi; в - 5.0 % мас. Mg та 3.0 % мас. Bi; при температурах: 1-200 °С; 2-225 °С; 3-275 °С; 4-300 °С; 5-325 °С.

Таблиця. Залежності максимальних значень виділення водню ($v_{\max}^{\text{H}_2}$), часу їх досягнення ($\tau_{\max}$), ефективних констант швидкості k , ефективної енергії активації (E_a) та індукційного періоду (τ_i), а також часу реакції (τ_p) від температури при взаємодії сплавів Zn-Mg-Bi.

Кінетичні параметри	Температура, °С					Е _а , кДж/моль
	200	225	275	300	325	
Zn 95.5%–Mg 1.5%–Bi 3.0% (мас.)						
υ ^{H₂} _{max} , л/хв	2.1	10.7	551.8	578.8	636.8	115.0
τ _{max} , хв	108.0	10.9	ПНР*	ПНР	ПНР	
k, хв. ⁻¹	0.002	0.016	0.362	0.473	0.708	
τ _i , хв.	11.1	4.9	ВДС*	ВДС	ВДС	
τ _p , хв.	341	66.5	1.73	1.67	1.15	
Zn 94.0%–Mg 3.0%–Bi 3.0% (мас.)						
υ ^{H₂} _{max} , л/хв	4.0	37.9	729.0	1177	1955	108.4
τ _{max} , хв	ПНР	ПНР	ПНР	ПНР	ПНР	
k, хв. ⁻¹	0.006	0.055	0.609	1.150	2.084	
τ _i , хв.	ВДС	ВДС	ВДС	ВДС	ВДС	
τ _p , хв.	224	14.9	1.59	0.77	0.48	
Zn 92.0%–Mg 5.0%–Bi 3.0% (мас.)						
υ ^{H₂} _{max} , л/хв	СНА*	СНА	783.0	1563	4270	98.0
τ _{max} , хв	СНА	СНА	ПНР	ПНР	ПНР	
k, хв. ⁻¹	СНА	СНА	0.633	1.580	3.820	
τ _i , хв.	СНА	СНА	ВДС	ВДС	ВДС	
τ _p , хв.	СНА	СНА	1.48	0.58	0.24	

*ПНР – проявляється на початку реакції; ВДС – період індукції відсутній; СНА – сплав не активний при даній температурі.

Розраховані кінетичні дані свідчать про високу активність отриманих сплавів в реакції виділення водню при температурі більшій, ніж 250 °C. Встановлено, що додавання Mg в сплави збільшує їх активність реакції з водою та зменшує енергію активації.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ Ni-Co ШПИНЕЛИ

Крупеникова О.С., Иваненко И.М., Федорук К.А., Пирский Ю.К.

*Лабораторія матеріалів електрохімічної енергетики
sanaa@ukr.net*

Известно, что оксиды 3d-металлов со структурой шпинели являются эффективными электрокатализаторами реакции восстановления молекулярного кислорода [1,2]. Разработка нанодисперсных композиционных электрокатализаторов на основе шпинели и создание на их поверхности активных наноструктурных центров позволит улучшить электрохимические характеристики

Синтез Ni-Co-шпинели проводили методом совместного осаждения из растворов соответствующих нитратов металлов с добавлением нанотрубок или активированных углей. Растворы дисперсий перемешивали в течение 40 мин., после чего образованный осадок разделяли на 3 равные части и выдерживали растворы на протяжении 3, 6 и 7 суток. Полученные сухие осадки термообработывали при 350°C. Электрохимические характеристики образцов в реакции электровосстановления кислорода получали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в 1М КОН на «плавающем» газодиффузионном электроде при 20 °C. Эффективность каталитического разложения пероксида водорода определяли волюметрическим методом. Физико-химические свойства катализаторов исследовали с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Старение растворов увеличивало активность катализаторов. Каталитически активные центры на поверхности катализатора образовывались на дефектных структурах шпинели [1], что приводило к повышению электрической проводимости, и, как следствие, улучшало электрохимические характеристики. Установлено, что для катализаторов на основе NiCo₂O₄, углеродных нанотрубок, активированного угля каталитические характеристики реакции восстановления кислорода увеличиваются с введением углеродных материалов. Показано, что с помощью разработанного метода можно получать эффективные нанодисперсные электрокатализаторы на основе Ni-Co-шпинели. Синтезированные, таким методом, электрокатализаторы могут быть использованы в топливных элементах, металовоздушных химических источниках тока и сенсорах со щелочным электролитом.

Литература

1. *Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р.* Электрокатализ на шпинелях // Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. – Киев: Наукова думка. – 1986. – с. 44 – 71.
2. *Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В.* Зависимость электрокаталитических свойств никель-кобальтовой шпинели от температуры синтеза // Укр. хим. журн. – 2005. – 71, №5. – С.46-49

СИНТЕЗ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ МОДИФІКОВАНОГО 3d МЕТАЛАМИ

Панчишин Т.М., Пірський Ю.К., Барановська О.Р.

Лабораторія матеріалів електрохімічної енергетики

taras.if.ua@gmail.com

Застосування монокарбіду вольфраму обумовлено тим, що він має високу електрокаталітичну активність в реакціях окиснення водню та відновлення кисню за помірних температур. Поєднання фізико-хімічних властивостей карбіду вольфраму зі властивостями металевих наночастинок в одній структурі, дозволить створити ефективні електрокаталізатори для воднево-кисневих паливних елементів (ПЕ).

Метою даної роботи було синтезувати нанодисперсні електрокаталітичні матеріали на основі карбіду вольфраму, хлоринової тканини (ХТ), вольфрамату натрію та 3d металів і дослідити їх активність в реакції електровідновлення кисню за допомогою газодифузійного електроду в 0,5 М розчині H_2SO_4 .

Для синтезованих каталізаторів на основі карбіду вольфраму з вольфрамат-іонами та 3d-металами складу Метал/ $\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ спостерігається збільшення електрокаталітичної активності в кислому середовищі за кімнатних температур. Найбільше зміщення потенціалу в реакції електровідновлення кисню відносно газодифузійного електроду ($\text{Pt}-803 + 30\% \text{ ПТФЕ}$) має електрокаталізатор на основі карбіду вольфраму, модифікований вольфрамат-іонами та залізом ($\text{Fe}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4$), і складає приблизно 200 мВ, а найбільші струмові характеристики відновлення кисню має електрокаталізатор з кобальтом ($\text{Co}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4$). Його активність збільшується на три порядки. Ряд активності електрокаталізаторів має наступний вигляд і зменшується в ряду: $\text{Fe}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Co}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Ni}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Mn}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Cu}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Zn}/\text{WC}/\text{Na}_2\text{WO}_4$.

Для електрокаталізаторів синтезованих на основі хлоринової тканини (ХТ), попередньо насиченої вольфрамат-іонами та 3d-металами (Ni, Co, Fe, Zn, Cu та Mn) найбільш активними в реакції відновлення кисню були електрокаталізатори $\text{Co}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ та $\text{Fe}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4$. Найменшу перенапругу відновлення кисню мав каталізатор на основі хлоринової тканини модифікований кобальтом, а найбільші струмові характеристики відновлення кисню показує каталізатор із залізом. Для всіх каталізаторів, які були отримані на основі хлоринової тканини, крім каталізаторів модифікованих залізом та кобальтом, електровідновлення кисню перебігає зі збільшенням перенапруги відносно основи, на яку нанесено електрокаталізатор, та збільшують струм відновлення кисню приблизно на 1–2 порядки, що свідчить про їх меншу активність в порівнянні з каталізаторами отриманими на основі WC. Ряд активності електрокаталізаторів має наступний вигляд і зменшується в ряду: $\text{Co}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Fe}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Cu}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Ni}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Mn}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Zn}/\text{XT}/\text{Na}_2\text{WO}_4$.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ ДЛЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ

Кулешов С.В.

*Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів
sergiykuleshov@gmail.com*

Карбіди вольфраму та композитні матеріали на їх основі в останні роки викликають великий інтерес дослідників завдяки своїм властивостям, таким як корозійна стійкість при підвищених температурах, висока твердість і зносостійкість, висока електронна провідність. Ці та інші фізико-хімічні характеристики (схожість до структури платини, стійкість до каталітичних отрут) дозволяють використовувати їх як носії каталізаторів, чи безпосередньо як каталізatori в різноманітних електрокаталітичних процесах, в тому числі у паливних елементах [1-2]. Методом високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) в сольових розплавах можна отримувати ультрадисперсні сполуки карбіду вольфраму високого ступеня чистоти, здійснювати легування та модифікацію продукту під час синтезу.

Мета роботи полягала в розробці нових систем для синтезу порошків карбідів вольфраму в сольових розплавах, з'ясуванні механізму синтезу, вивченні фізико-хімічно властивостей отриманих продуктів і оцінки їх електрокаталітичної активності в реакції відновлення водню.

