

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО

ЗУЛЬФІГАРОВ АРТУР ОЛЕГОВИЧ



УДК 54.022:541.138:546.733:546.742

**ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ 2Co-Ni З
АМІНОСПИРТАМИ: СИНТЕЗ, БУДОВА, ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Андрійко Олександр Опанасович,
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
МОН України,
завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Трунова Олена Костянтинівна,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН
України,
завідувач відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук та
матеріалів

доктор хімічних наук, професор
Барсуков В'ячеслав Зіновійович,
Київський національний університет технологій та дизайну
МОН України,
завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії

Захист відбудеться «29» березня 2018 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ, просп. Палладіна 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ, просп. Палладіна 32/34.

Автореферат розісланий «27» лютого 2018 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради



Г. Г. Яремчук

Актуальність теми. Вивчення умов синтезу, властивостей та структури гетероядерних та/або різнолігандних комплексних сполук є одним з найважливіших напрямів розвитку сучасної неорганічної хімії. Це пов'язано, в першу чергу, зі значним практичним інтересом до такого типу сполук.

Гетерометалічні поліядерні комплекси 3d-металів на основі аміноспиртових комплексів кобальту (III) розглядаються як перспективні модифікатори поверхні графіту та вуглецевих матеріалів у зв'язку з можливістю їх використання в якості прекурсорів для отримання каталізаторів деяких електрохімічних процесів. Зокрема, встановлено, що продукти піролізу поліядерних комплексних сполук Co(III) та Ni(II) з моно- ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Hetm), ди- ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, H_2detm) та триетаноламіном ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, H_3tetm), нанесені на вуглецевий субстрат, є ефективними електрокаталізаторами реакцій відновлення кисню у водних розчинах та інтеркаляції літію в графіт з органічних апротонних електролітів. У зв'язку з цим актуальним є питання можливості модифікування поверхні різноманітних вуглецевих наноматеріалів, що використовуються в інших електрохімічних системах, які пов'язані з процесами переносу електронів.

Вважається, що причина каталітичної активності продуктів піролізу триядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з етаноламіновими лігандами обумовлена утворенням активних центрів зі шпінелеподібною структурою Ni(II)-Co(III) на поверхні графітових матеріалів. Тому актуальною задачею є вивчення механізму термічного розкладу наведених координаційних сполук з утворенням каталітичних центрів.

Попередні дослідження дозволили встановити, що найбільш ефективними прекурсорами для отримання електрокаталізаторів є багатоядерні координаційні сполуки 2Co-Ni з аміноспиртовими лігандами, однак будова цих комплексів вивчена недостатньо через складність отримання моноформ достатніх розмірів та, як наслідок, відсутністю даних рентгеноструктурного аналізу. Тому актуальним є визначення ймовірної просторової будови координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з моно-, ди- та триетаноламіном за допомогою непрямих фізико-хімічних методів та квантово-хімічних розрахунків.

Первинна методика синтезу триядерних комплексних сполук 2Co-Ni з етаноламіновими лігандами має серйозний недолік – після етапу отримання внутрішньоконкомплексної сполуки кобальту(III), необхідно спочатку виділяти тверду фазу (що значно зменшує вихід цільової сполуки внаслідок втрат при багатократних відмивках), яку потім знову розчиняють задля наступного синтезування гетерометалічного комплексу. Це несе за собою додаткову кількість технологічних операцій та подовжує процес отримання координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами. Тому актуальною також постає задача вдосконалення методу синтезу, що дозволить швидко, у зручний спосіб та з високим виходом отримати розчин потрібного продукту, який і застосовується для отримання електрокаталізаторів.

Отже, розробка раціональних методів синтезу, дослідження будови гетерометалічних поліядерних комплексів Co(III) та Ni(II) з етаноламінами, можливість їх практичного використання для створення ефективних каталізаторів

важливих електрохімічних процесів в енергоперетворюючих та енергозберігаючих системах є актуальними питаннями для розвитку хімії координаційних сполук.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт кафедри загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету КПІ імені Ігоря Сікорського: НДР "Нові матеріали сучасних енергоперетворюючих систем: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2006-2008, № Держреєстрації 0106U006939); "Нанодисперсні оксиди металів: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2009-2011, № Держреєстрації 0109U002343); "Синтез, модифікація та дослідження властивостей неорганічних наноматеріалів" (2014-2016, № Держреєстрації 0113U008354).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у розробці методів синтезу каталітичних матеріалів на основі продуктів піролізу гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном нанесених на поверхню вуглецевих субстратів (включаючи наноформи вуглецю); встановлення можливості їх використання в електрохімічних реакціях відновлення іонів літію і розряду-іонізації водню.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- удосконалити методику синтезу гетероядерних комплексних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном та встановити їх просторову будову .
- дослідити механізм термічної деструкції триядерних комплексних сполук 2Co-Ni з аміноспиртовими лігандами та визначити умови їх піролізу для використання їх в якості модифікаторів поверхні вуглецевих матеріалів.
- визначити умови модифікування поверхні графітових матеріалів для негативного електроду літій-іонних хімічних джерел струму, наноматеріалів (вуглецевих нанотрубок), що використовуються в технологіях електрохімічного зберігання водню та фулеренів з метою отримання фулеридів літію змінного складу.
- перевірити ефективність роботи вищевказаних матеріалів в електрохімічних реакціях.

Об'єктом досліджень є синтез та визначення будови гетерометалічних триядерних комплексних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном, вивчення електрокаталітичних властивостей гетерометалічних комплексів та продуктів їх піролізу в реакціях інтеркаляції/деінтеркаляції літію до вуглецевих матеріалів, а також в реакціях електровідновлення водню на поверхні вуглецевих нанотрубок.

Предметом досліджень є триядерні гетерометалічні комплексні сполуки Co(III) та Ni(II) з моно-, ди- та триетаноламіном, електрокаталізатори на їх основі.

Методи дослідження. З метою вирішення поставлених завдань використано наступні методи досліджень: будову гетероядерних комплексних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном досліджено методами ЕСП та ІЧ-спектроскопії та підтверджено квантово-хімічними розрахунками; для дослідження механізму термічної деструкції синтезованих поліядерних комплексів застосовано метод диференціально-термічного аналізу; рідинна високоефективна хроматографія з мас-детектором (метод іонізуючого електроспрею) і газова хроматографія з мас-детектором (метод електронного удару) для визначення бруто-складу та ідентифікації продуктів термічного розкладу комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з

етаноламіновими лігандами; для характеристики поверхні графітових матеріалів та визначення фізичних розмірів каталітичних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів використано скануючу та проникаючу електронну мікроскопію; для перевірки ефективності роботи отриманих матеріалів в електрохімічних реакціях проведено електрохімічні дослідження матеріалів в потенціодинамічних та гальваностатичних умовах.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Вперше за допомогою квантовохімічних розрахунків встановлена будова триядерних координаційних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламінами. Показано, що найбільш стабільними ізомерами (згідно розрахованих мінімальних енергетичних значень) триядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами є структури, в яких атом нікелю(II) координований через містові атоми кисню ВКС кобальту(III), що виступають в якості екзо-лігандів.

- Вдосконалено методику синтезу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ шляхом проведення процесу в розчині, що дає можливість скоротити кількість проміжних операцій в процесі синтезу та зменшити втрати цільових сполук.

- Запропонована схема піролітичного розкладу гетерометалічних поліядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами, яка задовільно пояснює процес утворення каталітичних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів та продуктів термічного розкладу.

- Методом диференційно-термічного аналізу встановлено, що температура піролізу не повинна перевищувати 600°C з метою уникнення відновлення шпінелеподібних активних центрів. Нижнє значення температури визначається температурою повної термодеструкції, яка залежить від типу етаноламінового ліганду (500°C для моноетаноламінового, 550°C для диетаноламінового та 600°C для триетаноламінового лігандів).

- Встановлена можливість значного покращення ефективності роботи вуглецевих нанотрубок в процесі виділення водню методом модифікування поверхні наноматеріалів комплексами з моноетаноламіном. Сформульований найбільш вірогідний механізм розряду йонів гідрогену, який включає уповільнену стадію рекомбінації атомів водню, адсорбованих на енергетично сильно неоднорідній поверхні нанотрубок.

- Вперше електрохімічним методом отримано фулериди літію з високим вмістом металу складу Li_nC_{60} (де $n=10\div 16$) з використанням продуктів піролізу комплексної сполуки $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в якості електрокаталізатору. Показано, що фулерид $\text{Li}_{10}\text{C}_{60}$ може оборотно інтеркалювати додаткову кількість атомів літію до складу $\text{Li}_{16}\text{C}_{60}$, а надлишкові 5 – 6 атомів літію можна видалити за допомогою анодного струму.

Практичне значення одержаних результатів.

Показана можливість ефективного використання продуктів піролізу триядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами в якості модифікаторів поверхні вуглецевого матеріалу електроду літій-іонних хімічних джерел струму з метою підвищення електрохімічних характеристик. Це дає

можливість розглядати варіанти створення літієвих ХДС за рахунок комбінування більш дешевого графіту українського походження та більш ефективного закордонного електроліту на основі LiPF_6 задля здешевлення процесів виробництва електрохімічних пристроїв.

