

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЗУЛЬФІГАРОВ АРТУР ОЛЕГОВИЧ

УДК 54.022:541.138:546.733:546.742

ДИСЕРТАЦІЯ

**Гетерометалічні комплексні сполуки 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез,
будова, електрокаталітичні властивості.**

02.00.01 неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Зульфігаров А.О.

Науковий керівник: Андрійко Олександр Опанасович доктор хімічних наук,
професор

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Зульфiгаров А.О. Гетерометалiчнi комплекснi сполуки 2Co-Ni з аminosпиртами: синтез, будова, електрокаталiтичнi властивостi. - Квалiфiкацiйна наукова праця на правах рукопису.

Дисертацiя на здобуття наукового ступеня кандидата хiмiчних наук за спецiальнiстю 02.00.01 «Неорганiчна хiмiя». – Нацiональний технiчний унiверситет України «Київський полiтехнiчний iнститут iменi Iгоря Сiкорського» МОН України. – Iнститут загальної та неорганiчної хiмiї iм. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2017.

Дисертацiйна робота присвячена розробцi умов синтезу, дослiдженню властивостей та структури гетерометалiчних полiядерних комплексiв 3d-металiв на основi аminosпиртових комплексiв кобальту (III), продукти пiролізу яких розглядаються як перспективнi модифiкатори поверхнi графiту та iнших вуглецевих матерiалiв у зв'язку з можливистю їх використання у якостi електрокаталiзаторiв в електрохiмiчних реакцiях вiдновлення iонiв лiтiю i розряду-iонiзацiї водню.

Запропоновано вдосконалену методику синтезу триядерних координацiйних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламинами шляхом проведення процесу в розчинi без промiжного отримання твердої фази внутрiшньоконплексної сполуки кобальту(III) з аminosпиртовими лiгандами, що дає можливість скоротити кiлькiсть технологiчних операцiй в процесi синтезу та зменшити втрати цiльових сполук.

Склад синтезованих комплексiв $[\text{Ni}(\text{CoEt}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{CoHtetmH}_2\text{tetm})_2](\text{NO}_3)_2$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$ було встановлено за допомогою елементного аналізу. Дослiдження будови вивчених сполук проводилося методом електронних спектрiв поглинання у розчинах, за результатами яких встановлено, що гетерометалiчнi комплекси 2Co-Ni з етаноламинами є низькоспiновими дiамагнiтними сполуками, в яких iон Ni^{2+}

утворює зв'язки з атомами кисню двох молекул аміноспиртових внутрішньокмплесних сполук Co(III). Координаційне число Ni^{2+} у отриманих сполуках становить 4, а структура координаційного вузла відповідає плоско-квадратній конфігурації. Водночас, координаційний поліедр іону Co^{3+} в гетероядерних комплексах має викривлене октаедричне оточення. Інтерпретовані результати ІЧ спектроскопії твердої фази синтезованих координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами вказують про однакову координацію CH_2 -груп в цих комплексах. На основі отриманих даних ЕСП та ІЧ-спектрів були проведені квантовохімічні розрахунки можливих просторових ізомерів вивчених сполук. Таким чином вдалося встановити, що найбільш стабільними (згідно розрахованих мінімальних енергетичних значень) є структури триядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами, в яких атом нікелю(II) координований через місткові атоми кисню ВКС кобальту(III), що виступають в якості екзо-лігандів.

Для дослідження механізму термічної деструкції синтезованих поліядерних комплексів застосовано метод диференціально-термічного аналізу. Завдяки отриманим термограмам, встановлено, що температура піролізу не повинна перевищувати $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ з метою уникнення відновлення шпінелеподібних активних центрів. Нижнє значення температури піролізу визначається точкою повної термодеструкції, яка залежить від природи етаноламінового ліганду та становить відповідно $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ для моноетаноламінового, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ для диетаноламінового та $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ для триетаноламінового комплексів.

Використовуючи результати рідинної високоефективної хроматографії з мас-детектором (метод іонізуючого електроспрею) та газової хроматографії з мас-детектором (метод електронного удару) запропонована схема піролітичного розкладу гетерометалічних поліядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами. За результатами аналізу отриманих масспектрів стало можливим ідентифікувати продукти піролізу та задовільно пояснити процес формування зрештою каталітичного центру $NiCo_2O_4$ зі структурою шпінелі на поверхні вуглецевих матеріалів. Завдяки цьому, перспективним з точки зору

майбутніх досліджень виглядає подальше більш детальне вивчення механізму електрокаталітичного ефекту, який виявляють продукти піролізу триядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами.

З метою характеристики поверхні графітових матеріалів, які в подальшому модифікувалися електрокаталізаторами, та визначення фізичних розмірів каталітичних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів скористалися методами скануючої електронної мікроскопії та проникаючої електронної мікроскопії з енергодисперсивним рентгенівським (ЕДР) спектрометром. Було встановлено порядок розмірів активних центрів, які склали в середньому близько 10нм та вдалося визначити їх елементний склад, що підтвердив утворення змішаних оксидів нікелю та кобальту у співвідношенні між металами 2Co : Ni .

Шляхом адсорбції з метанольних розчинів триядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами на поверхню графітової матриці та наступним піролізом отриманих зразків в атмосфері інертного газу за певних температур було отримано матеріали, що досліджувалися в якості анодних у електрохімічному процесі інтеркаляції літію в графіт. Внаслідок проведених електрохімічних досліджень, встановлено, що модифікуючий ефект продуктів піролізу поліядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами найбільш чітко проявляється при використанні електроліту з гексафторофосфатом літію. У цьому випадку вдається покращити характеристики не лише синтетичного графіту марки LBG-73, але й природного вітчизняного графіту марки GP-1. Модифікований природний графіт має електрохімічні питомі характеристики гірші, ніж синтетичний, але вони цілком прийнятні для практичного використання.

Більш дешевий електроліт на основі LiClO₄ непридатний для використання з природним 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 синтетичним графітом марки LBG-73.

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 або ж закордонного синтетичного графіту та доступнішого електроліту на основі перхлорату літію.

Проведено 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. Методом ІЧ-спектроскопії вивчено перетворення, що відбуваються на поверхні фулеренових зразків внаслідок модифікування їх поверхні продуктами піролізу комплексів та встановлено відсутність виникнення нових смуг коливання на модифікованих зразках, що вказує на відсутність взаємодії між поверхнею фулерену та активними центрами. Цікавим було також дослідження можливості електрохімічної інтеркаляції літію в структуру фулерену. Для цього зразки матеріалів закатували в гудзикові елементи типорозміру 2016 з літієвим катодом та електролітом на основі гексафторфосфату літію і проводили гальваностатичне циклування на лабораторній установці. За отриманими даними розроблено електрохімічний метод отримання високовмістних за літієм фулеридів, що здатні до оборотної інтеркаляції певної кількості атомів Li^+ . З використанням продуктів піролізу комплексної сполуки $[\text{Ni}(\text{CoEt}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в якості електрокаталізатору, вперше отримано фулерида з високим вмістом літію складу Li_nC_{60} (де $n = 10\div 16$). 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. Крім того, фулерида літію розглядаються як перспективні суперіонні провідники.

Електрохімічні реакції за участю наноформ вуглецю поки що вивчені недостатньо, однак відомо, що для підвищення робочих струмів, а значить, і ефективності їх використання, необхідні каталізатори. В якості таких

каталізаторів, зокрема, в процесах електрохімічної генерації і зберігання водню в нанотрубках, використовується платина.

Встановлена можливість значного покращення ефективності роботи вуглецевих нанотрубок в процесі виділення водню методом модифікування поверхні наноматеріалів комплексами 2Co-Ni з моноетаноламіном. Це дозволяє отримати результати, порівняні з результатами використання платинового каталізатора і, як наслідок, вказує на можливість ефективного використання в якості модифікаторів поверхні вуглецевих нанотрубок комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами в технологіях, де вони використовуються для зберігання водню.

Варто відмітити, що, на відміну від реакцій відновлення іонів літію, в даному випадку каталізатором є *непіролізований* комплекс. Сформульований найбільш вірогідний механізм розряду йонів гідрогену, який включає уповільнену стадію рекомбінації атомів водню, адсорбованих на енергетично сильно неоднорідній поверхні нанотрубок. Тому очевидно, що загальна схема механізму електрокаталізу буде зовсім іншою у порівнянні з процесами інтеркаляції/деінтеркаляції літію у вуглецеві матеріали і не пов'язаною лише з утворенням «шпінельних» наноцентрів. Деталі цього механізму потребують подальшого вивчення і уточнення.

Ключові слова: моноетаноламін, диетаноламін, триетаноламін, електронні спектри поглинання, ІЧ-спектроскопія, квантово хімічні розрахунки, диференційно-термічний аналіз, рідинна хроматомаспектроскопія, газова хроматомаспектроскопія, електрокаталізатори, графіт, фулериди, вуглецеві нанотрубки.

SUMMARY

Zulfigarov A.O. Heterometal complex compounds of 2Co-Ni with aminoalcohols: synthesis, structure, electrocatalytic properties. - Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for a candidate degree in chemical sciences by specialty 02.00.01 "Inorganic Chemistry". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" MES of Ukraine - Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017.

The dissertation is devoted to the development of the conditions of synthesis, the study of the properties and structure of heterometal polynuclear complexes of 3d metals on the basis of amino-alcohol complexes of cobalt (III), whose pyrolysis products are considered as promising modifiers of graphite and carbon materials surface in view of the possibility of their use as electrocatalysts in electrochemical reactions of lithium ion reduction and hydrogen ionization-discharge.

The advanced method of synthesis of tri-nuclear coordination compounds 2Co-Ni with mono-, di- and triethanolamines is proposed by conducting a process in a solution without intermediate isolation of solid phase of the intra-complex compound of cobalt (III) with amino-alcoholic ligands, which makes it possible to reduce the number of technological operations in the process of synthesis and reduce the losses of target compounds.

The composition of synthesized complexes $[\text{Ni}(\text{CoEt}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{CoHtetmH}_2\text{tetm})_2](\text{NO}_3)_2$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$ was determined by elemental analysis. The study of the structure of the studied compounds was carried out by the method of electronic absorption spectra in solutions, the results of which have shown that hetero-metallic complexes 2Co-Ni with ethanolamines are low-spin diamagnetic compounds in which the Ni^{2+} ion forms bonds with the oxygen atoms of two molecules of amino-alcoholic inner-complex compounds of Co (III). The coordination number Ni^{2+} in the resulting compounds is 4, and the structure of the coordination node corresponds to the plane-square configuration. At the same time, the coordination polyhedron of the ion Co^{3+} in heteronuclear complexes has a distorted octahedral environment. Interpretation of the results of infrared spectroscopy of the solid phase of synthesized coordination compounds of cobalt (III)-nickel (II) with aminoalcohols indicate the same coordination of CH_2 -groups in

these complexes. On the basis of obtained ECP data and IR spectra, quantum-chemical calculations of possible spatial isomers of the studied compounds were carried out. Thus, it was found that the most stable (according to the calculated minimum energy values) is the structure of the tri-nuclear complexes 2Co-Ni with mono-, di- and triethanolamine ligands, in which the nickel atom (II) is coordinated through the bridge atoms of the oxide of VCS of cobalt (III), acting as exo-ligands.

To study the mechanism of thermal destruction of synthesized polynuclear complexes, the method of differential-thermal analysis was used. As follows from the obtained thermograms, the temperature of pyrolysis should not exceed 600⁰C in order to avoid the reduction of spinel-like active centers. The lower temperature of pyrolysis is determined by the point of complete thermodestruction, which depends on the nature of the ethanolamine ligand and is respectively 500⁰C for monoethanolamine, 550⁰C for diethanolamine and 600⁰C for triethanolamine complexes.

Using the results of liquid high-performance mass-detector chromatography (ionizing electrospray method) and mass-detector gas chromatography (electron impact method), a scheme of pyrolytic decomposition of hetero-metallic polynuclear cobalt (III) -nickel (II) complexes with aminoalcohols is proposed. Based on the results of the analysis of the obtained samples, it became possible to identify the pyrolysis products and to explain satisfactorily the process of forming the ultimate catalytic center of NiCo₂O₄ with a spinel structure on the surface of carbonaceous materials. Due to this, the perspective in terms of future research seems to be further detailed study of the mechanism of electro-catalytic effect, which detects products of pyrolysis of tri-nuclear complexes 2Co-Ni with mono-, di- and triethanolamine ligands.

In order to characterize the surface of graphite materials that were subsequently modified by electrocatalysts and the determination of the physical sizes of catalytic centers on the surface of carbon materials, we used penetrating electron microscopy and scanning electron microscopy with an energy-dispersive X-ray (EDR) spectrometer. An order of the size of active centers was established to be about 10 nm

on average. Their elemental composition, confirmed the formation of mixed nickel oxide and cobalt with the ratio between metals 2Co: Ni.

By adsorption from the methanol solutions of tri-nuclear complexes 2Co-Ni with mono-, di- and triethanolamine ligands on the surface of a graphite matrix and subsequent pyrolysis of the obtained samples in an atmosphere of inert gas at certain temperatures, the materials were obtained which were investigated as the anode in the electrochemical process of intercalation of lithium in to graphite. As a result of the electrochemical studies, it was found that the modifying effect of the products of pyrolysis of the trinuclear complexes of cobalt (III)-nickel (II) with aminoalcohols is most clearly manifested when using an electrolyte with lithium hexafluorophosphate. In this case, it is possible to improve the characteristics of not only synthetic graphite of the brand LBG-73, but also natural native graphite of the brand GP-1. Modified natural graphite has electrochemical specific characteristics worse than synthetic, but they are quite acceptable for practical use.

The cheaper electrolyte based on LiClO_4 is unsuitable for use with natural graphite GP-1, both original and modified. However, this electrolyte can be used in pairs with modified pyrolysis products of the hetero-metallic complex compounds of cobalt (III) -nickel (II) with synthetic graphite LBG-73. This makes it possible to consider for the creation of lithium CPSs by combining cheaper graphite of Ukrainian origin and a more efficient foreign electrolyte based on LiPF_6 or foreign synthetic graphite and cheaper electrolyte based on lithium perchlorate.

The study of the catalytic effect of heterochemical complexes 2Co-Ni with amino alcohols involving fullerenes and carbon nanotubes in electrochemical reactions of lithium ion reduction in aprotic electrolytes and hydrogen discharge-ionization in aqueous electrolytes was carried out. The method of IR spectroscopy was used to study the transformations occurring on the surface of fullerene samples due to the modification of their surface by products of pyrolysis of complexes. The absence of new bands of oscillation on modified samples, indicates the absence of interaction between the surface of fullerene and active centers. We have studied the possibility of electrochemical intercalation of lithium into the structure of fullerene.

For this purpose, samples of materials were encased into button cells of standard size 2016 with a lithium cathode and an electrolyte based on lithium hexafluorophosphate and a galvanostatic cycling was conducted on a laboratory PC-governed equipment. Based on the data obtained, an electrochemical method for the production of high-lysed fullerides that are capable of reversible intercalation of a certain number of Li^+ atoms was developed. With the use of pyrolysis products of the complex compound $[\text{Ni}(\text{CoEt}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ as an electrocatalist, fullerides with high lithium content of Li_nC_{60} (where $n = 10 \div 16$) were first obtained. It is shown that the $\text{Li}_{10}\text{C}_{60}$ fulleride can reversibly intercalate an additional amount of lithium atoms into $\text{Li}_{16}\text{C}_{60}$, and an excess of 5 to 6 lithium atoms can be reversibly removed by anode current. In addition, lithium fullerides are considered as promising superionic conductors.

Electrochemical reactions with the participation of carbon nanotubes have not yet been sufficiently studied, but it is known that catalysts are needed to increase the operating currents, and hence the efficiency of their use. As such catalysts, in particular, in processes of electrochemical generation and storage of hydrogen in nanotubes, platinum catalyst is commonly used.

The possibility of significant improvement of the efficiency of carbon nanotubes in the process of hydrogen evolution by the method of modifying the surface of nanomaterials with 2Co-Ni complexes with monoethanolamine has been established. This allowed us to obtain the results comparable to the results of the use of platinum catalyst and, as a result, indicates the possibility of efficient use of 2Co-Ni carbon nanotube surface modifiers with amino alcohol in technologies where they are used for hydrogen storage.

It is worth noting that, in contrast to the reactions of lithium ion reduction, in this case the catalyst is a non-pyrolized complex. The most probable mechanism for hydrogen ion discharge is formulated, which includes the slow stage of the recombination of hydrogen atoms adsorbed on an highly energy heterogeneous surface of nanotubes. Therefore, it is obvious that the general scheme of the mechanism of electrocatalysis will be completely different from the processes of intercalation /

deintercalation of lithium in carbon materials and is not related only to the formation of "spinel" nanocentres. Details of this mechanism need further study and refinement.

Key words: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, electronic absorption spectra, IR spectroscopy, quantum chemical calculations, differential-thermal analysis, liquid chromatomass spectroscopy, gas chromatomass spectroscopy, electrocatalysts, graphite, fullerides, carbon nanotubes.

Список публікацій здобувача:

1. Андрійко О.О., Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Крюков О.А. (2008). Електрокаталітичні властивості піролізу гетерометальних триядерних комплексів Ni-2Co з етаноламінами у реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт. *Науковий вісник Чернівецького університету*, 399-400, 80-82.
2. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрійко О.О. (2010). Электродокаталізатори на вуглеродних носителях на основі продуктів піролізу комплексів 3d-металів з аміноспиртами. *Вестник Національного технічного Університету «ХПІ»*, 13, 82-84.
3. Андрійко А.А., Глоба Н.И., Зульфигаров А.О., Присяжний В.Д., Семенов Ю.И. (2011). Разряд-ионизация водорода на вуглеродных нанотрубках. *Вопросы химии и химической технологии*, №4(1), 28-31.
4. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрійко О.О. (2012). Триядерні комплекси Со(III) з триетаноламіном. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, №3, 120-126.
5. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрійко А.А. (2012). Гетерометальні комплекси кобальта з триетаноламіном. *Український хімічний журнал*, 78(8), 78-81.
6. Andriiko A.A., Globa N.I., Zulfigarov A.O., Prisiazhnyi V.D. et al. (2013). Discharge-ionization of hydrogen on carbon nanotube electrode. *Int. J. Hydr. Energy*, 38, 5983-5988.

7. Zulfigarov A.O., Potaskalov V.A., Pomytkin A.P., Andriiko A.A. et al. (2013). Electrochemical synthesis of lithium fullerenes. *Chemistry of Metals and Alloys*, 6, 40-42.
8. Зульфiгаров А.О., Потаскалов В.А., Андрийко О.О. (2016). Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ з етаноламінами. *Український хімічний журнал*, 82(7), 46-53.
9. Зульфiгаров А.О., Андрийко О.О., Фесенко О.М., Гребенюк А.Г., Потаскалов В.А. (2017). Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нікелю(II) з триетаноламіном. *Науковий вісник Ужгородського університету (серія хімічна)*, 1(37), 28 – 33.
10. Зульфiгаров А.О., Андрийко О.О., Ковальчук С.В., Гребенюк А.Г., Кузеванова І.С., Потаскалов В.А. (2017). Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нікелю(II) з моноетаноламіном. *Вісник Харківського національного університету (серія хімічна)*, Харків, 28(51), 90 – 95.
11. Zulfigarov A.O., Andriiko O.O., Potaskalov V.A. (2017). Synthesis route for preparation of precursor solutions. In Barsukov V.Z., Linyucheva O.V., Senyk I.V., Khomenko V.G. (Eds.), *Promising materials and processes in applied electrochemistry* (pp. 235-240). Kyiv: Kyiv National University of Technologies and Design.
12. Зульфiгаров А.О. (2006). 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, 238.
13. Зульфiгаров А.О. (2006). 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, 196.
14. Зульфiгаров А.О. (2007). Каталітичні властивості продуктів піролізу комплексів Co-Ni з діетаноламіном в реакції електрохімічної інтеркаляції

літню в графіт. *Збірка тез доповідей II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, 192.*

15. Зульфїгаров А.О. (2007). Модифікація графіту продуктами піролізу комплексів Co-Ni з діетаноламіном. *Збірка тез доповідей восьмої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 12.*
16. Зульфїгаров А.О. (2008). Продукти піролізу комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез та каталітичні властивості відносно електрохімічної реакції Li в графіт. *Збірка тез доповідей дев'ятої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 25.*
17. Зульфїгаров А.О. (2008). Дослідження синтезу електрокаталізаторів процесу інтеркаляції Li в графіт на основі триядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами. *Збірка тез доповідей I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 45.*
18. Потаскалов В.А., Зульфїгаров А.О., Крюкова О.А., Андрійко О.О. (2008). Гетерометальні комплексні сполуки кобальту з етаноламінами та каталітичні властивості продуктів їх піролізу. *XVII Українська конференція з неорганічної хімії, Львів, 49.*
19. Зульфїгаров А.О., Хайнаков С.А. (2009). Дослідження продуктів піролізу триядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами в якості модифікаторів графітових матеріалів негативного електроду Li-іонного джерела струму. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології», Дніпропетровськ, 45.*
20. Присяжний В.Д., Глоба Н.І., Семенцов Ю.І., Андрійко О.О., Зульфїгаров А.О. (2009). Вплив модифікації поверхні наноструктурованих вуглецевих матеріалів на ефективність електрохімічної сорбції-десорбції водню. *Збірка тез доповідей науково-звітної сесії „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, Київ, 59.*

21. Зульфiгаров А.О., Андрiйко О.О., Супрунчук В.І., Потаскалов В.А. (2009, опубліковано 10.03.2010). Спосiб модифiкацiї графiту для використання в лiтiєвих хiмiчних джерелах струму: Пат. України МПК (№ U2009 11002) H01M 4/00. Заявник Нацiональний технiчний Унiверситет України «Київський полiтехнiчний iнститут».
22. Потаскалов В.А., Зульфiгаров А.О., Глоба Н.И., Андрiйко О.О. (2010). Электрокатализаторы на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминспиртами. *Збiрка тез доповiдей Мiжнародної науково-технiчної конференцiї «Сучаснi нано-, енерго- та ресурсозберiгаючих i екологiчно орiєнтованих хiмiчних технологiй», Харкiв, 248.*
23. Опарiй О.О., Зульфiгаров А.О. (2010). Модифiкування нанодисперсного SnO₂ комплексами 2Co-Ni з аминспиртами та електрохiмiчнi властивостi таких матерiалiв. *Збiрка тез доповiдей III Мiжнародної конференцiї студентiв, аспiрантiв та молодих вчених з хiмiї та хiмiчної технологiї, Київ, 35.*
24. Prisiazhnyi V.D., Globa N.I., Potapenko A.P., Zul'figarov A.O., Potaskalov V.A., Andriiko A.A., Sementsov Yu.I. (2010). Carbon nanotubes as Hydrogen storage materials: 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, 417-418.*
25. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфiгаров А.О. (2011). Внутрикoмплекcные гетерометаллические соединения кобальта (III) с триетаноламином. *XVIII Українська конференцiя з неорганiчної хiмiї, Харкiв, 83.*
26. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфiгаров А.О., Андрiйко О.О. (2013). Комплекснi сполуки кобальт(III)-нiкель(II) з дiетаноламином. *Збiрка тез доповiдей II мiжнародної науково-практичної конференцiї «Координацийнi сполуки: синтез i властивостi», Нiжин, 62-63.*

27. Zulfigarov A.O., Potaskalov V.A., Andriiko O.O. (2016). Effect of electrolyte composition on the electrochemical properties of both natural and synthetic graphite materials modified by $2\text{Co}(+3)\text{-Ni}(+2)$ complexes with aminoalcohols. *Матеріали симпозиуму «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії», Київ, 43-48.*
28. Зульфигаров А.О., Потаскалов В.А., Андрийко А.А. (2016). Исследование процесса пиролиза природного графита, модифицированного комплексным соединением 2Co-Ni с триэтаноламином. *Збірка тез доповідей III міжнародної науково-практичної конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості», Ніжин, 30-33.*
29. Кузеванова І.С., Зульфигаров А.О., Андрійко О.О., Потаскалов В.А. (2017). Спектральні дослідження процесу утворення поліядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламином. *Збірка тез доповідей IX Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017», Харків, 20-21.*
30. Кузеванова І.С., Зульфигаров А.О., Андрійко О.О., Потаскалов В.А., Лісовська І.В. (2017). Вивчення будови гетероядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламином методом ІЧ-спектроскопії. *Збірка тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології», Дніпро, Т.1, 22-23.*
31. Зульфигаров А.О., Потаскалов В.А., Андрійко О.О., Лісовська І.В. (2017). 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, У16.*

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	19
Вступ	20
Розділ 1. Поліядерні комплекси 3d-металів: структура, синтез, застосування в каталізі (Огляд літератури)	27
1.1 Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами	27
1.2 Перспективи покращення електрохімічних характеристик літій-іонних хімічних джерел струму	30
1.3 Модифікування поверхні анодних матеріалів енергоперетворюючих систем	34
1.4 Вуглецеві матеріали літій-іонних ХДС та електрохімічних систем зберігання водню	36
1.5 Використання наночасточок вуглецю в електрохімічних процесах	38
1.6 Висновки до першого розділу	40
Розділ 2. Експериментальна частина	42
2.1 Синтез гетерометалічних поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламіновими лігандами	42
2.2 Модифікування поверхні вуглецевих наноматеріалів	43
2.3 Методи дослідження	45
2.3.1 Хімічний елементний аналіз	45
2.3.2 Метод електронних спектрів поглинання	45
2.3.3 ІЧ спектроскопія	46
2.3.4 Квантово-хімічні розрахунки	46
2.3.5 Термічний аналіз	46

2.3.6	Метод газової хроматографії хроматомаспектрометром	3	47
2.3.7	Метод рідинної хроматографії хроматомаспектрометром	3	47
2.3.8	Електрохімічні дослідження		47
2.3.9	Метод електронної мікроскопії		48
Розділ 3. Дослідження будови та характеристика гетероядерних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами			49
3.1	Дослідження поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами в розчинах		49
3.2	Дослідження поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами методом ІЧ-спектроскопії		57
3.3	Дослідження будови поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами за допомогою квантово-хімічних розрахунків		61
3.3.1	Триядерний комплекс 2Co-Ni з моноетаноламіном		61
3.3.2	Триядерний комплекс 2Co-Ni з диетаноламіном		63
3.3.3	Триядерний комплекс 2Co-Ni з триетаноламіном		65
3.4	Висновки до третього розділу		67
Розділ 4. Дослідження термодеструкції координаційних сполук Co-Ni з етаноламінами			68
4.1	Дослідження процесу піролізу гетероядерних комплексів, нанесених на поверхню графіту		68
4.2	Маспектрометричне дослідження координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами		71
4.3	Газохроматографічне дослідження продуктів піролізу координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами		80
4.3.1	Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з		80

моноетаноламіном	
4.3.2 Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з диетаноламіном	83
4.3.3 Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном	85
4.4 Висновки до четвертого розділу	88
 Розділ 5. Каталітичні властивості продуктів піролізу комплексних сполук 2Co-Ni з аміноспиртами в електрохімічній реакції інтеркаляції літію	89
5.1 Каталітичні властивості комплексів 2Co-Ni в реакції відновлення іонів літію на графіті	89
5.2 Висновки до п'ятого розділу	105
 Розділ 6. Каталітичні властивості комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами в електрохімічних реакціях за участю наноформ вуглецю	106
6.1 Каталітичні властивості комплексів 2Co-Ni в реакції відновлення іонів літію на фулеренах	106
6.2 Каталітичні властивості комплексів 2Co-Ni в електрохімічній реакції розряду-іонізації водню на вуглецевих нанотрубках	112
6.3 Висновки до шостого розділу	125
 Висновки	126
 Список використаних джерел	128
 Додатки	145

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

MEA, Hetm	моноетаноламін
DEA, H ₂ detm	диетаноламін
TEA, H ₃ tetm	триетаноламін
SEI	solid electrolyte interphase (твердий міжфазний електроліт)
ПК	пропіленкарбонат
ЕК	етиленкарбонат
ДМК	диметилкарбонат
ВКС	внутрішньокомплексна сполука
ІЧ	інфрачервонні спектри
ХДС	хімічні джерела струму
ПЕМ	проникаюча електронна мікроскопія
SEM	скануючи електронна мікроскопія
ESI-MS	electrospray ionisation massspectrometry (маспектрометрія з іонізованим електроспреем)
LC-MS	liquid chromatography massspectrometry (рідинна хроматомаспетрометрія)
GC-MS	gas chromatography massspectrometry (газова хроматомаспетрометрія)
ЕСП	електронні спектри поглинання
ГМК	гетерометалічний комплекс
ВЕРХ	високоєфективна рідинна хроматографія

ВСТУП

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 внутрішньокмлексної 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 зручній 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 $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$, $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$, $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$ 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 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $[\text{Ni}(\text{CoEt}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ 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 літєвих 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 MET 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.

РОЗДІЛ 1.

ПОЛІАДЕРНІ КОМПЛЕКСИ 3d-МЕТАЛІВ: СТРУКТУРА, СИНТЕЗ, ЗАСТОСУВАННЯ В КАТАЛІЗІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами

Високий інтерес до широкої гамми комплексних сполук перехідних металів з органічними лігандами та вивчення процесів, які відбуваються внаслідок взаємодії метал-ліганд пов'язані з безперервною появою нових напрямів їх використання, зокрема в сферах фармацевтичного застосування [1, 2], а особливо у різноманітних каталітичних процесах [3].

Комплексні сполуки 3d-металів з органічними лігандами досить часто мають властивості ефективних каталізаторів процесів, пов'язаних з переносом електронів. Використання електрокаталізу в різноманітних електрохімічних системах, зокрема у літєвих джерелах струму, надає можливість значно покращити їх електрохімічні характеристики. В залежності від типу лігандів в частині робіт автори досліджували просторову будову комплексних сполук кобальту (III) та поліядерних комплексів Co-Ni. Зокрема, в роботах [4-6] було встановлено октаедричну будову ВКС кобальту(III) з моноетаноламіновими лігандами $[\text{Co}(\text{Etm})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що існує у вигляді 1,2,6- та 1,2,3-ізомерів (рисунок 1.1).

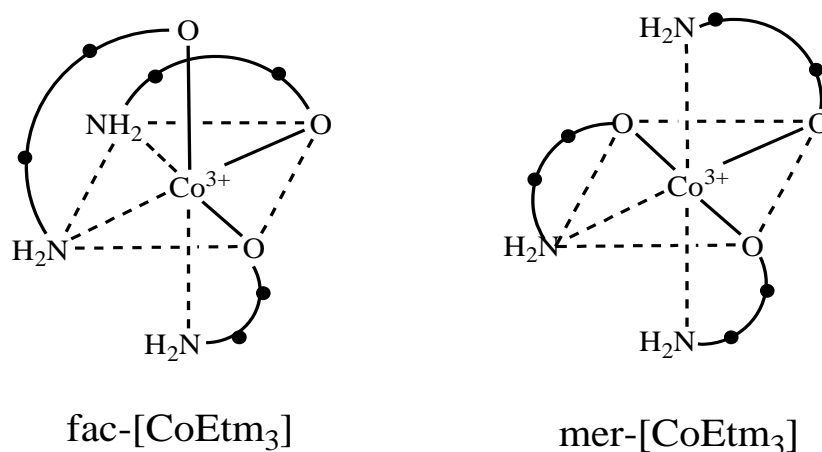


Рисунок 1.1 - Fac(1,2,3)- та mer(1,2,6)- ізомери комплексу $\text{Co}(\text{Etm})_3$

Приклади отримання внутрішньокмплесних сполук кобальту (III) з моно-, ді- та триетаноламіновими лігандами зі спиртових розчинів розглядалися також в роботах [7, 8, 9], проте одним з основних недоліків наведених в цих джерелах методик синтезу є невеликий вихід описаних ВКС при перекристалізації.

Змінюючи ліганд і застосовуючи різну термообробку, можна отримати електрокаталізатори, які значно покращують характеристики електрохімічних систем (наприклад такі як оборотна ємність, кількість заряд-розрядних циклів, зменшення опору електроду тощо). В залежності від типу ліганду та кількості донорних атомів N та O в координаційному оточенні металу утворюються різні каталітично-активні центри. Прикладами внутрішньокмплесних сполук, що можна ефективно використовувати в якості прекурсорів для отримання каталітичних осередків є порфіриноподібні комплекси з Co(II) (а також Fe(II), Fe(III), Cu(II) та Mn(II)), але на жаль, сполуки з цими лігандами занадто дорогі для використання в якості модифікаторів матеріалів електрохімічних систем у разі масштабного виробництва.