Для отримання карбідних матеріалів використовували кілька складів електролітичних ванн: (1) $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$; (2) $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; (3) $\text{Na,K|Cl,F-Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$. Джерелом вуглецю служили діоксид вуглецю (при надмірному тиску 10–17 атм.) та карбонат літія Li_2CO_3 . Синтез проводили при температурах 700–750 °С. Густина струму (i_k) = 0.05–0.2 А/см². Схему установки та методику проведення експерименту наведено в роботах [3,4]. Електрокаталітичні випробування проводилися в стандартній трьохелектродній системі з використанням графітового стержня з нанесеним шаром WC, платинового протиелектрода і хлорсрібного електрода порівняння.

Методом РФА встановлено, що в залежності від умов і параметрів електролізу можна отримувати на катоді як композиційну суміш карбідів WC і W_2C з нановуглецевих структурами, так і однофазний гексагональний карбід вольфраму $\alpha\text{-WC}$. Визначено середній розмір частинок (5–10 нм) та розраховані параметри кристалічної решітки ($a = 2.908 \pm 0.005$ Å; $c = 2.82 \pm 0.01$ Å). Методами СЕМ, ПЕМ виявлена морфологія синтезованого продукту: сирнисті конгломерати, шаруваті частки, нановолокна і наностержні. З'ясовано, що отриманий продукт мезопористий з питомою поверхнею до 40 м²/г (метод BET).

Електрокаталітичні дослідження проводилися на as-prepared (тільки водна відмивка від солей) зразках WC. Встановлено, що перенапряга виділення водню на WC складає 100 – 150 мВ (на графітовому електроді ~600 мВ).

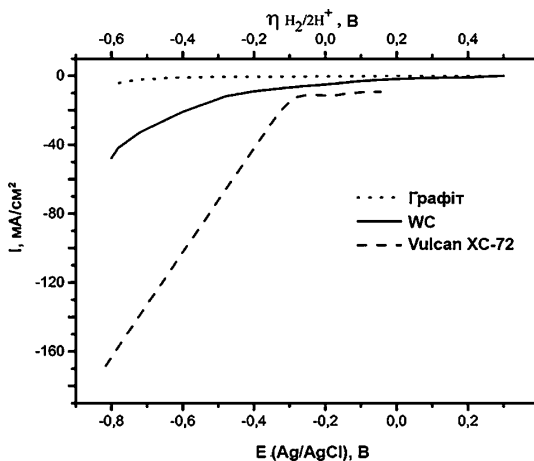


Рисунок. Вольтамперограми виділення водню на електродах з полікристалічного графіту, WC і Vulcan XC-72 20% Pt в 1 N розчині H_2SO_4 , $V = 5 \text{ мВ/с}$.

Сила струму на електроді при $E = -0,8 \text{ В}$ становить 50 мА/см^2 , що в кілька разів більше, ніж на немодифікованому графітовому електроді, але менше значень струму на електрокаталізаторі Vulcan XC-72 20% Pt (дані взято з роботи [5]).

Таким чином, нанорозмірні порошки карбідів вольфраму, одержані методом ВЕС, володіють властивостями, необхідними для використання в електрокаталітичних реакціях.

Перелік посилань

1. Liu Y. Metal carbides as alternative electrocatalyst supports // ACS Catal. – 2013. – 3 (6). – P. 1184–1194.
2. Zhu W. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 61. – P. 198–206.
3. Новоселова И.А. Электрохимический синтез композиционных материалов на основе наноразмерных порошков карбидов вольфрама из солевых расплавов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – 36, № 4. – с. 491–508.
4. Novoselova I.A. High-temperature electrochemical synthesis of carbon-containing inorganic compounds under excessive carbon dioxide pressure // Journal of mining and metallurgy. – 2003. – 39 (1-2)B – P. 281–293.
5. Harnisch F. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in the Ph neutral electrolyte solutions // Applied catalysis B. – 2009. – Vol. 89. – P. 455–458.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА КОБАЛЬТА Co_3O_4 КАК АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Шматок Ю.В., Глоба Н.И., Кириллов С.А.

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
yu.shmatok@gmail.com*

Оксид кобальта Co_3O_4 является одним из самых перспективных материалов для использования в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). Это связано с его высокой теоретической удельной емкостью, которая составляет 890 мАч/г, что более чем в 2 раза больше чем у графитового анода (372 мАч/г). Однако промышленное использование анодов на основе Co_3O_4 связано с необходимостью повышения стабильности удельной емкости при длительном циклировании. Основным способом, позволяющим улучшить электрохимические характеристики Co_3O_4 , является регулирование его дисперсности, структуры и морфологии с использованием различных методов синтеза.

В настоящей работе для получения Co_3O_4 с высокими электрохимическими характеристиками использовали цитратный метод синтеза в сочетании с микроволновым способом нагрева. Показано, что при микроволновом синтезе такие параметры, как длительность процесса, необходимая мощность нагрева и достигаемая при этом температура зависят от свойств и состава исходных соединений, а также продуктов, получаемых непосредственно в ходе процесса. Методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа установлено, что исходное соотношение ионов кобальта и лимонной кислоты определяет фазовый состав синтезированных образцов и их структурные параметры. Увеличение количества лимонной кислоты в исходной смеси приводит к повышению в синтезированных образцах общей доли восстановленной фазы в виде CoO и Co . Проведение дополнительной термической обработки способствует снижению количества примесных фаз. Методом сканирующей электронной микроскопии найдено, что с увеличением содержания лимонной кислоты в исходной смеси происходит постепенное изменение морфологии Co_3O_4 от микроразмерных агломератов (1-3 мкм) до наноразмерных дисперсных частиц со средними размерами около 30 нм.

Исследование электрохимических характеристик показало, что после микроволнового пиролиза образуется Co_3O_4 с достаточно высокой разрядной емкостью, которая быстро снижается при циклировании. Дополнительная термическая обработка при 400 °С позволяет стабилизировать удельную емкость, которая после 100 циклов при токе 0,5С достигает 831 мАч/г. Синтезированные оксиды характеризуются высокой устойчивостью к разряду большими плотностями тока. При максимальной нагрузке, равной 6С (5340 мА/г), все образцы сохраняют свыше 50 % от исходной емкости, полученной при токе 0,5С.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРКОВІСНИХ КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ В СІЛЬ-СОЛЬВАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Сірош В.А., Глоба Н.І.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

SiroshVitalik@ukr.net

Серед комерціалізованих вторинних батарей, літій-іонні акумулятори (LIBs) мають найвищу питому енергію та широко використовуються в сучасній портативній електроніці. Проте, їх питомі характеристики не в змозі задовольнити вимоги в новітніх галузях техніки (наприклад, електричні транспортні засоби), що стимулює пошук нових активних катодних матеріалів для створення високо потужних батарей нового покоління. Як перспективні матеріали позитивного електроду значну увагу привертають сірковмісні сполуки на основі елементарної сірки (S) та деяких сульфідів, зокрема, дисульфиду заліза (FeS_2). Цей інтерес зумовлений їх високими теоретичними питомими характеристиками, а саме: 1672 мА·год/г і 894 мА·год/г для систем Li/S та Li/ FeS_2 , відповідно, що в рази перевищує питомі характеристики сучасних інтеркаляційних оксидних матеріалів (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 та ін.). Крім того, сполуки сірки є доступними, екологічно безпечними та дешевими матеріалами. Однак, незважаючи на всі вказані переваги, існує ряд проблем пов'язаних із низьким коефіцієнтом використання активного матеріалу позитивного електрода та швидким зниженням питомих характеристик батареї в процесі циклування, що блокує подальший промисловий розвиток цих систем. Однією з головних і досі не вирішених причин такої поведінки сірковмісних катодів є утворення в процесі зарядження/розрядження розчинних полісульфідів літію (Li_2S_n , де $n \geq 4$), здатних на самодовільне переміщення в об'ємі електроліту від аноду до катоду і навпаки. Одним із шляхів вирішення даної проблеми є розроблення нових електролітних систем, що суттєво уповільнюють розчинення Li_2S_n . На відміну від давно відомих електролітів, зокрема, полімерних або неорганічних твердих електролітів, які завдяки своїм властивостям запобігають розчиненню Li_2S_n , існує альтернативний шлях для вирішення вищевказаної причини, а саме розроблення рідких електролітів, в яких використані сольватуючі властивості глімових розчинників.