Встановлена можливість значного покращення ефективності роботи вуглецевих нанотрубок в процесі виділення водню методом модифікування поверхні наноматеріалів комплексами 2Co-Ni з моноетаноламіном, що дає змогу розглядати можливість використання наведених сполук в якості аналогів більш дорогих електрокаталізаторів на основі платини, які використовуються в системах зберігання водню.

Особистий внесок здобувача. Основний об'єм експериментальної роботи, обробка та попередній аналіз отриманих результатів виконані здобувачем особисто. Постановка теми, задач дослідження, аналіз, інтерпретація та обговорення отриманих результатів виконані автором спільно з науковим керівником д.х.н., проф., Андрійком О.О.

Проведення потенціодинамічних досліджень матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок виконано спільно з к.х.н., с.н.с. Глобою Н.І. (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України).

Інтерпретація результатів квантово хімічних розрахунків отриманих комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) проведена за підтримки к.х.н. Гребенюка А.Г (Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка НАН України).

Електронна мікроскопія, ідентифікація фаз проводилась за підтримки к.х.н., Хайнакова С.А. (Університет Ов'єдо, Іспанія).

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися на V Всеукраїнській науковій конференції молодих вчених і студентів „Наукові розробки молоді на сучасному етапі” (Київ, 26-28 квітня 2006 р.), I та II Всеукраїнських науково-практичних конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених (Київ, 27-29 квітня 2006 р. та 26-28 квітня 2007 р.), Восьмій та Дев'ятій Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 21-23 травня 2007 р. та 14-16 травня 2008 р.), I Міжнародній (III Всеукраїнській) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 25-27 квітня 2008 р.), XVII Українській конференції з неорганічної хімії (Львів, 15-19 вересня 2008 р.), IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 22-24 квітня 2009 р.), науково-звітній сесії „Фундаментальні проблеми водневої енергетики” (Київ, 26-27 листопада 2009 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (Харків, 27-28 травня 2010 р.), III Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 21-23 квітня 2010 р.), International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O. Chuiko “Modern problems of surface chemistry and physics” (Київ, 18-21 травня 2010 р.), XVIII Українській конференції з неорганічної хімії (Харків, 27 червня – 01 липня 2011 р.), II міжнародній науково-практичній конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості» (Ніжин, 16-17 травня 2013 р.), ISE Satellite Student Regional Symposium

on Electrochemistry - Першого Регіонального Студентського Симпозіума МЕТ в Україні (Київ, 16-17 травня 2016 р.), III Міжнародній науково-практичній конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості» (Ніжин, 6-7 жовтня 2016 р.), VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 26-28 квітня 2017 р.), IX Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017» (Харків, 18-20 квітня 2017 р.), XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання - 2017» (Львів, 28-31 травня 2017р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 10 статей у фахових наукових журналах, 1 розділ у колективній монографії, 19 тез доповідей і матеріалів вітчизняних та міжнародних конференцій, а також отримано 1 патент на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, шести основних розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (149 найменувань) на 17 сторінках, додатків. Загальний обсяг дисертації складає 157 сторінок друкованого тексту (з них 13 сторінок - додатки). Робота містить 60 рисунків та 24 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність та стан наукової проблеми, поставлено мету та визначено задачі дослідження, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У першому розділі, аналізуючи літературні джерела з питань просторової будови, методик синтезу, прояву електрокаталітичних властивостей комплексних сполук 3d металів з органічними лігандами, сформульований сучасний стан проблеми. Актуальною метою є розробка раціональних методів синтезу, дослідження будови поліядерних комплексів, а також можливість їх практичного використання, що наразі відіграє важливу роль як для розвитку хімії координаційних сполук, так і для створення ефективних каталізаторів практично важливих електрохімічних процесів.

Розглянута велика кількість вуглецевих матеріалів і технічних рішень по їх застосуванню літій-йонних енергозберігаючих системах. Головна увага приділялася збільшенню питомої ємності і ефективності циклування різноманітних матеріалів з точки зору їх використання як анодного матеріалу. Відмічено велике значення мікроструктури і морфології матеріалу з точки зору його практичного використання. Встановлено також, що поведінка літій-йонного акумулятора в цілому дуже залежить від попередньої термообробки і морфології вугільних і графітових матеріалів, що використовуються як анод. Стало очевидним, що для створення ефективних систем зберігання енергії у вуглецевих наноматеріалах необхідно з'ясувати механізми і канали оборотної інтеркаляції іонів літію, і, відповідно, знайти оптимальні методи синтезу і наступної обробки.

У другому розділі наведено методики синтезу поліядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з моно-, ди- та триетаноламіном.

Наведений опис експериментальних методик, що використовувалися при розв'язанні поставлених задач та досягнення мети дисертаційної роботи.

Зокрема будову синтезованих сполук визначали методом ЕСП, ІЧ-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків, модифікування поверхні вуглецевих матеріалів проводили піролізом за певних температур в інертній атмосфері аргону. Визначення продуктів піролізу виконували за допомогою газової хроматографії з мас-детектором. Вивчення термічних процесів, що відбуваються під час модифікування, проводили за допомогою ДТА. За допомогою проникаючої електронної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії визначалися особливості морфології поверхні вуглецевих наноматеріалів. Дослідження електрокаталітичних властивостей графітового матеріалу проводили в макетному елементі типорозміру 2016 з літійєвим електродом Li/ЕК, ДМК, LiPF₆(LiClO₄) / (анод-на маса на основі досліджуваного графітового матеріалу).

Потенціодинамічні та гальваностатичні випробування вуглецевих нанотрубок в процесах виділення водню проводили з використанням потенціостату в 3-х електродній комірці.

У третьому розділі наведено результати досліджень будови триядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами. Комплексні сполуки досліджувались методом ЕСП у метанольних розчинах. В таблиці 1 наведені параметри електронних спектрів поглинання ВКС кобальту(III) та триядерних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами.

Таблиця 1 - Параметри електронних спектрів поглинання ВКС кобальту(III) та триядерних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами

| Синтезована сполука | λ , нм | Електронні переходи | ϵ |
|---|----------------|--|------------|
| Co(Etm) ₃ | 376 | ¹ A _{1g} → ¹ T _{1g} | 7,12 |
| | 535 | ¹ A _{1g} → ¹ T _{2g} | |
| Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂ | 547 | ¹ A _{1g} → ¹ B _{2g} (Ni ²⁺) ¹ A _{1g} → ¹ T _{2g} (Co ³⁺) | 6,09 |
| Co(DetmHdetm) | 586 | ¹ A _{1g} → ¹ T _{2g} | 5,32 |
| {Ni[Co(DetmHdetm)] ₂ }(NO ₃) ₂ | 604 | ¹ A _{1g} → ¹ B _{2g} (Ni ²⁺) ¹ A _{1g} → ¹ T _{2g} (Co ³⁺) | 5,82 |
| Co(H ₂ tetmHtetm) | 580 | ¹ A _{1g} → ¹ T _{2g} | 7,62 |
| {Ni[Co(H ₂ tetmHtetm)] ₂ }(NO ₃) ₂ | 586 | ¹ A _{1g} → ¹ B _{2g} (Ni ²⁺) ¹ A _{1g} → ¹ T _{2g} (Co ³⁺) | 17,73 |

Як для ВКС кобальту(III) так і для ГМК кобальту(III)-нікелю(II) спостерігається батохромне зміщення максимумів поглинання. Порівнюючи ЕСП гетероядерного комплексу 2Co-Ni зі спектрами вихідних сполук, з яких був отриманий ГМК спостерігається значне зменшення інтенсивності поглинання, що обумовлено внеском іона Ni²⁺ в електронну будову комплексу, що є доказом протікання процесу комплексоутворення. Таким чином, гетерометалічні комплекси

2Co-Ni з етаноламінами є низькоспіновими діамагнітними сполуками, в яких іон Ni^{2+} утворює зв'язки з атомами кисню двох молекул аміноспиртових внутрішньокмплєкських сполук Co(III). Координаційне число $Ni^{2+} = 4$, що відповідає плоско-квадратній конфігурації координаційного вузла. Координаційний полієдр іону Co^{3+} в гетероядерних комплексах має викривлене октаєдричне оточення.

Для підтвердження складу синтезованих поліядерних комплексів Co(III)-Ni(II) з моно-, ди- та триетаноламіном застосовано метод ізомольярних серій. Вимірювалася оптична густина розчинів в залежності від співвідношення $Ni(NO_3)_2$: ВКС Co(III) за сталої суми концентрацій цих компонентів при довжині хвилі 450 нм, яка відповідає ізобестичній точці в спектрах поглинання внутрішньокмплєкських сполук кобальту(III) та ГМК кобальту(III)-нікелю(II). Криві залежності оптичної густини (ΔA) від складу розчину характеризується екстремальною точкою, яка відповідає співвідношенню $Co^{3+} : Ni^{2+} = 2:1$, що вказує на утворення триядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами складу $\{Ni[Co(Etm)_3]_2\}(NO_3)_2$, $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$ та $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$.