Також перспективними прекурсорами для отримання електрокаталізаторів можуть бути поліядерні комплексні сполуки Co(III) та Ni(II) з лігандами на основі моно-, ди-, і триетаноламінів [10], які можуть приєднуватися до йонів металу як нейтральні молекули або в депротонованій формі у вигляді алкоголятів. Вперше гетероядерні координаційні сполуки були синтезовані дією солей d-металів MX_2 ($M=Sn(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II)$; $X=NO_3, Cl$) на внутрішньокмплесну сполуку кобальту(III) з моноетаноламіном $[CoEt_m_3]$ [10, 11 - 19]. Надалі, в роботах [20, 21] автори розвивали також метод “прямого синтезу”, найчастіше це реакції аміноспиртів безпосередньо з сумішшю одного металу та оксиду іншого. Однак, незважаючи на відому нині велику кількість поліядерних координаційних сполук 3d-металів (кобальту(III), купруму(II), цинку(II) тощо) з етаноламінами, більшість з них мають невисоку стійкість в розчинах. Більш стійкими є комплекси Co(III) та Cr(III) з аміноспиртами, але якщо ці комплексоутворювачі координують тільки

залишки аміноспиртів, такі комплекси у розчинах піддаються акваатації або ізомеризації[15]. В останньому випадку атоми різних металів можуть з'єднуватись містковими атомами кисню, внаслідок чого виникають гетерометалічні поліядерні комплекси. Вони можуть мати унікальні властивості як каталізатори, як матеріали з різними магнітними властивостями чи біологічно активні сполуки, що зумовлено наявністю двох, близько розташованих атомів різних металів, з'єднаних містковими атомами кисню аміноспирту.

У випадку координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з діетаноламіновими лігандами можна припустити, що будова буде аналогічною комплексам з купрумом (II) [22], де молекули $[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]$ виконують роль бідентатних лігандів. Таким чином, координуючись з нікелем (II) через оксиген депротонованих груп диетаноламіну, молекули ВКС кобальту(III) утворюють містковий зв'язок $\text{Ni(II)} \cdots \text{O} - \text{Co(III)}$. Проте структура триядерного комплексу на основі кобальту(III)-нікелю(II) чи інших металів з утворенням місткових зв'язків $\text{M} \cdots \text{O} - \text{Co}^{3+}$ залишається недостатньо вивчена. В літературних джерелах будова комплексних сполук та координаційне оточення металів приводиться зазвичай тільки гіпотетично.

Існує цілий ряд інструментальних методів досліджень фізико-хімічних характеристик та особливостей координаційних сполук, зокрема спектральні методи в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру, метод електронно-парамагнітного резонансу, рентгеноструктурний аналіз та метод ядрно-магнітного резонансу, однак вони мають низку обмежень. Саме тому пошук та використання новітніх еспериментальних методів досліджень є практично важливим.

Масспектрометрія з використанням іонізованого електроспрею останнє десятиліття починає широко використовуватися для вивчення комплексоутворення між металами та різноманітними класами лігандів. Базуючись на теоретичних результатах рівноважних розрахунків, отриманих сучасними потужними обчислювальними системами, експериментальне

дослідження методом ESI-MS дає змогу з високою точністю описати будову тієї чи іншої комплексної сполуки у розчині [23].

Метод LC-MS широко використовується для дослідження органічних речовин біологічного походження [24], а також для розпізнавання та вивчення цілого ряду взаємодій типу метал-ліганд в комплексних сполуках [25]. Крім того, MS-метод забезпечує одночасне спостереження за ліганднообмінними реакціями і додаткове отримання інформації про окремі хімічної сполуки [26], а також широко використовується задля вивчення відносних констант міцності зв'язку ліганд-йон металу [27,28].

Перевагою цього методу є м'яка іонізація речовини на виході з хроматографічної колонки завдяки використанню іонізованого електроспрею, що майже не призводить до дефрагментації молекул (на відміну від електронного удару в звичайних мас-детекторах). Це значно полегшує ідентифікацію частинок речовини, які досліджуються.

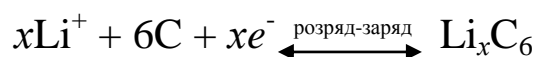
Цікавим і зовсім не дослідженим є питання можливості використання гетероядерних комплексів та/або продуктів їх термодеструкції у надзвичайно важливій електрохімічній реакції розряду-іонізації водню на матеріалах, що можуть бути використані у водневій енергетиці, наприклад вуглецевих нанотрубках.

1.2 Перспективи покращення електрохімічних характеристик літій-іонних хімічних джерел струму

Властивості деяких складних оксидів 3d - металів типу AB_2O_4 (де $A=Cu(II), Zn(II)$; $B=Co(III), Fe(III)$ тощо) зі структурою шпінелі, які можуть бути використаними для створення ефективних електрокаталізаторів процесу відновлення молекулярного кисню, а також інших процесів, пов'язаних з переносом електронів [29-33], відомі досить давно. Можливість створення таких „шпінелевих” каталітичних центрів, що розглядалась в роботах [34, 35], показала наявність каталітичної активності в процесах електровідновлення

кисню у продуктів піролізу багатоядерних аміноалкоголятних комплексів, в яких атоми металів зв'язані містковим атомом кисню аміноспирту. Прикладами таких комплексів можуть бути сполуки кобальту (III) та нікелю (II) з депротонованими або частково депротонованими моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами, що проявляють електрокаталітичний ефект в реакції інтеркаляції-деінтеркаляції літію в літієвих джерелах струму [29]. Спочатку як негативний електрод літієвих джерел струму передбачалося використовувати металічний літій, проте захисна плівка на поверхні Li, що утворюється при виділенні його з розчину електроліту під час заряду, грала негативну роль, оскільки відбувалося обволікування окремих мікрочастинок металу, запобігаючи тим самим його наступному електрохімічному розчиненню при розряді. Таким чином, при кожному заряді частина літію вибувала з подальшої роботи.

Вихід з ситуації був знайдений шляхом використання графіту, як матеріалу негативного електроду. Схематичний опис процесу роботи літій-йонного акумулятора з вуглецевим анодом представлений рівнянням:



Використання вуглецевої матриці зняло проблему катодного осадження літію, але цей ефект був досягнутий шляхом істотної втрати питомої ємності. Для LiC₆ теоретична питома ємність складає всього 372 мА*год/г в порівнянні з 3860 мА*год/г для чистого літію [36].

Сполуки впровадження літію в матеріали на основі графіту відомі досить давно. Вже починаючи з середини 1970-х років проводилися активні дослідження оборотної електрохімічної інтеркаляції літію в графіт і деякі інші матеріали з розчинів солей літію в апротонних розчинниках [37]. В перших роботах по оборотній інтеркаляції літію і особливо в роботах, пов'язаних з проблемами літій іонних акумуляторів, було встановлено, що інтеркаляція літію у вуглецеві матеріали є складним процесом, механізм і кінетика якого визначаються вибором вуглецевого матеріалу і електроліту [38-41]. Електрохімічний потенціал вуглецю з інтекальованим літієм дуже близький до

потенціалу літію. Водночас утворена на поверхні графіту плівка SEI (Solid Electrolyte Interphase, твердофазне покриття на поверхні графіту, що утворюється при першому заряд-розрядному циклі зі зруйнованих залишків компонентів електроліту (рисунок 1.2а)[42]) є необхідною умовою для стабільного протікання процесу інтеркаляції, та запобігає контакту часток LiC_6 з розчинником електроліту [43,44]. Ця плівка є нанопористою та провідною за йонами літію, що робить можливим рух йонів Li^+ в структуру графіту під час заряду та у зворотньому напрямку при розряді. За відсутності цієї захисної плівки, молекули розчинника, значно більші за розмірами, проникаючи у структуру графіту, руйнували б її.

Склад SEI, в першу чергу, залежить від розчинника та стабільності розчиненої солі літію (джерела йонів Li^+ в електроліті). Водночас при використанні електролітів на основі пропіленкарбонату (ПК), продукти розкладу останнього при заряді практично не утворюють пасивуючої плівки, внаслідок чого відбувається відшаровування графенових площин внаслідок потрапляння між ними молекул розчинника. Саме для таких випадків,

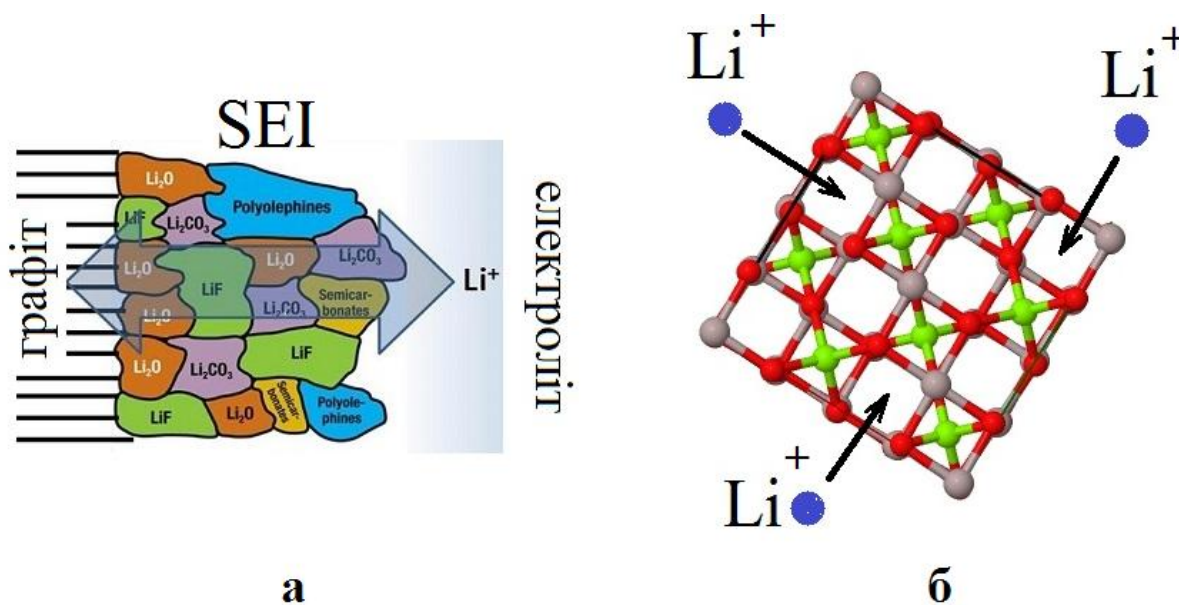


Рисунок 1.2 - Схематичний опис роботи активних центрів на поверхні графітового електроду літій-йонного джерела струму

(а) структура SEI на поверхні графіту,

(б) структура шпінелі складу $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ (де М-метал)

дослідники [45] запропонували вносити на поверхню графітового матеріалу частки металу або оксидів металів.

Ймовірний механізм роботи таких активних центрів на поверхні графіту наведено на рисунку 1.26[46]. Під час утворення на поверхні графітового електроду, що була модифікована змішаними оксидами металів, надтонкої плівки SEI, з'являється можливість значно полегшити транспортування йонів літію через її поверхню за рахунок каналів в структурі шпінелі. Таким чином виникає каталітичний ефект процесу інтеркаляції/деінтеркаляції літію у вуглецеві структури, що дозволяє очікувати покращення електрохімічних характеристик літій-йонних джерел струму.

Починаючи з винайдення літій-йонних акумуляторів наприкінці минулого сторіччя, їхній розвиток триває дуже швидкими темпами та досяг істотної частки в загальних об'ємах використання серед традиційних джерел струму. Однак, не дивлячись на те, що історія існування літій-йонних перезаряджуваних хімічних джерел струму налічує вже близько трьох десятиліть кропіткої праці вчених з багатьох країн світу, основними анодними матеріалами для виготовлення комерційних серій таких акумуляторів залишаються вуглецеві. З них беззаперечним лідером є графіти з різними методами отримання, підготовки, добавками, але обов'язково з впорядкованою однорідною структурою. Більшість методів модифікування, запропонованих в літературі, значно здорожчують готові матеріали, а їхні результати дають можливість сумніватись в доцільності їх впровадження в серійне виробництво в зв'язку з недостатньою вивченістю властивостей отриманих матеріалів. Тому пошук способів дешевого та простого модифікування вже існуючих матеріалів є дуже важливим. Хотілося б також відмітити, що й досі механізми процесів, які відбуваються під час інтеркаляції/деінтеркаляції літію залишаються практично не розкритими, а вплив модифікуючих сполук на електрокаталітичні властивості тісно пов'язаний з подальшим вивченням їх будови.

1.3 Модифікування поверхні анодних матеріалів енергоперетворюючих систем

Анодні матеріали для літійових джерел струму в більшості своїй базуються на вуглецевих, найчастіше графітових, матеріалах, поверхню яких модифікують методами м'якого окиснення, впровадженням металів та їхніх оксидів, облицюванням поверхні полімерами або іншими вуглецевими матеріалами.

Внаслідок модифікування досягаються істотні покращення властивостей матеріалів, зокрема пригладжуються геометричні дефекти поверхні, що деактивує процеси хімічного розкладу компонентів електроліту; формується щільний оксидний шар на графітовій поверхні, що так само сприяє пасивації поверхні. Водночас паралельні процеси збільшують кількість мікропор та наноканалів, підвищують електронну провідність, унеможливають структурні зміни протягом циклування, зменшують товщину шару SEI та збільшують число місць для зберігання літію.

Таким чином, модифікуючі ефекти проявляються в першу чергу у збільшенні оборотної ємності, полегшенні протікання заряд-розрядних процесів, стабілізації характеристик у процесі тривалого циклування. Проте багато наукових проблем все ще залишаються не вирішеними, зокрема остаточно не визначений механізм впливу різних покриттів на процес інтеркаляції-деінтеркаляцію літію

Нікелеве покриття (10% по масі), нанесене на поверхню графіту з гіпофосфітного розчину, герметизує його поверхню та покриває геометричні дефекти, не даючи змоги останнім стикатися з електролітом [45]. Таким чином утворюється штучна пасивуюча плівка на поверхні графітової матриці. Використання саме нікелю автори [45] пояснюють чудовою електропровідністю та виявленні факту збільшення коефіцієнту дифузії за йонами літію. Також виявлено ефект зменшення опору перенесення заряду при інтеркаляції. Для утвореного композитного матеріалу повна втрата ємності спостерігалася на 10й день циклувань [47].

Крім хімічного нанесення композитів на поверхню графіту, зустрічаються інші методи, наприклад гідротермального відновлення воднем [48]. Позитивні результати такого методу модифікації, а саме підвищення оборотної ємності, вказують на можливість його використання для модифікування поверхні графітового аноду.

З метою покращення характеристик вуглецевих матеріалів, проводяться дослідження можливості їх об'ємної модифікації. Зокрема для модифікування використовують додавання до графіту наносиліконових волокон [49], композитних матеріалів на основі діоксиду силіцію [50], механічних домішок діоксиду стануму (IV) [51] або сумішей порошків алюмінію та заліза [52]. Головними недоліками синтезованих матеріалів є значне здорожчання процесу отримання, пов'язане з додатковими технологічними стадіями, такими як подрібнення, перемелювання, а також додаткова вартість самих добавок, кількість яких зазвичай становить близько 50% від маси графіту. Також електрохімічні властивості макетних елементів з отриманими анодними матеріалами зазвичай дають підвищення характеристик лише на перших заряд-розрядних циклах, проте досліджень для тривалого циклування не проводилося, що не дає змоги дійти висновку можливості їх використання в разі масового виробництва.

Повертаючись до ідеї створення шпінелеподібних активних центрів на поверхні графітових матеріалів, в першу чергу зазначимо, що нанесення оксидів на вуглецеву матрицю є складною технологічною проблемою. У огляді [53] було показано можливість вирішення цієї проблеми шляхом створення наноструктурних центрів на поверхні зразків при адсорбції гетерометалічних комплексів з наступним піролізом їх при певних температурах.

Покращення електрохімічних характеристик отриманих графітових матеріалів пояснюється тим, що до складу каталітичних центрів, утворених після піролізу, на поверхні, крім металів входять і залишки аміноспиртових лігандів. У [54] визначено, що активні центри формуються при температурах 500-600⁰С і руйнуються за більш високих температур. При нижчих

температурах (<500⁰C) каталітичні центри не утворюються і характеристики цих «низькотемпературних» зразків гірше, ніж у вихідного матеріалу. Можна припустити, що початкова структура триядерного комплексу під час піролізу на поверхні графіту перетворюється у шпінелеподібну групу типу NiCo₂O_x, зв'язану з поверхнею графіту залишковими атомами нітрогену і кисню. Можна також припустити, що руйнування активних центрів за підвищених температур відбувається за рахунок відновлення шпінельного оксиду до металів, однак прямих експериментальних доказів цьому поки що немає.

Найбільш ймовірно, що такі нанорозмірні каталітичноактивні групи на поверхні сприяють переносу заряду через міжфазну границю електроліт/графіт, чим і досягається каталітичний ефект. Досі одним з головних залишається питання про те, як саме властивості вуглецевого матеріалу (структура, електронна будова, склад домішок) впливають на процеси інтеркаляції і деінтеркаляції літію.

Таким чином перспективним напрямом подальших досліджень виглядає вивчення електрохімічної інтеркаляції літію до електроду з різноманітних вуглецевих матеріалів, модифікованого поліядерними нікель-кобальтовими комплексами з аміноспиртами, що містять кобальт та нікель у співвідношенні 2:1, з подальшим використанням їх для виготовлення матеріалів негативного електроду літій-йонних акумуляторів або інших електрохімічних систем.

1.4 Вуглецеві матеріали літій-йонних ХДС та електрохімічних систем зберігання водню

Запропонована велика кількість вуглецевих матеріалів і технічних рішень по їх застосуванню. Головна увага приділялася збільшенню питомої ємності і ефективності циклування цього вугілля з точки зору його 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 [55].

Дуже велика увага приділялася з'ясуванню ключових параметрів, важливих для використання в літій-йонних джерелах струму. Враховуючи, що вуглеграфітові матеріали мають дуже різноманітні мікроструктури, текстури, кристалічність, морфологію - це завдання виявилось зовсім не простим [56,57]. Поки що практично використовуються два крайні типи вугільних матеріалів - високовпорядкований графіт, термооброблений при температурах до 3000 °С [58-66], і неграфітизований вуглець з температурою обробки 1100 °С або нижче [67-75]. Запропоновано також ряд змішаних матеріалів - композитів, що містять як графіт, так і аморфний вуглець [76-85]. Як початкові речовини для отримання цих матеріалів використовують кокс, полімерні волокна і багато інших.

Існують також дослідження по механізмах впровадження літію у впорядковані графітові структури [86-91] та вивчення їх електрохімічних властивостей. Відносно ж неупорядкованих вуглецевих структур, остаточної думки в згаданих вище питаннях досі немає. З практичної точки зору низькотемпературні (погано впорядковані) форми вуглецю представляють великий інтерес з двох причин:

- 1) їх ємність дуже висока;
- 2) енерговитрати на їх виробництво незмірно менше (враховуючи потребу в анодних матеріалах в декілька сотень т/місяць, зниження температури термообробки з 3000 °С до 1000 °С дала б відчутну економію енерговитрат).

В пошуках ефективнішого матеріалу, останнім часом звертається увага на вуглецеві наноструктури, зокрема нанотрубки. Було встановлено, що ємність вуглецевих нанотрубок по літію в літій-йонних джерелах струму може перевищувати теоретичне значення для графіту, при цьому електрохімічні характеристики залежать від структури нанотрубок [36].

В роботі [92] при першому заряді для слабографітізованих (тобто більш дефектних) нанотрубок, синтезованих піролізом, була досягнута питома ємність 680 мА*год/г, а для графітізованих – 282 мА*год/г. Після 20 циклів заряду-розряду ємність слабографітізованих нанотрубок знизилась на 63,5%, а для графітізованих збереглась на рівні 91,5% від первинної величини. У роботі [93] пучки одностінних нанотрубок, отримані дуговим методом, в першому циклі мали оборотну ємність 430 мА*год/г, яка після 5 наступних циклів знизилась до 30% від первинної величини. Автори пояснили це зниження неоптимальністю конфігурації розташування нанотрубок в пучках. 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 [36].

1.5 Використання наноформ вуглецю в електрохімічних процесах

З моменту відкриття фуллеренів як алотропної форми вуглецю у 1985 р. [94], велика кількість досліджень була присвячена їх органічним та неорганічним похідним [95]. Серед неорганічних сполук фуллеренів значний інтерес викликають фуллериди лужних і лужно-земельних металів [96]. Сполуки лужних металів з фуллереном C_{60} емпіричного складу M_3C_{60} (рисунок 1.3 [103]) є найбільш вивченими з них через напівпровідникові властивості при температурах нижче 30-50 К [97]. Крім того, фулериди літію є хорошими іонними провідниками навіть за кімнатних температур [98].

Відомо, що на зовнішній поверхні сферичної молекули C_{60} містить 12 п'ятикутників і 20 шестикутників [99]. Оскільки графенова площа графіту може розмістити до 1 атома лужного металу на одному з його трьох шестикутників C_6 (що відповідає графітовій інтеркаляційній сполуці MC_6 [100]), можна очікувати формування насичених металами сполук фуллерену C_{60} з емпіричним складом M_6C_{60} [101]. Проте, було встановлено, що такі фуллериди

можуть бути сформовані тільки з маленькими за розмірами атомами Li. Крім того, в випадку Li, можливе додаткове легування, в результаті чого склад сполуки досягає $Li_{15}C_{60}$ з гранецентрованою кубічною упаковкою іонів фуллерену [102].

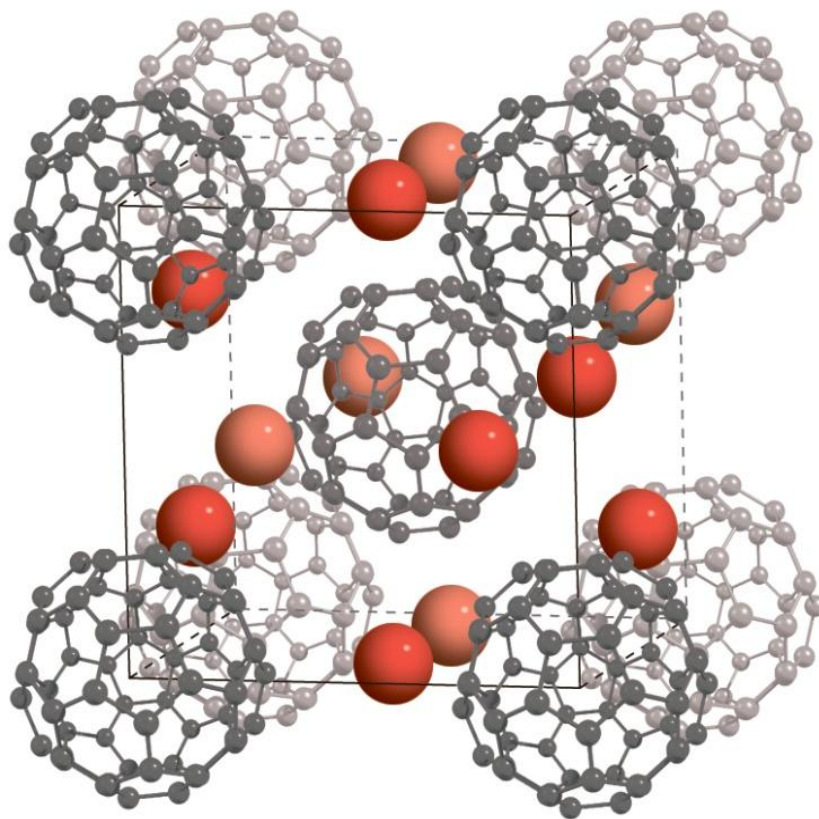


Рисунок 1.3 - Кристалічна структура Cs_3C_{60}

Отже, інтерес викликає можливість електрохімічного синтезу насичених літієм фуллеридів.

Пошук нових матеріалів, здатних оборотно в широких інтервалах температур, тисків та електрохімічних потенціалів взаємодіяти з воднем, призвело до розвитку досліджень можливості зберігання водню в адсорбованому стані вуглецевими нанотрубками, які є хімічно стабільними, мають велику площу поверхні, незначну масу та порівняно недорогі. Усі перелічені властивості роблять їх практично ідеальним матеріалом для зберігання водню [104, 105]. Крім того, вуглецеві нанотрубки мають внутрішні порожнини, які при певних умовах можуть бути заповнені воднем. Тобто може

мати місце не тільки поверхнева, але й об'ємна сорбція газу, що призводить до збільшення рівня заповнення матеріалу газоподібною речовиною [106]. В даний час продовжуються інтенсивні пошуки шляхів підвищення воднево-вуглецевого співвідношення при акумулюванні до практично прийнятного рівня для використання в паливних елементах для транспортних засобів або стаціонарної енергетики.

Більшість експериментів по заповненню вуглецевих наноструктур воднем проводиться при високих тисках газу [107, 108]. Це необхідно для того, щоб забезпечити проникнення молекул водню в найменші пори матеріалу. Альтернативний шлях заповнення вуглецевих наноматеріалів пов'язаний з використанням електрохімічних процесів [109]. В такому випадку проникнення молекул в пори забезпечується за рахунок дії електричного поля на заряджену частинку. Для ефективної роботи вуглецевих нанотрубок при розряд-іонізації водню необхідне використання каталізатора, який збільшував би струми обміну електрохімічної реакції та, як наслідок, зменшував поляризацію електроду до величин, прийнятних для практичного використання. В даний час для цієї мети кращим каталізатором є дрібнодисперсна платина, нанесена на поверхню хімічними методами. Висока вартість благородних металів є очевидним недоліком, що стримує широке використання платинових каталізаторів. Саме тому важливим є дослідження можливості підвищення адсорбційних характеристик за воднем вуглецевих нанотрубок шляхом модифікації їх поверхні поліядерними комплексами 2Co-Ni з аміноспиртами та/або продуктами їх піролізу задля пошуку більш економічно вигідних у порівнянні з платиною електрокаталізаторів.

1.6 Висновки до першого розділу

Таким чином на основі проведеного літературного огляду, можна окреслити наступні напрями подальших досліджень.

Особливий інтерес представляє удосконалення методів синтезу і вивчення процесів комплексоутворення координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртовими лігандами у неводних розчинниках та вивчення будови координаційного вузла $\text{Co(III)}\cdots\text{Ni(II)}\cdots\text{Co(III)}$ в триядерних гетрометалічних сполуках.

Цікавим та перспективним також є вивчення електрокаталітичного впливу поліядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з етаноламіновими лігандами, а також продуктів їх піролізу на процеси електрохімічної інтеркаляції йонів літію до структури вуглецевих матеріалів з метою подальшого покращення електрохімічних характеристик літій-йонних хімічних джерел струму та модифікування поверхні вуглецевих наноматеріалів систем електрохімічного зберігання водню, які використовуються в сучасних паливних елементах.

РОЗДІЛ 2.

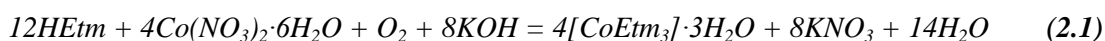
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Синтез гетерометалічних поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламіновими лігандами

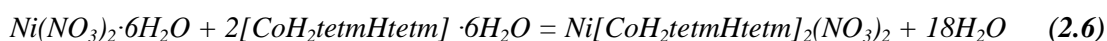
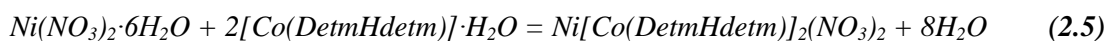
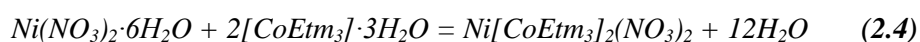
Особливістю розробленого методу отримання гетерометалічних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) у порівнянні з відомими в літературі методиками [7 - 9] є проведення процесу без проміжної перекристалізації ВКС Co(III), що дає можливість зменшити втрати цільових гетерометалічних координаційних сполук 2Co-Ni з етаноламінами.

Для проведення синтезу гетерометалічних поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами використовувалися наступні реактиви: КОН марки «х.ч.», $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», моно-, ди- та триетаноламіни марки «х.ч.». В якості розчинника використовували метиловий спирт марки «х.ч.». В процесі піролізу використовували аргон високої чистоти, у якому вміст домішок не перевищував 0,02 %. Насичення реакційної суміші киснем проводили аерацією повітрям за допомогою компресора.

Синтез триядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з моно-, ди- та триетаноламінами проводили у 2 етапи: на першому отримували в метаноловому розчині внутрішньокмлексну сполуку кобальту (III) з відповідним аміноспиртом (реакції 2.1, 2.2, 2.3):



На другому етапі синтезували поліядерний комплекс з нікелем(II), в якому ВКС кобальту (III) виступає в якості екзо ліганду (реакції 2.4, 2.5, 2.6).



За результатами елементного хімічного аналізу, що наведені в таблиці 2.1, було встановлено склад отриманих комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II), який достатньо близько корелює з розрахунковими значеннями.

Таблиця 2.1 - Результати хімічного аналізу елементного складу поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами

Сполука	C, %		N,%		H,%		Co,%		Ni,%	
	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр..	Експ.	Розр.	Експ.
Co(Etm) ₃	30,1	29,97	17,6	17,9	7,51	7,42	24,69	24,58	-	-
[Ni(CoEtm ₃) ₂](NO ₃) ₂	21,78	21,2	16,94	17,0	5,45	5,37	17,84	17,79	8,92	8,81
Co(DetmHdetm)	36,09	36,15	10,53	10,45	7,14	7,23	22,18	22,25	-	-
{Ni[Co(DetmHdetm) ₂]}(NO ₃) ₂	26,74	26,69	11,7	11,8	5,29	5,33	16,44	16,57	8,22	8,31
Co(HtetmH ₂ tetm)	40,68	40,53	7,91	7,76	7,63	7,56	16,67	16,47	-	-
[Ni(CoHtetmH ₂ tetm) ₂](NO ₃) ₂	32,32	32,11	9,43	9,57	6,06	6,17	13,24	13,09	6,62	6,57

Таким чином, синтезовані гетерометалічні комплекси відповідають складу {Ni[L]₂}(NO₃)₂ (де L = Co(Etm)₃, Co(DetmHdetm) та Co(H₂tetmHtetm)). Для подальшого нанесення вищевказаних гетероядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами на вуглецеві підложки, використовувалися їх метанольні розчини.

2.2 Модифікування поверхні вуглецевих наноматеріалів

Модифікування поверхні досліджуваних вуглецевих матеріалів проводили за наступною методикою: до 1 г порошку вуглецевої матриці (графіт, вуглецеві нанотрубки, фулерен C₆₀) додавали спиртовий розчин поліядерного комплексу з розрахунку вмісту металу (2Co+Ni) 3% на масу зразка і залишали на добу. Порошок відфільтровували і висушували до постійної ваги. Подальший піроліз отриманого матеріалу проводили на лабораторній установці, представлений на рисунку 2.1.