В нашій роботі проведено дослідження питомих характеристик сірковмісних електродів з використанням електролітів на основі бінарних комплексів біс(трифторметан)сульфоніміда літію та диметилового ефіру тетраетиленгліколю з різним вмістом мольної частки сольового компоненту. На основі результатів отриманих методом гальваностатичного циклування визначено оптимальні концентрації солі літію, які дозволяють отримати стабільні питомі характеристики при довготривалому циклуванні та забезпечують низький саморозряд батареї в процесі зберігання. Проведені дослідження в широкому діапазоні температур (25÷50 °C) показали, що найбільш стабільні питомі характеристики сірковмісних катодів отримані в електроліті з вмістом солі літію 0,4 мольні частки.

Стендові доповіді

СИНТЕЗ ПЕРФТОРАЛКІЛЬОВАНИХ ГЛЮКСИМНИХ ЛІГАНДІВ ТА ДИФТОРЗАМІЩЕНИХ КЛАТРОХЕЛАТІВ Fe(II)

Борецький А.Л., Варзацький О.А.

Лабораторія макроциклічних сполук і гібридних структур
mdjerick@gmail.com

Клатрохелатні комплекси перехідних металів, а саме Заліза(II), та Кобальту(II), показали здатність до інгібування T7 РНК полімерази, зв'язування БСА, та високоспецифічну токсичність до лейкемії, що дозволяє розглядати їх як перспективні компоненти фармацевтичних препаратів. Особливий інтерес представляють комплекси з фторзаміщеними лігандами, через високу стабільність та інертність в умовах клітин, невеликі розміри та гідрофобність. Описана в літературі спроба синтезу перфторзаміщених клатрохелатних комплексів шляхом прямого трифторметилування дийодглюксимного комплексу за допомогою реактиву Рупперта-Праакша не призвела до утворення цільового дизаміщеного трифторметильного похідного, а вихід монотрифторметильованого клатрохелату становив менше 5% через нестабільність клатрохелатних комплексів в умовах реакції.

Перспективним шляхом отримання таких продуктів є темплатний синтез на основі готових перфторзаміщених лігандів. Однак, на сьогоднішній день не існує загального методу синтезу трифторалкільованих диглюксимів, а описані в літературі окремі методики економічно недоцільні внаслідок їх складності та низького сумарного виходу.

Представляє інтерес розробка нового загального методу синтезу трифторалкільованих глюксимів. Нами були проведені спроби отримання таких сполук з дийодглюксиму та трифторметилтриметилборату калію. Аналіз ^{19}F NMR спектру реакційної суміші вказує на утворення цільового продукту з виходом 5-10%.

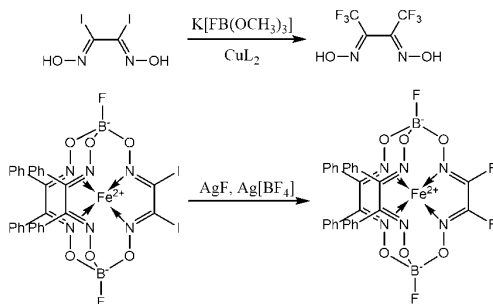


Рисунок. Синтез трифторорметильованого глюксимного ліганду та дифторзаміщеного клатрохелату Fe(II)

Також було проведено заміщення йоду на фтор в готовому клатрохелатному комплексі за допомогою суміші борфториду та фториду срібла, отримано дифторзаміщений комплекс.

БІМЕТАЛЬНІ КОМПЛЕКСИ Nd(III) ТА Pr(III) З Co(II) НА ОСНОВІ АМІНОПОЛІКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Гайдай Я.М., Трунова О.К., Шовкова Г.В.

*Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів
trunova@ionc.kiev.ua*

Одним з напрямків сучасної координаційної хімії є створення нових матеріалів з різними функціональними властивостями, прекурсорами для яких є комплексоанти метали. При синтезі та дослідженні комплексів з комплексоантами важливо встановити закономірності комплексоутворення як в розчинах, так і в твердому стані для вибору найбільш оптимального комплексоанту (за складом, стабільністю, фізико-хімічними властивостями) для створення сполук заданого складу з заданими властивостями.

Полідентатний характер амінополікарбонів лігандів дозволяє одержувати нові сполуки з рядом унікальних властивостей, а також відкриває перспективи для отримання великої кількості комплексів, у внутрішню координаційну сферу яких входять одночасно два метали різної природи. При синтезі гетероядерних комплексів (ГЯК) на основі комплексонів використовується конформаційна можливість лігандів зв'язувати в єдиний координаційний вузол d- та f- метали. Ефективність таких гетерометалічних сполук в якості матеріалів нової техніки, лікарських препаратів є очевидною.

Синтезовано нові біметалічні комплекси лантанідів (Ln(III) = Nd, Pr) та Co(II) з етилендіамінтетраоцтовою (EDTA, L¹) та етилендіаміндіантарною (EDDS, L²) кислотами. Показано, що синтез гетерометалічних комплексів доцільно проводити на основі d-метального блоку, при pH=4-6, оскільки монометалічний комплексоант кобальту є менш стійким, ніж лантанідні комплексоанти, та виступає конструкційним блоком для синтезу гетеробіядерних сполук шляхом екзокоординації додаткових іонів металів.

Для встановлення основних фізико-хімічних характеристик синтезованих гетерометалічних комплексів проводились дослідження методом електронної спектроскопії при різних концентраціях металів (10^{-2} - 10^{-3} моль/л) та різних значеннях pH (3 – 8). Показано, що утворення ГЯК еквімолярного складу LnCoL^m (Ln=Nd, Pr; m=1;2) спостерігається при pH $\geq$ 4, при цьому гетерометалічні комплекси на кілька порядків стійкіші відповідних монометалічних комплексів за рахунок утворення додаткових зв'язків, а, відповідно, і металоциклів, з донорними атомами лігандів.

Тверді ГЯ комплекси були виділені з розчинів ізотермічним методом (висолюванням етанолом з водних розчинів) при pH = 6, що відповідає максимальному накопиченню депротонованих гетеро-комплексів. Для встановлення характеру зв'язування іонів металів з функціональними групами комплексонів, ГЯК були досліджені методом ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що в гетерометалічних комплексах іон кобальту зв'язаний з комплексним іоном [LnEDDS], [LnEDTA] через атоми кисню β -карбоксильної групи, яка виконує місткову функцію.

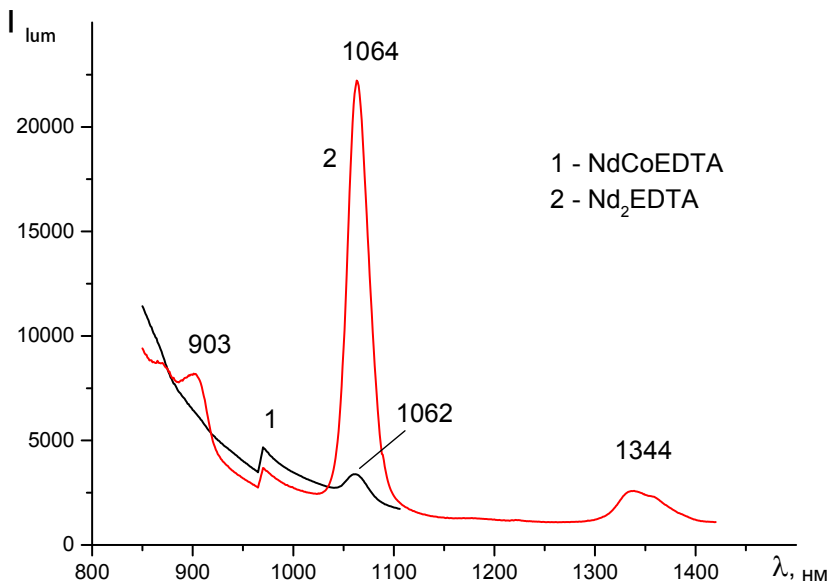


Рисунок. Спектри молекулярної люмінесценції твердих комплексів Nd₂EDTA та CoEDTANd.

Досліджено молекулярну люмінесценцію синтезованих гетерометалічних сполук (рисунок). Встановлено, що гетерометалічні комплекси, на відміну від їх монометалічних лантанідвмісних аналогів, як в твердому стані, так і в розчині не проявляють молекулярну флуоресценцію, що пов'язано зі збільшенням енергії триплетних рівнів лігандів в ГМК, в яких відбувається безвипромінювальна втрата енергії збудження при її передачі на нижче розташований рівень 3d-металу.

НОВІ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu(II) ТА Nd(III)

Иваха Н.Б., Бережницкая А.С., Трунова Е.К.

*Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів
s8nadezhda@ukr.net*

Останнім часом спостерігається зростання інтересу до гетерометалічних комплексів (ГМК) на основі d-f металів. Наявність іонів металів різної природи у сполучі надає їй поліфункціональних властивостей, що дозволяє цілеспрямовано отримувати матеріали із заданими характеристиками. Такі функціональні матеріали знаходять застосування в магнетотехніці, каталізі, оптоелектроніці тощо. Зважаючи на високу стійкість полімерних матеріалів доцільно одержувати полімери, які містять у своєму складі іони двох металів.