Аналізуючи характеристичні смуги коливання ІЧ-спектрів ВКС кобальту(III) та поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами, одержано результати, що дають змогу визначити зміни координації іонів металів у досліджених сполуках. Найбільш інформативною для встановлення зміни координаційного оточення Co^{3+} внаслідок утворення гетерометалічного комплексу 2Co-Ni з аміноспиртами є область $1500-1300\text{ см}^{-1}$. Для всіх трьох типів комплексів у вказаній частині діапазону коливань спостерігається зміщення смуг коливань гетерометалічних комплексів у порівнянні з ВКС кобальту(III). Деформаційні коливань $\delta_{as}(CH)$, що поглинають у цій області є чутливими до протікання реакцій кмплєксоутворення. У лініях ВКС кобальту(III) з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами та триядерних координаційних сполуках кобальту(III)-нікелю(II) спостерігається однаковий характер зниження поглинання в області їх коливань, що може вказувати про однакову координацію CH_2 -груп в цих комплексах.

Для визначення найвірогіднішої рівноважної просторової будови триядерних кмплєкських сполук 2Co-Ni з аміноспиртами було проведено квантово-хімічні розрахунки енергетичних характеристик молекулярних моделей вищенаведених синтезованих координаційних сполук обмеженим методом Хартрі-Фока з використанням валентного базисного набору SBKJC (Stevens, Basch, Krauss, Jasien, Sundari) та однойменного ефективного остовного потенціалу. Використано програмний кмплєкс PC GAMESS.

Для поліядерних кмплєксів 2Co-Ni з ди- та триетаноламіном можлива реалізація координаційного оточення кобальту (III) типу CoO_4N_2 , та як наслідок, вірогідне існування їх геометричних ізомерів типу транс-N,N або цис-N,N.

Попередні дослідження, які були проведені для кмплєксів кобальту (III) з диетаноламіном $[CoDetmHdetm]$ та триетаноламіном $[CoH_2tetmHtetm]$ дозволяють зробити припущення, про збереження координаційного оточення кобальту CoO_4N_2 при транс-розташуванні атомів нітрогену у складі іону, який виступає у ролі складного кмплєкського ліганду, при утворенні місткового зв'язку $Co^{3+}\cdots O\cdots M^{2+}$. Отримані оптимальні рівноважні структури з найменшою енергією для ГМК

кобальту(III)-нікелю(II) з ди- та триетаноламіновими лігандами наведені на рисунку 1 а, б, в.

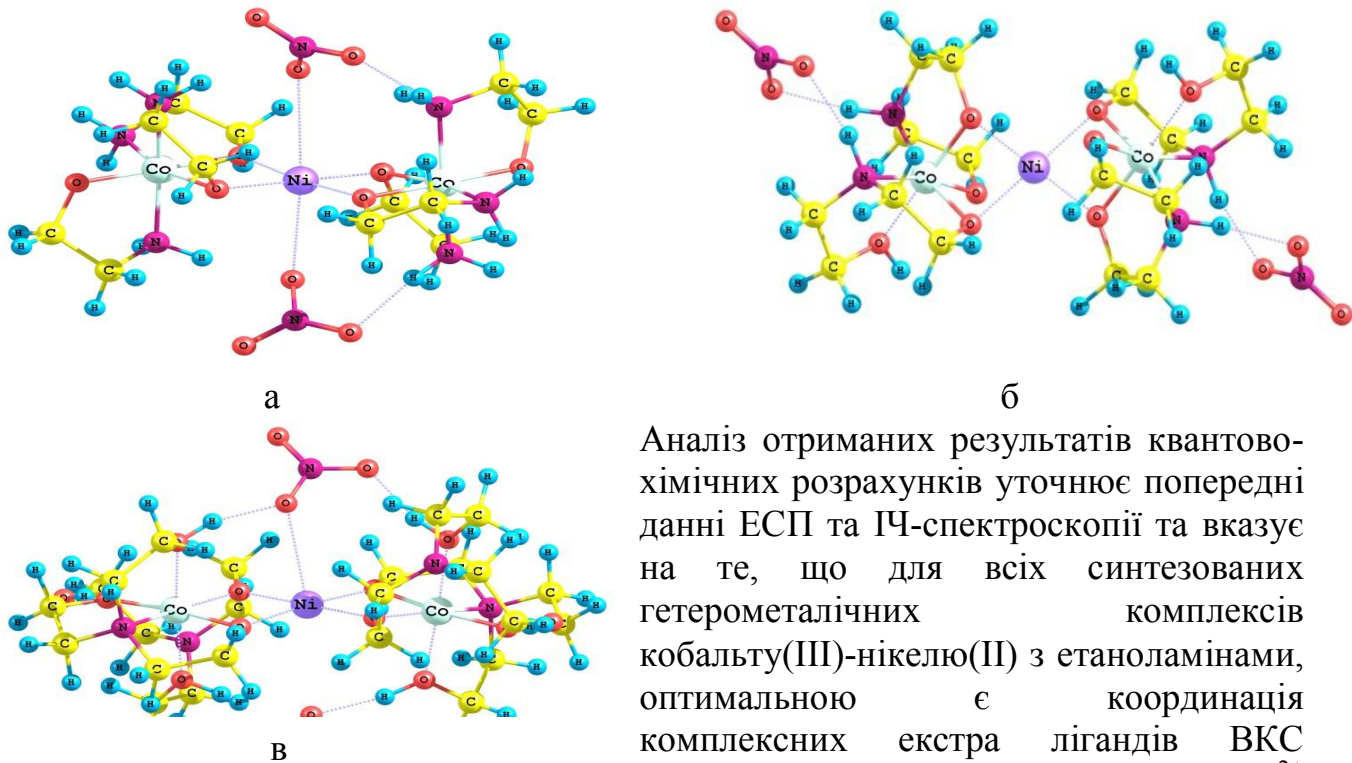


Рисунок 1 - Розраховані оптимальні структури 2Co-Ni з: моноетаноламіном (а), диетаноламіном (б), триетаноламіном (в).

процесу піролізу, був використаний метод ДТА. Результати представлені на рисунку 2а та 2б. В якості графітових матриць використовували високочистий (99,95%) графіт LBG-73 виробництва Superior Graphite (США), який використовується в хімічних джерелах струму. Крім того, були використані також

Аналіз отриманих результатів квантово-хімічних розрахунків уточнює попередні данні ЕСП та ІЧ-спектроскопії та вказує на те, що для всіх синтезованих гетерометалічних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з етаноламінами, оптимальною є координація комплексних екстра лігандів ВКС кобальту (III) до кожного катіону Ni^{2+} через чотири місткових атоми оксигену.

У четвертому розділі для вивчення температурних процесів, що відбуваються під час проходження

процесу піролізу, був використаний метод ДТА. Результати представлені на рисунку 2а та 2б. В якості графітових матриць використовували високочистий (99,95%) графіт LBG-73 виробництва Superior Graphite (США), який використовується в хімічних джерелах струму. Крім того, були використані також

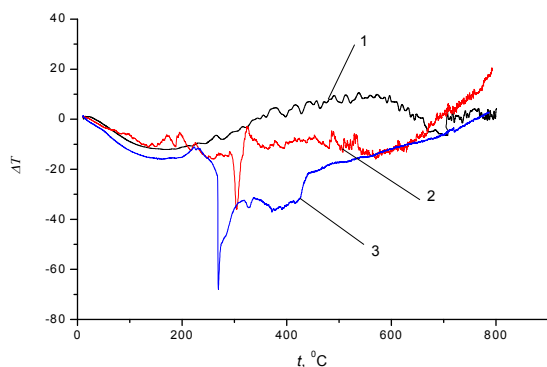


Рисунок 2а - Термограма вихідного та модифікованого природного графіту марки GP-1 (швидкість нагрівання $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$): природний графіт GP-1 (1); природний графіт GP-1 з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2); природний графіт GP-1 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$ (3).

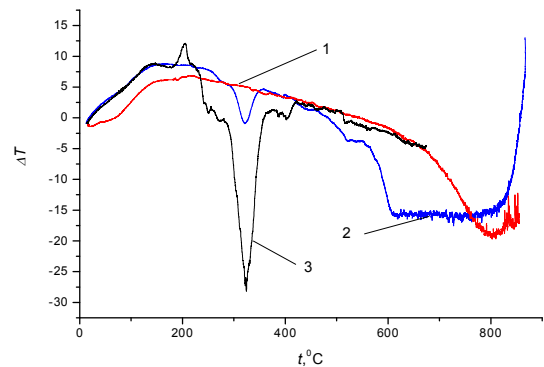


Рисунок 2б - Порівняльна термограма вихідного та модифікованого графіту марки LBG-73 з модифікованою інертною підкладкою на основі оксиду алюмінію: графіт LBG-73 (1); графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$ (2); Al_2O_3 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$ (3).

зразки вітчизняного природного графіту Завалівського родовища марки GP-1, оскільки можливості заміни в ХДС високовартісних іноземних матеріалів на вітчизняні без втрати якісних характеристик готових виробів, при подальшому виробництві є доволі привабливими з економічної точки зору.

Згідно отриманих результатів, характер процесу піролізу дещо залежить від матеріалу підкладки. Початок розкладу органічної частини комплексної сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном при близько 230°C , інтенсивне продовження термодеструкції при температурі близько 320°C та подальші перетворення з ймовірним утворенням активних центрів на поверхні підложки, що закінчуються близько 400°C проходять практично ідентично. Основною відмінністю є те, що на інертній підложці оксиду алюмінію, вищенаведені процеси відбуваються значно інтенсивніше. Ще одним висновком з отриманих термограм можна вказати, що температура піролізу має вибиратися таким чином, щоб, по-перше, забезпечити повний розклад комплексу, і по-друге, уникнути відновлення утворених поверхневих оксидів до металів.