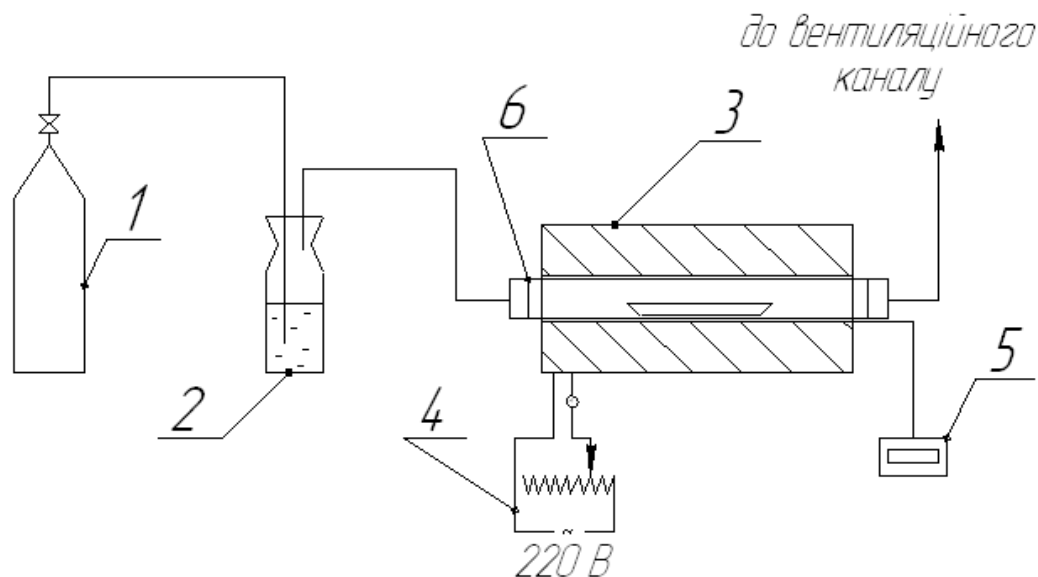


Рисунок 2.1 – Схема лабораторної установки піролізу вуглецевих матеріалів

1-газовий балон з аргоном

2-осушувач (склянка Дрекселя з концентрованою сірчаною кислотою)

3-трубчата піч

4-лабораторний автотрансформатор (ЛАТР)

5-реєструючий пристрій (мілівольтметр)

6-кварцова трубка

У фарфорову лодочку насипали 1 г зразка з осадженим комплексом, намагаючись рівномірно розташувати порошок по всій її довжині. Лодочку розташовували у кварцовій трубці всередині трубчатої печі, під'єднували до трубки балон з аргоном та починали продувати систему без нагрівання протягом 2 - 5 хв для витіснення повітря з реакційного об'єму. Продовжуючи продувку аргоном, за допомогою ЛАТР встановлювали необхідний струм відповідно до встановленої залежно від типу комплексу-модифікатора температури піролізу (температуру вимірювали та контролювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари та цифрового мілівольтметра). Після виходу печі на встановлений температурний режим проводили піроліз протягом однієї

години, підтримуючи температуру з точністю ± 5 °С. По закінченню експерименту, систему охолоджували до кімнатної температури не припиняючи подачу аргону задля уникнення можливого окиснення зразків.

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Хімічний елементний аналіз

Елементний аналіз на вміст карбону, нітрогену та гідрогену проводили газохроматографічним методом на приладі Carlo Erba Elemental Analyzer 1106.

Визначення вмісту кобальту та нікелю виконували методом атомно-емісійної спектроскопії з індукційно-зв'язаною плазмою на спектрометрі Jobin Yvon-Horiba 180 Ultrace.

2.3.2 Метод електронних спектрів поглинання

Спектроскопічне дослідження метанольних розчинів прекурсорів синтезу координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II), внутрішньокмплєксних сполук кобальту(III) з аміноспиртами та гетероядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном у видимій області спектру виконувалося на спектрофотометрі UV/VIS Specord 210 Plus в кварцевих кюветах товщиною 1 см в інтервалі довжин хвиль від 250 до 750 нм..

Згідно до закону Ламберта-Бера, відхилення оптичної густини від адитивності для ізомолярних серій розчинів розраховували за формулою 2.7:

$$\Delta A = A_{\text{експ.}} - (\varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l), \quad (2.7)$$

де $A_{\text{експ.}}$ - експериментальне значення оптичної густини, c_1 та c_2 - концентрації аміноспиртового комплексу кобальту та іонів Ni^{2+} , ε_1 та ε_2 - молярні коефіцієнти поглинання компонентів розчину. Сума $c_1 + c_2$ у всіх випадках дорівнювала 0,01 моль/л, товщина кювет l - 1 см.

2.3.3 ІЧ спектроскопія

ІЧ – спектри вивчаємих зразків отримані в області $450\text{см}^{-1} - 4000\text{см}^{-1}$ за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометру Vertex 70 (Bruker, Німеччина). Дослідження проводили попередньо формуючи у вигляді таблеток тверду фазу синтезованих сполук з додаванням броміду калію.

2.3.4 Квантово-хімічні розрахунки

Квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової будови та енергетичних характеристик молекулярних моделей координаційних сполук виконано обмеженим методом Хартрі-Фока з використанням валентного базисного набору SBKJС (Stevens, Basch, Krauss, Jasien, Cundari) та одноіменного ефективного основного потенціалу.

Використано програмний комплекс Firefly 7.1G (створений проф. А.А.Грановським у Московському державному університеті). Точність розрахунку величин повної енергії моделей складала 0,00001 а.о. (26 Дж/моль), координати атомів розраховано з точністю до 0,0001 Å.

2.3.5 Термічний аналіз

Термічні дослідження в інертній атмосфері високочистого аргону проводили в експериментальній установці, що складалась з вертикальної трубчатої електропечі, сталевого термоблоку (для забезпечення рівномірного нагріву зразків), хромель-копелевої диференційної термопари з термокомпенсацією, хромель-копелевої термопари для визначення температури середовища та комп'ютера з програмним забезпеченням для реєстрації та обробки результатів експерименту. В якості еталону використовувався попередньо прожарений за температури у 1500°C оксид алюмінію.

2.3.6 Метод газової хроматографії з хроматомаспектрометром

Газову хроматографію продуктів піролізу комплексних сполук проводили на хроматомаспектрометрі GC-MS Agilent Technologies 7890A/5975C в колонці DB-5MS (параметри колонки: довжина 30 м, діаметр 0,250 мм, товщина плівки 0,25 мкм, робочий інтервал температур 60⁰C - 325⁰C). Швидкість нагріву складала від 90⁰C до 300⁰C складала 25⁰C/хв. Температура інтерфейсу складала 280⁰C.

2.3.7 Метод рідинної хроматографії з хроматомаспектрометром

Хроматографічні дослідження проводили на приладі для високоефективної рідинної хроматографії Waters Acquity UPLC з MS/MS детектором (TQ детектор, Waters) на колонці BEH C₁₈. В якості рухомої фази використовували метанол зі швидкістю потоку 0,3 мл/хв при температурі 30⁰C. Маспектрометричні дослідження проводили на режимі MS Scan за допомогою позитивно заряджених частинок в умовах електроспрею (ES+) при капілярній напрузі 3,8 кВ. Газ-носіє азот (чистотою 99,999%, отриманий з генератора азоту NGM-11-LS-MS) подавався зі швидкістю потоку 37 л/год. Напруга конуса становила 13В. Температура джерела складала 120⁰C, температура десольватації була 200 та 450⁰C.

2.3.8 Електрохімічні дослідження

Дослідження електрокаталітичних властивостей графітового матеріалу проводили в макетному елементі типорозміру 2016 з літєвим електродом **Li/EK, ДМК, LiPF₆(LiClO₄)/анодна маса** на основі досліджуваного графітового матеріалу. Активний матеріал анодної маси розтирали з 5 мас. % полівініліденфториду, розчиненого в 1-метил-піролідоні. Потім одержану пасту наносили на очищену мідну фольгу, висушували протягом 2 годин при

температурі 120⁰С, пресували, вирізали диски діаметром 15,6 мм, зважували і розміщували в дисковому елементі типорозміру 2016.

Великий надлишок літію було використано для літійового катоду. Елемент збирали за стандартною технологією в сухій атмосфері в ізольованому перчаточному боксі. Зібрані елементи тестували за допомогою 8-канального випробувального стенду з комп'ютерним керуванням методом гальваностатичного циклування в інтервалі напруг 0,1 – 1,5В.

Потенціодинамічні та гальваностатичні випробування вуглецевих нанотрубок в процесах виділення водню проводили з використанням потенціостату Р-30 в 3-х електродній комірці при швидкості розгортки потенціалу 2 мВ/с в діапазоні потенціалів 400-600 мВ. Електрод порівняння - хлорсрібний, допоміжний електрод - платиновий, електроліт - 0,03М Н₃РО₄. Катодна маса для випробувань готувалась змішуванням вуглецевих нанотрубок (60%), звязуючого Solef Р (Vdf-HFP) (30%) розчиненого в N,N-диметилацетаміді та пластифікатора - сажі (10%). Маса наносилась на платиновий сітчастий електрод.

2.3.9 Метод електронної мікроскопії

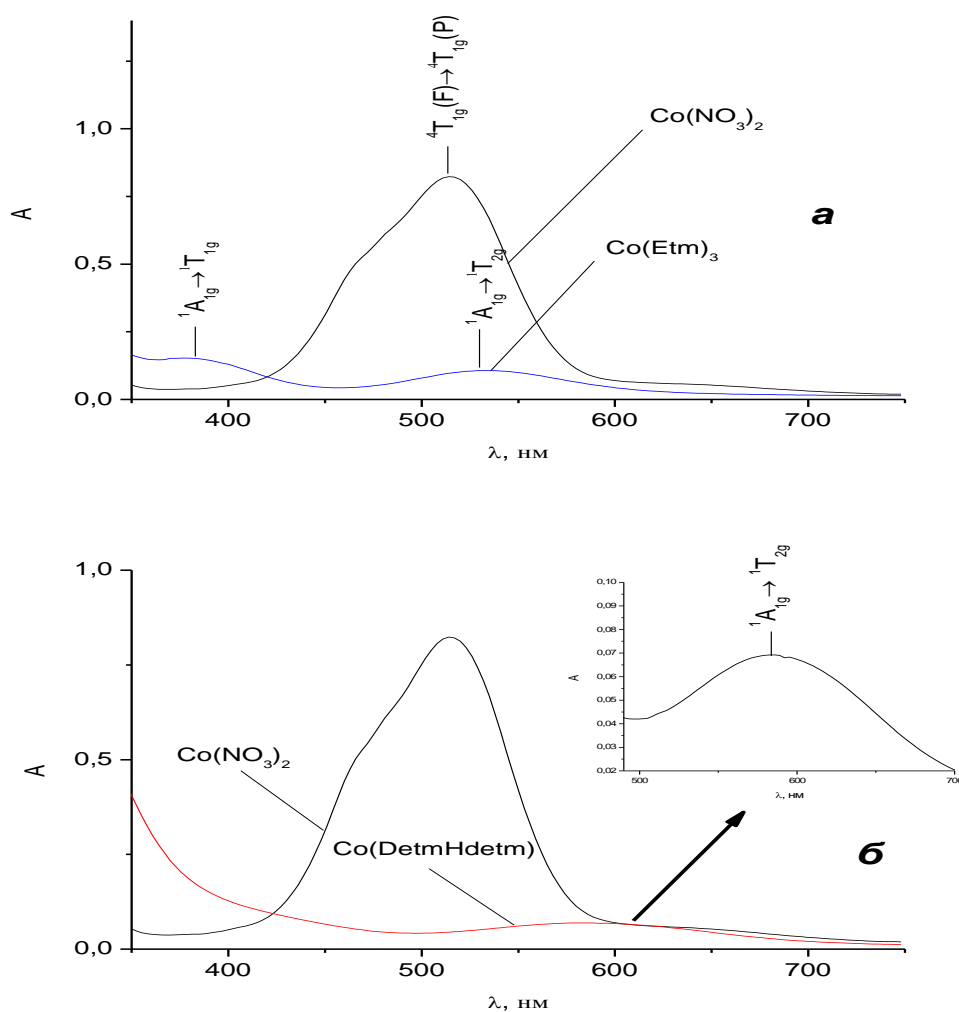
Електронні мікроскопічні дослідження проводили методом просвічуючої електронної мікроскопії на мікроскопі MET JEOL-2000 EX-II при 200 кВ. Для підготовки проб дрібнодисперсний порошок вуглецевого матеріалу диспергували в етанолі. Потім 1-2 краплі одержаної суспензії за допомогою піпетки переносили на електронно-мікроскопічне сито з полімерною підкладкою, висушували та встановлювали в мікроскоп. Характеристику поверхні проводили методом скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі Philips XL – 30 ESEM, що обладнаний енергодисперсивним рентгенівським (ЕДР) спектрометром. Зразки графітів для вивчення методом СЕМ попередньо були нанесені на мідну фольгу.

РОЗДІЛ 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ГЕТЕРОЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ 2Co-Ni З АМІНОСПИРТАМИ

3.1 Дослідження поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами в розчинах

Синтезовані внутрішньокмплесні сполуки Co(III) з етаноламінами (розділ 2.1) були досліджені у розчині методом ЕСП. На рисунках 3.1(а, б, в) наведені електронні спектри поглинання метанольних розчинів комплексів кобальту(III) з моно- (а), ди- (б) та триетаноламіном (в) у порівнянні з ЕСП нітрату кобальту(II).



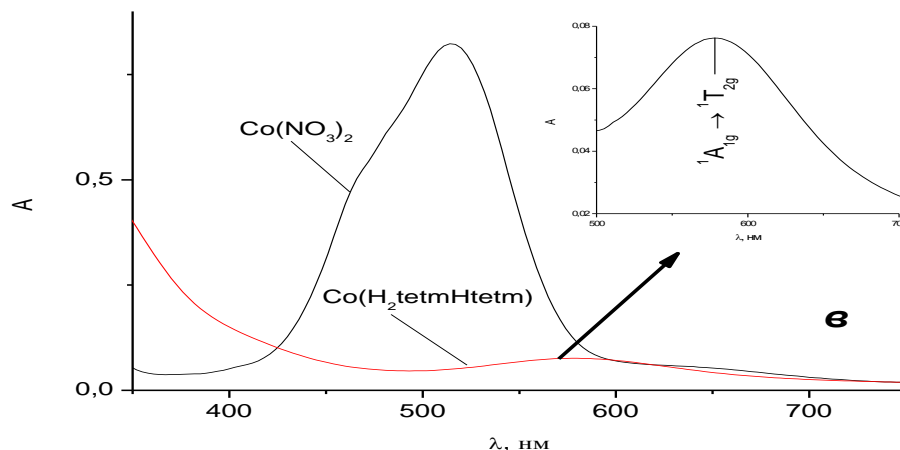


Рисунок 3.1 – Електронні спектри поглинання метанольних розчинів комплексів Co(III) з етаноламінами: Co(Etm)₃ (а), Co(DetmHdetm) (б) та Co(H₂tetmHtetm) (в); C_{Co(III)} = 1·10⁻² моль/л.

Врізка: деталізовані ЕСП комплексів Co(Etm)₃ (б) та Co(DetmHdetm) (в).

Як видно з рисунку 3.1, в ЕСП всіх досліджуваних внутрішньокмлексних сполук кобальту не залежно від типу аміноспиртів зникає максимум поглинання при 514 нм, який обумовлений переходом ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ іону Co^{2+} (причому високочастотне плече цієї смуги є наслідком спінорбітальної взаємодії в стані ${}^4T_{1g}(P)$) [110], проте спостерігаються менш інтенсивні смуги поглинання з λ_{max} при 376 та 535 нм, що характерно для $d-d$ переходів іону Co^{3+} ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ та ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ відповідно [110]. Згідно літературним даним така форма спектрів характерна для низькоспінових *cis*-ізомерних комплексів Co(III) октаедричної будови [110, 111]. Тобто, при утворенні ВКС кобальту з етаноламінами відбувається окиснення кобальту(II) до кобальту(III) у лужному середовищі (розділ 2.1, реакції 2.1, 2.2, 2.3). Варто відзначити, що структура спектрів поглинання для всіх трьох типів аміноспиртових комплексів майже не змінюється, а співвідношення інтенсивностей λ_{max} відповідних електронних $d-d$ переходів Co^{2+} та Co^{3+} мають близькі значення (таблиця 3.1), що свідчить про близьке координаційне оточення Co(III) в синтезованих комплексних сполуках Co(Etm)₃, Co(DetmHdetm) та Co(H₂tetmHtetm). Водночас в спектрах ди- та

триетаноламінних комплексів спостерігається батохромне зміщення максимуму $d-d$ переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ у порівнянні з λ_{\max} в ЕСП ВКС Co(III) з моноетаноламіном ($\lambda_{\text{Co(Etm)}_3} = 535$ нм, $\lambda_{\text{Co(H}_2\text{tetmHtetm)}} = 574$ нм, $\lambda_{\text{Co(DetmHdetm)}} = 587$ нм), що може бути обумовлено різним характером впливу поля лігандів в ряду структурно подібних сполук внаслідок різного складу координаційної сфери синтезованих ВКС Co(III) , оскільки введення додаткового хромофору в спряжене положення до системи існуючих хромофорів призводить до довгохвильового зсуву λ_{\max} [112].

Таким чином, враховуючи результати ЕСП по дослідженню ВКС Co(III) з етаноламінами, можна припустити, що найближче координаційне оточення центрального атому Co(III) у всіх синтезованих сполуках сформовано атомами кисню депротонованих спиртових груп та атомами нітрогену координованих аміноетанолят-іонів, при цьому комплекси мають викривлену октаедричну будову.

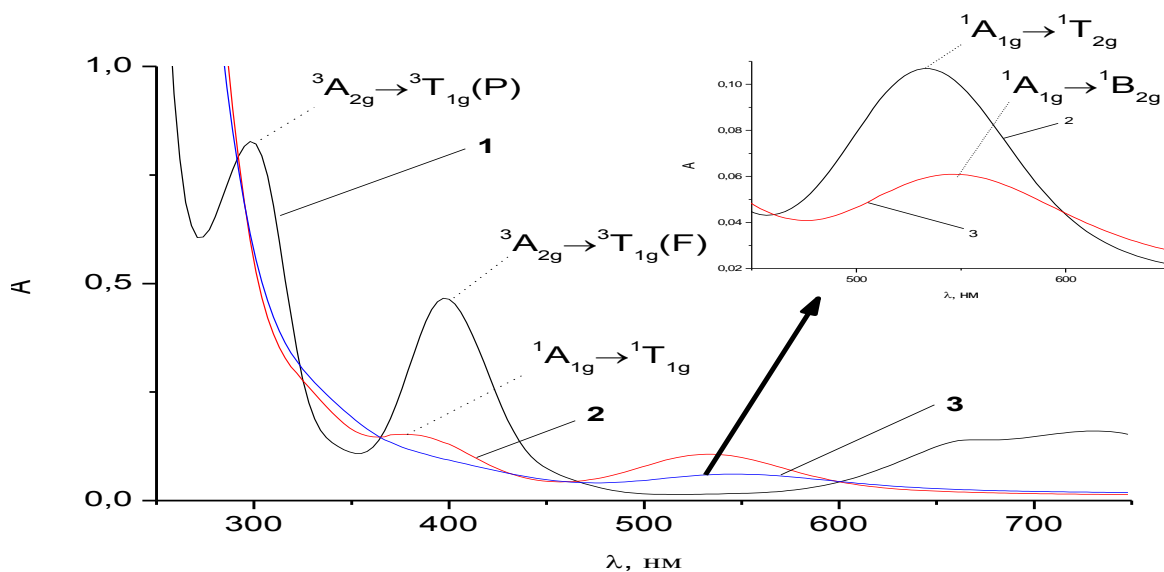


Рисунок 3.2 - Електронні спектри поглинання метанольних розчинів нітрату Ni(II) та комплексів Co(III) з моноетаноламіном: нітрат нікелю(II) (1), Co(Etm)_3 (2) та $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$ (3); $C_{\text{Co(III)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Ni(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Врізка: деталізовані ЕСП комплексів Co(Etm)_3 (2) та $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$ (3).

Гетероядерні комплекси 2Co-Ni з етаноламіновими лігандами синтезовано згідно методики, описаної в розділі 2.1. На рисунку 3.2 наведені ЕСП $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ в порівнянні з електронними спектрами комплексу $\text{Co}(\text{Etm})_3$ та нітрату нікелю(II), що використовувалися при синтезі триядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II).

Порівнюючи ЕСП гетероядерного моноетаноламінічного комплексу 2Co-Ni зі спектрами вихідних сполук, з яких був отриманий ГМК (рисунк 3.2), видно, що в гетерометалічній системі відбувається значне зменшення інтенсивності поглинання, що обумовлено внеском іона Ni^{2+} в електронну будову комплексу. Цей факт може служити доказом утворення гетерометалічного комплексу. При цьому в спектрах комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ відсутні основні максимуми поглинання, характерні для $d-d$ переходів Ni^{2+} -іону: 298 нм (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$) та 397 нм (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$), зникає максимум при 376 нм, який відповідає ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ переходу у системі термів Co^{3+} , а λ_{max} для переходу ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ Co^{3+} , зміщується в область низьких частот (з 535 нм до 547 нм) [110]. Це свідчить про зміну координаційного оточення іону Co^{3+} внаслідок утворення гетероядерної сполуки.

Також слід відмітити відсутність в спектрі ГМК максимумів поглинання іону Ni^{2+} в області 450 – 600 нм. Ймовірно, що при утворенні поліядерного комплексу відбувається перекривання смуги $d-d$ переходу Ni^{2+} ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2g}$ зі смугою $d-d$ переходу Co^{3+} ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$, внаслідок чого в ЕСП гетероядерної сполуки з'являється широка безструктурна смуга з $\lambda_{\text{max}} = 547$ нм, максимум якої суттєво зсунутий в довгохвильову область в порівнянні з λ_{max} для $\text{Co}(\text{Etm})_3$ ($\Delta\lambda = 12$ нм). Розклад вказаної смуги поглинання на Гауссові складові (рисунк 3.3.) дозволив виявити, що вона складається з двох компонент, які мають різну інтенсивність. Низькоенергетична смуга з $\lambda_{\text{max}} = 531$ нм відноситься до переходу ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2g}$ іону Ni^{2+} , що вказує на плоско-квадратне оточення нікеля в гетерометалічному комплексі [110]. Більш інтенсивна смуга з максимумом при 552 нм відповідає терму ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ іона Co^{3+} , що свідчить про наявність в

структурному фрагменті ГМК шестикоординованого кобальтвмісного хромофора.

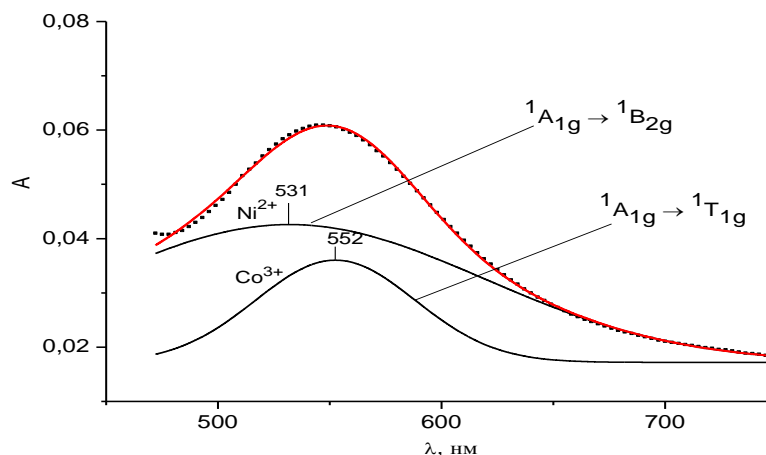
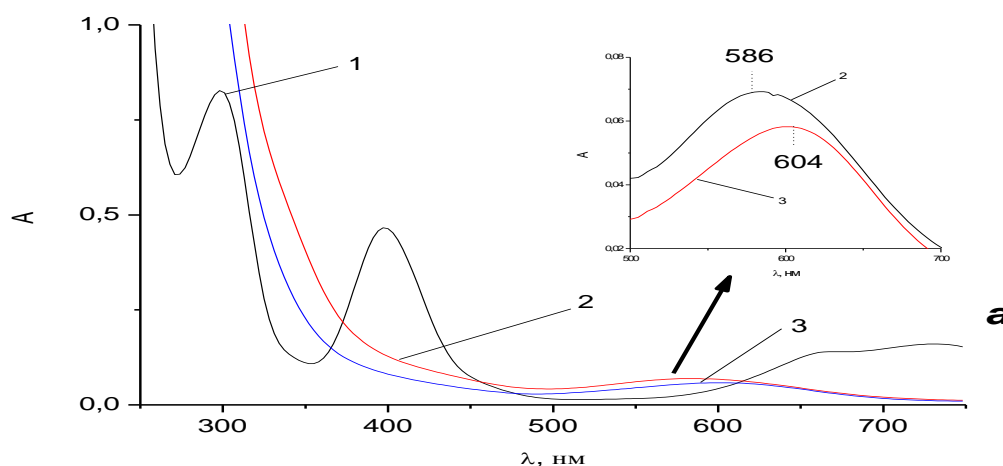


Рисунок 3.3 – Гауссівський розподіл ЕСП комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

У випадку гетерометалічного комплексу положення максимуму поглинання вказаного терму іону кобальта(III) по відношенню до відповідного в монометалічному моноетаноламінному комплексі зазнає суттєвого батохромного зсуву ($535 \rightarrow 552$ нм), а його інтенсивність значно нижче, що є однозначним доказом утворення гетерометалічних комплексних частинок, в яких іон $\text{Co}(\text{III})$ має інше координаційне оточення ніж у $\text{Co}(\text{Etm})_3$.

Для гетерометалічних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з диетаноламіном та триетаноламіном електронні спектри поглинання наведені на рисунках 3.4 (а) та 3.4 (б) відповідно.



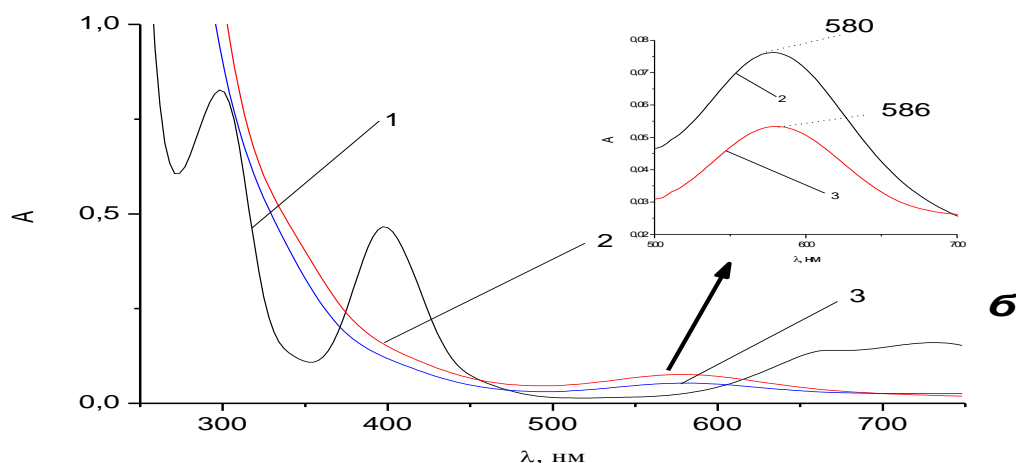


Рисунок 3.4 - Електронні спектри поглинання метанольних розчинів $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ (а) та $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2$ (б) у порівнянні з ЕСП прекурсорів для отримання ГМК: нітрат нікелю(II) (1а, б), $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$ (2а), $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ (3а), $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$ (2б), $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2$ (3б); $C_{\text{Co(III)}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Ni(II)}}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Врізка: деталізовані ЕСП ВКС Co(III) (2) та ГМК Co(III)-Ni(II) (3).

Як і у випадку моноетаноламінового ГМК для гетерометалічних комплексів з ди- та триетаноламіном слід відмітити батохромне зміщення максимуму поглинання у високоенергетичну область спектру в порівнянні зі спектрами ВКС Co(III) з вищевказаними аміноспиртами ($\Delta\lambda_{\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2 - \text{Co}(\text{DetmHdetm})} = 18$ нм, $\Delta\lambda_{\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2 - \text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})} = 6$ нм), що є свідченням протікання реакцій утворення гетероядерних комплексів. Характер спектральних кривих та співвідношення максимумів λ_{max} відповідних електронних $d-d$ переходів Ni^{2+} та Co^{3+} для моно-, ди- та триетаноламінових гетерометалічних комплексів мають близьке значення (таблиця 3.1), що може свідчити про близьке координаційне оточення Ni(II) в утворених поліядерних комплексних сполуках $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ та $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2$.

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

Таблиця 3.1 - 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	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	7,12
	535	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	
Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂	547	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}(\text{Ni}^{2+})$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(\text{Co}^{3+})$	6,09
Co(DetmHdetm)	586	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	5,32
{Ni[Co(DetmHdetm)] ₂ }(NO ₃) ₂	604	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}(\text{Ni}^{2+})$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(\text{Co}^{3+})$	5,82
Co(H ₂ tetmHtetm)	580	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	7,62
{Ni[Co(H ₂ tetmHtetm)] ₂ }(NO ₃) ₂	586	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}(\text{Ni}^{2+})$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(\text{Co}^{3+})$	17,73

Ni(NO₃)₂ : ВКС Co(III) за сталої суми концентрацій цих компонентів при довжині хвилі 450 нм, яка відповідає ізобестичній точці в спектрах поглинання внутрішньокмплесних сполук кобальту(III) та ГМК кобальту(III)-нікелю(II). На рисунку 3.5 (а, б) наведені відхилення оптичної густини від адитивності для ізомолярних серій розчинів у випадку ГМК 2Co-Ni з моно- та диетаноламіновим лігандами (для системи Ni²⁺:[Co(H₂tetmHtetm)] залежність аналогічна до 3.5б).

Як видно з рисунку 3.5, криві залежності оптичної густини (ΔA) від складу розчину характеризується екстремальною точкою, яка відповідає співвідношенню $\text{Co}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 2:1$, що вказує на утворення триядерних

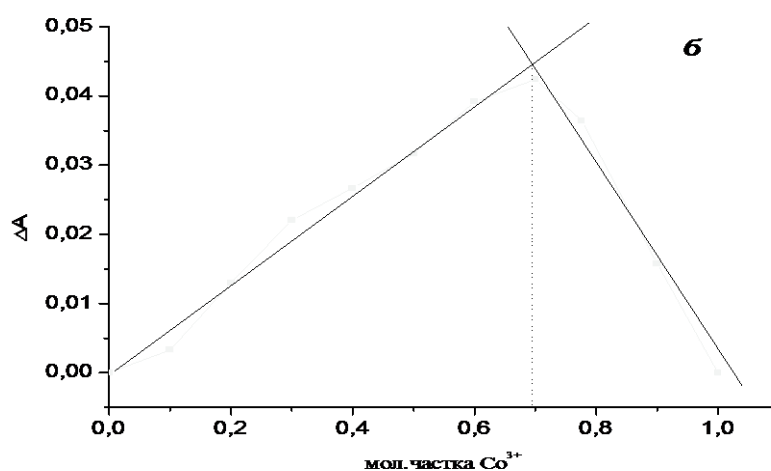
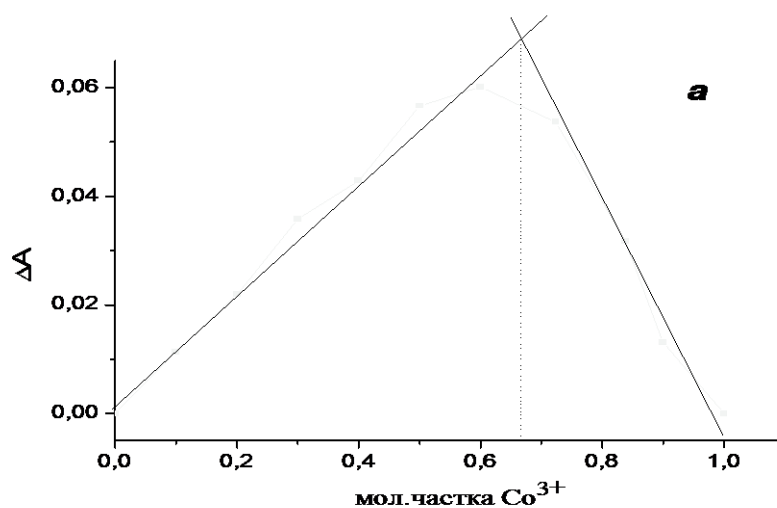


Рисунок 3.5 - Відхилення від адитивності оптичної густини в ізомолярній серії розчинів систем $\text{Ni}^{2+} : [\text{Co}(\text{Etm})_3]$ (а) та $\text{Ni}^{2+} : [\text{Co}(\text{DetmHdetm})]$ (б); $C_{\text{Ni}^{2+}+\text{CoL}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 450$ нм.

комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновим лігандами складу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2\}(\text{NO}_3)_2$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ та $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$. 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 внутрішньокомплексних сполук $\text{Co}(\text{III})$. Координаційне число $\text{Ni}^{2+} = 4$, що відповідає плоско-квадратній конфігурації координаційного вузла. Координаційний поліедр іону Co^{3+} в гетероядерних комплексах має викривлене октаедричне.

Отримані спектроскопічні дані для гетерометалічних координаційних сполук були використані для проведення квантово-хімічних розрахунків обмеженим методом Хартрі-Фока, враховуючи конфігурацію йона нікелю d^8 , з метою уточнення будови $\{Ni[Co(Etm)_3]_2\}(NO_3)_2$, $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$ та $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$.