Існує два способи одержання гетерометалічних полімерних сполук: шляхом виділення гетерометалічного комплексу із трьохкомпонентного розчину та подальшою гомополімеризацією одержаних сполук, або кополімеризацією мономерних комплексів, що містять іони d- та f-металів.

В роботі було одержано гетерометалічні полімери Nd(III) та Cu(II) на основі ненасиченого β-кетоестеру–аліацетоацетату (alacac) двома способами:

1. $\text{Cu}^{2+} + \text{Nd}^{3+} + 5\text{Halacac} \rightarrow \text{CuNd}(\text{alacac})_5 \xrightarrow{\text{ДІНІЗ}(80^\circ\text{C})} [\text{CuNd}(\text{alacac})_5]_n$
2. $\text{Cu}(\text{alacac})_2 + \text{Nd}(\text{alacac})_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{alacac})_2\text{Nd}(\text{alacac})_3]_n$

Всі одержані сполуки охарактеризовані методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, ЕСДВ, термогравиметрії, електронної мікроскопії. Були розраховані кінетичні параметри радикальної полімеризації.

В ІЧ-спектрах β-дикарбонільних ГМК смуги поглинання в області 400 – 600 cm^{-1} , які відповідають ν коливанням зв'язку (МО), дещо зміщені в область низьких частот та розщеплені порівняно з монометальними комплексами. Це підтверджує утворення ГМК та дозволяє припустити певну нерівноцінність зв'язків М-О, що обумовлено різною природою металів в комплексах, а також опосередковано підтверджує зміну симетрії координаційного поліедру при утворенні гетерометалічних комплексів. Як і для монометальних комплексів $\text{M}(\text{alacac})_n$, смуги валентних коливань ν(CO) і ν(CC) одержаних ГМК, лежать у діапазоні 1400 – 1600 cm^{-1} , бо є проміжними між валентними коливаннями одинарного та подвійного зв'язку, що характерно для бідентатно-координованих β-дикарбонільних лігандів з делокалізованою системою р-зв'язків в хелатному кільці. Зміщення в довгохвильову область та розщеплення даних смуг свідчить про координацію функціональних груп іонами металів різної природи. ІЧ-спектри гетерометалічних полімерів аналогічні до спектрів полімерних монокомплексів, проте смуга в області 1620 – 1680 cm^{-1} , яка відповідає $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ спостерігається у вигляді плеча, а не зникає, як у випадку монометальних металополімерів. Цей факт обумовлений наявністю більшої кількості кінцевих ненасичених груп у ГМ полімері, що обумовлено стеричними труднощами при зшиванні елементарних ланок в полімерну структуру.

В ЕСДВ гетерометалічних мономерних комплексів присутні смуги, які відповідають р-р переходи самого ліганду, d-d-переходам іонів Cu^{2+} і f-f – переходам іону Nd^{3+} (рисунок). Суттєве зміщення смуг в ЕСДВ ГМК порівняно зі спектрами монометалічних комплексів свідчить про інше координаційне оточення іонів-комплексоутворювачів в гетероядерних комплексах ніж в $\text{Cu}(\text{allyl})_2$ $\text{Nd}(\text{allyl})_3$. Потрібно зазначити, що значного зміщення зазнають р-р переходи самого ліганду у ГМК, порівняно з монометалічними комплексами: $\text{Cu}(\text{allyl})_2$ (25нм) та $\text{Nd}(\text{allyl})_3$ (5нм), крім того, змінюється форма та розщеплення даних смуг, що також свідчить про різну координацію лігандів до іонів металів. Щодо смуг переходів, характерних для відповідних іонів d- або f-металу, то вони також зазнають значного зміщення (3-30 нм) та розщеплення, що свідчить, як про утворення гетерометалічного комплексу, так і про зміну координаційного оточення іонів металів.

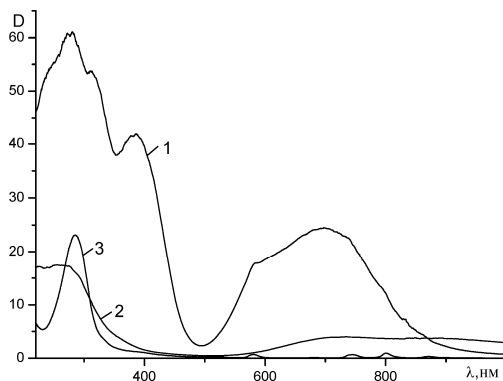


Рисунок. Спектри дифузного відбиття моно- та гетерометалічних комплексів: $\text{CuNd}(\text{alacac})_5$ – 1, $\text{Cu}(\text{alacac})_2$ – 2, $\text{Nd}(\text{alacac})_3$ – 3.

Дослідження процесу радикальної полімеризації та кополімеризації комплексів, показали, що кінцевий вихід металополімерів при кополімеризації мономерних комплексів на 15% вищий, ніж при гомополімеризації ГМК. ГМ-полімер одержаний гомополімеризацією гетеро-комплексу практично не розчинний в більшості органічних розчинників, що свідчить про утворення сітчастого металополімеру досить високої молекулярної маси. Металополімер, отриманий шляхом кополімеризації, розчиняється в органічних розчинниках, що робить його придатним для застосування, як в твердому стані, так і в плівках.

Аналіз одержаних результатів дозволяють зробити висновок, що оптимальним шляхом одержання гетерометалічних полімерів є співполімеризація мономерних комплексів на основі металів різної природи, бо саме цей метод дозволяє одержувати однорідні за хімічним складом матеріали на основі комплексів з β -дикарбонільними лігандами.

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ НАНОРОЗМІРНІ ПОРОШКИ WC ТА W₂C СИНТЕЗОВАНІ В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ

Кулешов С.В., Новоселова І.А., Федоришена О.М., Биков В.М.

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів

Відділ фізичної електроніки, Інститут фізики

sergiykuleshov@gmail.com

Нанокристалічні порошки карбідів вольфраму відіграють важливу роль в поліпшенні процесів хімічної технології. Вони можуть бути використані як каталізатори для паливних елементів, у реакціях електроокислення метанолу [1, 2] тощо.

Електрохімічний синтез в розплавлених солях має великі можливості для одержання тонких плівок і ультрадисперсних порошоків легованого та нелегованого карбідів вольфраму в одну стадію.

Склад електролітичних ванн для синтезу карбідів вольфраму був визначений на основі аналізу літературних і власних експериментальних даних [3].

Методом циклічної вольтамперометрії було досліджено процес парціального і спільного електрохімічного відновлення компонентів синтезу (вольфраму і вуглецю) у хлор-оксидних і хлор-фтор-оксидних розплавах під тиском CO₂ при температурі 750 °C. Визначено умови електролізу для синтезу нанорозмірних композитів на основі карбідів вольфраму з вуглецевими наноматеріалами (ВНМ) і металами. Властивості отриманих сполук вивчали за допомогою рентгенодифракційного аналізу, СЕМ, TEM, BET і Раман спектроскопії.

Дані дослідження показали, що можна одержувати композити нанорозмірних порошоків (WC і W₂C) з ВНМ (вуглецеві нанотрубки, нановолокна) і металами (Co, Fe, Ni, Pt) різного складу, також монокристали α-WC з питомою поверхнею до 40 м²/г. Синтезовані продукти були використані в якості електродного матеріалу в реакції відновлення водню в розчині H₂SO₄ і показали високі електрокаталітичні характеристики.

Перелік посилань

1. *Nikolic V. M.* On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – Problems, challenges and advantages // Journal of hydrogen energy. – 2014. – 39. – P. 11175-11185.
2. *Wang Yi.* A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation // Journal of Power Sources. – 2012. – 200. – P. 8-13.
3. *Novoselova I., Nakonechnaya E., etc.* Electrochemical Synthesis of composite materials based on nanosized powders of tungsten carbides in molten salts // Metallofizika i noveishie tekhnologii. – 2014. – 36. – P. 491-508.

ЗАКОНОМІРНОСТІ КАТОДНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДИ НА WC-ЕЛЕКТРОДАХ З ДОБАВКАМИ СРІБЛА ТА ВАНАДІЮ

Куций А.В., Ф.Д. Манілевич, Л.Х. Козін, О.І. Лісогор

Лабораторія матеріалів електрохімічної енергетики

kutsyi@ionc.kiev.ua

Карбід вольфраму (WC) має високу електрокаталітичну активність в реакціях розряду-іонізації водню і прийнятну корозійну стійкість, тому перспективним є використання його замість платинових каталізаторів. При використанні порошків WC для виготовлення електродів може бути збільшена площа реальної їх поверхні. В роботі досліджено вплив добавок срібла і ванадію в електроди, спечені при 1350 °C з порошку WC, на закономірності катодного виділення на них водню з кислого та лужного розчинів.