З метою дослідження процесу розкладу поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами, проводився її піроліз в кварцовій трубці, розташованій в трубчатій горизонтальній електричній печі. Процес термодеструкції проводився в інертній атмосфері високочистого аргону. Протягом двох годин поступово підвищували від кімнатної до $500 - 600^{\circ}\text{C}$ (в залежності від типу ліганду), а далі стало витримували при вказаній температурі протягом 1 години.

Отримані леткі продукти деструкції адсорбувалися сорбентом марки Tenax на кінці кварцової трубки, після чого вимивали з нього метиловим спиртом. Також робили змиви зі стінок самої трубки-реактора та досліджували метанольні розчини методом газової хроматографії з мас-детектором.

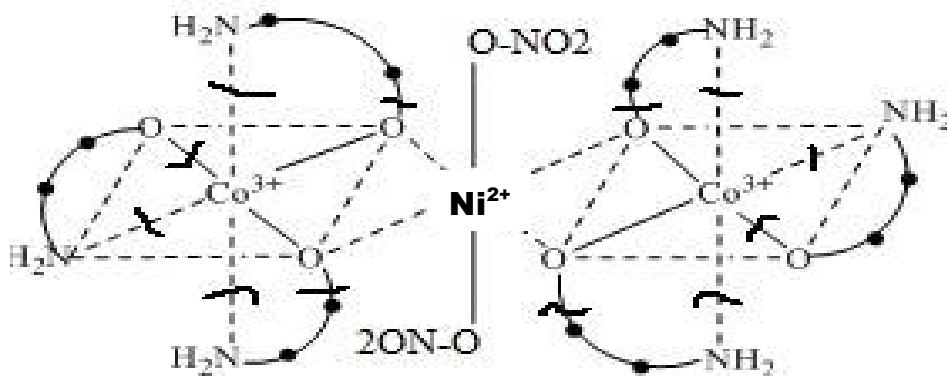


Рисунок 3 - Схема розриву зв'язків при термодеструкції комплексу $\text{Ni}[\text{CoEt}_3]_2(\text{NO}_3)_2$

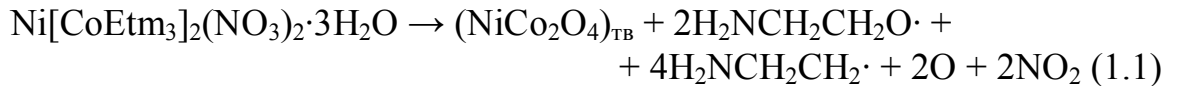
Аналізуючі отримані результати було встановлено, що більше половини летких продуктів термодеструкції моноетаноламінового комплексу становлять моно-, ди- та триетаноламін, причому останній переважає. Водночас суттєвим є вміст етанолу, що є характерною рисою у випадку моноетаноламінового комплексу. Крім того, суміш летких продуктів містить близько 20% різноманітних

гетероциклічних сполук – в основному, похідних піразину, з незначними домішками похідних імідазолу, пірролу та морфоліну.

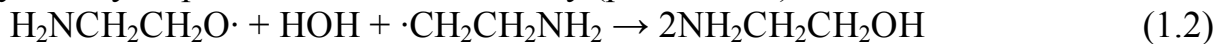
Подібні циклічні сполуки зустрічаються і в продуктах розкладу ди- та триетаноламінових комплексів, однак серед них не знайдено моноетаноламіну та етанолу. Більше 50% в цих продуктах становлять ди- та триетаноламін, що присутні як у легких продуктах піролізу так і у твердих залишках на поверхні кварцової трубки.

З урахуванням отриманих даних, схема термічного розкладу комплексу $\text{Ni}[\text{CoEtm}_3]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ уявляється наступним чином. Чотири місткові атоми кисню структури, показаної на рисунку 3, залишаються у твердому залишку, формуючи зрештою каталітичний центр NiCo_2O_4 зі структурою шпінелі. При цьому розриваються два координаційні зв'язки O-Co, чотири координаційні зв'язки N-Co та чотири зв'язки C-O біля місткових атомів кисню як це показано на рисунку 3.

В результаті утворюються два активних радикали $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$, чотири радикали $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot$, а також активний атомарний кисень з нітратних груп (реакція 1.1):



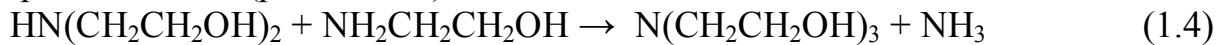
В присутності молекул кристалізаційної води дві пари радикалів рекомбінують з утворенням моноетаноламіну (реакція 1.2):



моноетаноламін далі перетворюється спочатку в диетаноламін (реакція 1.3) :



а потім у триетаноламін (реакція 1.4):



з виділенням аміаку.

Етанол, який не утворюється при розкладі ди- та триетаноламінових комплексів, але якого є досить багато в продуктах піролізу моноетаноламінового комплексу, імовірно, утворюється за рахунок окиснення моноетаноламіну (реакція 1.5):



Радикали $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot$, що залишилися, рекомбінують і окиснюються активними киснем з утворенням низки гетероциклічних (в основному) сполук.

Наймовірніше, у випадках ди- та триетаноламінових комплексів кобальту(III)-нікелю(II) схема розриву зв'язків має бути аналогічною і твердий продукт утвориться такий самий. Однак утворені радикали мають більш складну будову. Цим і пояснюється відсутність моноетаноламіну та етанолу в продуктах піролізу комплексів з такими лігандами.

Наведений механізм термодеструкції задовільно пояснює особливості процесів піролізу триядерних гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами. Зокрема можна припускати, як саме утворюються активні центри на поверхні вуглецевих матеріалів, які відповідальні за каталітичну дію продуктів піролізу поліядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами в деяких електрохімічних реакціях.

В п'ятому розділі наведені результати дослідження електрохімічної активності

графіту, модифікованого продуктами піролізу триядерних гетерометалічних комплексів кобальту (III) з етаноламінами. Об'єктом дослідження були графіти синтетичного (марка LBG-73, Superior Graphite Co., США) та

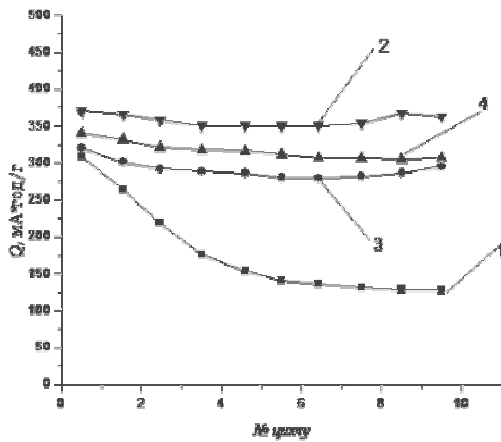


Рисунок 4а – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,1 мА/г (електроліт: ЕК, ДМК, LiPF₆): графіт GP-1 (1); графіт GP-1 з Ni[Co(Etm)₃]₂(NO₃)₂, піролізований при 500 °С (2); графіт GP-1 з {Ni[Co(DetmHdetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 550 °С (3); графіт GP-1 з {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 650 °С (4).

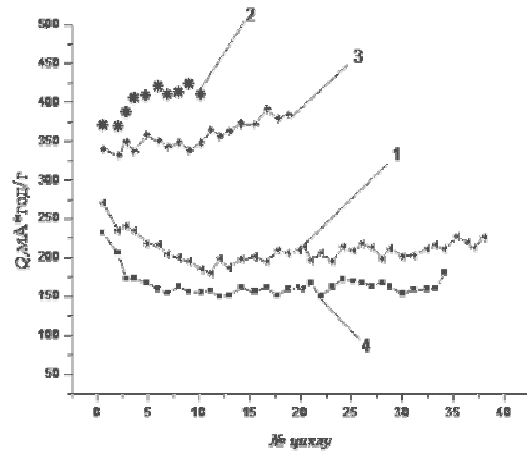


Рисунок 4б – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,1 мА/г (електроліт: ЕК, ДМК, LiClO₄): графіт LBG-73 (1); графіт LBG-73 з Ni[Co(Etm)₃]₂(NO₃)₂, піролізований при 500 °С (2); графіт LBG-73 з {Ni[Co(DetmHdetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 550 °С (3); графіт LBG-73 з {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 650 °С (4).

природного (марка GP-1, Завалівське родовище, Україна) походження (рисунок 4а та 4б). Електрохімічні дослідження проводили при струмі заряду/розряду від 0,1 мА/г до 0,5 мА/г для двох типів електролітів: на основі перхлорату літію та на основі LiPF₆. Важливо було встановити, чи буде відчутним ефект модифікування для природного графіту та як вплине на нього заміна електроліту з більш дорогого гексафторфосфатного на дешевший перхлоратний.