3.2 Дослідження поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами методом ІЧ-спектроскопії

Аналізуючи характеристичні смуги коливання ІЧ-спектрів ВКС кобальту(III) та поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами, одержано результати, що дають змогу визначити спосіб координації іонів металів у досліджених сполуках[113]. Інтерпретацію ІЧ-спектрів було проведено з використанням даних, відомих з літератури[114]. На рисунку 3.6 представлені ІЧ-спектри внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) та гетероядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіновими лігандами. Високочастотна область ІЧ-спектру характеризується смугами коливання при 3350, 3250 и 3140 cm^{-1} , зумовлених валентними коливаннями ОН групи, антисиметричними и симетричними валентними коливаннями N-H зв'язків відповідно. Водночас також наявні характеристичні смуги 2935 та 2840 cm^{-1} валентних асиметричних та симетричних коливань CH_2 , 1655 та 1600 cm^{-1} просторових деформаційних коливань ОН та NH, 1359 cm^{-1} плоских деформаційних коливань ОН, 1070 та 1039 cm^{-1} частотні коливання $\nu(C-O)$ і $\nu(CN)$. Область коливання зв'язку СО в області 1070 - 1010 cm^{-1} вказує на координацію лігандів через атом кисню. Також у спектрах комплексних сполук виявлені слабо інтенсивні смуги в області 450 – 590 cm^{-1} , що відносяться до смуг валентних коливань зв'язку М-О та М-N.

На рисунках 3.7 та 3.8 представлені ІЧ-спектри ВКС кобальту(III) та гетероядерного комплексу 2Co-Ni з ді- та триетаноламіновими лігандами.

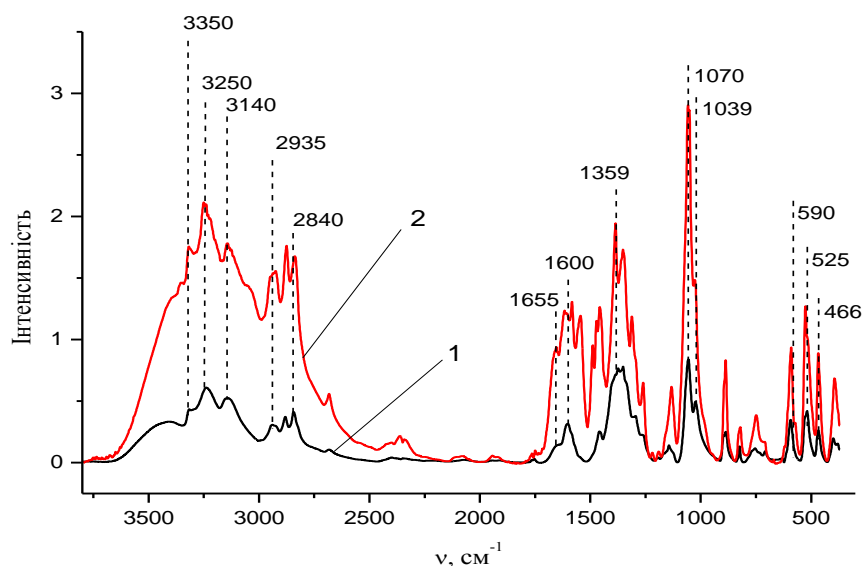


Рисунок 3.6 - ІЧ спектри комплексів Co(III) з моноетаноламіном: 1 - $\text{Co}(\text{Etm})_3$; 2 - $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

Положення основних смуг коливання для даного типу комплексів як і у випадку моноетаноламінового комплексу знаходиться в областях $3400 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, $1650-1200 \text{ cm}^{-1}$, $1100-1020 \text{ cm}^{-1}$ та $750-500 \text{ cm}^{-1}$, що вказує на однаковий характер хімічних зв'язків та координацію лігандів стосовно центрального атому металу для всіх трьох типів комплексів. Основні коливальні частоти ІЧ-спектрів координаційних сполук $\text{Co}(\text{Etm})_3$, $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$, $\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ наведені в таблиці 3.2.

Найбільш інформативною для встановлення зміни координаційного оточення Co^{3+} внаслідок утворення гетерометалічного комплексу 2Co- Ni з аміноспиртами є область $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$. Для всіх трьох типів комплексів у вказаній частині діапазону коливань спостерігається зміщення смуг коливань гетерометалічних комплексів у порівнянні з ВКС кобальту(III). Деформаційні коливань $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$, що поглинають у цій області є чутливими до протікання реакцій комплексоутворення. 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.

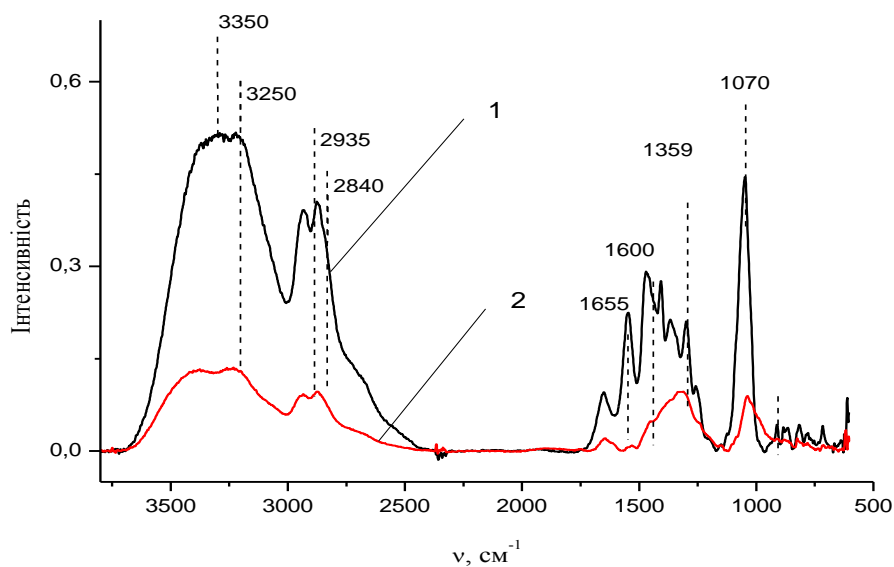


Рисунок 3.7 - ІЧ спектри комплексів Co(III) з диетаноламіном: 1 - $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$; 2 - $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$

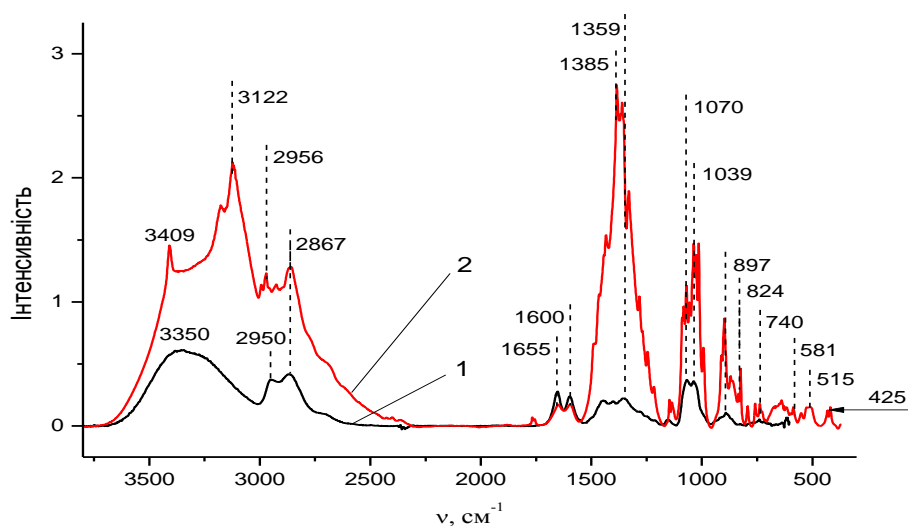


Рисунок 3.8 - ІЧ спектри комплексів Co(III) з триетаноламіном: 1 - $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$; 2 - $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$

Отримані результати ІЧ спектроскопії твердої фази синтезованих координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами

підтверджують результати, отримані у розділі 3.1 для спиртових розчинів цих комплексів стосовно будови та координаційного оточення Co^{3+} та Ni^{2+} . Це дало можливість додаткового уточнення структури цих сполук для використання у подальших квантово-хімічних розрахунках.

Таблиця 3.2 - Основні коливальні частоти ІЧ-спектрів координаційних сполук ВКС кобальту(III) та триядерних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами

Коливання, cm^{-1}	$\text{Co}(\text{Etm})_3$	$\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{DetmHdetm})$	$\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2\}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$	$\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2\}$
$\nu(\text{OH})$	3410	3410	3320	3380	3350	3409
$\nu(\text{NH}_2)$	3315	3315				3175
	3250	3250	3230	3230	3175	3122
	3140	3140				
$\nu(\text{CH})$	2935	2935	2935	2935	2975	2975
	2878	2878	2878	2878	2925	2925
	2841	2841	2685	2685	2867	2867
	2685	2685			2685	2685
$\delta(\text{NH})$	1655	1655	1653	1653	1655	1655
	1600	1600	1550		1605	1605
$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$	1458	1447	1470	1462	1450	1441
	1388	1381	1408	1398	1385	1378
	1357	1349	1367	1359	1359	1346
			1301	1292		
$\nu(\text{C-O})$ $\nu(\text{C-N})$	1265	1265			1150	1150
	1134	1134	1255	1254	1070	1070
	1057	1057	1048	1039	1039	1039
$\nu(\text{C-C})$			912	912	897	897
	890	890	870	870	824	824
			817	817		
$\nu(\text{M-O})$	750	750			740	740
	591	591	718	718	581	581
	525	525				

3.3 Дослідження будови поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами за допомогою квантово-хімічних розрахунків

3.3.1 Триядерний комплекс 2Co-Ni з моноетаноламіном

В процесі вивчення поліядерної сполуки $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, важливо було встановити просторове розміщення новоутворених екзо-лігандів $[\text{Co}(\text{Etm})_3]$ у комплексі з нікелем (II).

Враховуючи наявність[4] двох геометричних ізомерів ВКС кобальту (III) (fac- та mer-, рисунок 1.1), для визначення найбільш вірогідної просторової конфігурації отриманого комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ проводився квантово-хімічний розрахунок декількох варіантів просторової будови вищенаведеної сполуки, зображених на рисунку 3.9.

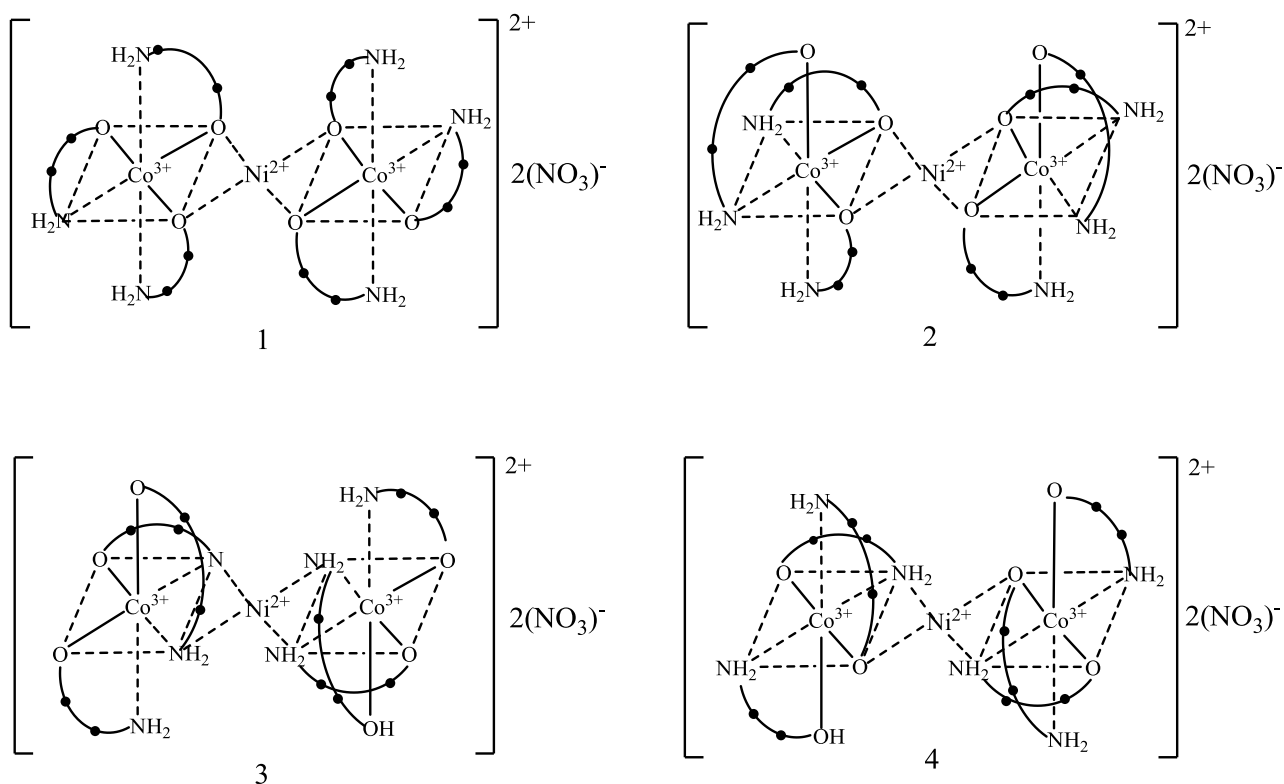


Рисунок 3.9 - Можливі структури $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

Згідно проведених розрахунків (результати яких наведені в таблиці 3.3), найвірогідніше існування структури з найменшою енергією, тобто структура

№1 є найоптимальнішою (Додаток В). Аналізуючи її будову можна зробити висновок, за яким найбільш енергетично вигідним варіантом є координація двох *mer*-ізомерів $[\text{Co}(\text{Etm})_3]^{2-}$ навколо іону Ni^{2+} через місткові атоми оксигену.

Таблиця 3.3 - Розрахункові значення енергії молекули комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

	Розраховане енергетичне значення, кДж/моль
Просторова структура №1	$-2,1023 \cdot 10^8$
Просторова структура №2	$-2,1022 \cdot 10^8$
Просторова структура №3	$-2,102185 \cdot 10^6$
Просторова структура №4	$-2,102127 \cdot 10^6$

Основні довжини зв'язків в оптимізованій структурі наведені в таблиці 3.4. За отриманими результатами можна стверджувати про плоскочватратну координацію обох екзо-лігандів $\text{Co}(\text{Etm})_3$ навколо атому нікелю(II). При цьому NO_3^- -йони не входять до внутрішньої координаційної сфери триядерного комплексу і вірогідно входять до зовнішньосферного оточення координаційного йону $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2\}^{2+}$

Таблиця 3.4 - Основні довжини зв'язків структури $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Co(1)-O(5)	1,871	Ni(1)-O(1)	1,980	Co(2)-O(2)	1,915
Co(1)-N(1)	2,041	Ni(1)-O(4)	1,954	Co(2)-O(3)	1,887
Co(1)-O(1)	1,867	Ni(1)-O(2)	1,953	Co(2)-N(2)	2,041
Co(1)-O(4)	1,915	Ni(1)-O(3)	1,980	Co(2)-O(6)	1,871

компенсуючи його заряд. Підтвердженням цього є відстань між атомами Ni(1)-N(7) та Ni(1)-N(8), що складає відповідно 3,542 Å та 3,541 Å і є практично у 2 рази більше ніж зв'язки в межах лінії Co(1)⋯Ni(1)⋯Co(2). Валентний кут при атомі Ni складає 179,94° маючи мінімальне відхилення від ідеального кута 1° (Додаток В).

3.3.2 Триядерний комплекс 2Co-Ni з диетаноламіном

Оскільки координаційне оточення кобальту(III) у диетаноламіновій ВКС, яка використовується як прекурсор у отриманні $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$, становить CoO_4N_2 , атоми нітрогену у внутрішньокмплесній сполуці можуть розташовуватися в цис- або транс-положенні, що відповідає наявності двох геометричних ізомерів, які досліджувалися експериментально [4-6]. Ці ізомери можуть по різному координуватися навколо атомів нікелю(II), тому можна собі уявити утворення низки можливих ізомерних структур гетерометалічного комплексу загальною формулою $Ni[Co(DetmHDetm)]_2(NO_3)_2$.

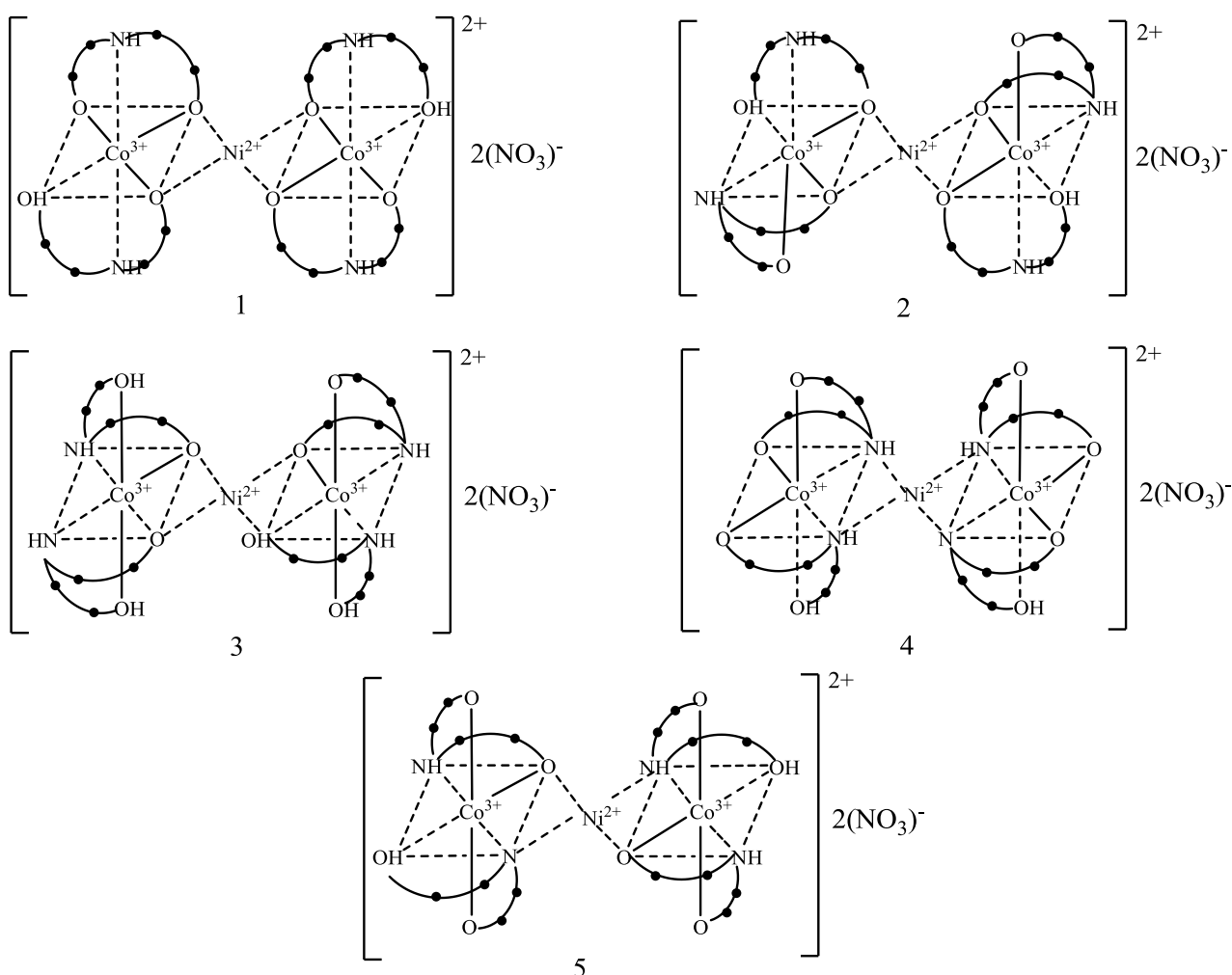


Рисунок 3.10 - Можливі структури $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$

Для визначення найбільш імовірної просторової конфігурації вищенаведеної поліядерної сполуки кобальту(III)-нікелю(II) було проведено

квантово хімічні розрахунки трьох можливих структур, наведених на рисунку 3.10.

Згідно проведених розрахунків (результати яких наведені в таблиці 3.5), найвірогідніше існування структури з найменшою енергією, тобто структура №2 є найоптимальнішою (Додаток Г). Основні довжини зв'язків в оптимізованій структурі наведені в таблиці 3.6. За отриманими результатами можна стверджувати про плоскоквадратну координацію обох екзо-лігандів Co(DetmHdetm) навколо атому нікелю(II).

Таблиця 3.5 - Розрахункові значення енергії молекули комплексу $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$

	Розраховане енергетичне значення, кДж/моль
Просторова структура №1	$-2,193244 \cdot 10^6$
Просторова структура №2	$-2,193249 \cdot 10^6$
Просторова структура №3	$-2,193162 \cdot 10^6$
Просторова структура №4	$-2,193016 \cdot 10^6$
Просторова структура №5	$-2,193168 \cdot 10^6$

При цьому NO_3^- -йони не входять до внутрішньої координаційної сфери триядерного комплексу і вірогідно входять до зовнішньосферного оточення координаційного йону $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}^{2+}$ компенсуючи його заряд.

Таблиця 3.6 - Основні довжини зв'язків структури $Ni[Co(DetmHdetm)]_2(NO_3)_2$

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Co(1)-O(5)	1,9561	Ni(1)-O(1)	1,944	Co(2)-O(2)	1,8502
Co(1)-N(1)	1,9955	Ni(1)-O(4)	1,904	Co(2)-O(3)	1,9149
Co(1)-O(1)	1,9155	Ni(1)-O(2)	1,905	Co(2)-N(2)	1,9958
Co(1)-O(4)	1,8505	Ni(1)-O(3)	1,945	Co(2)-O(6)	1,9562

Валентний кут при атомі Ni складає $179,29^{\circ}$ маючи мінімальне відхилення від ідеального кута $<1^{\circ}$ (Додаток Г).

3.3.3 Триядерний комплекс 2Co-Ni з триетаноламіном

Будова внутрішньокмлексної сполуки $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$ з транс-розташуванням донорних атомів нітрогену вперше була описана авторами в роботі [7]. Проте структура триядерного комплексу на основі 2Co-Ni чи інших

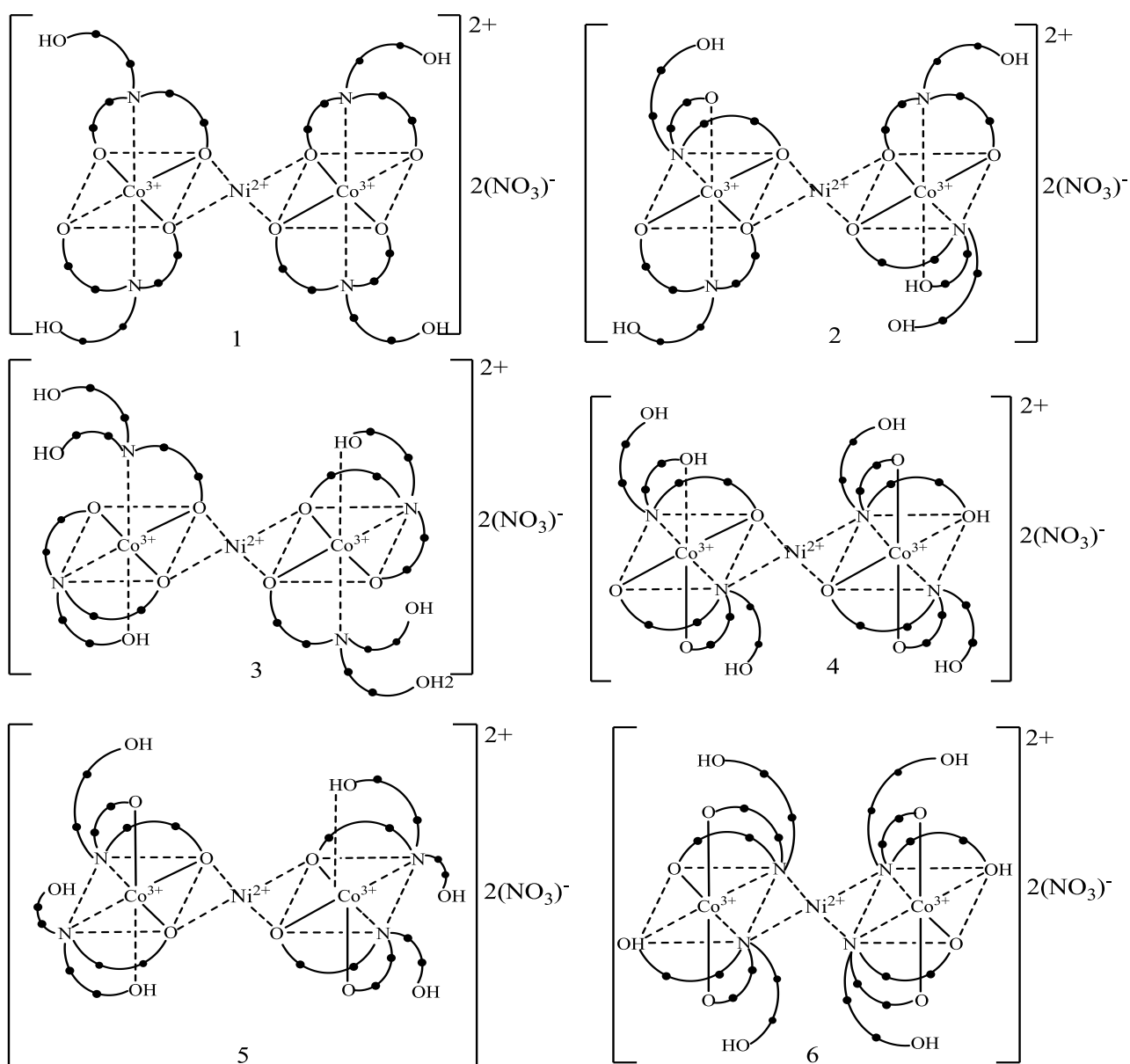


Рисунок 3.11 - Можливі структури $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$

металів з утворенням місткових зв'язків М-О-С описана лише гіпотетично. Для визначення просторової конфігурації триядерного гетерометалічного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном, було проведено квантово хімічні розрахунки чотирьох можливих структур, які наведені на рисунку 3.11. Результати квантово хімічного розрахунку наведені в таблиці 3.7. Згідно отриманих значень, з точки зору енергетичної стійкості найвірогідніше існування оптимальної структури №4 (Додаток Д) яка має найменше значення енергії молекули.

Таблиця 3.7 - Розрахункові значення енергії молекули комплексу $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$

	Розраховане енергетичне значення, кДж/моль
Просторова структура №1	$-2,493804 \cdot 10^6$
Просторова структура №2	$-2,493726 \cdot 10^6$
Просторова структура №3	$-2,494041 \cdot 10^6$
Просторова структура №4	$-2,493798 \cdot 10^6$
Просторова структура №5	$-2,493836 \cdot 10^6$
Просторова структура №6	$-2,493601 \cdot 10^6$

За будовою оптимальної структури, два цис-NN ізомери внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з триетаноламіном координуються навколо іона Ni^{2+} через місткові атоми оксигену. Враховуючи літературні дані про те, що транс-ізомер є більш стійким, цей результат зацікавив.

Основні довжини зв'язків в оптимізованій структурі наведені в таблиці 3.8. За отриманими результатами можна стверджувати про плоскочватратну координацію обох екзо-лігандів $Co(H_2tetmHtetm)$ навколо атому нікелю(II). Водночас нітрат-йони не входять до внутрішньої координаційної сфери

триядерного комплексу і вірогідно входять до зовнішньосферного оточення координаційного йону $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}^{2+}$ компенсуючи його заряд.

Таблиця 3.8 - Основні довжини зв'язків структури $Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2(NO_3)_2$

Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å	Зв'язок	Довжина, Å
Co(1)-O(5)	1,8675	Ni(1)-O(1)	1,9392	Co(2)-O(2)	1,8784
Co(1)-N(1)	2,0073	Ni(1)-O(4)	1,9432	Co(2)-O(3)	1,8709
Co(1)-O(1)	1,8727	Ni(1)-O(2)	1,9452	Co(2)-N(2)	2,0017
Co(1)-O(4)	1,8813	Ni(1)-O(3)	1,9432	Co(2)-O(6)	1,8543

Валентний кут при атомі Ni складає $173,64^{\circ}$ маючи відхилення від ідеального кута $<7^{\circ}$ (Додаток Д).

3.4 Висновки до третього розділу

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях [115-123].

Методом електронних спектрів поглинання у розчинах встановлено, 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 внутрішньокмплексних сполук Co(III). Координаційне число Ni^{2+} становить 4, а структура координаційного вузла відповідає плоско-квадратній конфігурації. Координаційний поліедр іону Co^{3+} в гетероядерних комплексах має викривлене октаедричне. Інтерпретовані результати ІЧ спектроскопії твердої фази синтезованих координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами вказує про однакову координацію CH_2 -груп в цих комплексах. Отримані дані використані для остаточного уточнення структур комплексів за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК 2Co-Ni З ЕТАНОЛАМІНАМИ

4.1 Дослідження процесу піролізу гетероядерних комплексів, нанесених на поверхню графіту

Дослідження процесу утворення модифікуючих активних центрів на поверхні графітів проведені методом ДТА[124, 125]. Їх результати представлені на рисунку 4.1 та 4.2. В якості графітових матриць використовували закордонний графіт LBG-73 виробництва Superior Graphite (США), який використовується в хімічних джерелах струму. Крім того, були використані також 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.

На рисунку 4.1 показана термограма для вихідного графіту марки GP-1 та графіту тієї ж марки, поверхню якого модифікували триядерним гетерометалічним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з моно- та триетаноламіном. В залежності від типу модифікуючого комплексу, процес термічного розкладу дещо відрізняється.

При досягненні температури близько 100⁰С спостерігається розтягнутий температурний ефект на всіх трьох кривих, що триває до близько 200⁰С та ймовірно характеризує втрату кристалізаційної води комплексів та води, що знаходиться в порах графіту. Надалі ж при термолізі зразків, температурні ефекти реєструються лише на модифікованому графіті (криві 2 та 3). Органічні ліганди починають розкладатися при температурах 250⁰С (у випадку триетаноламінового ліганду) та 300⁰С (у випадку моноетаноламінового ліганду).

При подальшому нагріванні після закінчення термодеструкції органічних залишків вірогідно відбуваються процеси утворення шпінелеподібних активних

центрів, що для модифікатора на основі поліядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з моноетаноламіном триває

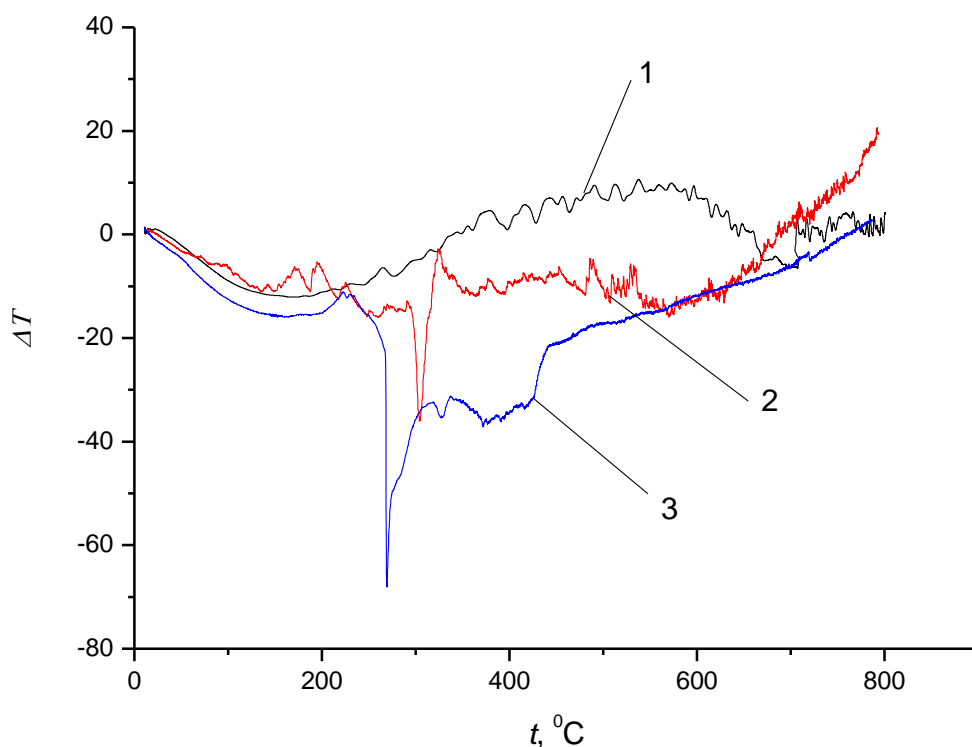


Рисунок 4.1 – Термограма вихідного та модифікованого вітчизняного графіту марки GP-1 (швидкість нагрівання $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$)

1 – графіт GP-1

2 - графіт GP-1 з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

3 - графіт GP-1 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$

приблизно до 400°C , а для модифікатора на основі триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном процеси закінчуються близько 450°C . Надалі, при збільшенні температури піролізу вище 600°C відбуваються вже структурні перетворення з утворенням змішаних оксидів нікелю та кобальту.