Таблиця. Кінетичні параметри виділення водню з кислого та лужного розчинів на досліджених катодах при 40 °C

Катод	1 М H ₂ SO ₄			
	$-\mathbf{h}(i_{\kappa} = 50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}), \text{ В}$	$i_0, \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$	$-\mathbf{a}, \text{ В}$	$-\mathbf{b}, \text{ В}$
WC	0.253	$2.99 \cdot 10^{-4}$	0.381	0.108
WC+ 10 % мас Ag	0.249	$3.03 \cdot 10^{-4}$	0.362	0.103
WC + 10 % мас V	0.283	$2.30 \cdot 10^{-5}$	0.365	0.079
	1 М KOH			
	$-\mathbf{h}(i_{\kappa} = 50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}), \text{ В}$	$i_0, \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$	$-\mathbf{a}, \text{ В}$	$-\mathbf{b}, \text{ В}$
WC	0.476	$1.22 \cdot 10^{-6}$	0.568	0.096
WC+ 10 % мас Ag	0.472	$3.99 \cdot 10^{-7}$	0.548	0.086
WC + 10 % мас V	0.423	$7.98 \cdot 10^{-7}$	0.478	0.078

Виконані дослідження кінетики катодного виділення водню на розроблених електродах з 1 М розчинів H₂SO₄ та KOH показали, що катодне виділення водню на таких електродах з кислого розчину відбувається з перенапругою приблизно у 2 рази меншою, ніж з лужного. Найактивнішим з досліджених електродів при виділенні водню з кислого розчину є WC-електрод з добавкою срібла, а при виділенні водню з лужного розчину – електрод з добавкою ванадію. Значення тафелевого коефіцієнта a при виділенні водню на досліджених електродах з кислого розчину приблизно на 100-200 мВ менші, ніж його значення при виділенні водню з лужного розчину. Кутовий тафелевий коефіцієнт b має, загалом, близькі значення при виділенні водню з кислого та лужного розчинів, хоча при застосуванні кислого розчину вони дещо вищі. Такі близькі значення тафелевого коефіцієнта b свідчать про однаковий механізм виділення водню з кислого та лужного розчинів на WC-електродах, в тому числі, з добавками срібла та ванадію.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПРОЖАРЮВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ДЕГІДРАТАЦІЇ ГІДРОКСИДІВ ФЕРУМУ (III)

Літинська М.І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
maril91@mail.ru

Сорбенти на основі оксидів та гідроксидів феруму (III) широко використовуються у водопідготовці для видалення найрізноманітніших забрудників, але особливо популярними вони є в процесах очищення води від арсеновмісних полютантів [1, 2]. Метою даної роботи є дослідження впливу температури прожарювання на властивості продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III) та знаходження оптимального режиму термічної обробки.

Продукти термічної дегідратації представлені двома зразками, одержаними шляхом осадження 10%-вим розчином NH_4OH з розчину FeCl_3 за рН 10 і подальшим висушуванням за 105°C протягом 10 годин та прожарюванням за температури 200 та 600°C протягом однієї години.

Було здійснено рентгенофазовий аналіз (РФА) та рентгеноструктурний аналіз (РСА) одержаних зразків на приладі Rigaku Ultima IV X-Ray Diffractometer (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»). Рентгенограми були автоматично проаналізовані пакетом програм PDXL з використанням баз даних ICDD/PDF-2 і COD. В результаті визначено фазовий склад, розраховані розмір кристалітів та параметри елементарної комірки. Одержані дані наведені в таблиці.

Таблиця. Дані РСА та РФА зразків

$t_{\text{прож}}, ^\circ\text{C}$	Фазовий склад, %	Розмір кристалітів, нм	Параметри елементарних комірок					
			a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
200	100% Гематит	3,0	5,01	5,01	13,88	90	90	120
600	100% Гематит	14,4	5,04	5,04	13,76	90	90	120

Було також досліджено і деякі сорбційні властивості зразків. Як модель води використано розчин Na_2HAsO_4 в дистильованій воді з вихідною концентрацією по As 500 мкг/дм^3 та рН 6,23. Доза сорбенту - $0,25 \text{ г/дм}^3$. Сорбція здійснювалась на приладі для стряхування АБУ 6С. Залежність ступеня видалення арсену (X, %) від часу (τ , хв) наведено на рисунку.

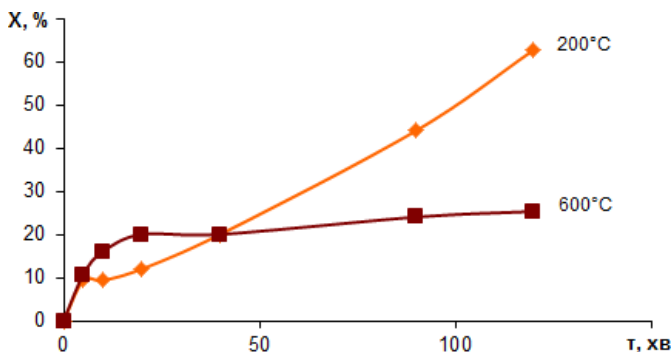


Рисунок. Залежність ступеня видалення сполук As (V) з водного середовища від температури прожарювання сорбентів на основі продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III).

Як видно з таблиці, при підвищенні температури прожарювання зміна фазового складу не відбувається і продуктом термічної дегідратації в обох випадках є гематит. Але має місце укрупнення кристалітів з 3,0 до 14,4 нм.

Необхідно зазначити, що зразок, прожарений за температури 200 °C, демонструє значно кращі сорбційні властивості по відношенню до As (V), ніж прожарений за 600 °C. Як видно з рисунка, за 120 хвилин сорбції зразок, прожарений за 200 °C продемонстрував втричі краще видалення As (V). Це можна пояснити сплавленням дрібних кристалітів в більш крупні, що може призвести до зменшення площі поверхні, на якій перебігає сорбція.

Отже, в процесі синтезу залізовмісних сорбентів для вилучення арсеновмісних полютантів з водного середовища не є доцільною термічна за температур вище 200 °C. Для точнішого визначення оптимального режиму термічної обробки потрібно дослідити інші температурні інтервали.

Робота виконана під керівництвом доц. Толстопалової Н.М., проф. Астреліна І.М.

Перелік посилань

1. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми // Вода та водоочисні технології. – 2016. – №1(18). - С. 13–22.
2. Litter M. I., Morgada M. E., Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption // Environmental Pollution. – 2010. – №158. – С. 1105–1118.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ХІМІЧНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ СИЛІЦИДІВ ХРОМУ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ

Молотовська Л.А., Шахнін Д.Б., Малишев В.В.

*Відділ електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу
molotovska@email.ua*

Силіциди хрому знаходять широке використання в різних областях сучасної науки і техніки. Це обумовлено цінними фізико-хімічними властивостями, високою термічною та хімічною стабільністю. Слід відмітити, що силіциди хрому екологічно безпечні матеріали. Дослідження в галузі силіцидів розвиваються в напрямку пошуку методів синтезу сполук визначеного складу і властивостей.

Аналіз літературних показав, що механізм електровідновлення іонів хрому в розплавлених галогенідних системах детально вивчений: електровідновлення Cr(III) у хлоридних та фторидних розплавах здійснюється переважно в дві оборотні або квазіоборотні стадії $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$. У хлоридно-фторидних розплавах при високій швидкості поляризації стадія $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ необоротна. У галогенідно-оксидних розплавах відновлення Cr(VI) відбувається в одну стадію з перенесенням одного або трьох електронів. Відновлення іонів силіцію у фторидних розплавах може відбуватися як в одну оборотну стадію з перенесенням 4 електронів: $\text{Si(IV)} \rightarrow \text{Si(0)}$ так і в дві оборотні стадії з послідовним перенесенням 2 електронів на кожній стадії: $\text{Si(IV)} \rightarrow \text{Si(II)} \rightarrow \text{Si(0)}$. У хлоридно-фторидних розплавах процес двостадійний, контролюється дифузією. Стадія $\text{Si(II)} \rightarrow \text{Si(0)}$ може бути ускладнена реакціями диспропорціонування. Ці результати використано при розробці процесів спільного електровідновлення іонів силіцію з іонами хрому в хлоридно-фторидних розплавах.