В результаті проведених електрохімічних досліджень встановлено, що модифікуючий ефект найбільш чітко проявляється при використанні електроліту з гексафторфосфатом літію. У цьому випадку вдається покращити характеристики не лише високочистого «батарейного» графіту марки LBG-73, але й вітчизняного графіту марки GP-1. Модифікований вітчизняний графіт має електрохімічні питомі характеристики гірші, ніж високочистий іноземний, однак підвищення оборотної питомої ємності аналогічно проявляється для модифікованих зразків у порівнянні з вихідним матеріалом.

Більш дешевий електроліт на основі LiClO₄ непридатний для використання з вітчизняним графітом марки GP-1, причому як вихідним, так і модифікованим. Однак цей електроліт може бути використаний у парі з модифікованим продуктами

піролізу гетерометалічних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з етаноламіновими лігандами високочистим графітом марки LBG-73.

Також, для дослідження поверхні графітових матеріалів до та після проведення процесу піролізу було використано метод просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). Для вивчення використовувалися два зразки вітчизняного природного графіту марки GP-1, що були нанесені на поверхню мідної фольги та модифіковані триядерною комплексною сполукою кобальту(III)-нікелю(II) з діетаноламіном. Один з них залишали непіролізованим, а другий піддавали термічній деструкції при температурі 550 °C протягом 1 години в інертній атмосфері аргону. Результати ПЕМ наведені на рисунку 5а для непіролізованого зразку графіту при наближенні 50 нм і на рисунку 5б для піролізованого зразку графітового матеріалу при наближенні аналогічно до попереднього зразку 50 нм.

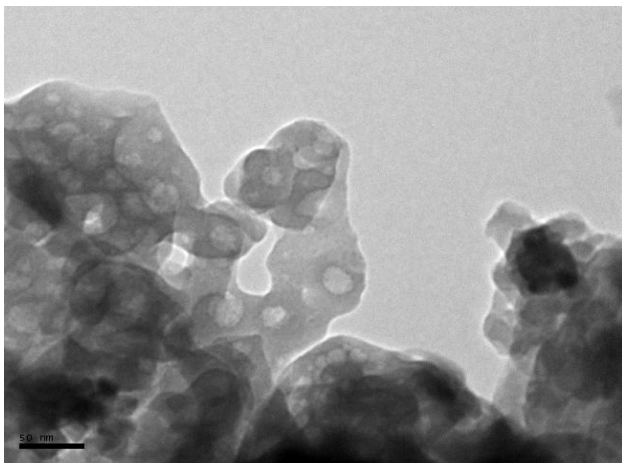


Рисунок 5а - Мікрофотографія непіролізованого зразку (масштабна одиниця 50нм)

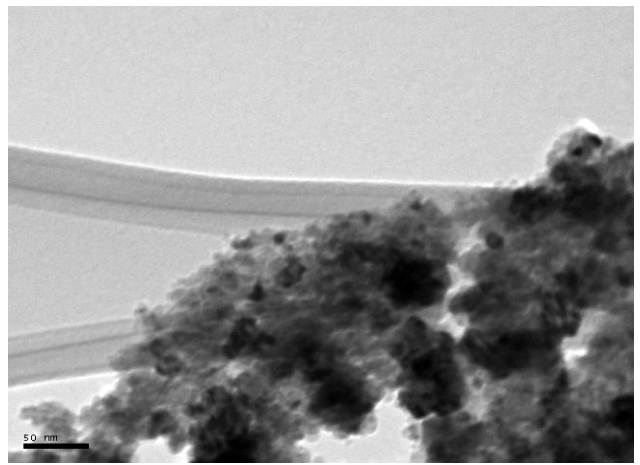


Рисунок 5б - Мікрофотографія непіролізованого зразку (масштабна одиниця 50нм)

Аналізуючи отримані мікрофотографії можна побачити, що внаслідок піролізу, частинки графіту стають більш чіткої форми, однак ідентифікувати каталітичні центри з продуктів піролізу триядерної комплексної сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з діетаноламіном на їх поверхні не є можливим через співпадання їх геометричних розмірів з розмірами графітових частинок. Однак можна стверджувати, що новоутворенні шпінелеподібні наночастинки на основі змішаних оксидів кобальту(II) та нікелю(II) мають нанорозміри. Враховуючи низьку інформативність ПЕМ методів досліджень, вдалося скористатися іншим інструментальним методом, а саме скануючою електронною спектроскопією результати якого наведені в рукописі дисертаційної роботи.

В шостому розділі приведені дослідження каталітичної дії гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами за участю фулеренів і вуглецевих нанотрубок в електрохімічних реакціях відновлення іонів літію в апротонних електролітах та розряду-іонізації водню в водних електролітах.

Для дослідження використовувалися фуллерени, отримані методом дугової плазми. Вони склалися з суміші декількох ізомерів: C₆₀ – 85%, C₇₀ – 14%, C_{вищі} ізомери – 1%. Зразки модифікувалися триядерним комплексом кобальту(III)-нікелю(II)

з моноетаноламіновими лігандами, одна частина яких піролізувалася за стандартною методикою, описаною в попередніх розділах, а інша залишилася не піролізованою. Цікавим було також дослідження можливості електрохімічної інтеркаляції літію в молекулу фулерену. Для цього зразки матеріалів закатували в гудзикові елементи типорозміру 2016 та проводили гальваностатичне циклування на лабораторній установці згідно методики, описаною в попередніх розділах.

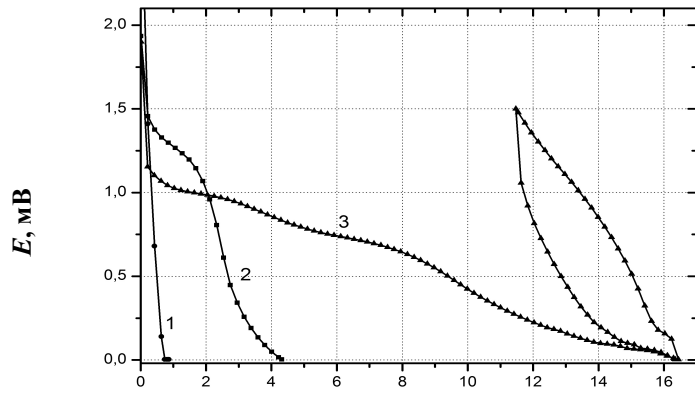
На рисунку 7 представлені гальваностатичні криві катодного впровадження літію в кристалічну ґратку фулерену у вигляді залежності напруги потенціалу від кількості атомів літію на 1 молекулу фулерену C_{60} .

Згідно до отриманих результатів, у вихідний немодифікований зразок фулерену необоротно впроваджується до 1 атому літію на молекулу (крива 1). Після модифікації поверхні гетерометалічним комплексом $2Co-Ni$ з моноетаноламіновим лігандом

без наступної термообробки (крива 2), можливим стає необоротно впроваджувати до

необоротно впроваджується до 1 атому літію на молекулу (крива 1). Після модифікації поверхні гетерометалічним комплексом $2Co-Ni$ з моноетаноламіновим лігандом

без наступної термообробки (крива 2), можливим стає необоротно впроваджувати до



Кількість атомів Li

Рисунок 7 - Гальваностатичні криві впровадження Li^+ до фулерену C_{60} за питомої ємності 40 мА/г: вихідний зразок (1); фулерен, модифікований $[Ni(CoEtm_3)_2](NO_3)_2$ (2); фулерен з $[Ni(CoEtm_3)_2](NO_3)_2$, піролізований при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (3).

без наступної термообробки (крива 2), можливим стає необоротно впроваджувати до

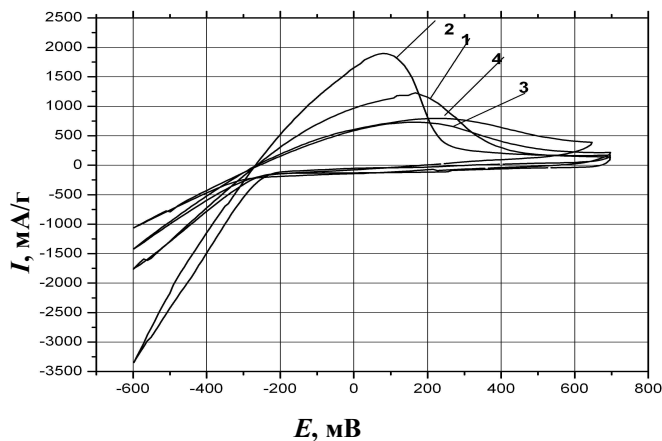


Рисунок 8 - Поляризаційні криві на вуглецевих нанотрубках, модифікованих продуктами піролізу полядерних комплексів $2Co-Ni$ з етаноламінами в 1н розчині H_3PO_4 (швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с): вихідні вуглецеві нанотрубки (1); нанотрубки з $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$, піролізовані при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (2); нанотрубки з $Ni[Co(DetmHdetm)_2](NO_3)_2$, піролізовані при $550\text{ }^\circ\text{C}$ (3); нанотрубки з $\{Ni[Co(H_2etmHtetm)_2](NO_3)_2\}$, піролізовані при $650\text{ }^\circ\text{C}$ (4).