Для порівняння різних марок графіту, проведено термогравіметричне дослідження матеріалів на основі іноземного графіту марки LBG-73, а саме графіту цієї ж марки з нанесеним на його поверхню комплексом $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ та інертної підкладки Al_2O_3 , модифікованої таким

же поліядерним гетерометалічним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіновим лігандом.

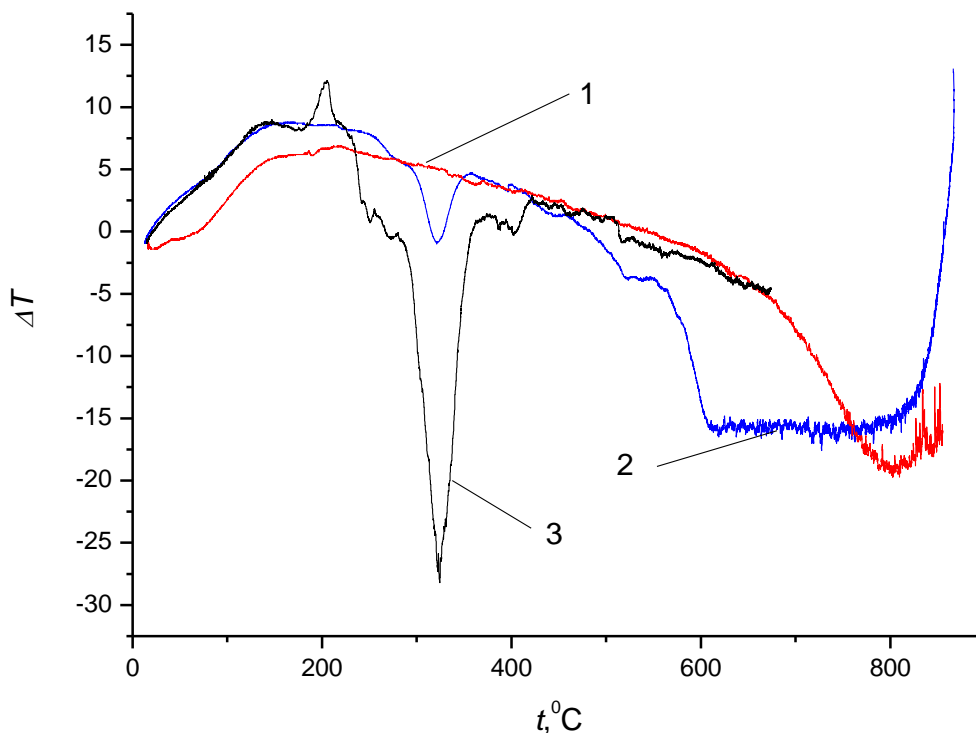


Рисунок 4.2 – Порівняльна термограма піролізу чистого графіту марки LBG-73, модифікованого графіту LBG-73 та поліядерного гетерометалічного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном на інертній підкладці оксиду алюмінію.

1- графіт LBG-73

2- графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2\}$

3 - Al_2O_3 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2\}$

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.

Проводячи паралелі між рисунками 4.1 та 4.2, можна також помітити наступні особливості. Характер процесу термічного розкладу комплексів, нанесених на графіт, залежить від природи лігандів. Так, для моноетаноламінового комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ він практично завершується вже при $350\text{-}400^\circ\text{C}$, в той час, як триетаноламіновий комплекс закінчує розкладатися близько 450°C (рисунок 4.1). Близько 600°C на кривих ДТА спостерігається підйом (рисунок 4.1), на інертній підкладці оксиду алюмінію такого не спостерігається (рисунок 4.2). Очевидно, це може свідчити про наявність екзотермічного процесу ймовірного відновлення графітом оксидів кобальту та нікелю шпінелеподібного центру до чистого металу, що, напевно, призведе до втрати каталітичної активності модифікованого матеріалу. Тому температура піролізу має вибиратися таким чином, щоб, по-перше, забезпечити повний розклад комплексу, і по-друге, уникнути відновлення утворених поверхневих оксидів до металів.

Ці міркування враховані нами при дослідженні каталітичних властивостей модифікованих матеріалів, результати яких викладені у главі 5.

4.2 Масспектрометричне дослідження координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами

Об'єктом дослідження були метанольні розчини внутрішньо-комплексних сполук кобальту(III) та триядерних сполук 2Co-Ni з моно-, ді- та триетаноламінами (HEtm , H_2Detm та H_3Tetm відповідно), утворенні безпосередньо після синтезів описаних вище. Спершу проводилися хроматографічні дослідження методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з метою визначення умов проведення наступних спектроскопічних досліджень методом мас-спектрів. Підібрані тип колонки та загальні умови хроматографування наведені в розділі 2.3.7.

Наступним кроком було проведення сканування мас-спектра позитивно заряджених іонів, утворених з компонентів цього піку з визначенням відношенням m/z . Результати дослідження мас-спектрів розчину ВКС Co(III) з моноетаноламіном $\text{Co}(\text{Etm})_3$ наведені на рисунках 4.3а та 4.3б.

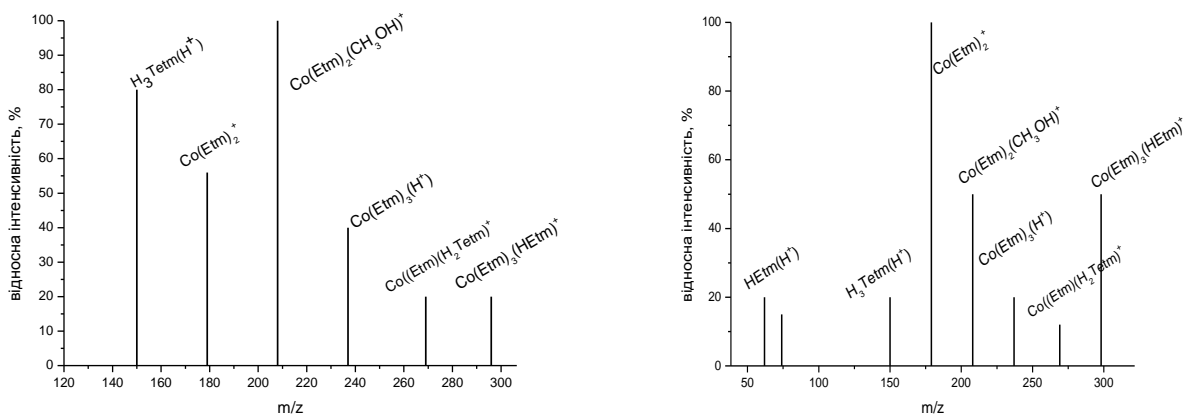


Рисунок 4.3 - Мас-спектр ВКС Co(III) з моноетаноламіном: (а) температура десольватації 200 °С, (б) температура десольватації 450 °С

За отриманими результатами можна інтерпретувати механізм утворення позитивно заряджених іонів в умовах ESI, який полягає спочатку в протонізації комплексної частинки $\text{Co}(\text{Etm})_3(\text{H}^+)$, а далі протонований іон може відщеплювати молекулу моноетаноламіну HEtm з утворенням зарядженого іона $[\text{Co}(\text{Etm})_2]^+$.

В свою чергу цей іон може приєднувати молекулу метанолу $[\text{Co}(\text{Etm})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$. Також можливе приєднання молекули моноетаноламіну до вихідного протонованого іону з утворенням частинки $[\text{Co}(\text{Etm})_2(\text{HEtm})]^+$.

Пік відщепленого моноетаноламіну спостерігається лише у спектрі (б) (450°C). Однак в обох спектрах наявні сильні піки триетаноламіну. Очевидно, він утворюється при відщепленні аміаку від молекул моноетаноламіну за реакцією $3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 + 2\text{NH}_3$ (див. розділ, присвячений піролізу комплексів). Наявність значної кількості триетаноламіну призводить до утворення іона $[\text{Co}(\text{Etm})\text{H}_2\text{Tetm}]^+$, в якому триетаноламін заміщує

моноетаноламій в координаційному оточенні кобальту. На рисунку 4.4 наведена загальна схема утворення іонів.

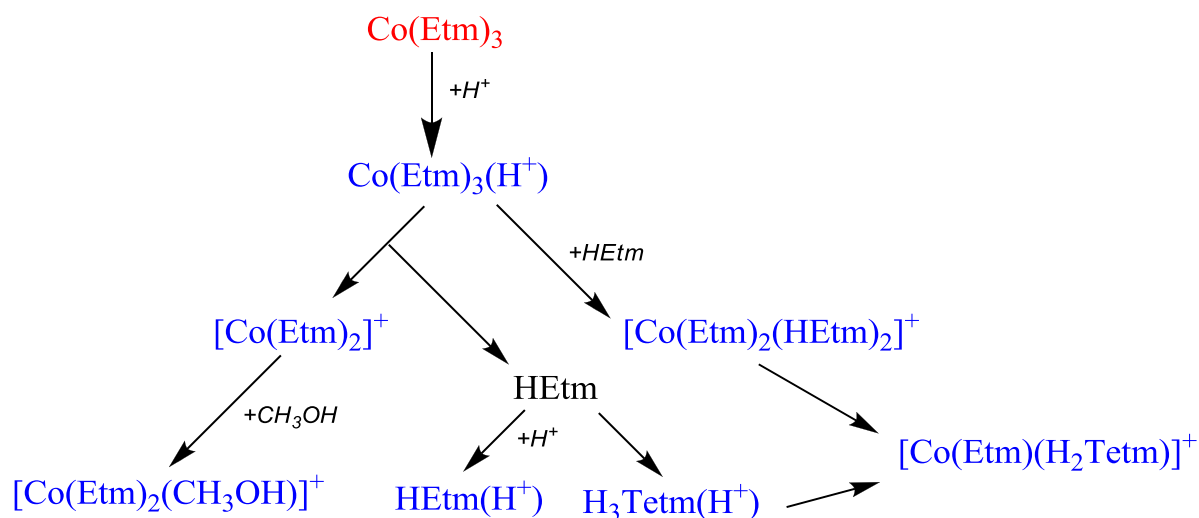


Рисунок 4.4 - Схема розкладу комплексу Co(Etm)_3 за результатами мас-спектрометрії ESI

Результати дослідження мас-спектрів розчину триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ наведені на рисунках 4.5а та 4.5б. За допомогою отриманих даних можна запропонувати дві схеми утворення іонів в умовах ESI з гетероядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном. В першому випадку відбувається дисоціація з відщепленням зовнішньосферних нітрат-іонів з утворенням частинок $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)\}^+$ та $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2\}^{2+}$, а у другому протонізація з утворенням $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2\}(\text{H}^+)$ та $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2\}(2\text{H}^+)$. Водночас позитивно заряджений йон $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)\}^+$ може відщеплювати молекулу ВКС Co(III) з утворенням частинки $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3](\text{NO}_3)\}^+$, а відщеплена частинка внутрішньоконплексної сполуки внаслідок протонування утворюються йони $[\text{Co}(\text{Etm})_3](\text{H}^+)$, $[\text{Co}(\text{Etm})_2]^+$ та $[\text{Co}(\text{Etm})_2(\text{HEtm})_2]^+$, які можна знайти у мас-спектрі чистого ВКС Co(III) з моноетаноламіном (рисунки 4.3а, 4.3б). Крім того, в результаті термодеструкції в системі з'являються іони протонованих ди- (а) та триетаноламіну (а,б), що утворюються з відщепленого моноетаноламіну з виділенням аміаку (див. вище).

Побічною реакцією є відщеплення молекули води від діетаноламіну з утворенням гетероциклічної сполуки з масовим числом 88 (а).

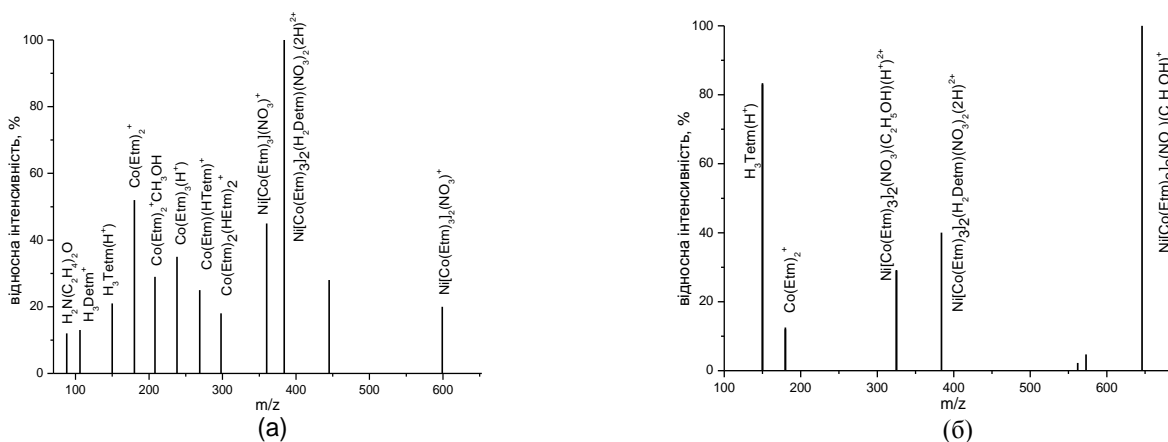


Рисунок 4.5 - Мас-спектр тримерного

комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

(а) температура десольватації 200 °С, (б) температура десольватації 450 °С

Цікавою особливістю є координація молекули діетаноламіну біля нікелю в тримерному комплексі з утворенням частинки з відношенням $m/z=384$ ($z=+2$). У «високотемпературному» спектрі вміст цього іона зменшується, а натомість з'являється дуже інтенсивний пік з $m/z=646$ ($z=+1$), який може відповідати іону, що містить молекулу етанолу, $\{Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)(C_2H_5OH)\}^+$. В спектрі (б) також наявний пік з масовим числом вдвічі меншим, що може свідчити про утворення аналогічного двозарядного іона. Етанол у системі, очевидно, з'являється за рахунок побічних реакцій відщепленого ліганду (див. розділ, присвячений піролізу комплексів).

На рисунку 4.6 наведена загальна схема утворення іонів. Мас-спектри ВКС кобальту з діетаноламіном значно простіші, ніж для відповідної сполуки з моноетаноламіном, що розглядалися вище. Слід відмітити, що спектри практично однакові для температур десольватації 200°C і 450°C. На рисунку 4.7 наведений спектр, отриманий при температурі десольватації 200°C.

Таким чином, у мас-спектрі $Co(DetmHdetm)$ спостерігається доволі слабкий пік протонованої ВКС з $m/z=267$ ($z=+1$), дуже інтенсивний пік, що

відповідає вільному діетаноламіну, $m/z=106$ ($z=+1$), та піки, що відповідають гетероциклічній сполуці – продукту відщеплення води від діетаноламіну, $m/z=88$ ($z=+1$), і вільного триетаноламіну, $m/z=160$ ($z=+1$).

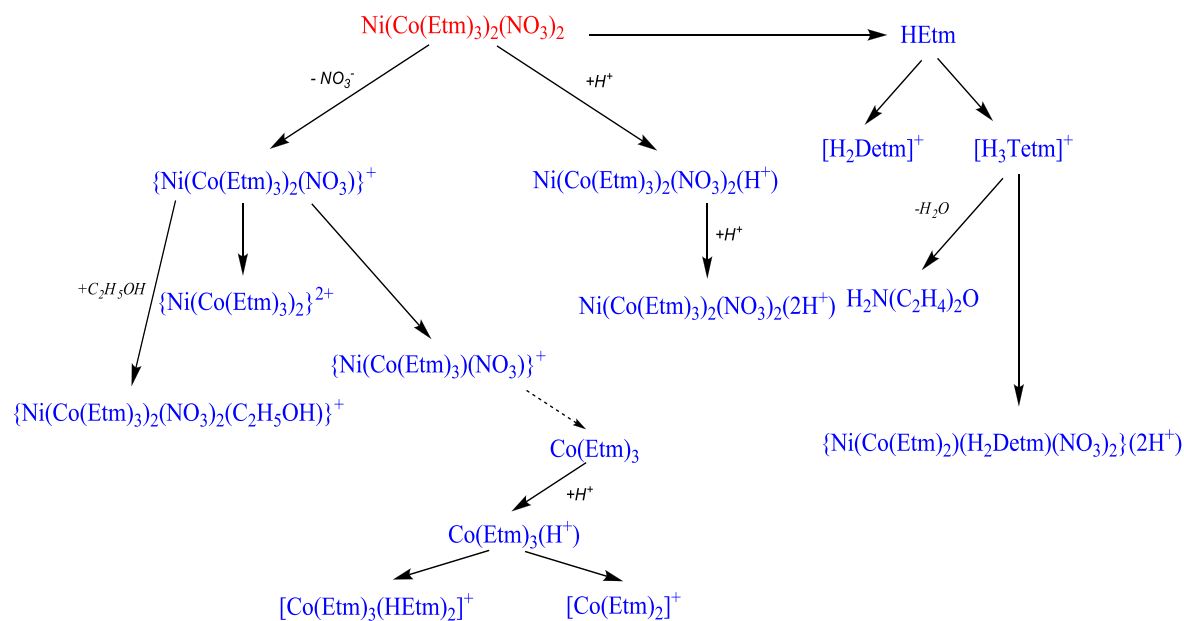


Рисунок 4.6 - Схема розкладу комплексу $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$ за результатами мас-спектрометрії ESI

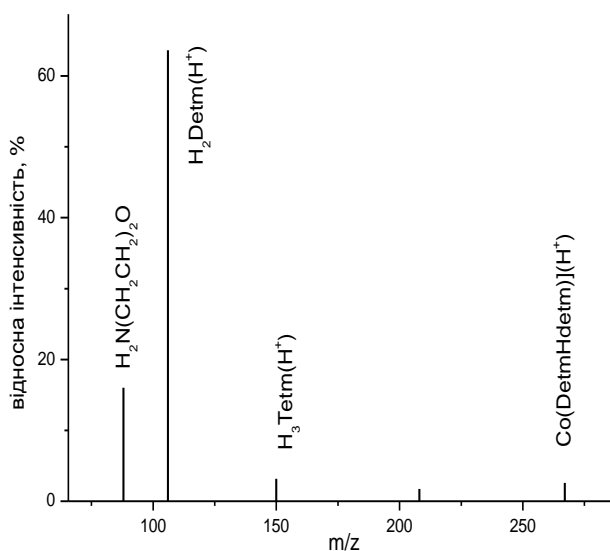


Рисунок 4.7 - Мас-спектр внутрішньокмлексної сполуки Co(III) з діетаноламіном.

Можливо, принаймні частково, вільний ліганд залишився у системі після синтезу (оскільки додавався у надлишку). На рисунку 4.8 наведена загальна схема утворення йонів.

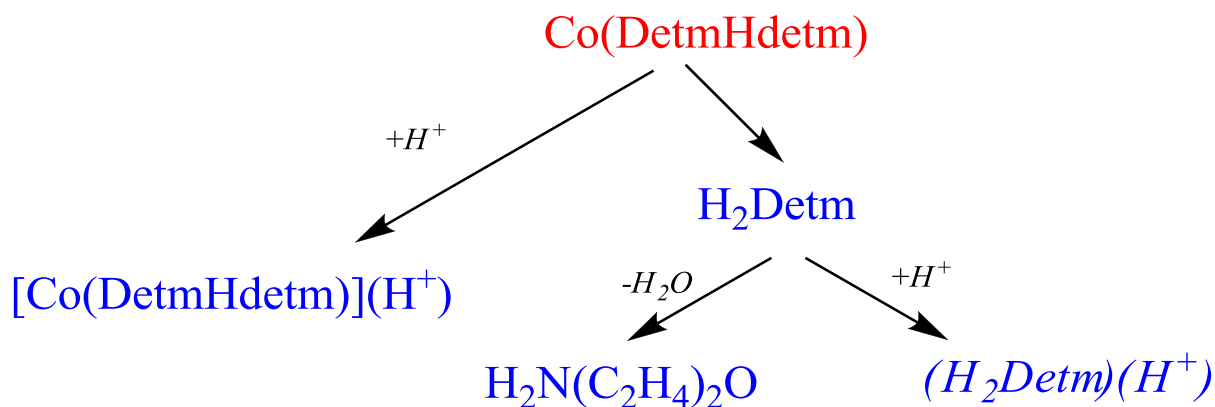


Рисунок 4.8 - Схема розкладу комплексу Co(DetmHdetm) за результатами мас-спектрометрії ESI

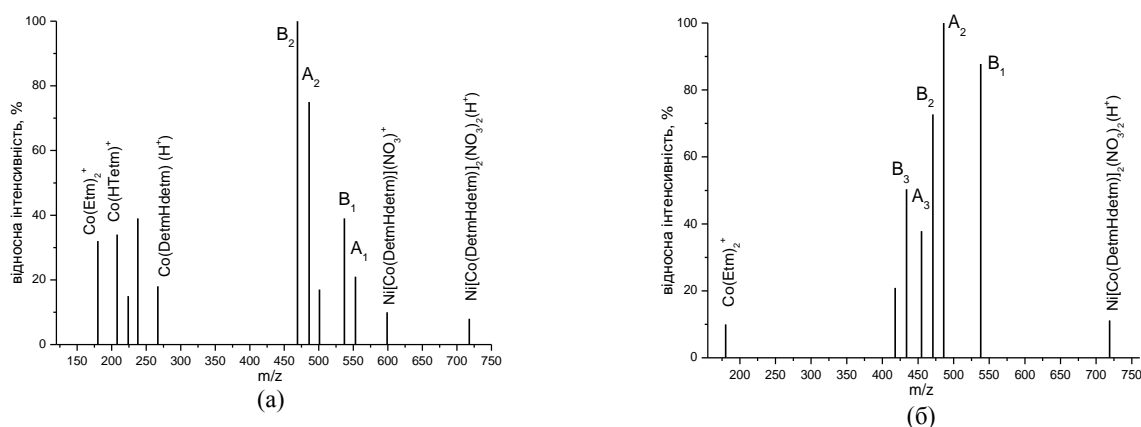


Рисунок 4.9 - Мас-спектр триядерного комплексу 2Co-Ni з диетаноламіном: (а) температура десольватації 200 °С, (б) температура десольватації 450 °С

Вільний диетаноламін відсутній у спектрі триядерного комплексу, в той час як протонований ВКС кобальту(III) наявний (рисунки 4.9а та 4.9б)

В спектрах рис.4.9 міститься невелика кількість іонів, що відповідають протонованій вихідній сполуці і продуктів її дисоціації з відщепленням іона

NO_3^+ Остання наявна лише при температурі десольватації 200°C (а). Натомість у спектрах присутні дуже сильні піки, які, очевидно, відповідають продуктам термічного розкладу, що утворюються при відщепленні низькомолекулярних фрагментів від органічної частини комплексів. Так, іон A_1 , імовірно, утворюється при відщепленні диетаноламіну від іона $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHDetm})]_2(\text{NO}_3)\}^+$. При подальших перетвореннях утвореного іона A_1 спочатку відщеплюється нітрат-іон у вигляді HNO_3 (утворюється A_2), а потім відщеплюється молекула аміаку (утворюється B_1). Молекула аміаку може відщепитися і від іона A_1 з утворенням іона B_1 . В свою чергу, іон B_1 може відщепити нітрат-іон (HNO_3) з утворенням того ж таки іона B_2 . За температури десольватації 450°C спостерігається глибша деструктуризація, продукти якої з певністю не ідентифіковані (спектр б).

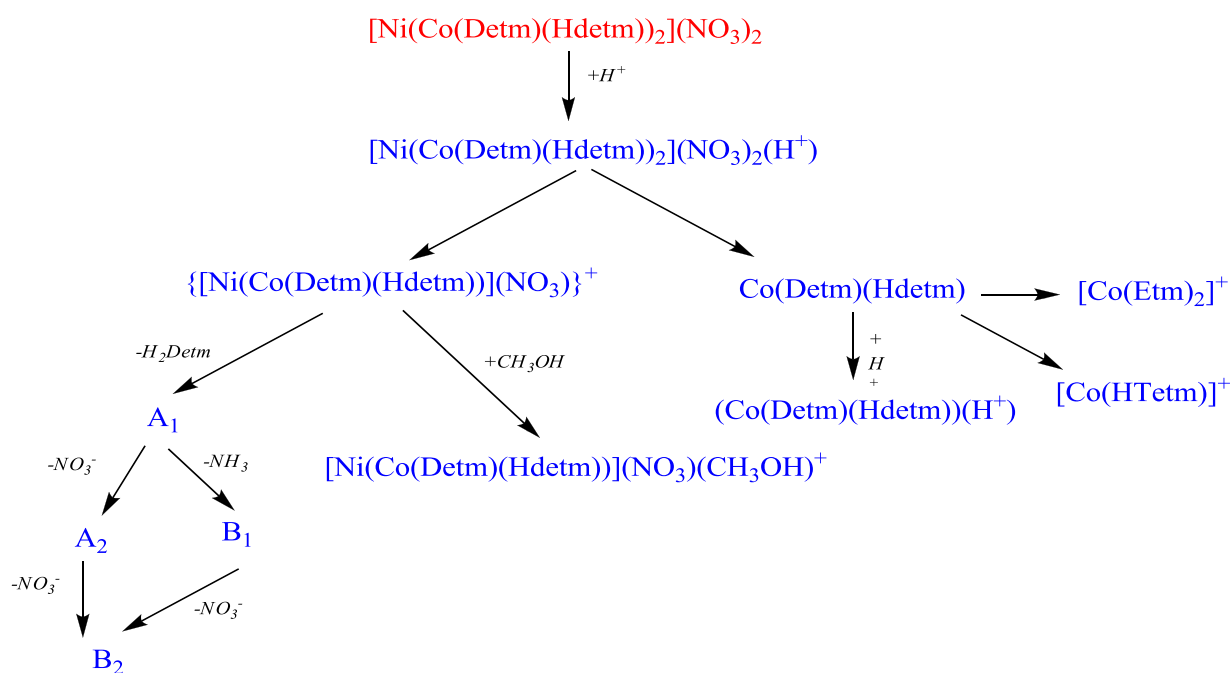


Рисунок 4.10 - Схема розкладу комплексу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ за результатами мас-спектрометрії ESI ($A_1=552$ m/z, $A_2=484$ m/z, $A_3=455$ m/z, $B_1=537$ m/z, $B_2=469$ m/z, $B_3=431$ m/z)

Можна лише вказати, що різниці мас іонів A_2 та A_3 (32) та B_2 і B_3 (36) близькі, що може свідчити про відщеплення однакових фрагментів (вірогідно

молекул метанолу) від іонів A₂ та B₂ з утворенням, відповідно, іонів A₃ та B₃. На рисунку 4.10 наведена загальна схема утворення іонів.

Спектри ВКС кобальту з триетаноламіном, отримані при температурах десольватації 200°C та 450°C, мало відрізняються. На рисунку 4.11 наведений мас-спектр, що відповідає температурі 450°C.

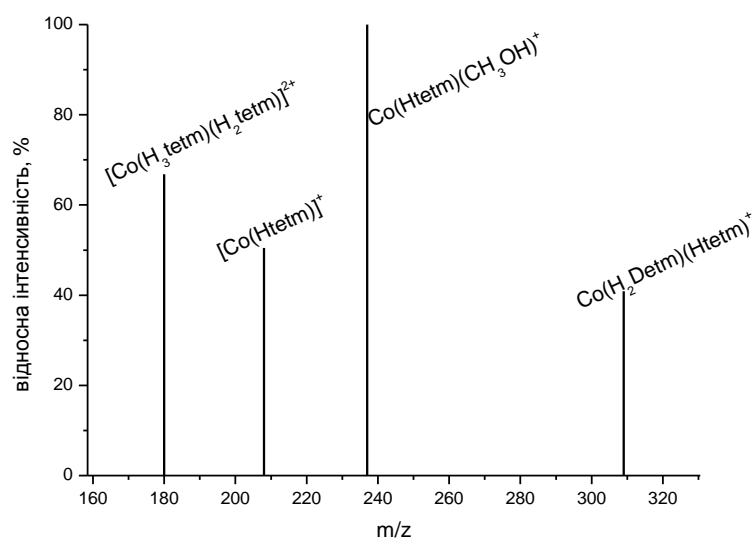


Рисунок 4.11 - Мас-спектр ВКС Co(III) з триетаноламіном

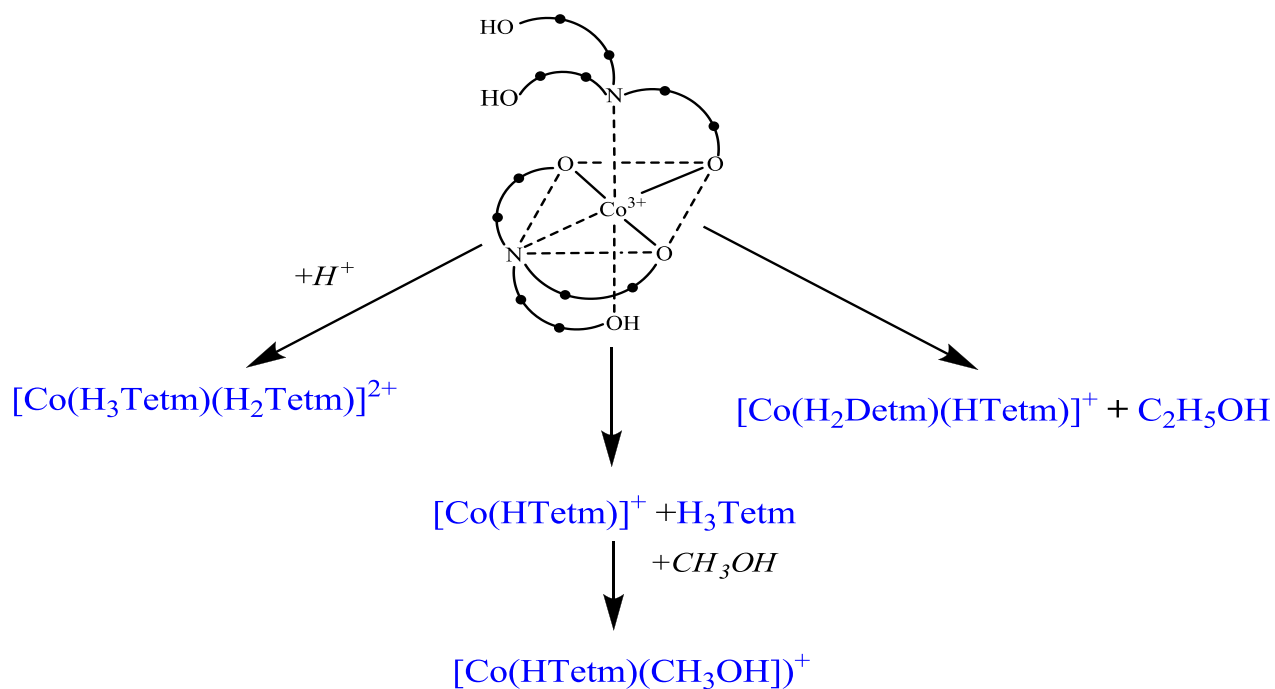


Рисунок 4.12 - Схема розкладу комплексу Co(H₂tetmHtetm) за результатами мас-спектрометрії ESI

Аналізуючи отримані спектри можна припустити, що протонований ВКС Co(III) є нестійкою сполукою і відщеплює молекулу етанолу з утворенням йона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Detm})(\text{HTetm})]^+$ або триетаноламіну з утворенням йона $[\text{Co}(\text{HTetm})]^+$. Далі $[\text{Co}(\text{HTetm})]^+$ приєднує молекулу метанолу з утворенням $[\text{Co}(\text{HTetm})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$. Також утворюється двічі протонований йон ВКС кобальту(III) $[\text{Co}(\text{H}_3\text{Tetm})(\text{H}_2\text{Tetm})]^+$. Ймовірна схема перетворення іонів представлена на рисунку 4.12.

На рисунку 4.13 а,б наведені мас-спектри гетероядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном.