Встановлено, що необхідною умовою сумісного розряду іонів хрому та силіцію в розплаві $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$ є утворення оксофторидних комплексів внаслідок кислотно-основної взаємодії хромат-іонів CrO_4^{2-} із фторсилікат-іонами SiF_4^{2-} . Витіснення аніонів O^{2-} із координаційної сфери CrO_4^{2-} аніонами F^- призводить до послаблення зв'язку Cr-O в комплексі, що дозволяє зменшити різницю потенціалів виділення іонів хрому і силіцію та проведенню електрохімічного синтезу силіцидів у кінетичному режимі. Визначено спектроскопічні характеристики оксофторидних комплексів хрому $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ і силіцію $\text{SiO}_2\text{F}_2^{2-}$. Встановлено, що оксоаніон $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ має октаедричну будову. Смути валентних коливань для $\text{CrO}_2\text{F}_4^{2-}$ знаходяться в ІЧ-спектрі при 958 см^{-1} , а ймовірні смуги поглинання для $\text{SiO}_2\text{F}_2^{2-}$ зафіксовано в області 795 см^{-1} . Електровідновлення іонів хрому (VI) до Cr_2O_3 в розплаві $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$ відбувається в одну трьохелектронну оборотну стадію і контролюється дифузією. Результати розрахунків рівноважних потенціалів (E_p) виділення сполук силіцидів хрому показали, що утворення силіциду CrSi_2 із високим вмістом силіцію відбувається через стадії формування силіцидів хрому із низьким вмістом силіцію.

Оптимальною умовою (склад електроліту, тривалість процесу) електролізу розплавів $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$ та $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-CrF}_3$ для отримання однофазних порошків силіцидів CrSi_2 є молярне співвідношення хром- кремнійвмісних компонентів 1:2. В результаті електролізу розплаву $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{CrO}_4$ було отримано силіцид CrSi_2 у формі голчастих кристалів розміром 150-200 μm , а в результаті електролізу розплаву $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-CrF}_3$ отримано частинки силіциду Cr_3Si розміром від 50 до 250 μm .

Дослідження кінетичних параметрів дифузійного насичення Cr , Mo і W силіциєм в розплаві $\text{NaCl - KCl}_{\text{екв}} - \text{NaF}$ (20 мол. %) - Na_2SiF_6 (5 мол. %) + Si (20 мол. %) при 700-800 $^{\circ}\text{C}$ показали, що лімітуючою стадією процесу є дифузія атомів Si в твердій фазі. Швидкість дифузійного насичення хрому силіциєм у 2 рази більша, ніж молибдену, та у 5 разів більша, ніж вольфраму, які характеризуються більш щільною кристалічною ґраткою.

При безструмовому перенесенні силіцію на метали VI В групи в розплаві $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}\text{-NaF}$ (20 мол. %)- Na_2SiF_6 (5 мол. %) + Si (20 мол. %) ($T = 800^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15$ год) на поверхні Mo і W формуються однофазні покриття MSi_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) товщиною 40 μm і 15 μm , відповідно, а на поверхні Cr формується покриття товщиною близько 70 μm , що складається з різних фаз силіцидів. Знайдено, що при підвищеному вмісті Na_2SiF_6 до 10 мольн.% в системі $\text{NaCl-KCl}_{\text{екв}}\text{-NaF - Na}_2\text{SiF}_6 + \text{Si}$ та тривалості дифузійного насичення $\tau = 8$ год, утворюються однофазні покриття CrSi_2 .

В результаті спільного відновлення хлориду хрому (CrCl_3) і фторсилікату натрію (Na_2SiF_6), взятих у мольному співвідношенні 1:2, 1:1, 5:3 та 3:1, металічним натрієм або магнієм можна отримати однофазні силіциди CrSi_2 , CrSi , Cr_5Si_3 , Cr_3Si . При використанні в реакціях відновлення металічного натрію, домішок фторидів чи інших фаз силіцидів на індивідуальних дифрактограмах не виявлено. Параметри кристалічної ґратки для Cr_3Si ($a = 4,62 \text{ \AA}$) та CrSi ($a = 4,61 \text{ \AA}$) відповідають кубічній, для Cr_5Si_3 ($a = 9,12 \text{ \AA}$; $c = 4,43 \text{ \AA}$) – тетрагональний, CrSi_2 ($a = 4,45 \text{ \AA}$; $c = 6,31 \text{ \AA}$) – гексагональний сингонії. При використанні магнію як метала-відновника, крім фаз силіцидів ($\text{Cr}_3\text{Si}, \text{Cr}_5\text{Si}_3, \text{CrSi}$ та CrSi_2), знайдено домішку фториду магнію (MgF_2). Використання в реакціях відновлення натрію сприяє підвищенню дисперсності продукту та утворенню частинок $< 1 \mu\text{m}$, тоді як розмір частинок силіцидів, отриманих при магнійтермічному відновленні становить від 1 до 3 μm .

Досліджено оксидацийну стійкість дисперсних порошків і покриттів дисиліциду хрому до температури 1000 $^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря. Показано, що всі зразки стійкі до температури 700 $^{\circ}\text{C}$. Збільшення маси порошків CrSi_2 , отриманих методом електролізу і натрійтермічного відновлення становить 5,1 %, і 4,7 %, відповідно, покриття CrSi_2 – 5,8 %. Різниця у прирості мас зразків, пояснюється різною морфологією CrSi_2 . Окиснення лише незначної частини від усієї маси зразку CrSi_2 пов'язана із утворенням на його поверхні стійкого до окиснення шару діоксиду силіцію, який перешкоджає подальшому окисненню дисиліциду.

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ГАДОЛІНІЇ ТА БОРУ В ГАЛОГЕНІДНИХ РОЗПЛАВАХ

Подиман О.С., Шахнін Д.Б., Малишев В.В.

*Відділ електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу
podyman@email.ua*

Управління процесом електрохімічного синтезу бориду гадолінію можливо тільки при наявності відомостей щодо механізмів електровідновлення йонів гадолінію та процесів спільного електровідновлення гадолінію та бору з йонних розплавів. Вольтамперометичними дослідженнями доведено, що електровідновлення гадолінію в хлоридних розплавах – еквімольному KCl-NaCl (973 K) та евтектичному KCl-NaCl-CsCl (823 K) – відбувається в одну триелектронну стадію. При потенціостатичному електролізі катодний осад являє собою металевий гадоліній. За стаціонарних умов поляризації (при швидкостях поляризації менше $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) процес електровідновлення лімітується стадією дифузії, а за нестаціонарних – відчувається вплив сповільненості стадії переносу заряду.

Показано, що електровідновлення гадолінію з галогенідних розплавів на досліджених електродах є первинним електрохімічним процесом, який відбувається при потенціалах, позитивніших за потенціали розкладу галогенідного розчинника. Матеріал електрода не впливає на стадійність процесу, а визначає ускладненість електродного процесу сплавоутворенням.

Додавання фторид-йону до хлоридного розплаву призводить до утворення змішаних хлоридно-фторидних і фторидних комплексів гадолінію зі зміщенням потенціалу їх електровідновлення в негативну область. При цьому, за стаціонарних умов поляризації, на відміну від хлоридних комплексів, спостерігається перехід від оборотного до необоротного процесу.

Процес електровідновлення бору в хлоридно-фторидних розплавах відбувається в одну стадію з приєднанням трьох електронів. Стадія переносу заряду є сповільненою. В хлоридному розплаві фторборат-йони утворюють змішані хлоридно-фторидні комплекси, які перетворюються у фторидні при надлишку фторид-йонів. Реакції електровідновлення передують термічна дисоціація комплексів з утворенням електрохімічно активних часток трифториду бору. Стабілізація розплаву надлишком фторид-йонів знижує леткість і сприяє зростанню розчинності трифториду бору, збільшуючи його концентрацію в розплаві.

Досліджено спільне електровідновлення йонів гадолінію та бору в хлоридно-фторидних розплавах. Гадоліній відновлюється при більш негативних потенціалах, ніж бор. Різниця в потенціалах електровідновлення становить близько 0.8 – 1.0 В, що відповідає можливості здійснення електрохімічного синтезу боридів гадолінію в кінетичному режимі. Доведена можливість синтезу нанопорошків боридів гадолінію різного складу. Склад боридів визначається співвідношенням компонентів синтезу в розплаві та тривалістю процесу.

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ТА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ З НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЙОН-ОРГАНІЧНИХ РОЗПЛАВІВ

Савчук А.В.

*Відділ електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу
anastasavchuk@email.ua*

Зазвичай, отримані з водних розчинів покриття платинових металів дуже тонкі і більш схожі на плівку, крихкі, мають велику внутрішню напругу. Застосування високотемпературних, зокрема хлоридних розплавів, дозволило значно поліпшити якість покриттів. Були отримані осади всіх металів платинової групи і деякі їх сплави товщиною до декількох міліметрів. Проте, гальванічні покриття мали дендритоподібну структуру, тому нарощування осаду певної товщини проводили шляхом періодичного шліфування і полірування поверхневих прошарків металу електрохімічними або механічними методами. Причина дендритоутворення полягала в тому, що використовуючи високотемпературні розплави, процес осадження металів вели при температурах вище за температуру рекристалізації металів (~300 °C). У зв'язку з цим використання низькотемпературних розплавів, що дозволяють отримати гальванічні осади при температурах нижче 300 °C, може бути ефективним рішенням задачі осадження дрібнокристалічних компактних покриттів, що і визначає актуальність даного дослідження як в науковому, так і в прикладному аспекті.