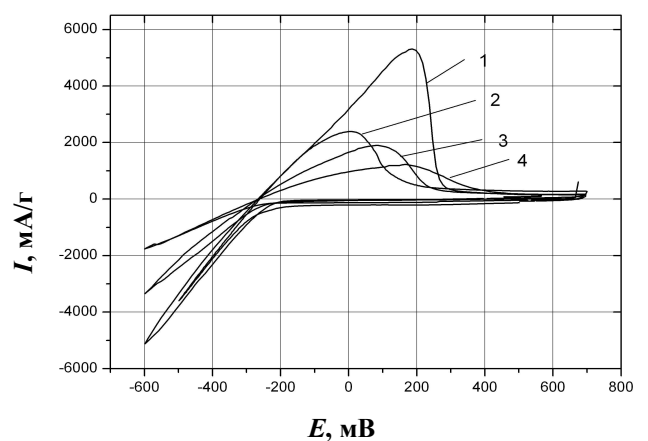


Рисунок 9 - Поляризаційні криві зразків вуглецевих нанотрубок Швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с: нанотрубки з $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$ (без піролізу) (1); нанотрубки модифіковані платиною (2); нанотрубки з $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$, піролізовані при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (3); вихідні вуглецеві нанотрубки (4).

4х атомів літію. Нарешті, в термооброблений зразок з попередньо нанесеним на його поверхню комплексом $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, інтеркалює літій у кілька стадій.

Вказані стадії чітко прослідковуються на кривій 3, що представлена на рисунку 7. Спочатку, при потенціалах до 1 В утворюється сполука Li_4C_{60} , потім при до 0,75 В утворюється $\text{Li}_{10}\text{C}_{60}$, а при потенціалах, близьких до потенціалу металічного літію, досягається стехіометрія сполуки приблизно $\text{Li}_{16}\text{C}_{60}$. Таким чином, фулерид з високим вмістом літію (приблизного складу $\text{Li}_{10}\text{C}_{60}$) вдалося отримати електрохімічним впровадженням літію в фулереновий зразок з використанням продуктів піролізу комплексної сполуки $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в якості електрокаталізаторів. Ще одним аспектом досліджень було вивчення електрокаталітичного впливу продуктів піролізу поліядерних гетерометалічних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами на процес розряд-іонізації водню на поверхні вуглецевих нанотрубок. Вуглецеві нанотрубки були отримані з використанням методу осадження з парової фази (CVD), у вигляді агломератів переплутаних між собою трубок з розмірами 20-500 мкм. Для отримання рівномірно розподілених нанотрубок був використаний метод ультразвукового диспергування, який не призводить до суттєвих змін розмірів агломератів, однак вони отримують форму продовгуватих частинок діаметром порядку 0,5 – 1,0 мкм та довжиною 5 – 100 мкм. Процес розряду-іонізації водню на вуглецевих нанотрубках досліджували потенціодинамічним та гальваностатичними методами з використанням потенціостату Р-30 в трьохелектродній комірці. Електрод порівняння хлорсрібний, допоміжний електрод платиновий, електроліт 1н фосфорна кислота.

Виходячи з рисунку 8, якісний вигляд залежностей струм-потенціал не змінюється, однак ефект модифікування проявляється у збільшенні нахилу прямолінійних ділянок катодних кривих та у зростанні струмів анодного окиснення. Ці ефекти максимально виражені у випадку вуглецевих нанотрубок, оброблених моноетаноламіновим комплексом кобальту(III)-нікелю(II). Тому такий матеріал був вибраний як найбільш перспективний для подальших випробувань. Крім того досліджувався матеріал, оброблений вказаним моноетаноламіновим комплексом, який не піролізувався, а також нанотрубки з нанесеним платиновим каталізатором. Поляризаційні криві для цих матеріалів в порівнянні з вихідними вуглецевими трубками представлені на рисунку 9. Згідно отриманих результатів, можна зробити висновок, що найкращі характеристики (зменшення катодної поляризації, вищі струми анодного окиснення) спостерігалися у зразка, обробленого поліядерним комплексом 2Co-Ni з моноетаноламіновими лігандами без наступного піролізу, що практично співставно з характеристиками зразків, модифікованих платиною. Водночас було встановлено, що опір пористого електроду з вуглецевих нанотрубок, що найбільше впливає на ефективність його роботи в процесі виділення водню може бути зменшено у 3 рази при кулонівській ефективності більше 90% та сформульований найбільш вірогідний механізм розряду йонів гідрогену, який включає уповільнену стадію рекомбінації атомів водню, адсорбованих на енергетично сильно неоднорідній поверхні нанотрубок.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено наукову та практичну задачу щодо цілеспрямованого синтезу та встановлення будови гетероядерних координаційних сполук 2Co(III)-Ni(II) з аміноспиртами, що дає можливість отримання на їх основі матеріалів з електрокаталітичними властивостями.

1. Розроблено метод синтезу триядерних координаційних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламінами в метанольних розчинах. Отримані сполуки є прекурсорами для нанесення електрокаталізаторів на поверхню вуглецевих матеріалів. Особливістю розробленого методу є відсутність проміжної стадії виділення внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з етаноламінами у твердому вигляді при отриманні триядерної комплексної сполуки 2Co-Ni з аміноспиртами.

2. Методами ЕСП (включаючи серії ізомлярних розчинів), ІЧ-спектроскопії та рідинної хроматографії з мас-детектором встановлено протікання процесу комплексоутворення в метанольному розчині. Однозначно доведено утворення триядерних комплексів $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$, $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$ $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$. Визначено, що гетерометалічні комплекси 2Co-Ni з етаноламінами є низькоспіновими діамагнітними сполуками, в яких іон Ni^{2+} утворює зв'язки з атомами кисню двох молекул аміноспиртових внутрішньокмлексних сполук Co(III). Координаційне число $Ni^{2+} = 4$, що відповідає плоско-квадратній конфігурації координаційного вузла. Координаційний поліедр іону Co^{3+} в гетероядерних комплексах має викривлене октаедричне оточення з координацію іону металу через атоми киснену аміноспиртів..

3. Вперше за допомогою квантово-хімічних розрахунків встановленні найбільш стабільні ізомери (згідно отриманих мінімальних енергетичних значень) для триядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами. Розраховано, що найбільш стабільною є координація ВКС Co(III) навколо іона Ni^{2+} через 4 місткові атоми киснену з утворенням плоско-квадратної конфігурації комплексів і, як наслідок, підтверджено результати ЕСП та ІЧ-спектроскопії.

4. Методами ДТА, GC-MS та LC-MS досліджено процес піролізу комплексів, як в чистому вигляді, так і нанесених на вуглецеві матеріали. На основі структурних розрахунків та аналізу летких продуктів піролізу, запропонована схема термодеструкції, що задовільно пояснює утворення активних «шпінельних» центрів на поверхні вуглецевих наноматеріалів. Встановлено, що температура піролізу має бути в межах 500^0C (закінчення розкладу) - 600^0C (вище відбувається відновлення оксидних активних центрів).

5. Встановлено, що продукти піролізу триядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами проявляють свої електрокаталітичні властивості незалежно від складу електроліту літій-йонного джерела струму або типу графітового матеріалу.

6. Вперше отримано фулерид з високим вмістом літію (приблизного складу $Li_{10}C_{60}$) електрохімічним впровадженням літію в фуллереновий зразок з використанням продуктів піролізу комплексної сполуки $[Ni(CoEtm_3)_2](NO_3)_2$ в якості електрокаталізаторів. Отримана сполука може оборотно інтеркалювати додаткову кількість атомів літію до складу $Li_{16}C_{60}$.

7. Запропонована схема розряду-іонізації водню на електродах з вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що застосування електрокаталізатору $[\text{Ni}(\text{CoEt}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ значно збільшує робочі струми та зменшує поляризаційний опір електроду, а отримані модифіковані наноматеріали не поступаються традиційній платині, що використовується у якості каталізатору в енергоперетворюючих системах.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Андрійко О.О. Електрокаталітичні властивості піролізу гетерометальних триядерних комплексів Ni-2Co з етаноламінами у реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт / Андрійко О.О., Потаскалов В.А., **Зульфигаров А.О.**, Крюкова О.А. // *Науковий вісник Чернівецького університету*, 2008. – Вип. 399-400. - С. 80-82. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, дослідження електрохімічних властивостей, участь в обговоренні результатів та написанні статті).

2. Потаскалов В.А. Электрокаталитаторы на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминспиртами / Потаскалов В.А., **Зульфигаров А.О.**, Глоба Н.И., Андрійко О.О. // *Вестник Национального технического Университета «ХПИ»*, 2010. – №13. – С. 82-84. (Особистий внесок здобувача: синтез поліядерного комплексу, дослідження електрохімічних властивостей, обробка експериментальних даних).

3. Андрійко А.А. Разряд-ионизация водорода на углеродных нанотрубках / Андрійко А.А., Глоба Н.И., **Зульфигаров А.О.**, Присяжный В.Д., Семенов Ю.И. // *Вопросы химии и химической технологии*, 2011. - №4(1). – С. 28-31. (Особистий внесок здобувача: синтез різнолігандних комплексних сполук, дослідження електрохімічних властивостей, обробка експериментальних даних).

4. Потаскалов В.А. Триядерні комплекси Co(III) з триетаноламіном / Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., **Зульфигаров А.О.**, Андрійко О.О. // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, 2012. - №3. – С. 120-126. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, участь в обговоренні результатів).