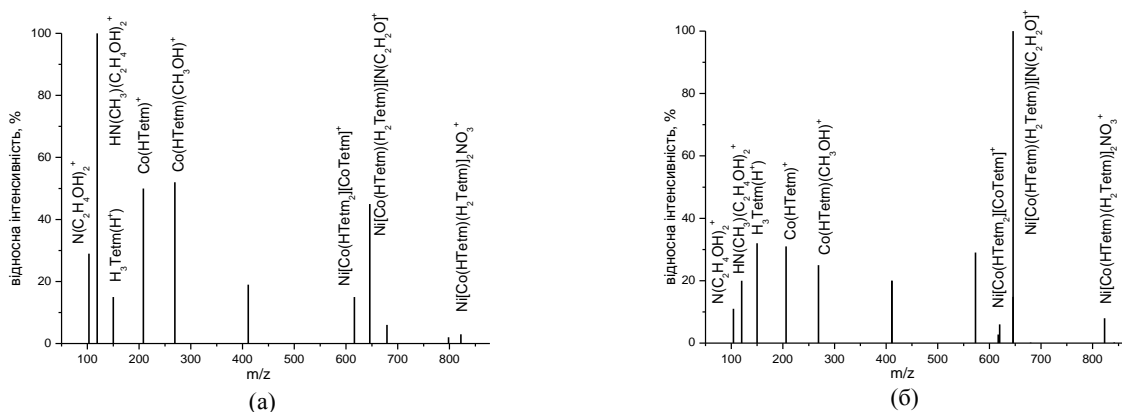
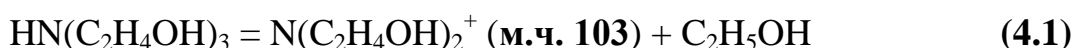


Рисунок 4.13 - Мас-спектр триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном.

(а) температура десольватації 200 °С, (б) температура десольватації 450 °С

Як і в попередньому випадку диетаноламінового триядерного комплексу, в спектрах розкладу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ є дуже мало іонів, що відповідають вихідній сполуці, але багато продуктів її термічної деструкції. Іон протонованого триетаноламіну (масове число 150) може розкладатися за двома реакціями 4.1 та 4.2:

1) відщеплення молекули етанолу



2) відщеплення формальдегіду



Обидва ці іони можуть входити до складу продуктів термічного розкладу. Зокрема, іон $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{HTetm})(\text{H}_2\text{Tetm})][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})]^+\}$ (м.ч. 646) утворюється відщепленням однієї ВКС і приєднанням на її місце депротонowanego іона з м.ч. 103. Іон $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{HTetm}_2)[\text{CoTetm}]]^+\}$ (м.ч. 616) утворюється в результаті відщеплення молекули триетаноламіну від іона $\text{Ni}(\text{ВКС})_2$ з наступним перерозподілом атомів Н, так, щоб забезпечити його заряд +1. Решта ідентифікованих іонів позначені на рисунку 4.13.

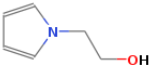
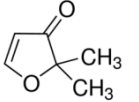
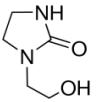
4.3 Газохроматографічне дослідження продуктів піролізу координаційних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами

4.3.1 Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з моноетаноламіном

З метою дослідження процесу розкладу комплексної сполуки $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, 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 $500\text{ }^\circ\text{C}$, а далі стало витримували зразок комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з моноетаноламіном при вказаній температурі протягом 1 години. Процес з активним виділенням газоподібних речовин розпочинається при температурі близько $200\text{ }^\circ\text{C}$ та практично припиняється після $300\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані леткі продукти деструкції адсорбувалися сорбентом марки Tenax на кінці кварцової трубки, після чого вимивали з нього метиловим спиртом. Сформований метанольний зразок досліджували методом газової хроматографії з масдетектором. Хроматограма наведена в Додатку Е.

Досліджені також тверді сполуки, що осіли на холодному кінці кварцової трубки після процесу піролізу комплексної сполуки $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$. Хроматограма метанольного розчину продуктів розкладу вищенаведеного комплексу, отриманого омиванням трубки метиловим спиртом після закінчення піролізу, представлена у Додатку Ж.

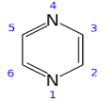

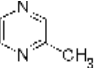
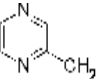
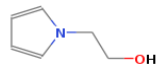
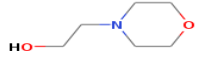
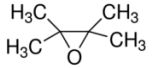
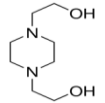
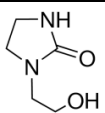
Таблиця 4.1 - Результати ідентифікації основних продуктів піролізу зі стінок кварцової трубки

Час утримання, хвилини	Відносний вміст ідентифікованого компонента, %	Сполука	Структурні формули сполук
1,63	21,46	Етанол	-
2,76	16,70	Моноетаноламін	-
8,59	3,61	2-(1-пірроліл) етанол	
10,94	4,69	2,2-Диметил-3(2H)-фуранон	
11,85	35,27	1-(2-Гідроксиетил)-2-імідазолінон	

Результати ідентифікації основних сполук, що відповідають пікам на хроматограмах наведених у Додатках Е та Ж, представлені в таблицях 4.1 та 4.2. Ідентифікація виконувалась по маспектрам, отриманих на хроматомаспектрометрі GC-MS Agilent Technologies 7890A/5975C за допомогою бібліотеки маспектрів.

Слід відмітити, що в продуктах розкладу також наявні хімічні сполуки з молекулярною масою менше 25 атомних одиниць, проте їх визначення неможливе через технічні обмеження методу. Однією з таких не ідентифікованих вказаним інструментальним методом сполук ймовірно є аміак, про що свідчив характерний запах, що фіксувався під час проведення процесу піролізу.

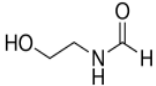
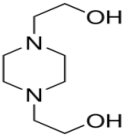
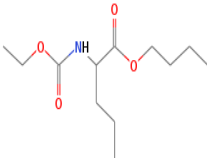
Таблиця 4.2 - Результати ідентифікації основних летких продуктів піролізу
 $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

Час утримання, хвилини	Відносний вміст ідентифікованого компонента, %	Сполука	Структурні формули сполук
1,44	3,08	Діоксид карбону	-
1,64	11,57	Етанол	-
2,94	3,18	Моноетаноламін	-
3,53	6,30	Піразин	
3,69	1,14	Піридин	
4,98	2,48	2-метилпіразин	
6,63	1,15	2-етилпіразин	
8,62	1,20	2-(1-пірроліл) етанол	
9,32	3,11	Діетаноламін	-
9,39	1,08	4-Морфолін етанол	
9,57	1,36	Тетраметилен оксид	
11,09	1,47	5-Метокси-2,4-пентадієнал	-
12,38	39,66	1,4-Біс(2-гідроксиетил)піперазин	
12,65	2,43	1-(2-Гідроксиетил)-2-імідазолінон	

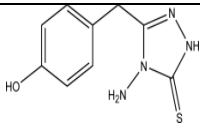
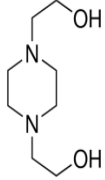
4.3.2 Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з диетаноламіном

Процес піролізу та відбору проб для проведення дослідження методом газової хроматографії з мас-детектором комплексної сполуки $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$ аналогічний методиці, що описана в розділі 4.3.1. Отримані хроматограми зразків продуктів піролізу вищенаведеного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з диетаноламіном, отриманих шляхом вимивання з пор сорбенту та поверхні кварцової трубки метиловим спиртом, представлені у Додатках 3 та I відповідно, а результати ідентифікації хімічних сполук згідно бібліотеки газового хроматографу з мас-детектором наведені в таблицях 4.3 та 4.4.

Таблиця 4.3 - Результати ідентифікації основних летких продуктів піролізу $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$

Час утримання, хвилини	Відносний вміст ідентифікованого компонента, %	Сполука	Структурні формули сполук
3,99	70,57	Диетаноламін	-
6,41	3,70	N-(2-гідроксиетил) формамід	
6,78	4,10	1,4-бис(2-гідроксиетил)піперазин	
8,64	2,54	N-етоксикарбоніл-бутил естер	

Таблиця 4.4 - Результати ідентифікації основних продуктів піролізу комплексу $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$ зі стінок кварцової трубки

Час утримання, хвилини	Відносний вміст ідентифікованого компонента, %	Сполука	Структурні формули сполук
3,74	2,67	2-етиламіноетанол	-
3,95	77,34	Диетаноламін	-
6,49	7,19	4-аміно-3-метил-1,2,4-триазол-5-он	
6,77	3,50	1,4-бис(2-гідроксиетил)піперазин	

Згідно з отриманими результатами, більше 70% від летких продуктів піролізу триядерного комплексу 2Co-Ni з диетаноламіновим лігандом та розчинних в метанолі твердих залишків процесу термодеструкції вищевказаного комплексу, що залишилися на стінках кварцової трубки, складає диетаноламін.

Присутня також в продуктах термічного розкладу вищенаведеної комплексної сполуки кобальту(III)-нікелю(II) достатня кількість аліфатичних нітрогеновмісних сполук з розгалуженим ланцюгом як і у випадку моноетаноламінового комплексу. Крім того, виходячи з наявності в продуктах піролізу ароматичних сполук, можна припускати паралельне проходження і процесів поліконденсації.

Як і у випадку з гетерометалічним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з моноетаноламіном, при піролізі комплексної сполуки з диетаноламіновим лігандом, за характерним запахом фіксується виділення аміаку.

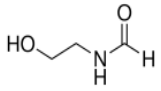
Загалом помітна певна відмінність в протіканні піролізу моно- та диетаноламінового комплексів, що виявляється в значному зменшенні кількості

найпростіших фрагментів деструкції у випадку $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$. Ймовірно це пояснюється збільшенням термічної стійкості діетаноламінових лігандів в порівнянні з моноетаноламіновими при збільшенні кількості ланцюгів $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - навколо амінного нітрогену за рахунок послаблення міскових зв'язків $\text{Co} - \text{O} - \text{C}$.

4.3.3 Координаційні сполуки кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном

Так само як і для попередніх триядерних комплексів 2Co-Ni з моно- та діетаноламіновими лігандами, що розглядалися в попередніх розділах, було проведено вивчення продуктів піролізу гетерометалічного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном методом газової хроматографії з

Таблиця 4.5- Результати ідентифікації основних летких продуктів піролізу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$

Час утримання, хвилини	Відносний вміст ідентифікованого компонента, %	Сполука	Структурні формули сполук
3,937	6,97	Диетаноламін	-
6,451	74,19	Триетаноламін	-
6,622	4,55	N-(2-гідроксиетил) формамід	

мас-детектором. Отримані хроматограми для зразку летких продуктів піролізу, що осаджувалися на сорбенті, а потім вимивалися з його пор метиловим спиртом та зразку, отриманого змиванням метиловим спиртом твердих продуктів піролізу, які осаджувалися на кварцовій трубці, наведені у Додатках К та Л. Результати ідентифікації летких продуктів піролізу комплексу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ наведені в таблиці 4.5. Хроматограма зразку, що

отримали зі стінок кварцової трубки, показала лише наявність одного піку, який належить триетаноламіну.

Як видно з отриманих результатів, основний процес при піролізі триядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном, як і у випадку попередніх комплексів з моно- та диетаноламіновими лігандами, які описані в попередніх розділах, це процес деструкції з основними продуктами ді- та триетаноламіном. Також присутня невелика кількість аліфатичних сполук з розгалуженим ланцюгом, що вказує також на протікання процесів ізомеризації аміноспиртів при піролізі триядерного комплексу $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$.

Отже, підсумовуючи результати досліджень, проведених методом газової хроматографії з мас-детектором для трьох типів поліядерних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами, можна дійти певних загальних висновків.

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 летких продуктах піролізу так і у твердих залишках на поверхні кварцової трубки.

З урахуванням отриманих даних, схему термічного розкладу комплексу $Ni[CoEt_3]_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ можна представити наступним чином. Чотири місткові атоми кисню структури, показаної у Додатку В, 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 4.14.

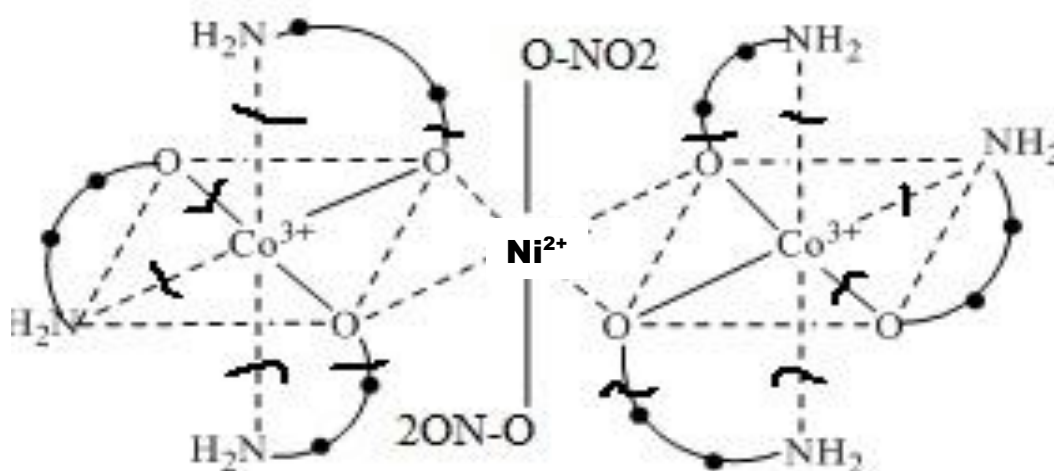
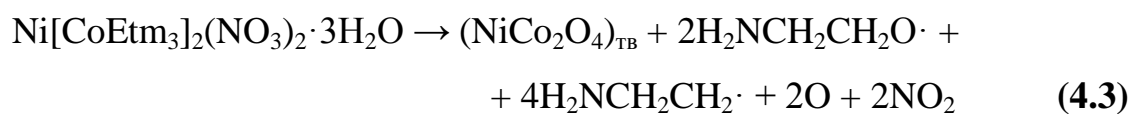
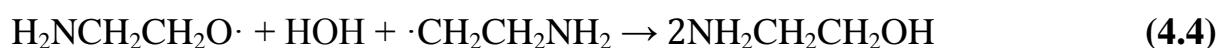


Рисунок 4.14 - Схема розриву зв'язків при термодеструкції комплексу $\text{Ni}[\text{CoEtm}_3]_2(\text{NO}_3)_2$

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 (4.3):



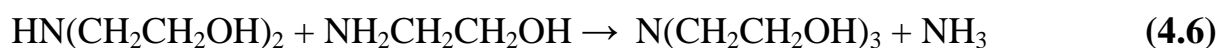
В присутності молекул кристалізаційної води дві пари радикалів рекомбінують з утворенням моноетаноламіну (4.4):



моноетаноламін далі перетворюється спочатку в диетаноламін (схема 4.5) :



а потім у триетаноламін (схема 4.6):



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 (схема 4.7):



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.

Найімовірніше, 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.

Наведена схема термодеструкції задовільно пояснює особливості процесів піролізу триядерних гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з моно-, ді- 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.

4.4 Висновки до четвертого розділу

Методом диференційно-термічного аналізу проведено дослідження процесу термодеструкції гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами та визначено оптимальні температури піролізу для отримання на їх основі електрокаталізаторів процесі переносу електрона (розділ 5, 6).

Методами газозфазної та рідинної маспектрометрії встановлено продукти термодеструкції поліядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами та запропоновано схему протікання піролітичного процесу, що дає змогу задовільно визначити склад активних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів, які виявляють каталітичні властивості в електрохімічних реакціях.

РОЗДІЛ 5.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК 2Co-Ni З АМІНОСПИРТАМИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ РЕАКЦІЇ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ЛІТІЮ

Синтез, вивчення властивостей і будови різнолігандних та різнометалічних комплексних сполук, а також пошук нових матеріалів на їх основі є актуальною проблемою, якій приділяється багато уваги дослідниками у всьому світі. Детальне вивчення будови та властивостей координаційних сполук має не тільки велике теоретичне, а й практичне значення.

5.1 Каталітичні властивості комплексів 2Co-Ni в реакції відновлення іонів літію на графіті

В останній час значна увага приділяється вивченню каталітичних властивостей різнометалічних комплексів. Каталізатори, створені на основі таких комплексів, мають дуже специфічні властивості і можуть бути заміниками благородних металів в енергоперетворюючих системах. Відомо [52, 126, 127], що комплекси 3d-металів з органічними лігандами часто є ефективними каталізаторами процесів, що пов'язані з переносом електрону. Змінюючи ліганд і центральні атоми металу та застосовуючи різну термообробку, можна отримати каталізатори з характеристиками, придатними для використання в електрохімічних джерелах струму. Зокрема, пропонується [128-133] створювати шпінелеподібні каталітичні центри на основі кобальту (III) та нікелю (II) шляхом адсорбції їх аміноалкоголятних комплексів на поверхню графітової (вуглецевої матриці) з наступним піролізом за певних температур [134]. В залежності від типу ліганду [135], кількості донорних атомів N та O в координаційному оточенні кобальту за різних температур піролізу утворюються різні каталітично активні центри.

Об'єктом дослідження були високочистий (99,95%) іноземний графіт (марка LBG-73, Superior Graphite Co., США) та вітчизняний очищений графіт (марка GP-1, Завалівське родовище, Україна) [136-138].

Перед використанням вуглецевих матеріалів в якості матеріалів негативного електроду літій-йонних акумуляторів, графіти проходять ретельну хімічну очистку. Її метою є видалення небажаних домішок, зокрема таких як молібден, який погано впливає на електрохімічні властивості графіту. Очистку проводять двома альтернативними методами, схеми яких наведені в додатках А та Б.

Результатом проведеної очистки одним з обраних рівноцінних за ефективністю методів стає очищений графіт з вмістом деяких специфічних домішок, що наведені в таблиці 5.1:

Таблиця 5.1 - Фізико-хімічні характеристики очищеного графіту

	Cr, ppm	Fe, ppm	Mo, ppm	Розмір частинок, мкм	Зольність, %
Графіт марки LBG-73	<5	<10	<2	16-80	0,05
Графіт марки GP-1	1,2	17,1	<0,1	25-71	0,04

Електрохімічні дослідження вуглецевих матеріалів проводили при струмі заряду/розряду 0,1 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.

На рисунках 5.1 та 5.2 представлені залежності ємності від номера циклу для іноземного (марки LBG-73) та вітчизняного (марки GP-1) графітів з електрохімічною системою на основі гексафторфосфатного електроліту. Як можна побачити з отриманих результатів, ефект модифікації проявляється для

зразків з продуктами піролізу всіх типів гетероядерних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртовими лігандами незалежно від марки графіту. У випадку синтетичного графіту, найбільш ефективним виявилось модифікування моноетаноламіновим комплексом $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, що характеризується підвищенням значення оборотної питомої ємності досліджуваного зразку на 30-35% для модифікованого зразку в порівнянні з чистим графітом марки LBG-73.

Ефект модифікування у випадку вітчизняного графіту марки GP-1 виявився значно більшим.

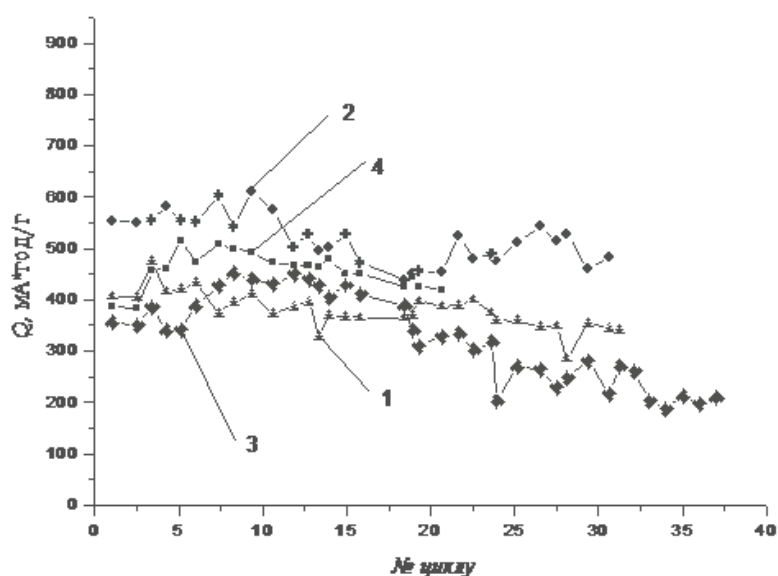


Рисунок 5.1 – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,1 мА/г; електроліт: ЕК, ДМК, LiPF_6 ($t = 25^\circ\text{C}$).

- 1 - графіт LBG-73;
- 2 - графіт LBG-73 з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 500°C ;
- 3 - графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]_2(\text{NO}_3)_2\}$, піролізований при 550°C ;
- 4 - графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]_2(\text{NO}_3)_2\}$, піролізований при 650°C .

Так само як і у випадку закордонного графіту, покращення виявилось для всіх типів модифікаторів. Проте характерним показником може бути

порівняння з вихідним графітом марки GP-1, електрохімічні характеристики якого впали практично в 2 рази в процесі оборотного циклування, в той час як у модифікованих зразків залишилися стабільно хорошими (на рівні 300 – 400 мА*год/г) в залежності від типу ліганду. Це вказує на можливість модифікації вітчизняного графіту GP-1 продуктами піролізу триядерного комплексу 2Co-Ni

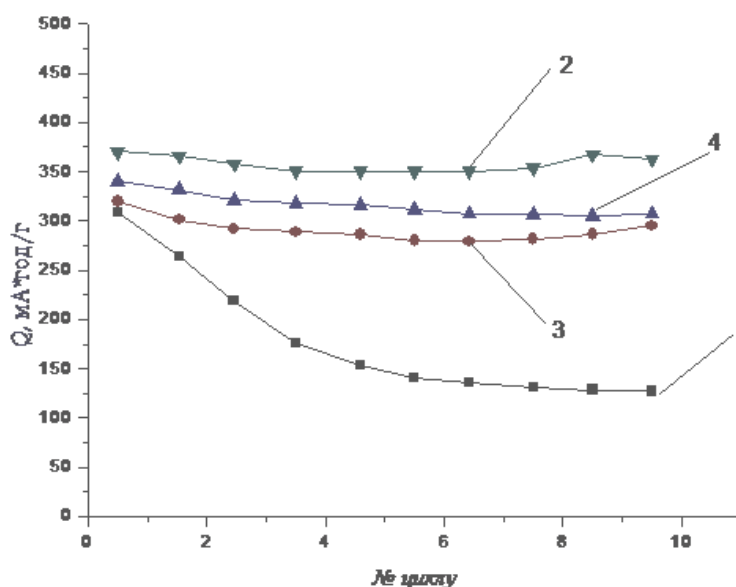


Рисунок 5.2 – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,1 мА/г; електроліт: ЕК, ДМК, LiPF₆ (t = 25⁰С).

- 1 - графіт GP-1;
- 2 - графіт GP-1 з Ni[Co(Etm)₃]₂(NO₃)₂, піролізований при 500⁰С;
- 3 - графіт GP-1 з {Ni[Co(DetmHdetm)]₂(NO₃)₂}, піролізований при 550⁰С;
- 4 - графіт GP-1 з {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂(NO₃)₂}, піролізований при 650⁰С.

з моноетаноламіновим лігандом, що проявив найкращі результати, для можливого наступного використання в літій-йонних акумуляторах.

Для дослідження поведінки модифікованих зразків при зміні типу електроліту були проведено подальші дослідження з використанням електроліту на основі перхлорату літію. Такий електроліт значно дешевший та більш стійкий до окиснення при використанні.

Згідно отриманих залежностей, які наведені на рисунках 5.3 та 5.4, для іноземного графіту марки LBG-73 електрохімічні характеристики з перхлоратним електролітом, в порівнянні з електролітом на основі LiPF_6 , значно погіршилися. І хоча для зразків, модифікованих гетерометалічними комплексами кобальту(III)-нікелю(II) з моно- та диетаноламіновим лігандами електрокаталітичний ефект присутній та їх розрядна ємність становить 350-400 $\text{mA}^*\text{год/г}$, однак отримана невелика кількість оборотних циклів не дає можливості стверджувати, що ефект є стало позитивним.

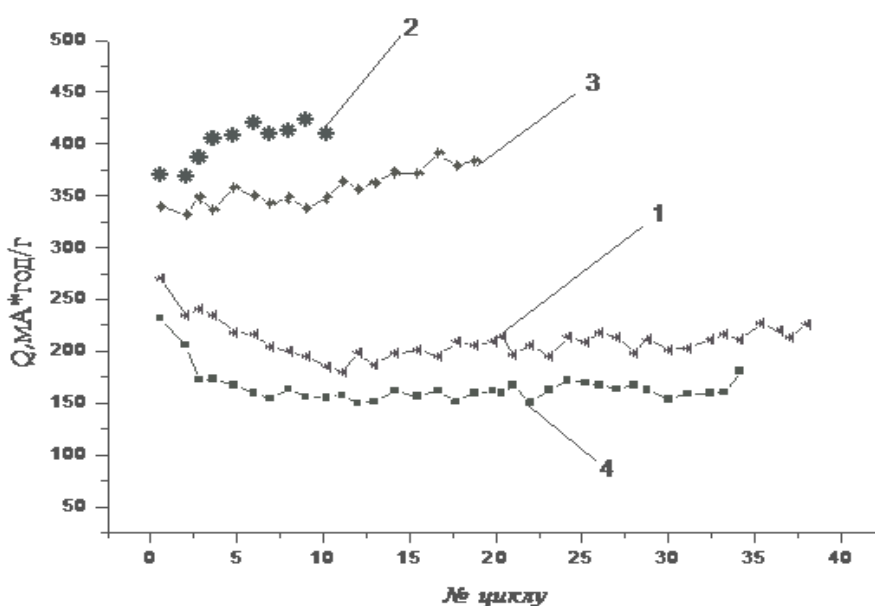


Рисунок 5.3 – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,1 mA/г ; електроліт: ЕК, ДМК, LiClO_4 ($t = 25^\circ\text{C}$).

- 1 - графіт LBG-73;
- 2 - графіт LBG-73 з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 500°C ;
- 3 - графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 550°C ;
- 4 - графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 650°C .

Аналізуючи отримані результати по вітчизняному графіту марки GP-1, встановлено, що характеристики всіх без винятку модифікованих зразків стали гіршими, аніж у вихідного графіту. Підсумовуючи отримані результати, можна

зробити висновки про наявність суттєвого ефекту модифікування продуктами піролізу поліядерної комплексної сполуки 2Co-Ni з моноетаноламіном як для закордонного, так і для вітчизняного графіту. Але використання перхлоратного електроліту недоцільне, оскільки призводить до суттєвого погіршення електрохімічних характеристик досліджуваних зразків. Такий ефект перхлоратного електроліту був передбачуваним, однак висока вартість та примхливість до зберігання та використання електроліту на основі LiPF_6 робить необхідним пошуки його заміни на більш практичний та недорогий.

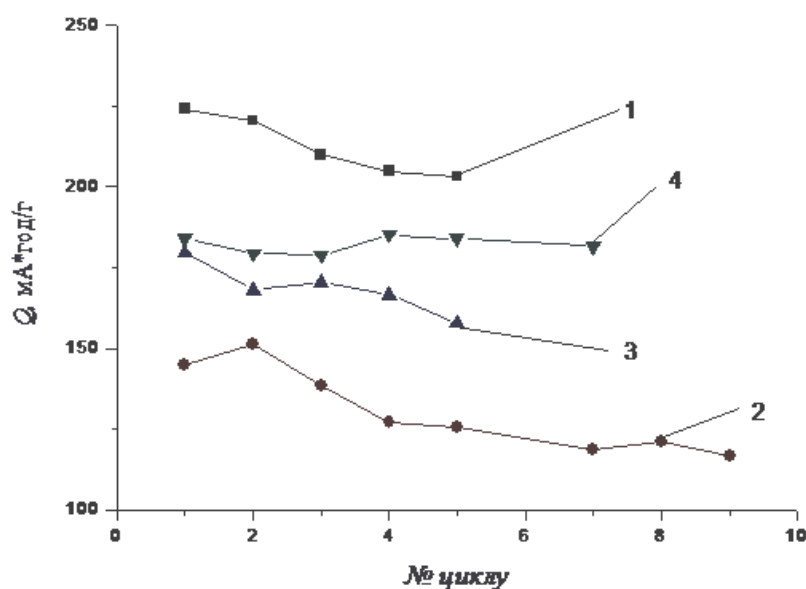


Рисунок 5.4 – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,1 мА/г; електроліт: ЕК, ДМК, LiClO_4 ($t = 25^\circ\text{C}$).

- 1 - графіт GP-1;
- 2 - графіт GP-1 з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 500°C ;
- 3 - графіт GP-1 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 550°C ;
- 4 - графіт GP-1 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 650°C .

Іншим важливим параметром досліджень стало встановлення ефекту модифікування при підвищенні струмового навантаження до 0,2 мА/г та 0,5 мА/г. На рисунках 5.5 та 5.6 представлені розрядні ємності для закордонного

графіту типу LBG-73 при струмах розряду 0,2 та 0,5 мА/г та використанні електроліту на основі гексафторфосфатного електроліту. Згідно отриманих результатів, можна побачити, що ефект модифікування зникає та навіть погіршує характеристики випробовуваних зразків у випадку продуктів піролізу гетероядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з моно- та диетаноламіновими лігандами.

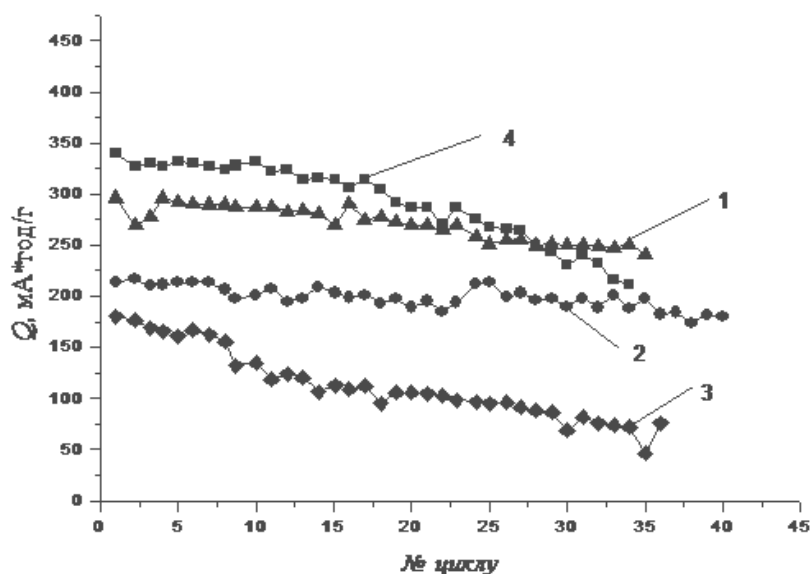


Рисунок 5.5 – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,2 мА/г; електроліт: ЕК, ДМК, LiPF_6 ($t = 25^\circ\text{C}$).

- 1 - графіт LBG-73;
- 2 - графіт LBG-73 з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 500°C ;
- 3 - графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 550°C ;
- 4 - графіт LBG-73 з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$, піролізований при 650°C .

Зразок модифікований продуктами піролізу триетаноламінового комплексу показує покращення на 10% своїх питомих характеристик в порівнянні з вихідним графітом марки LBG-73. Проте, якщо звернути на увагу на ємності після 65 оборотного циклу (рисунок 5.6), можна побачити стабілізацію характеристик зразків з прекурсорами на основі моно- та диетаноламінового

комплексів кобальту(III)-нікелю(II), в той час як показники вихідного синтетичного графіту різко зменшуються.

Підсумовуючи отримані результати, встановлено, що при збільшенні струмів розряду, ефект модифікування проявляється тільки для триетаноламіно

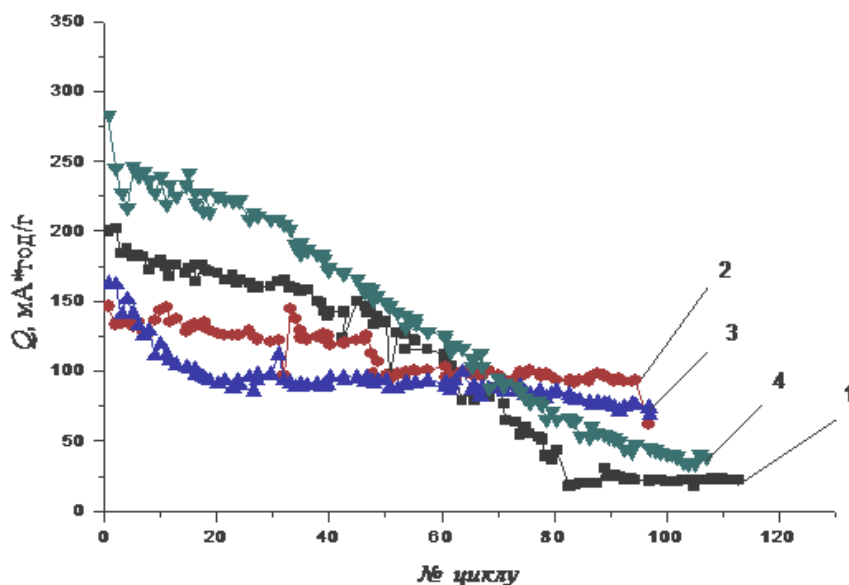


Рисунок 5.6 – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,5 мА/г; електроліт: ЕК, ДМК, LiPF₆ (t = 25⁰С).