Встановлено, що низькоплавкі розплави на основі карбаміду, ацетаміду, імідазолу і тіокарбаміду можуть бути використані як розчинники, для дослідження електрохімічних властивостей Rh, Ir, Ru. Через низьку електропровідність індивідуальних органічних сполук для дослідження механізму і кінетики електродних процесів використовували їх суміші з NH_4Cl . Встановлено склади, температури плавлення сумішей і робочі температури процесу. При електролізі імідазол-містких розплавів має місце електрохімічне окислення імідазолу, а в розплавах, які містять тіокарбамід при тривалому електролізі спостерігалось термічне розкладання електроліту, що в цілому не заважає дослідженню електрохімічних властивостей металів, але ці електроліти не можуть бути рекомендовані для осадження гальванічних покриттів, тому що продукти їх розкладання забруднюють катодний осад.

Визначено, що всі метали електрохімічно розчинюються в досліджуваних розплавах. При анодному розчиненні всіх металів в більшості випадків спостерігаються ускладнення, які відображаються появою пасиваційного максимуму чи затримкою струму на анодній частині циклограми, викликане появою на поверхні аноду важко розчинної плівки, яка не перешкоджає розчиненню металу, але лімітує його швидкість. Найбільші пасиваційні ефекти спостерігалися при електрохімічному розчиненні Ir. Розчинність хлоридів металів зменшується в ряду $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ir}$ у всіх досліджуваних розплавах.

Показано, що при електрохімічному розчиненні Rh, Ir, Ru метали переходять в розплав у вигляді трьохвалентних іонів, які утворюють з

компонентами розплавів аміачні комплексні сполуки типу $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, де $\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}$, окрім тіокарбамідних, в яких спостерігається утворення комплексів типу $[\text{Me}(\text{Thio})_6]^{3+}$. Склад комплексних сполук визначали на підставі використання спектроскопічних методів дослідження як під час електролізу (електронні спектри), так і у швидкоохолоджених розплавах (ІЧ- спектроскопія) та порівнянні експериментальних даних з літературними.

Встановлено електрохімічну активність комплексів $\text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}$, які утворюються при електрохімічному розчиненні металів та при розчиненні відповідних хлоридів в досліджуваних розплавах. Порівняння потенціалів відновлення іонів металів в карбамід-, тіокарбамід- та ацетамідвмісних розплавах показує, що позитивним потенціал іридію в ряду $\text{Ir}(-0,25\text{В}) \rightarrow \text{Ru}(-0,3\text{В}) \rightarrow \text{Rh}(-0,5\text{В})$, а у родія найнегативніший. Розряд іонів $\text{Me}(\text{III})$ у всіх системах відбувається в дифузійному режимі, необоротно, в одну стадію до металу. Коефіцієнти дифузії Rh та Ru знаходяться в межах $1\text{--}9 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{с}$, коефіцієнти дифузії Ir на порядок нижче. Константа швидкості катодних реакцій Rh та Ru зменшується на порядок при зміні карбамідного розплаву ($2 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$) на ацетамідний ($4\text{--}6 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$), а для іридію у всіх досліджуваних розплавах знаходяться в межах $3\text{--}5 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$.

Незважаючи на те, що всі чотири електроліти на основі карбаміду, ацетаміду, імідазолу та тіокарбаміду були використані для дослідження електрохімічної поведінки металів, для осадження гальванічних покриттів були застосовані лише карбамід та ацетамідмісткі розплави. Цей вибір був обумовлений тим, що імідазол електрохімічно нестабільний, що приводить до того, що з часом в розплаві з'являються нерозчинні частки, які забруднюють не тільки розплав, але й осад, а при електролізі тіокарбамідного розплаву на електроді осаджується тонка плівка, яка легко змивається водою, вміст металу в якій не перевищує 0,5 %.

Електроліз карбамідних і ацетамідних розплавів проводили у відкритій ванні при гальваностатичному електролізі, у випадку Rh та Ir з розчинним металевим анодом. Для осадження рутенієвих покриттів з нерозчинним платиновим анодом. Гальванічні покриття осаджували на $\text{Pt}, \text{Mo}, \text{Cu}$ та сталеву основу.

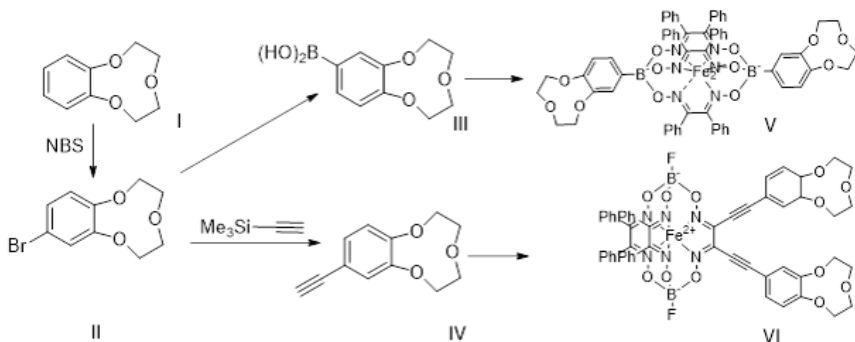
Показано, що при електролізі низькотемпературних розплавів ($\leq 180^\circ\text{C}$), робоча температура процесу яких не перевищує температуру рекристалізації металів, можна уникнути дендритоутворення і отримати дрібнокристалічні гальванічні осади металів. Якісні напівблискучі покриття з максимальною товщиною до 6,2, 4,6 та 12 мкм, для Rh, Ir та Ru відповідно, одержано при електролізі карбамід-хлоридного розплаву та 6,8, 4,6 і 12 мкм при електролізі ацетамідного розплаву з додаванням розчинних хлоридів металів. Для досягнення напівблиску, в ацетамідний розплав вводили дібензо-18 краун-6 (при осадженні Rh) та трилон-Б при осадженні Ru . Щільність струму знаходилась в межах $2\text{--}30 \text{ А/м}^2$, час електролізу складав 30-90 хвилин. Всі одержані покриття дрібнокристалічні, напівблискучі, добре зчеплені з основою. Вихід по струму знаходиться в межах 35-45%.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГОНДОВ-ТЕМПЛАТОВ ДЛЯ ДИЗАЙНА УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

Селін Р.О., Варзацький О.А.

Лаборатория макроциклических соединений и гибридных структур
selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Краун-эфиры широко используются как темплаты для создания упорядоченных структур [1]. Представляет интерес создание набора темплатов на основе краун-эфиров функционализированных ацетиленовыми и борильными группами.



Для получения бензо-9-краун-3 эфиров с борильной (III) и ацетиленовой (IV) группами нами были модифицированы методики, описанные в литературе [2-3]. Индивидуальность полученных веществ подтверждена методами тонкослойной хроматографии и анализом спектров ^1H NMR. Вышуканные соединения будут являться исходными в синтезе клатрохелатных комплексов V и VI, потенциальных компонентов новых ионных сенсоров.

Литература

1. А. Ю. Цивадзе, А. А. Варнек, В. Е. Хуторский. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. Наука, 1991.
2. Klyatskaya, S. V.; Tretyakov, E. V.; Vasilevsky, S. F.; Russian Chemical Bulletin; vol. 51; nb. 1; (2002); p. 135 – 138.
3. T. Okano, M. Iwahara, H. Konishi, J. Kiji; J. Organomet. Chem., 1988, 346, 267.

НЕЛІНІЙНІ ДІЕЛЕКТРИКИ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

Суслов О.М., Овчар О.В., Білоус А.Г.

Відділ хімії твердого тіла

06727928@ukr.net

Сегнетоелектричні тверді розчини $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) зі структурою перовськіту володіють рядом цінних електрофізичних властивостей. Зокрема, високі значення діелектричної проникності ($\epsilon = 1000 \div 7000$), низькі діелектричні втрати ($\text{tg } \delta \leq 10^{-2}$), а також можливість керувати величиною діелектричної проникності шляхом прикладання зовнішнього електричного поля (наявність нелінійних діелектричних властивостей) роблять ці матеріали надзвичайно перспективними для ряду застосувань в сучасній техніці безпроводного зв'язку. Однак на сьогодні тверді розчини BZT та властивості матеріалів на їх основі є малодослідженими. Основні результати, які наявні в літературі відносяться до керамічних матеріалів BZT з низьким вмістом цирконію ($0.1 \leq x \leq 0.2$). Проте, використання нелінійних діелектриків та сегнетоелектриків є значно більш перспективним у вигляді плівок, адже це дозволяє зменшувати розміри виробів, зменшувати керуючі напруги, знижувати витрати на виробництво.