5. Потаскалов В.А. Гетерометальные комплексы кобальта с триэтанололамином / Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., **Зульфигаров А.О.**, Андрійко А.А. // *Украинский химический журнал*, 2012. - Т.78, №8. - С. 78-81. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, участь в обговоренні результатів, написання статті).

6. Andriiko A.A. Discharge-ionization of hydrogen on carbon nanotube electrode / Andriiko A.A., Globa N.I., **Zulfigarov A.O.**, Prisiazhnyi V.D. et al. // *Int. J. Hydr. Energy.*, 2013. – V.38. – P. 5983-5988. (Особистий внесок здобувача: синтез поліядерних комплексних сполук, проведення електрохімічних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні статті).

7. **Zulfigarov A.O.** Electrochemical synthesis of lithium fullerides / **Zulfigarov A.O.**, Potaskalov V.A., Pomytkin A.P., Andriiko A.A. et al. // *Chemistry of Metals and*

Alloys, 2013. - №6. – P. 40-42. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, проведення та обробка електрохімічних досліджень, написання статті).

8. **Зульфiгаров А.О.** Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ з етаноламінами / **Зульфiгаров А.О.**, Потаскалов В.А., Андрійко О.О. // *Український хімічний журнал*, 2016. - Т.82, №7. – С. 46-53. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, проведення та обробка спектроскопічних досліджень).

9. **Zulfigarov A.O.** Syntesis route for preparation of precursor solutions / **Zulfigarov A.O.**, Andriiko O.O., Potaskalov V.A. // *Promising materials and processes in applied electrochemistry, Monograph* – Kyiv, 2017. – P. 235-240. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, проведення та обробка електрохімічних досліджень, написання розділу монографії).

10. **Зульфiгаров А.О.** Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нікелю(II) з триетаноламіном / **Зульфiгаров А.О.**, Андрійко О.О., Фесенко О.М., Гребенюк А.Г., Потаскалов В.А. // *Науковий вісник Ужгородського університету (серія хімічна)*, 2017. - №1 (37). – С. 28–33. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, проведення та обробка спектроскопічних досліджень).

11. **Зульфiгаров А.О.** Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нікелю(II) з моноетаноламіном / **Зульфiгаров А.О.**, Андрійко О.О., Ковальчук С.В., Гребенюк А.Г., Кузеванова І.С., Потаскалов В.А. // *Вісник Харківського національного університету (серія хімічна)*, 2017. - №28 (51). – С. 90–95. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, проведення та обробка спектроскопічних досліджень).

Патент на корисну модель

12. Пат. України МПК (2009, опубліковано 10.03.2010) №U200911002 H01M 4/00. Спосіб модифікації графіту для використання в літєвих хімічних джерелах струму / **Зульфiгаров А.О.**, Андрійко О.О., Супрунчук В.І., Потаскалов В.А.; заявник Національний технічний Університет України «Київський політехнічний інститут».

Опубліковані праці апробаційного характеру

13. **Зульфiгаров А.О.** Модифікація графіту продуктами піролізу комплексів 2Co-Ni з діетаноламіном // Збірка тез доповідей V Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених і студентів „Наукові розробки молоді на сучасному етапі”. – Київ, 2006. – С. 238.

14. **Зульфiгаров А.О.** Електрокаталіз реакції хімічної інтеркаляції Li графіт продуктами піролізу Co-Ni з діетаноламіном // Збірка тез доповідей I Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених. – Київ, 2006. – С. 196.

15. **Зульфiгаров А.О.** Каталiтичнi властивостi продуктiв пiролізу комплексiв Co-Ni з дiетаноламіном в реакцiї електрохімічної iнтеркаляцiї лiтiю в графiт. // Збiрка тез доповiдей II Всеукраїнської науково-практичної конференцiї студентiв, аспiрантiв та молодих вчених. – Київ, 2007. – С. 192.

16. **Зульфiгаров А.О.** Модифiкацiя графiту продуктами пiролізу комплексiв Co-Ni з дiетаноламіном. // Збiрка тез доповiдей восьмої Всеукраїнської конференцiї студентiв та аспiрантiв «Сучаснi проблеми хiмiї». – Київ, 2007. – С. 12.

17. **Зульфiгаров А.О.** Продукти пiролізу комплексiв 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез та каталiтичнi властивостi вiдносно електрохімічної реакцiї Li в графiт. // Збiрка тез доповiдей дев'ятої Всеукраїнської конференцiї студентiв та аспiрантiв «Сучаснi проблеми хiмiї». – Київ, 2008. – С. 25.

18. **Зульфiгаров А.О.** Дослiдження синтезу електрокаталiзаторiв процесу iнтеркаляцiї Li в графiт на основi триядерних комплексiв 2Co-Ni з етаноламінами. // Збiрка тез доповiдей I Мiжнародної (III Всеукраїнської) конференцiї студентiв, аспiрантiв та молодих вчених з хiмiї та хiмічної технологiї. – Київ, 2008. – С. 45.

19. Потаскалов В.А., **Зульфiгаров А.О.**, Крюкова О.А., Андрiйко О.О. Гетерометальнi комплекснi сполуки кобальту з етаноламінами та каталiтичнi властивостi продуктiв їх пiролізу. // XVII Українська конференцiя з неорганiчної хiмiї. – Львiв, 2008. – С. 49.

20. **Зульфiгаров А.О.**, Хайнаков С.А. Дослiдження продуктiв пiролізу триядерних комплексiв 2Co-Ni з етаноламінами в якостi модифiкаторiв графiтових матерiалiв негативного електроду Li-йонного джерела струму // Збiрка тез доповiдей IV Мiжнародної науково-технiчної конференцiї студентiв, аспiрантiв та молодих вчених «Хiмiя i сучаснi технологiї». – Днiпропетровськ, 2009. – С. 45.

21. Присяжний В.Д., Глоба Н.І., Семенцов Ю.І., Андрiйко О.О., **Зульфiгаров А.О.** Вплив модифiкацiї поверхнi наноструктурованих вуглецевих матерiалiв на ефективнiсть електрохімічної сорбцiї-десорбцiї водню // Збiрка тез доповiдей науково-звiтної сесiї „Фундаментальнi проблеми водневої енергетики”. – Київ, 2009. – С. 59.

22. Потаскалов В.А., **Зульфiгаров А.О.**, Глоба Н.И., Андрiйко О.О. Электродаталiзаторы на углеродных носителях на основе продуктово пироллиза комплексов 3d-металлов с аминспиртами. // Збiрка тез доповiдей Мiжнародної науково-технiчної конференцiї «Сучаснi нано-, енерго- та ресурсозберiгаючих i екологічно орієнтованих хiмічних технологiї». – Харкiв, 2010. – С. 248.

23. Опарiй О.О., **Зульфiгаров А.О.** Модифiкування нанодисперсного SnO₂ комплексами 2Co-Ni з аміноспиртами та електрохімічнi властивостi таких матерiалiв. // Збiрка тез доповiдей III Мiжнародної конференцiї студентiв, аспiрантiв та молодих вчених з хiмiї та хiмічної технологiї. – Київ, 2010. – С.35.

24. V.D. Prisiazhnyi, N.I. Globa, A.P. Potapenko, **A.O. Zul'figarov**, V.A. Potaskalov, A.A. Andriiko, Yu.I. Sementsov. Carbon nanotubes as Hydrogen storage materils: electrocatalytic effect of bimetal complexes with aminoalcohols // International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O. Chuiko “Modern problems of surface chemistry and physics”. – Kyiv, 2010. – P. 417-418.

25. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., **Зульфiгаров А.О.** Внутрикмплексные гетерометаллические соединения кобальта (III) с

триетаноламіном // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії – Харків, 2011 – С. 83.

26. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.І., **Зульфiгаров А.О.**, Андрiйко О.О. Комплексні сполуки кобальт(III)-нікель(II) з діетаноламіном // Збірка тез доповідей II міжнародної науково-практичної конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості». – Ніжин, 2013. – С. 62-63.

27. **Зульфiгаров А.О.**, Потаскалов В.А., Андрiйко А.А. Исследование процесса пиролиза природного графита, модифицированного комплексным соединением 2Co-Ni с триетаноламіном // Збірка тез доповідей III міжнародної науково-практичної конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості». – Ніжин, 2016. – С. 30-33.

28. **Zulfigarov A.O.**, Potaskalov V.A., Andriiko O.O. Effect of electrolyte composition on the electrochemical properties of both natural and synthetic graphite materials modified by 2Co(+3)-Ni(+2) complexes with aminoalcohols // Матеріали симпозиуму «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії». – Київ, 2016. – С. 43-48.

29. Кузеванова І.С., **Зульфiгаров А.О.**, Андрiйко О.О., Потаскалов В.А., Лісовська І.В. Вивчення будови гетероядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном методом ІЧ-спектроскопії // Збірка тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології». – Дніпро, 2017. – Т.1 – С. 22-23.

30. Кузеванова І.С., **Зульфiгаров А.О.**, Андрiйко О.О., Потаскалов В.А. Спектральні дослідження процесу утворення поліядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном // Збірка тез доповідей IX Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017». – Харків, 2017. – С. 20-21.

31. **Зульфiгаров А.О.**, Потаскалов В.А., Андрiйко О.О., Лісовська І.В. Дослідження процесу комплексоутворення гетерометалічних Co(III)-Ni(II) аміноспиртових координаційних сполук у метанольних розчинах // Збірник тез доповідей XVI наукової конференції «Львівські хімічні читання - 2017». – Львів, 2017. – У16.