- 1 - графіт LBG-73;
- 2 - графіт LBG-73 з Ni[Co(Etm)₃]₂(NO₃)₂, піролізований при 500⁰С;
- 3 - графіт LBG-73 з {Ni[Co(DetmHdetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 550⁰С;
- 4 - графіт LBG-73 з {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 650⁰С.

вого прекурсору. Водночас при тривалому циклуванні зразки на основі моно- та диетаноламінового лігандів показали себе найбільш стабільними і хоча їхні значення розрядної ємності на перших циклах були на 50% відсотків нижчі, аніж у вихідного графіту, втрат при циклуванні вони зазнали найменше, тому після 65 циклу їх електрохімічні характеристики перевищили чистий графіт марки LBG-73.

Для вітчизняного графіту марки GP-1 також проведено попередні дослідження при вищих струмах розряду. Їх результати представлені на рисунку 5.7. Згідно отриманих даних можна побачити наявність електрокаталітичного ефекту для всіх 3 типів зразків, модифікованих продуктами піролізу гетероядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами.

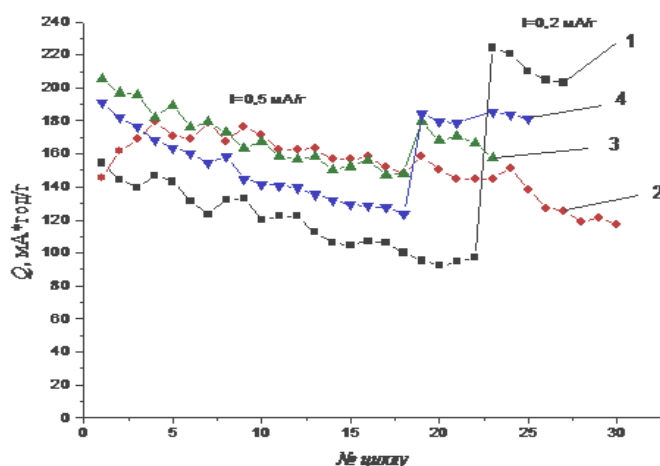


Рисунок 5.7 – Зміна питомої ємності графітового електроду внаслідок циклування при струмовому навантаженні 0,5 та 0,2 мА/г; електроліт: ЕК, ДМК, LiPF₆ (t = 25⁰С).

- 1 - графіт GP-1;
- 2 - графіт GP-1 з Ni[Co(Etm)₃]₂(NO₃)₂, піролізований при 500⁰С;
- 3 - графіт GP-1 з {Ni[Co(DetmHdetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 550⁰С;
- 4 - графіт GP-1 з {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂, піролізований при 650⁰С.

І хоча значення розрядної ємності знаходяться в межах 140-180 мА*год/г, можна впевнено вказувати на наявність позитивного ефекту від модифікації у випадку вітчизняного графіту GP-1.

Таким чином, підсумовуючи проведені електрохімічні дослідження, встановлено, що модифікуючий ефект найбільш чітко проявляється при використанні електроліту з гексафторофосфатом літію. У цьому випадку вдається покращити характеристики не лише іноземного графіту марки LBG-

73, але й українського графіту марки GP-1. Модифікований природний графіт має електрохімічні питомі характеристики гірші, ніж синтетичний, але вони цілком прийнятні для практичного використання.

Більш дешевий електроліт на основі LiClO_4 непридатний для використання з природним 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 закордонним графітом марки LBG-73[139].

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 графіту марки GP-1, модифікованого триядерною комплексною сполукою кобальту(III)-нікелю(II) з диетаноламіном. 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 рисунках 4.8 та 4.9 для непіролізованого зразку графіту при наближенні 50 нм та 20 нм відповідно і на рисунках 5.10 та 5.11 для піролізованого зразку графітового матеріалу при наближенні аналогічно до попереднього зразку 50 нм та 20 нм.

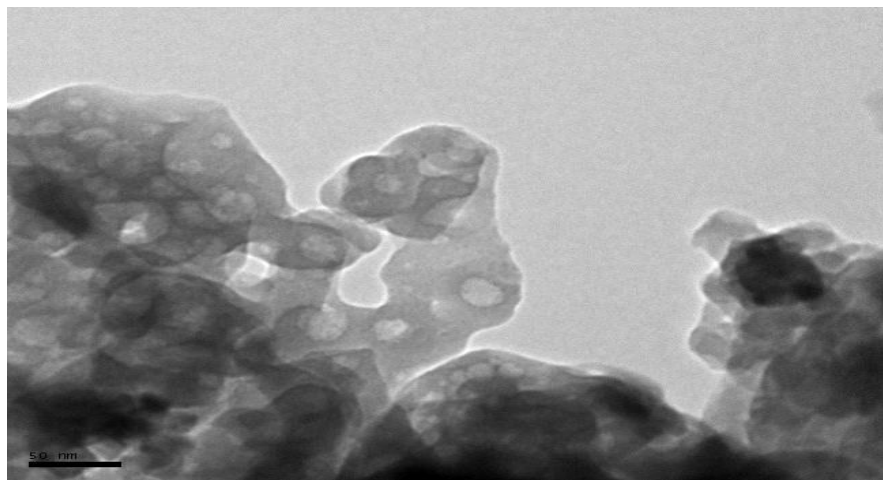


Рисунок 5.8 - Мікрофотографія (ПЕМ) непіролізованого зразку при (масштабна одиниця 50нм)

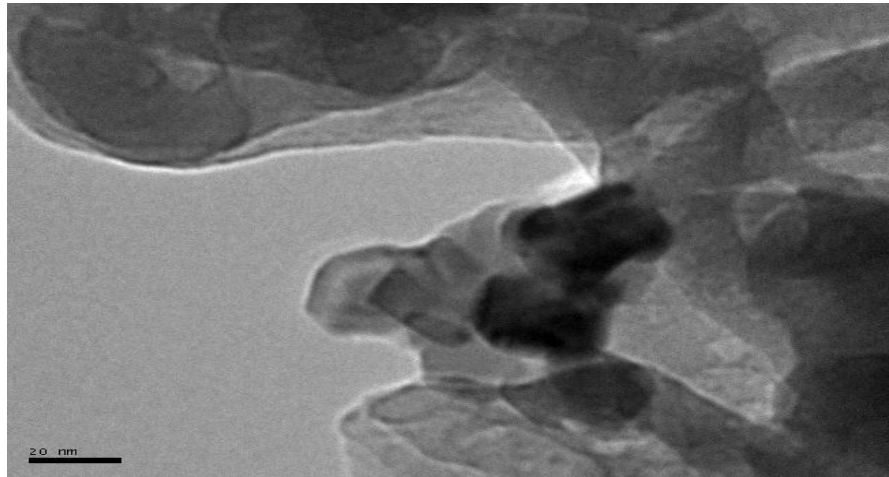


Рисунок 5.9 - Мікрофотографія (ПЕМ) непіролізованого зразку (масштабна одиниця 20нм)

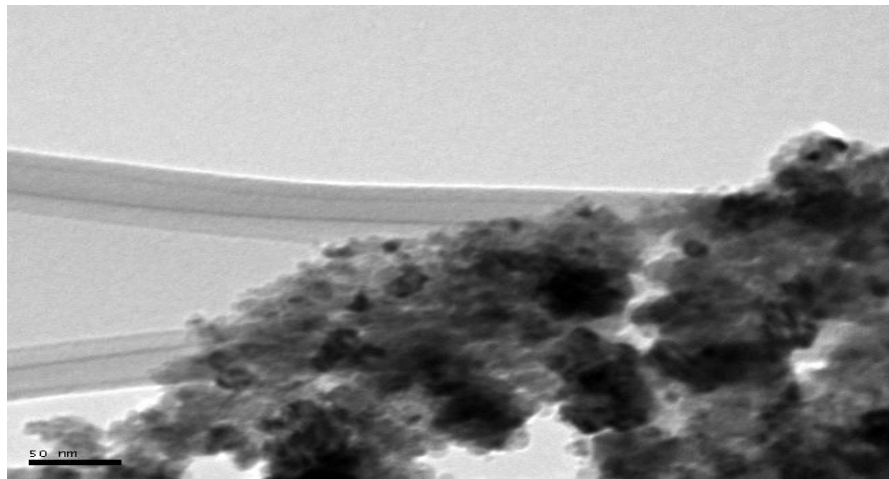


Рисунок 5.10 - Мікрофотографія (ПЕМ) піролізованого зразку (масштабна одиниця 50нм)

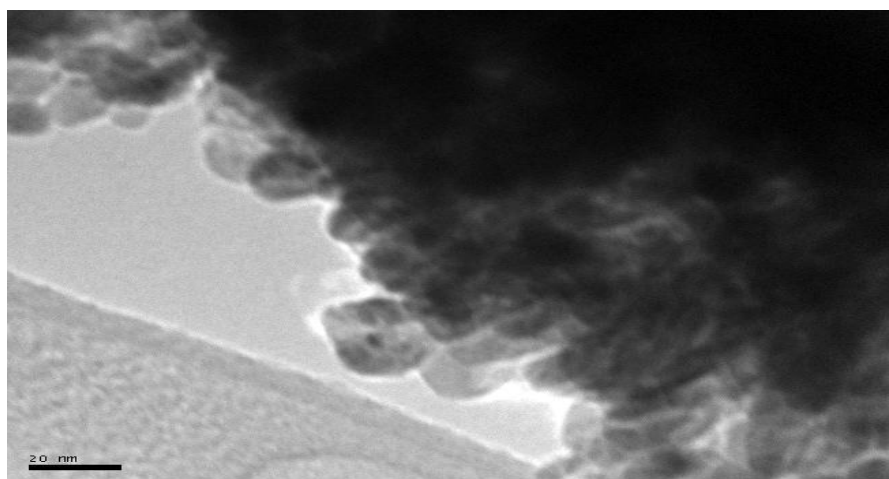


Рисунок 5.11 - Мікрофотографія (ПЕМ) піролізованого зразку (масштабна одиниця 20нм)

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 враховуючи масштабні одиниці мікрофотографій, можна стверджувати, що новоутворенні шпінелеподібні наноцентри на основі змішаних оксидів кобальту(II) та нікелю(II) мають нанорозміри.

Враховуючи низьку інформативність ПЕМ методів досліджень, ми також скористалися іншим інструментальним методом, а саме скануючою електронною спектроскопією[140]. Для досліджень використовувалися два зразки вітчизняного графіту марки GP-1, модифікованого поліядерною комплексною сполукою 2Co-Ni з діетаноламіновими лігандами та іноземного графіту марки LBG-73, модифікованого поліядерною комплексною сполукою 2Co-Ni з триетаноламіновими лігандами. Один зі зразків, модифікований діетаноламіновим комплексом піролізували при 550 °С, ще один, модифікований триетаноламіновим комплексом піролізували при 650 °С, а два інших залишали не піролізованими.

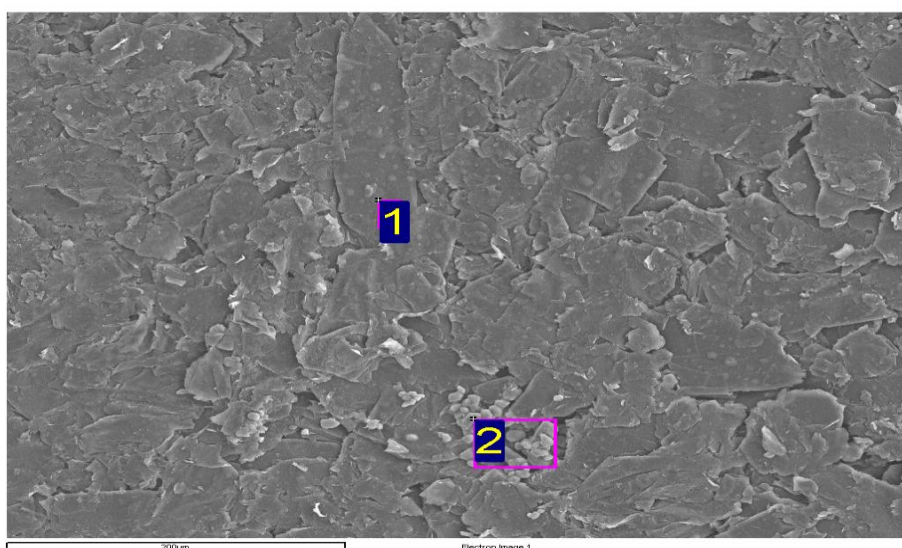


Рисунок 5.12 - Мікрофотографія (СЕМ) непіролізованого зразку графіту марки GP-1 з модифікатором на основі діетаноламінового комплексу

На рисунку 5.12 наведена мікрофотографія поверхні зразку графіту марки GP-1, модифікованого поліядерним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з диетаноламіновими лігандами, що не піролізували. В точках 1 та 2 за допомогою спектрального аналізу отримані результати енергодисперсійного аналізу та занесені в таблицю 5.2.

Таблиця 5.2 - Елементний вміст непіролізованого зразку графіту марки GP-1 з модифікатором на основі диетаноламінового комплексу

	C, %	O, %	K, %	Co, %	Ni, %	Σ,%
1	98,52	-	-	0,85	0,62	100,00
2	33,69	45,98	18,71	1,03	0,58	100,00

На рисунку 5.13 наведена мікрофотографія поверхні зразку графіту марки GP-1, модифікованого поліядерним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з диетаноламіновими лігандами, що піролізували. В точках 1,2 та 3 за допомогою енергодисперсійної спектроскопії отримані результати елементного аналізу та занесені в таблицю 5.3.

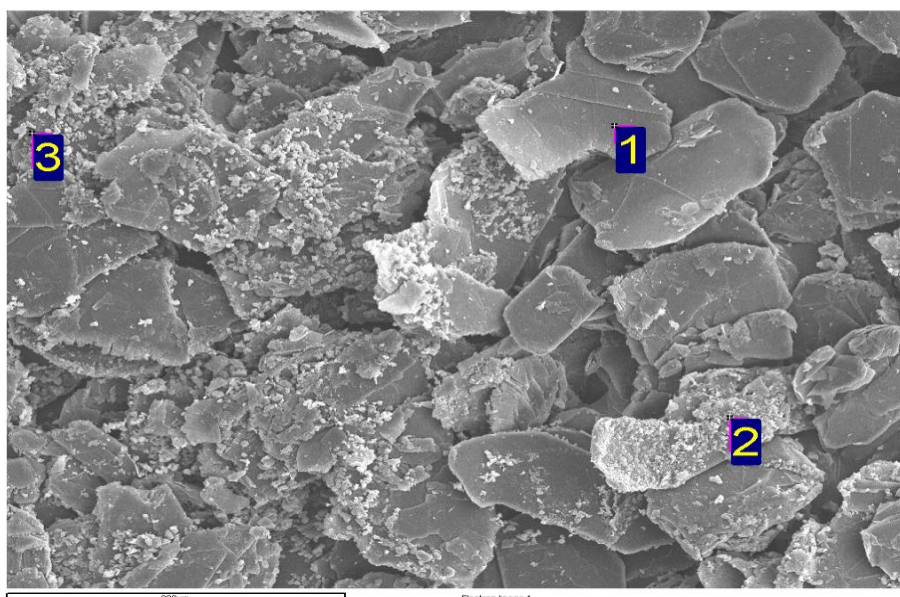


Рисунок 5.13 - Мікрофотографія (SEM) піролізованого зразку графіту марки GP-1 з модифікатором на основі диетаноламінового комплексу

Таблиця 5.3 - Елементний вміст піролізованого зразку графіту марки GP-13 модифікатором на основі диетаноламінового комплексу

	C, %	O, %	K, %	Co, %	Ni, %	Σ,%
1	100,00	-	-	-	-	100,00
2	57,66	35,95	5,62	0,49	0,28	100,00
3	58,64	31,55	8,52	0,80	0,49	100,00

Порівнюючи рисунки 5.12 та 5.13 можна побачити, що внаслідок піролізу утворюються наночастинки, які значно менші за розмірами від частинок графіту. На поверхні вуглецю вони розташовуються нерівномірно. Наймовірніше це і є шпінелеподібні змішані оксиди кобальту та нікелю, що виступають в якості електрокаталізаторів в електрохімічних процесах. Енергодисперсійний аналіз, результати якого наведені в таблицях 5.2 та 5.3, підтверджує співвідношення між атомами кобальту та нікелю приблизно 2 до 1.

Наявність атомів калію можна пояснити наявністю залишків нітрату калію, який утворюється в процесі синтезу модифікуючого комплексу (реакція 3), оскільки спочатку синтез внутрішньокмплексної сполуки кобальту(III), а потім наступний синтез поліядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) та вже нанесення його на вуглецеву матрицю відбувається з розчину і без кристалізації комплексів на проміжних стадіях. Тому KNO_3 , що не випав в осад в результаті реакції 3 та залишився в спиртовому розчині, потрапляє на поверхню вуглецевої підложки в процесі модифікування.

На рисунку 5.14 наведена мікрофотографія поверхні зразку графіту марки LBG-73, модифікованого поліядерним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіновими лігандами, що не піролізували. В точках 1,2 та 3 за допомогою енергодисперсійного аналізу отримані результати елементного аналізу та занесені в таблицю 5.4.

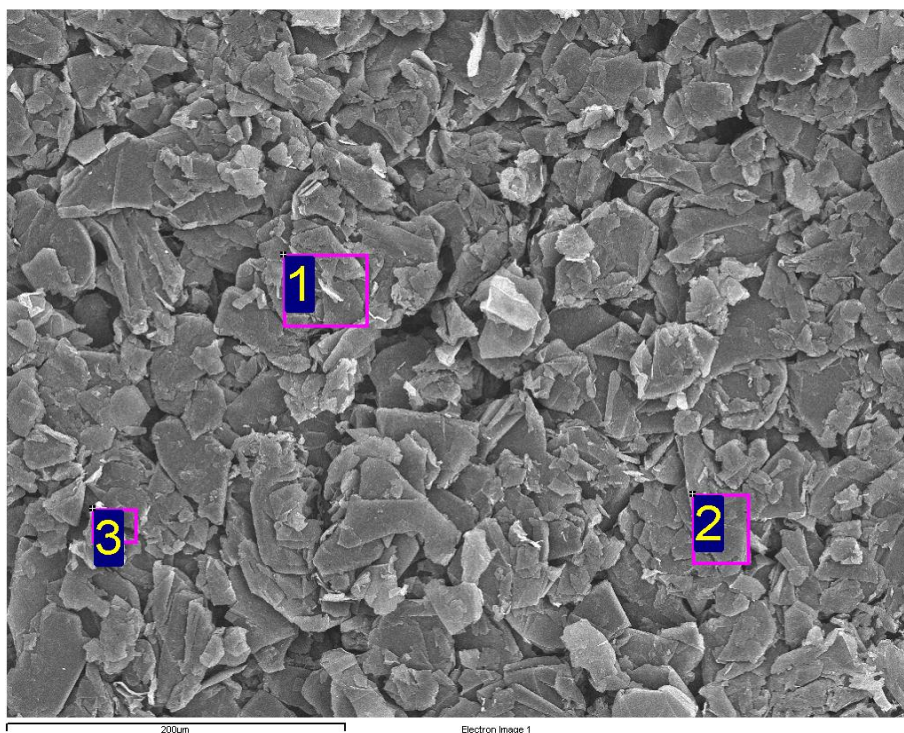


Рисунок 5.14 - Мікрофотографія (СЕМ) непіролізованого зразку графіту марки LBG-73 з модифікатором на основі триетаноламінового комплексу

Таблиця 5.4 - Елементний вміст непіролізованого зразку графіту марки LBG-73 з модифікатором на основі триетаноламінового комплексу

	C, %	Co, %	Ni, %	Σ, %
1	98,56	0,82	0,62	100,00
2	99,21	0,48	0,31	100,00
3	99,52	0,24	0,23	100,00

На рисунку 5.15 наведена мікрофотографія поверхні зразку графіту марки LBG-73, модифікованого поліядерним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіновими лігандами, що піролізували. В точках 1,2 та 3 за допомогою енергодисперсійного аналізу отримані результати елементного аналізу та занесені в таблицю 5.5.

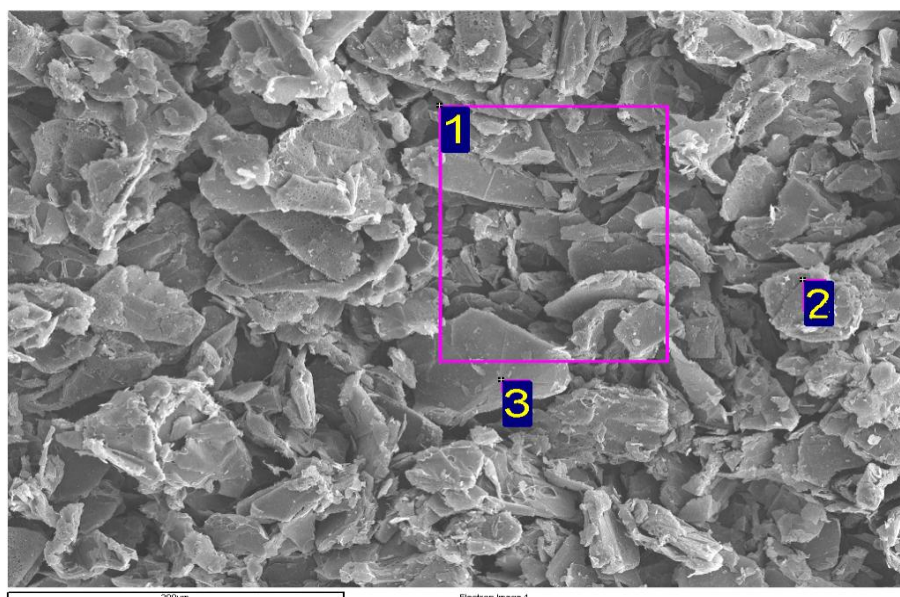


Рисунок 5.15 - Мікрофотографія (SEM) піролізованого зразку графіту марки LBG-73 з модифікатором на основі триетаноламінового комплексу

Таблиця 5.5 - Елементний вміст піролізованого зразку графіту марки LBG-73 з модифікатором на основі триетаноламінового комплексу

	C, %	O, %	Co, %	Ni, %	Σ, %
1	93,92	2,84	2,61	0,62	100,00
2	91,77	3,17	4,44	0,62	100,00
3	97,50	0,60	1,59	0,30	100,00

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновки, що як і у випадку вітчизняного графіту, під час піролізу зразку закордонного графіту марки LBG-73, модифікованого гетерометалічним комплексом кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіновими лігандами утворюються нанорозмірні каталітичні центри, які можна спостерігати порівнюючи рисунки 5.14 та 5.15. Як і у випадку українського графіту вони розташовані на поверхні матриці нерівномірно.

Вивчаючи отримані результати хімічного спектрального аналізу, що наведені в таблицях 5.4 та 5.5, визначено значно більше співвідношення між

атомами кобальту та нікелю в порівнянні з вітчизняним графітом. Наймовірніше це є наслідком нерівномірного осадження модифікуючого комплексу на поверхні графітової матриці.

5.2 Висновки до п`ятого розділу

Внаслідок проведених електрохімічних досліджень, встановлено, що модифікуючий ефект найбільш чітко проявляється при використанні електроліту з гексафторофосфатом літію. У цьому випадку вдається покращити характеристики не лише закордонного графіту марки LBG-73, але й вітчизняного графіту марки GP-1. Модифікований український графіт має електрохімічні питомі характеристики гірші, ніж іноземний, але вони цілком прийнятні для практичного використання.

Більш дешевий електроліт на основі LiClO_4 непридатний для використання з 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 закордонним графітом марки LBG-73.

Методами ПЕМ та СЕМ вивчено поверхню графітових матеріалів, модифікованих продуктами піролізу гетерометалічних комплексів кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами. Встановлено розміри активних каталітичних центрів, що складають близько 10-15нм та підтверджено зберігання співвідношення між атомами Co:Ni як 2:1 в складі цих центрів внаслідок нанесення їх з розчину на поверхню графіту.

РОЗДІЛ 6.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ 2Co-Ni З АМІНОСПИРТАМИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЯХ ЗА УЧАСТЮ НАНОФОРМ ВУГЛЕЦЮ

В попередньому розділі підтверджені і розвинуті уявлення про можливості модифікації поверхні графітових матеріалів для покращення їх поведінки в електрохімічній реакції інтеркаляції літію. Останнім часом, як стосовно вказаної реакції, так і інших електрохімічних процесів, значний інтерес викликають інші алотропні модифікації вуглецю – перш за все, фуллерени і вуглецеві нанотрубки.

Електрохімічні реакції за участю цих наночасток вуглецю поки що вивчені дуже мало. Однак відомо, що для підвищення робочих струмів, а значить, і ефективності їх використання, необхідні каталізатори. В якості таких каталізаторів, зокрема, в процесах електрохімічної генерації і зберігання водню в нанотрубках, використовується платина.

В цьому розділі викладені дані про каталітичну дію гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами за участю фуллеренів і вуглецевих нанотрубок в електрохімічних реакціях відновлення іонів літію в апротонних електролітах та розряду-іонізації водню в водних електролітах[141-144]. Такі дані отримані нами вперше.

6.1 Каталітичні властивості комплексів 2Co-Ni в реакції відновлення іонів літію на фуллеренах

Метою нашого дослідження було встановити можливість отримання багатих літієм фулеридів електрохімічним методом[145]. Ми використовували катодне відновлення іонів літію з електроліту ЕК, ДМК, LiPF₆ в гальваностатичних умовах. Для цього зразки матеріалів закатували в гудзикові

елементи типорозміру 2016 та проводили досліди на лабораторній установці згідно методики, описаної в попередніх розділах.

Для дослідження використовувалися фуллерени, отримані методом дугової плазми. Вони склалися з суміші декількох ізомерів: C_{60} – 85%, C_{70} – 14%, $C_{\text{вищі}}$ 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. Отримані 3 типи матеріалів досліджували методом інфрачервоної спектроскопії, результати якої представлені на рисунку 6.1.

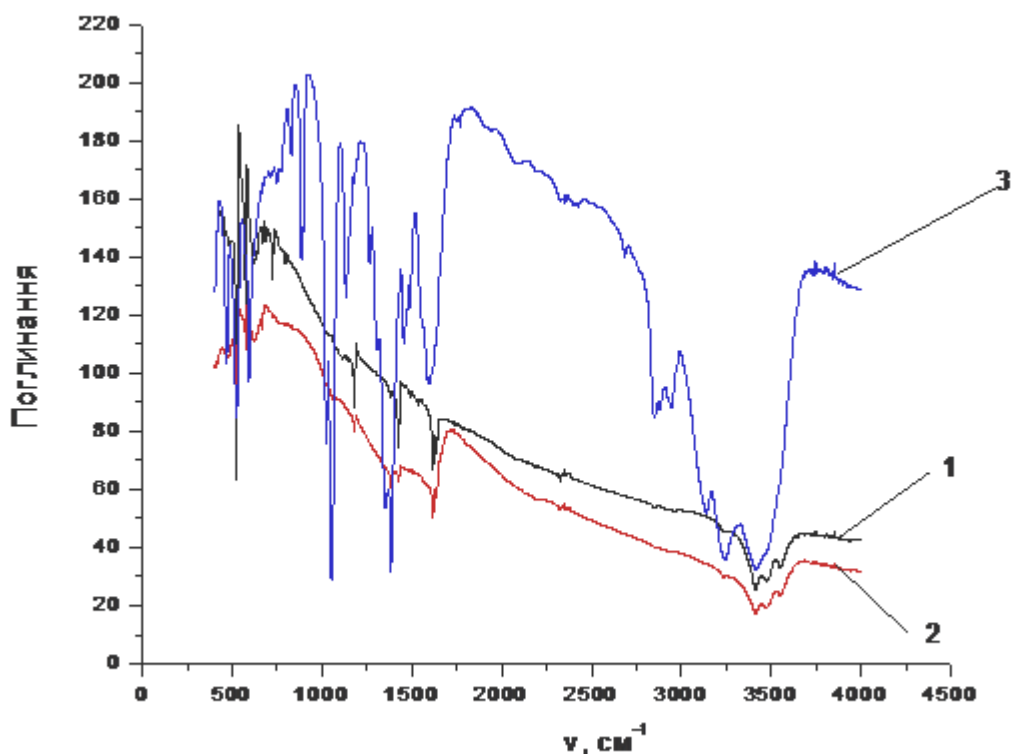


Рисунок 6.1 - ІЧ спектри зразків фулеренів та фулеренів, модифікованих полі ядерними комплексами 2Co-Ni з моноетаноламіном

1 - чистий фулерен;

2 - фулерен, модифікований $[Ni(CoEt_3)_2](NO_3)_2$ та піролізований при $500^{\circ}C$;

3 - фулерен, модифікований $[Ni(CoEt_3)_2](NO_3)_2$ (без піролізу).

Як видно з отриманих інфрачервоних спектрів (рисунок 6.1), внаслідок піролізу повністю зникає органічна частина комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з моноетаноламіновими лігандами. Також термічна обробка впливає на поверхню фулерену, оскільки характерні для не модифікованого зразку лінії при 600 та 1300 см^{-1} , що ймовірно відповідають зв'язкам C-O и O-C-O [114], зникають після термообробки.

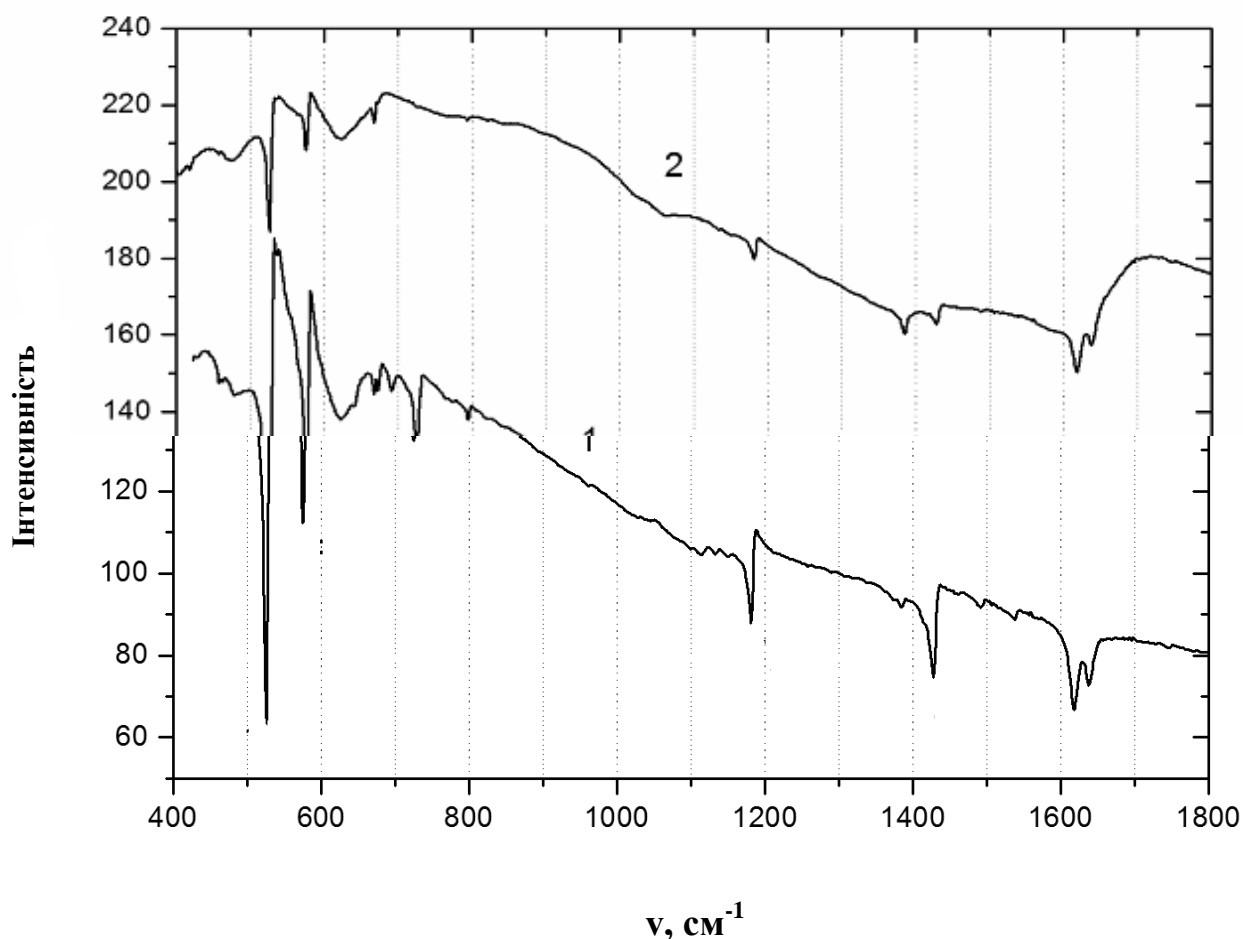


Рисунок 6.2 - ІЧ спектри фулеренів, модифікованих продуктами піролізу триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

1 - чистий фулерен;

2 - фулерен, модифікований $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ та піролізований при 500°C ;

На рисунку 6.2 більш детально наведені спектри, отримані в інфрачервоному діапазоні для зразків чистих фулеренів та фулеренів, поверхню

яких було модифіковано продуктами піролізу при 500⁰С гетероядерних комплексів з 2Co-Ni з моноетаноламіном.