Дане дослідження було спрямоване на одержання керамічних та плівкових матеріалів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) «м'якими» методами та дослідження їх особливостей. Для цього було розроблено методики одержання наночасток, кераміки, нанесення тонких та товстих плівок методами “spin-coating” та “tape-cast” на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$).

Згідно з результатами досліджень, було показано, що використання «м'яких» методів синтезу, а саме цитратного методу Печіні дозволяє тверді розчини BZT при низьких температурах ($\sim 600^\circ\text{C}$) і забезпечує високий рівень хімічної та фазової однорідності. В роботі досліджено вплив термообробки на щільність плівкових матеріалів і показано, що використання термоудару дозволяє значно покращити якість плівок.

Виявлено, що кераміка, одержана з наночасток синтезованих цитратним методом Печіні характеризується більш високим рівнем електрофізичних параметрів в порівнянні з керамікою, одержаною за класичною твердо фазною технологією. коефіцієнт нелінійності керамічних матеріалів становив 25-35 % при напруженості поля 30 кВт/см, що в поєднанні з низькими діелектричними втратами ($\text{tg } \delta \leq 10^{-3}$) дозволяє говорити про перспективність використання таких матеріалів як нелінійних.

Тонкі плівки характеризувалися наявністю нелінійних властивостей 5-10 % при кімнатній температурі в надвисокочастотному діапазоні (14 ГГц), що вказує на перспективність їх використання як нелінійних матеріалів в сучасній техніці безпроводного зв'язку.

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНОЇ ПЛАТИНИ НА ВУГЛЕЦЕВІЙ САЖІ

Тупчієнко О.С., Панчишин Т.М., Гайдін О.В., Пірський Ю.К.

Лабораторія матеріалів електрохімічної енергетики

tupchienkoos@gmail.com

Для паливних елементів активними і стабільними є каталізатори на основі благородних металів, однак висока вартість і дефіцитність металів вимагають їх використання що найбільш ефективно. Каталізатори на основі нанорозмірних частинок металів та їх оксидів набагато ефективніші за каталізатори які мають більш великі частинки. Це може реалізувати в каталізаторах при нанесенні наночастинок металів на вуглецеві носії для створення активної високорозвиненої наноструктурної поверхні. За рахунок малого розміру наночастинок формується більша площа поверхні каталізатора, що приводить до утворення більшого числа активних центрів.

Метою даної роботи було синтезувати нанодисперсний електрокаталізатор на основі вуглецевого носія - сажі ХС-72 з малим вмістом платини для воднево-кисневих паливних елементів та з високим та відсотком виходу. Дослідити залежність електрохімічних характеристик наноструктурних Pt/C каталізаторів від методів їх синтезу. Дослідити вплив складу рідкої фази та методів синтезу на кінцеві характеристики отримуваних Pt/C електрокаталізаторів для воднево-кисневих ПЕ.

Нанодисперсний платиновмісний електрокаталізатор синтезували поліол-методом, використовуючи різні середовища (етилєнглїколь, диметилсульфоксид), відновники (боргїдрид натрію, формальдегїд) та способи перебегу реакції (на водянїй банї або за допомогою мїкрохвильовїї обробки). Отриманий електрокаталїзатор дослїджували за допомогою скануючої та просвїчуючої електронної мїкроскопїї, якї показали, що розмїр частинок вуглецевого носія (сажї ХС-72) не перевищує 100 нм, а розмїр частинок осадженої на нього платини знаходиться в межах 3-5 нм.

Показано, що склад рїдкої фази а також методи синтезу впливають на кїнцевї характеристики отримуваних наноструктурних Pt/C електрокаталїзаторів для воднево-кисневих ПЕ. Імовїрно, що при використаннї рїзних методик синтезу утворюються наночастинки рїзного розмїру, що впливає на каталїтичну активнїсть електрокаталїзаторів. На електрохімїчні характеристики впливає очищення наноструктурних електрокаталїзаторів за рахунок блокування активних центрів на поверхнї сажї або внаслїдок агломерації дрібних наночастинок в бїльш великї, що призводить до зменшення ефективної площї поверхнї.

Таким чином розроблено ефективну методику синтезу електрокаталїзаторів, та показано, що змїнюючи умови перебігу реакції синтезу, такї як температура сумїші, швидкїсть подачі відновника, можна формувати на поверхнї вуглецевого носія наночастини платини необхїдного розмїру.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЦИКЛОГЕКСИЛ- ТА ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТУ З Co(II) ТА Ni(II)

Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Дьяконенко В.В., Пехньо В.І.

Відділ хімії комплексних сполук

olej@meta.ua

Координаційні сполуки β -дикетонів та естерів ацетооцтової кислоти, знайшли застосування у процессах МОСVD, у фармацевтиці та для каталізу різноманітних органічних реакцій. Комплекси Кобальту(II) та Нікелю(II) здатні впливати на процеси окиснення органічних субстратів, що широко вивчається і знаходить застосування у промислових процесах. При цьому, комплекси з β -кетоестерами досліджувались значно менше, ніж з β -дикетонами.

Раніше нами було розроблено методику одержання комплексу Кобальту(II) з циклогексилацетоацетатом у монокристалічному стані та охарактеризовано його структурно. Дана методика, застосована до синтезу комплексів циклогексил- та *трет*-бутилацетоацетату, приводить до синтезу сполук з біядерними молекулами аналогічної будови, як для Co(II) так і для Ni(II), хоча для обох іонів описані тримерні *трет*-бутилацетоацетати.

Молекули комплексів мають склад $M_2L_4 \cdot 2C_2H_5OH$. Атоми металу перебувають у викривлено-октаедричному оточенні шести атомів Оксигену. Чотири атоми належать 2 молекулам бідентатно-координованих лігандів. Останні є нерівноцінними: енольний атом Оксигену однієї з них – містковий. Координаційну сферу кожного центрального атому до 6, доповнюють два атоми Оксигену: містковий від іншого ядра та від молекули координованого етанолу. Два попарно симетрично-еквівалентні атоми металу та місткові атоми Оксигену утворюють чотирикутник M-O-M-O в центрі якого розташований центр інверсії молекули. Атом Гідрогену, гідроксильної групи етанолу, утворює водневий зв'язок з енольним атомом оксигену немісткового ліганду іншого ядра.

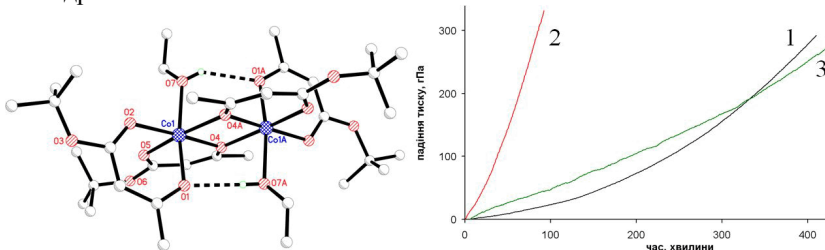


Рисунок. Структура *трет*-бутилацетоацетату Кобальту та кінетичні криві аутоокиснення етиллаурату без присадок (1) та в присутності *трет*-бутилацетоацетату Кобальту ($5 \cdot 10^{-4}$ М (2)) і Нікелю ($5 \cdot 10^{-4}$ М (3)) при 130 °С.

Було досліджено вплив одержаних координаційних сполук на окиснення киснем етиллаурату (базова олива рослинного походження), патентованим нами методом (рисунок).

**Наукова конференція молодих учених ІЗНХ
ім. В.І. Вернадського НАН України (17-18 листопада 2016 р.):
збірник тез доповідей. - Київ, 2016. - 56 с.**

Рецензенти:

д.х.н., проф. Мирна Т.А., д.х.н., ст.н.с. Трунова О.К.

**Рекомендовано до друку Вченою радою ІЗНХ
ім. В.І. Вернадського НАН України
(протокол № 13 від 6 жовтня 2016 р.).**



Видавництво «АРТ ОК»

СВІДОЦТВО про внесення до державного реєстру
видавців ДК № 4842 від 31.01.2015
03150, м. Київ, вул. Велика Васильківська, 143/2, 5 поверх, 7 офіс
тел.: +38 044 222 63 42, e-mail: info@art-ok.com.ua
www.art-ok.com.ua

Піписано до друку 27.10.2016 р. Формат 60x84/16.
Наклад 300 примірників. Замовлення № 02/10