АНОТАЦІЯ

Зульфiгаров А.О. Гетерометалiчні комплекснi сполуки 2Co-Ni з аminosпиртами: синтез, будова, електрокаталiтичнi властивостi – Рукопис.

Дисертацiя на здобуття наукового ступеня кандидата хiмiчних наук за спецiальнiстю 02.00.01 – неорганiчна хiмiя. Інститут загальної та неорганiчної хiмiї НАН України ім. В.І.Вернадського, Київ, 2018.

Дисертацiйна робота присвячена отриманню багатоядерних комплексних сполук кобальту (III) з етаноламiнами з подальшим вивченням особливостей їх будови, дослідженню електрокаталiтичних властивостей в реакцiях iнтеркаляцiї/деiнтеркаляцiї лiтiю у вуглецевi матерiали та реакцiях розряду-iонiзацiї водню на вуглецевих нанотрубках. Проведенi квантово-хiмiчнi розрахунки будови триядерних комплексiв 2Co(III)-Ni(II) з моно- (HEtm), ди- (H₂Detm) та триетаноламiном (H₃Tetm). Встановлено, що найбільш енергетично вигiдною є координацiя комплексних лiгандiв навколо iону Ni²⁺ через чотири мiсткових атоми оксигену внутрiшньо комплексної сполуки Co³⁺. Враховуючи цей висновок, запропонована схема пiролізу комплексiв, початковою стадiєю якого є розрив двох координацiйних зв'язкiв O-Co, чотирьох координацiйних зв'язкiв N-Co та чотирьох зв'язкiв C-O бiля мiсткових атомiв оксигену, з утворенням вiльних радикалiв, якi потiм рекомбiнують з утворенням низки легких продуктiв. Твердий залишок NiCo₂O₄ виступає в ролi каталiтичного центру в електрохiмiчних реакцiях вiдновлення йонiв лiтiю. Данi експериментальних досліджень продуктiв пiролізу комплексiв в iнертнiй атмосферi аргону, отриманi методом ДТА, ЕСП та iнфрачервоної спектроскопiї, проникаючої та скануючої мiкроскопiї, газової та рiдинної хроматографiї з маспектрометрами, узгоджуються з запропонованою схемою.

Отриманi «шпiнелеподiбнi» каталiтичнi центри, нанесенi на поверхню синтетичного та природного графiту значно покращували електрохiмiчнi характеристики анодних матерiалiв лiтiєвих ХДС на основi як гексафторфосфатного так i перхлоратного електролiтiв. Це пiдтверджується вiдповiдними результатами гальваностатичних циклувань за струмових навантажень вiд 0,1 мА/г до 0,5 мА/г.

Продукти пiролізу триядерних комплексiв 2Co(III)-Ni(II) з моно-, дi- та триетаноламiном нанесенi на поверхню фулеренiв дають змогу отримати електрохiмiчним методом фуллериди лiтiю максимального складу Li₁₆C₆₀, що можуть оборотно iнтеркалювати/деiнтеркалювати до 5-6 атомiв лiтiю на молекулу фуллерену.

Гетерометалiчний комплекс кобальту(III)-нiкелю(II) з моноетаноламiном, нанесений на поверхню вуглецевих нанотрубок проявляє високi каталiтичнi властивостi у реакцiї розряд-iонiзацiї водню, сiвставнi за характеристиками до каталiзаторiв на основi платини, що використовуються в сучасних системах електрохiмiчного зберiгання водню.

Ключовi слова: моноетаноламiн, диетаноламiн, триетаноламiн, квантово хiмiчнi розрахунки, диференцiйно-термiчний аналіз, газова хроматографiя, фуллериди лiтiю, розряд-iонiзацiя водню.

АННОТАЦИЯ

Зульфигаров А.О. Гетерометаллические комплексные соединения 2Co-Ni с аминспиртами: синтез, строение, электрокаталитические свойства - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Институт общей и неорганической химии НАН Украины им. В.И.Вернадского, Киев, 2018.

Диссертация посвящена получению многоядерных комплексных соединений кобальта (III) с этаноламинами с последующим изучением особенностей их строения, исследованию электрокаталитических свойств в реакциях интеркаляции / деинтеркаляции лития в углеродные материалы и реакциях разряда-ионизации водорода на углеродных нанотрубках. Проведены квантово-химические расчеты строения трехядерных комплексов 2Co(III)-Ni(II) с моно- (HEtm), ди- (H₂Detm) и триэтаноламином (H₃Tetm). Установлено, что наиболее энергетически выгодной является координация комплексных лигандов вокруг иона Ni²⁺ через четыре мостовых атома кислорода внутрикомплексного соединения Co³⁺. Учитывая этот вывод, предложена схема пиролиза комплексов, начальной стадией которого является разрыв двух координационных связей O-Co, четырех координационных связей N-Co и четырех связей C-O у мостовых атомов кислорода с образованием свободных радикалов, которые затем рекомбинируют с образованием ряда летучих продуктов. Твердый остаток NiCo₂O₄ выступает в роли каталитического центра в электрохимических реакциях восстановления ионов лития. Данные экспериментальных исследований продуктов пиролиза комплексов в инертной атмосфере аргона, полученные методом ДТА, ЭСП и инфракрасной спектроскопии, проникающей и сканирующей микроскопий, газовой и жидкостной хроматографией с мас-спектрометрами, согласуются с предложенной схемой.

Полученные «шпинелеподобные» каталитические центры, нанесенные на поверхность синтетического и природного графита значительно улучшали электрохимические характеристики анодных материалов литиевых ХИТ на основе как гексафторфосфатного так и перхлоратного электролитов. Это подтверждается соответствующими результатами гальваностатических циклирований при токовых нагрузках от 0,1 мА/г до 0,5 мА/г.

Продукты пиролиза трехядерных комплексов 2Co(III)-Ni(II) с моно-, ди- и триэтаноламином нанесенные на поверхность фуллеренов позволяют получить электрохимическим методом фуллериды лития максимального состава Li₁₆C₆₀, которые могут обратимо интеркалировать до 5-6 атомов Li на молекулу фуллерена.

Гетерометаллический комплекс кобальта(III)-никеля (II) с моноэтаноламином, нанесенный на поверхность углеродных нанотрубок проявляет высокие каталитические свойства в реакции разряд-ионизации водорода, сопоставимые по характеристикам к катализаторов на основе платины, используемых в современных системах электрохимического хранения водорода.

Ключевые слова: моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, квантово химические расчеты, дифференциально-термический анализ, газовая хроматография, фуллериды лития, разряд-ионизация водорода.

SUMMARY

Zulfigarov A.O. Heterometals complex compounds 2Co-Ni with aminoalcohols: synthesis, structure, electrocatalytic properties - Manuscript.

Thesis for a degree in chemical sciences, specialty 02.00.01 - inorganic chemistry. Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to preparation of polynuclear complex compounds of cobalt (III) with aminoalcohol ligands and further studies of their structure, electrocatalytic properties in the reactions of intercalation /deintercalation of lithium in carbon materials and reactions of discharge-ionization of hydrogen on carbon nanotubes. Quantum-chemical calculations of the structure trinuclear complexes 2Co(III)-Ni(II) with mono (HEtm), di (H₂Detm) and triethanolamine (H₃Tetm) have been performed. It was found that the most profitable energy corresponds to the coordinating ligands around the Ni²⁺ ion by four bridging oxygen atoms of the inner complex compound of Co³⁺. Given that conclusion, the mechanism of thermal destruction of the trinuclear complex was proposed. This mechanism includes the initial stage of breaking the two coordination bonds O-Co, the four coordination bonds N-Co and four C-O bonds at bridging oxygen atoms to form free radicals which then recombine to form a number of volatile products. The solid residue NiCo₂O₄ acts as a catalytic center in the electrochemical reactions of lithium ions reduction. The experimental studies of the pyrolysis process of the complex in an inert atmosphere of argon by means of DTA, ESA and infrared spectroscopy, scanning and transmission microscopy, gas and liquid chromatography with mass-spectrometry, are consistent with the proposed scheme.

The resulting "shpinel" catalytic centers deposited on the surface of both synthetic and natural graphite significantly improve of the electrochemical properties of the negative electrodes of lithium-ion cells with LiPF₆ and LiClO₄-based electrolytes. This was confirmed by galvanostatic cycling of mock-up cells at current loads 0.1 mA/g to 0.5 mA/g.

The pyrolysis products of trinuclear complexes 2Co (III) -Ni (II) with mono-, di- and triethanolamine deposited on the surface of fullerenes allow to electrochemically obtain lithium-rich fullerides (up to Li₁₆C₆₀) which are able to intercalate reversibly 5 - 6 lithium atoms per molecule fullerene.

Heterometals complex cobalt(III)-nikel(II) with monoethanolamine deposited on the surface of carbon nanotubes exhibits high catalytic properties in the reaction of discharge-ionization of hydrogen, comparable in efficiency to platinum-based catalysts used in modern systems for electrochemical storage of hydrogen.

Keywords: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, quantum chemical calculations, differential thermal analysis, gas chromatography, lithium fulleride, discharge-ionization of hydrogen.