Положення чотирьох смуг зразку фулерену C₆₀ 526 см⁻¹, 576см⁻¹, 1182 см⁻¹, та 1428 см⁻¹, що наведені у ІЧ-спектрі поглинання 1 (рисунок 6.2), добре узгоджується з літературними даними [146]. Положення цих смуг не змінюється після модифікуванні поверхні фулерену і ніяких нових смуг поглинання не виникає. Навпаки, три смуги поглинання при 692 см⁻¹, 725 см⁻¹ та 795 см⁻¹ зникають у ІЧ-спектрі поглинання 2 (рисунок 6.2). Це може свідчити про видалення домішок, що містять кисень, в ході відпалювання зразка з нанесеним на поверхню комплексом в інертній атмосфері аргону.

Цікавим було також дослідження можливості електрохімічної інтеркаляції літію в структуру фулерену. Для цього зразки матеріалів закатували в гудзикові елементи типорозміру 2016 та проводили гальваностатичне циклування на лабораторній установці згідно методики, описаною в попередніх розділах. Отримані розрахункові результати занесені до таблиць 6.1 та 6.2.

Таблиця 6.1 - Питомі ємності зразків фулеренів

	Q(1й розряд), mAh/g	Q(1й заряд), mAh/g	Оборотна ємність на 15 циклі
Вихідний зразок	21,55	0,8	0,37
Зразок, модифікований [Ni(CoEtm ₃) ₂](NO ₃) ₂ , піролізований	487,7	147,7	66,9
Зразок, модифікований [Ni(CoEtm ₃) ₂](NO ₃) ₂ , не піролізований	127,4	3,63	7,87

Таблиця 6.2 - Розрахункове співвідношення атомів літію до молекули фулерену (Li : C₆₀)

	1й розряд	1й заряд	Оборотна кількість атомів літію на 15 циклі
Вихідний зразок	0,6	0,002	0,01
Зразок модифікований [Ni(CoEtm ₃) ₂](NO ₃) ₂ , піролізований	13,1	3,96	1,8
Зразок модифікований [Ni(CoEtm ₃) ₂](NO ₃) ₂ , не піролізований	3,4	0,1	0,21

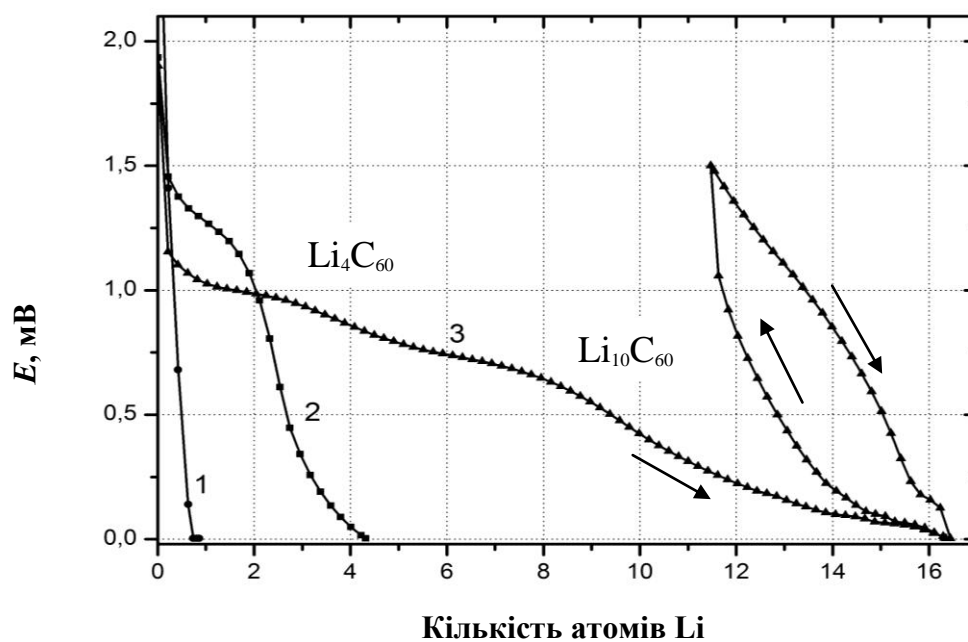


Рисунок 6.3 - Гальваностатичні криві впровадження Li⁺ до фулерену C₆₀ за питомої ємності 40 мА/г (t = 25⁰С)

- 1 – вихідний зразок фулерену;
- 2 – фулерен, модифікований [Ni(CoEtm₃)₂](NO₃)₂;
- 3 – фулерен з [Ni(CoEtm₃)₂](NO₃)₂, піролізований при 500⁰С.

На рисунку 6.3 представлені гальваностатичні криві катодного впровадження літію в кристалічну ґратку фуллерену у вигляді залежності напруги потенціалу від кількості атомів літію на 1 молекулу фуллерену C_{60} .

Згідно до отриманих результатів, у вихідний немодифікований зразок фуллерену 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 4х атомів літію. Нарешті, термооброблений зразок з попередньо нанесеним на його поверхню комплексом $[Ni(CoEt_3)_2](NO_3)_2$, інтеркалює літій у кілька стадій.

Вказані стадії чітко прослідковуються на кривій 3, що представлена на рисунку 6.3. Спочатку, при потенціалах до 1 В утворюється сполука Li_4C_{60} , потім при до 0,75 В утворюється $Li_{10}C_{60}$, а при потенціалах, близьких до потенціалу металічного літію, досягається стехіометрія сполуки приблизно $Li_{16}C_{60}$.

Такі багаті літієм фулериди в літературі не описані. Їх головною особливістю є здатність до оборотної екстракції-впровадження літію в інтервалах складів $(Li_{11} - Li_{16,5})C_{60}$, що відповідає оборотній ємності електрода близько 200мАгод/г.

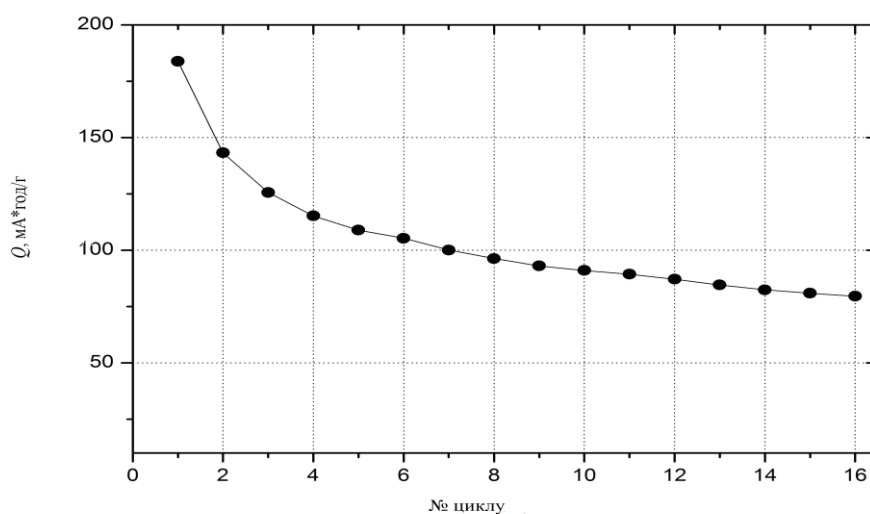


Рисунок 6.4 - Зміна оборотної ємності фуллериду літію в процесі циклування

Це істотно менше, ніж для традиційного графіту, тому, звичайно, про практичне використання фуллеренів в якості анодних матеріалів літій-іонних джерел струму мова не йде. Тим більше, що в процесі циклування матеріал доволі швидко деградує і оборотна ємність істотно зменшується, як це видно з рисунку 6.4.

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 $[\text{Ni}(\text{CoEt}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в якості електрокаталізаторів. Цей процес відбувається необоротно, проте встановлено, що отримана сполука може інтеркалювати додаткову кількість атомів літію до складу $\text{Li}_{16}\text{C}_{60}$. Ця реакція є електрохімічно оборотною, а надлишкові 5 – 6 атомів літію можна видалити за допомогою анодного струму. Важливим побічним результатом на нашу думку є також встановлення можливості одностадійного електрохімічного синтезу фулериду Li_4C_{60} , який є суперіонним провідником[98].

6.2 Каталітичні властивості комплексів 2Co-Ni в електрохімічній реакції розряду-іонізації водню на вуглецевих нанотрубках

Метод синтезу комплексних сполук та процес модифікації поверхні нанотрубок був аналогічний методам описаним в розділах 2 та 3. Вуглецеві нанотрубки були отримані в ІПМ НАН України з використанням методу осадження з парової фази (CVD), у вигляді агломератів преплутаних між собою трубок з розмірами 20-500 мкм. При синтезі використовували залізовмісткий каталізатор в суміші з аеросилом А-300 [147]. Ступінь конверсії газової суміші в вуглець в оптимальних умовах складав приблизно 80-97%. Синтезований продукт складався з порошку насипною вагою 24-35 Г/дм³ і ваговим вмістом вуглецевих нанотрубок 80-94% (залишок складав каталізатор та аеросил). Величина питомої поверхні нанотрубок знаходилася в інтервалі 200-400 м²/г.

Для отримання рівномірно розподілених нанотрубок був використаний метод ультразвукового диспергування, котрий 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.

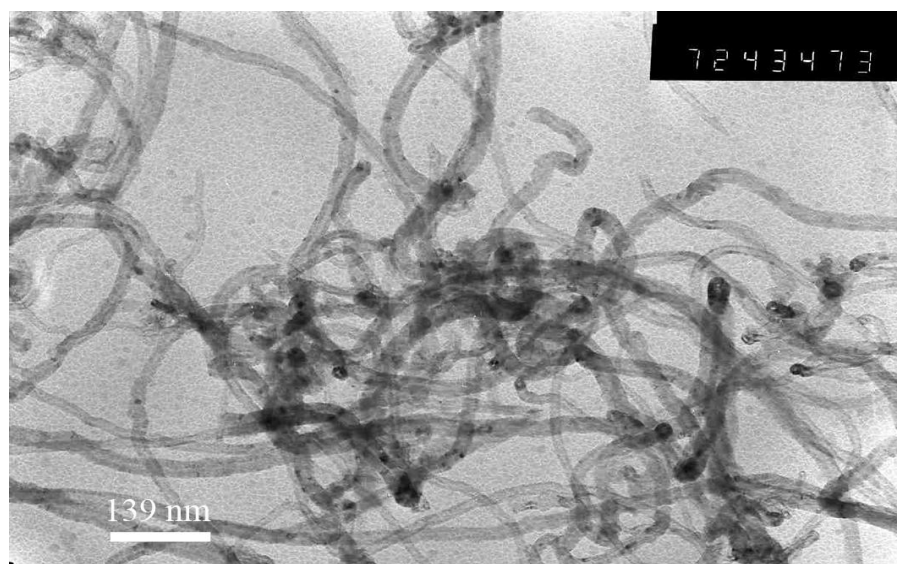


Рисунок 6.5 - Мікрофотографія (ПЕМ) вуглецевих нанотрубок, отриманих з етилену(масштабна одиниця 139нм)

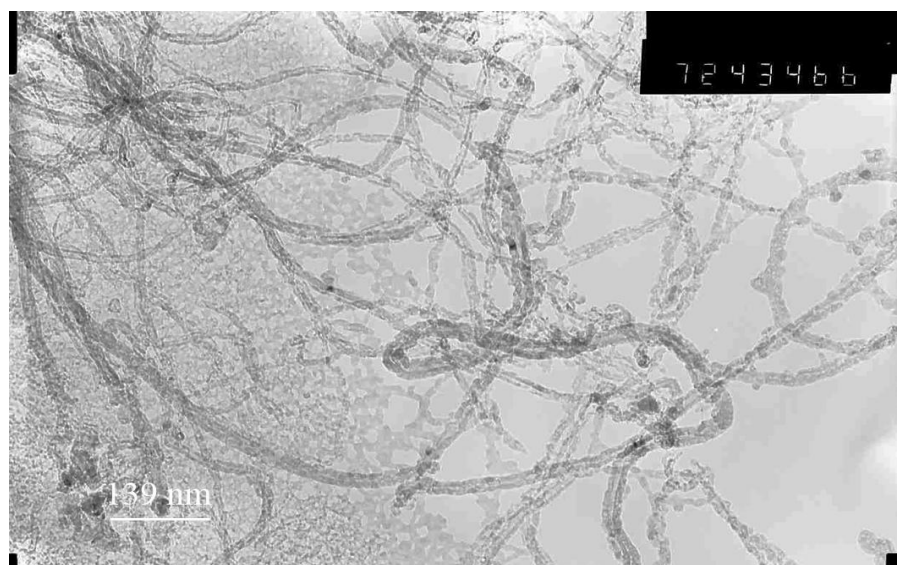


Рисунок 6.6 - Мікрофотографія (ПЕМ) вуглецевих нанотрубок, отриманих з пропан-бутанової суміші(масштабна одиниця 139нм)

Окрім вуглецю нанотрубки включали домішки залізного каталізатору, які були хаотично розташовані на поверхні нанотрубок. На рисунку 6.5 наведена

мікрофотографія вуглецевих нанотрубок, отриманих з етилену, а на рисунку 6.6 з пропан-бутанової суміші.

Діаметер нанотрубок отриманих з етиленової сировини складав близько 20 нм. У випадку використання пропан-бутанової суміші у якості прекурсору, діаметр утворених вуглецевих нанотрубок складав приблизно від 16 до 23 нм, але загальна структура суттєво не відрізнялася від отриманих з етилену і також включала хаотично розташовані залишки каталізатору на основі феруму.

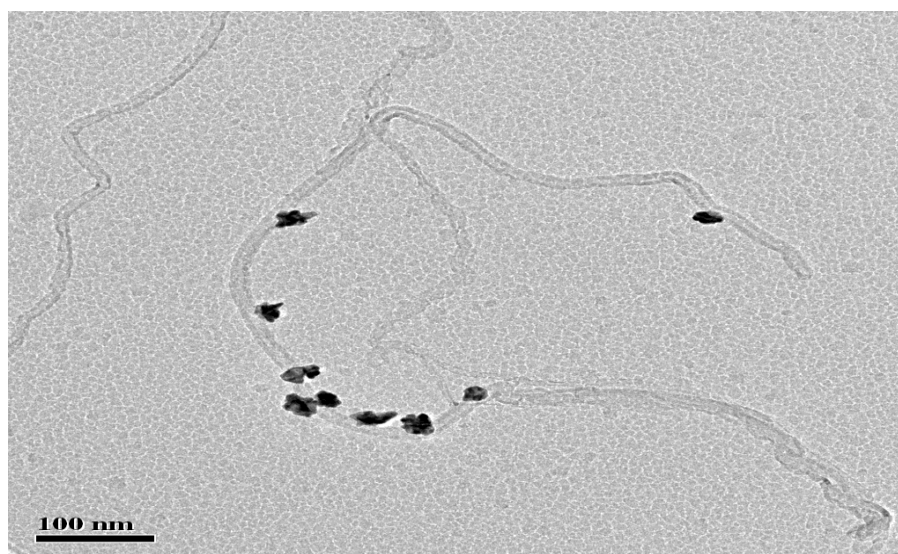


Рисунок 6.7 - Мікрофотографія (ПЕМ) вуглецевих нанотрубок з частинками платинового каталізатору, нанесеного хімічним способом(масштабна одиниця 100нм)

Для порівняння використовувалися також нанотрубки, модифіковані «традиційними» каталізаторами на основі платини. Для нанесення платинового каталізатору використовували хімічний та термічний методи. Хімічний метод полягав в обробці попередньо зваженої наважки нанотрубок в розрахованій кількості розчину платинохлористоводневої кислоти з подальшим відновлення гідразингідратом (рисунок 6.7).

За термічним методом, після обробки в розчині платинохлористоводневої кислоти, зразки піддавалися термічній обробці (рисунок 6.8). Розрахункова кількість платини на поверхні нанотрубок відповідала 2,5%.

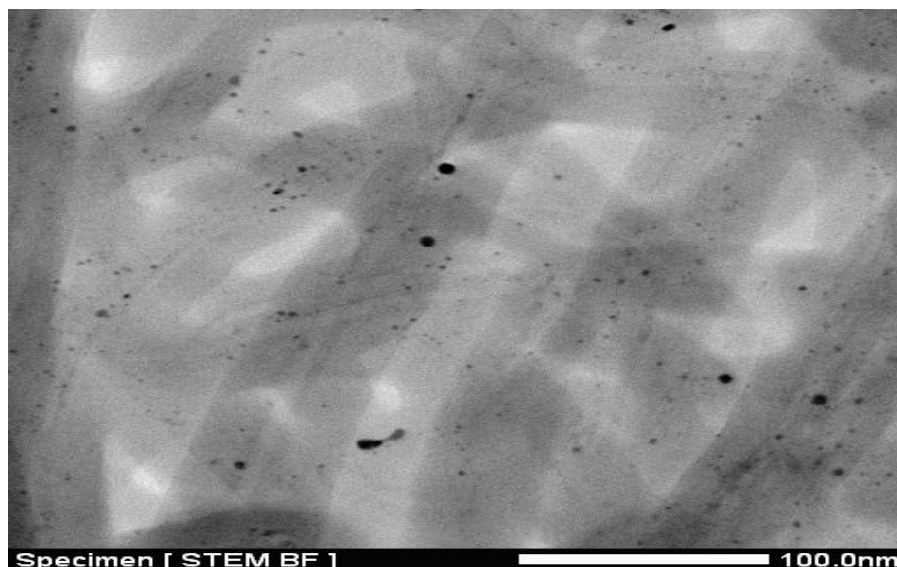


Рисунок 6.8 - Мікрофотографія (ПЕМ) вуглецевих нанотрубок з частинками платиного каталізатору, нанесеного термічним способом (масштабна одиниця 100нм)

При більшому наближенні отримані також мікрофотографії окремої частинки платини (рисунок 6.9) на поверхні нанотрубок та залишків каталізатору на основі оксиду феруму(III) (рисунок 6.10).

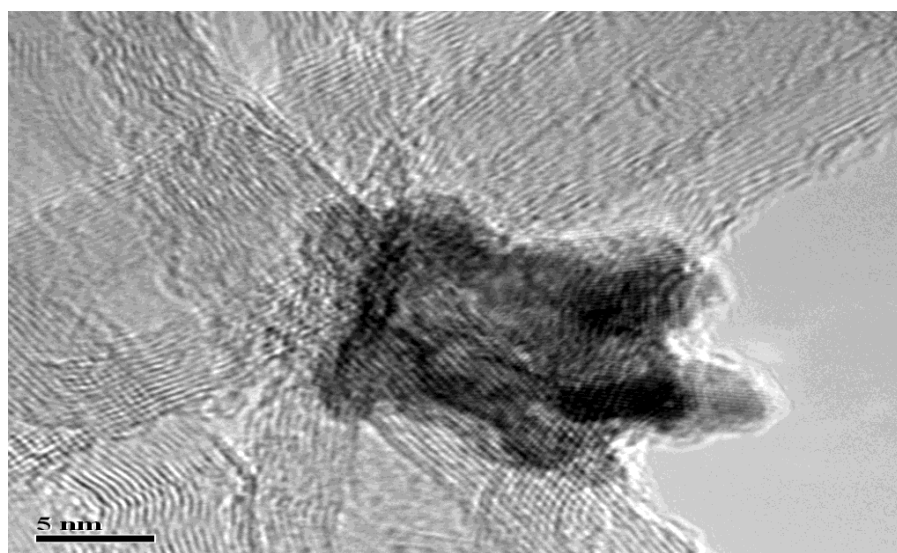


Рисунок 6.9 - Мікрофотографія (ПЕМ) частинки платиного каталізатору на поверхні вуглецевих нанотрубок (масштабна одиниця 5нм)

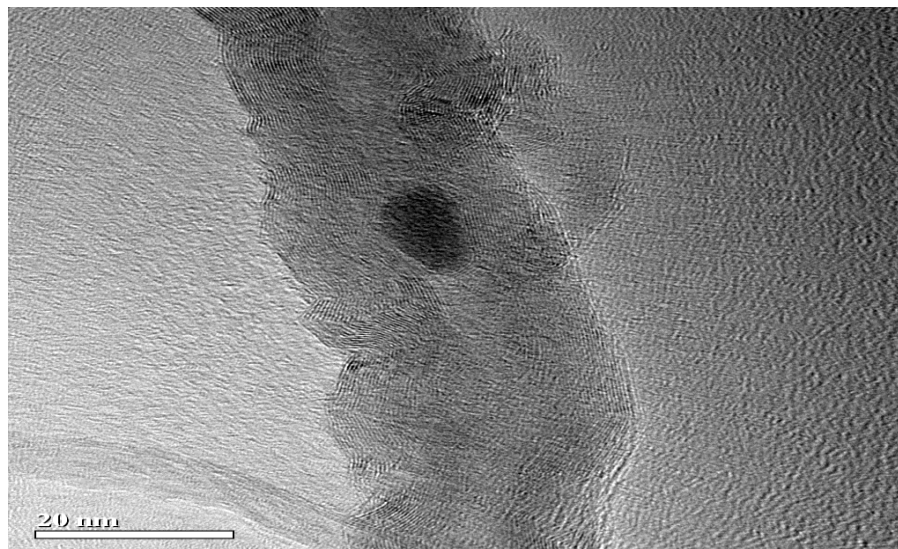


Рисунок 6.10 - Мікрофотографія (ПЕМ) частинки каталізатору на основі феруму, що залишився на поверхні після процесу синтезу нанотрубок(масштабна одиниця 20нм)

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 0,03М фосфатна кислота. Катодна маса для випробувань готувалася змішуванням вуглецевих нанотрубок (60%), звязуючого Solef P (Vdf-HFP) (30%) розчиненого в N,N-диметилацетаміді і пластифікатора сажі (10%). Маса наносилась на платиновий сітчатий електрод.

Потенціодинамічна крива розряду-іонізації водню на електроді з необроблених нанотрубок представлена на рисунку 6.11. На початковій стадії поляризації (I) відбувається відновлення адсорбованого кисню. Відновлення йонів водню (II) починається при потенціалах $-150 \div -200$ мВ відносно хлорсрібного електроду. Судячи з форми кривої, швидкість цього процесу лімітується сповільненою стадією електрохімічного виділення водню тільки на початковій ділянці (приблизно до -350 мВ), а потім процес переходить в режим

пористого електроду, де поляризація визначається омичними втратами [148], чому відповідає прямолінійна ділянка поляризаційної кривої на рисунку 6.11.

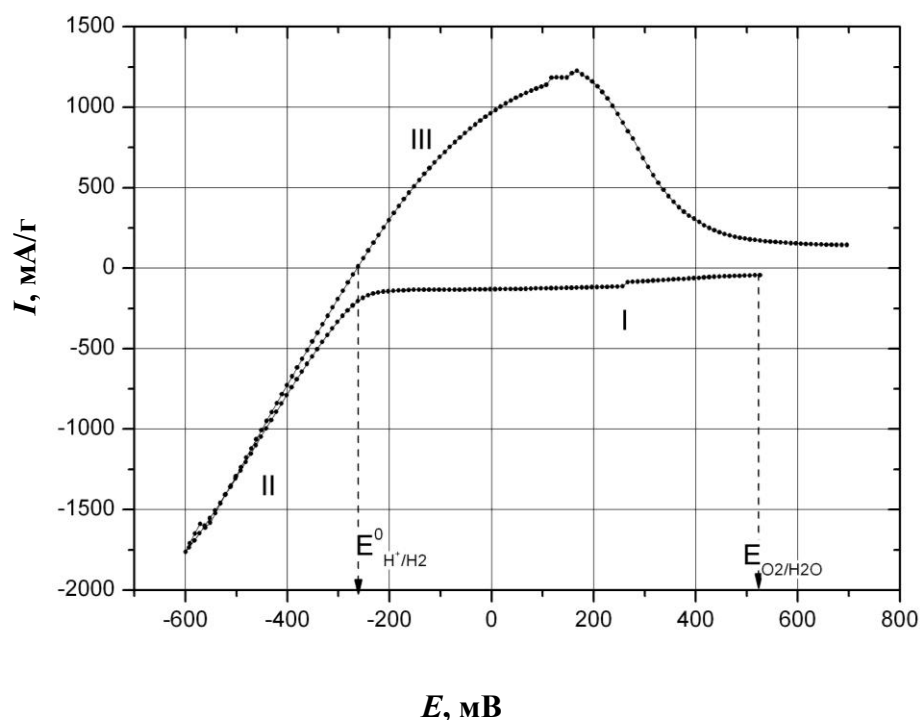


Рисунок 6.11 - Вольтамперна крива електроду з необроблених нанотрубок в 0,03М розчині фосфорної кислоти. Швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с. Початковий потенціал $E_{O_2/H_2O} = 520$ мВ .

Поляризаційні криві електродів, виготовлених з вуглецевих нанотрубок, модифікованих продуктами піролізу триядерних гетерометалічних комплексних сполук 2Co-Ni з моноетаноламіном (температура піролізу 500⁰С), діетаноламіном (температура піролізу 550⁰С) та триетаноламіном (температура піролізу 650⁰С) представлені на рисунку 5.12. Виходячи з отриманих на ньому результатів, 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).

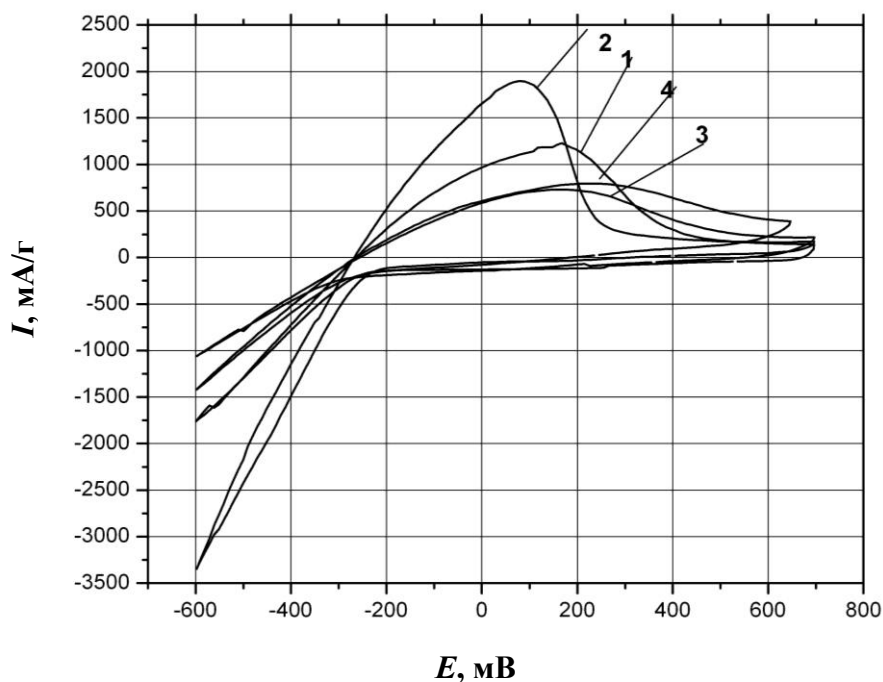


Рисунок 6.12 - Поляризаційні криві на вуглецевих нанотрубках, модифікованих продуктами піролізу поліядерних комплексів 2Co-Ni етаноламінами в 0,03М розчині фосфатної кислоти. Швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с.

- 1 – вихідні вуглецеві нанотрубки;
- 2 - нанотрубки з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізовані при 500 °С;
- 3 - нанотрубки з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]_2(\text{NO}_3)_2\}$, піролізовані при 550 °С;
- 4 - нанотрубки з $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]_2(\text{NO}_3)_2\}$, піролізовані при 650 °С.

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 рис. 6.13. Згідно наведених на ньому результатів, можна зробити висновок, що найкращі характеристики (зменшення катодної поляризації, вищі струми анодного окиснення) спостерігалося у зразка, обробленого полі ядерним комплексом 2Co-Ni з моноетаноламіновими лігандами без наступного піролізу.

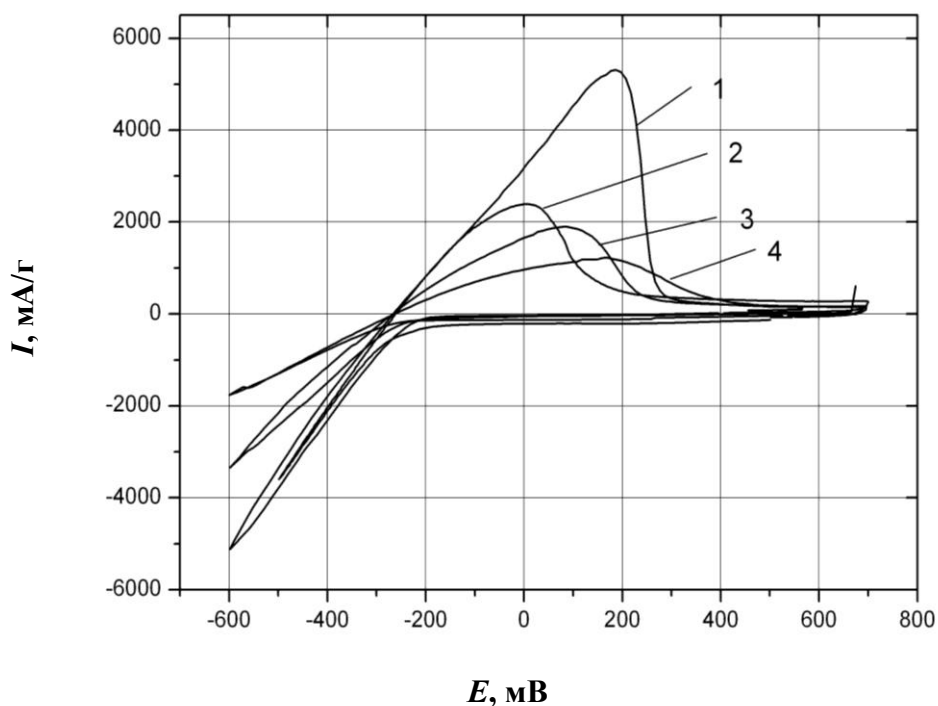


Рисунок 6.13 - Поляризаційні криві зразків вуглецевих нанотрубок в 0,03М розчині фосфатної кислоти. Швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с.

- 1 – нанотрубки з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ (без піролізу);
- 2 - нанотрубки модифіковані платиною;
- 3 - нанотрубки з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізовані при $500\text{ }^\circ\text{C}$;
- 4 - вихідні вуглецеві нанотрубки.

З отриманих даних можна зробити деякі кількісні висновки відносно впливу модифікування на кінетику катодного виділення водню на вуглецевих нанотрубках. Перш за все, цей вплив виявляється у зменшенні омичного опору пористого електроду i , як наслідок, у зменшенні його катодної поляризації при фіксованій величині питомого струму (рисунок 6.14). Таким чином одним з показників ефективності катодного відновлення водню на пористих електродах з вуглецевих нанотрубок є питомий поляризаційний опір такого електроду, який може бути розрахований з нахилів прямолінійних ділянок кривих рисунку 6.14. Також було цікаво виявити вплив модифікування вуглецевих нанотрубок на параметри катодного відновлення водню в початковий період, коли процес протікає в режимі кінетичних обмежень, що відповідає випуклим ділянкам

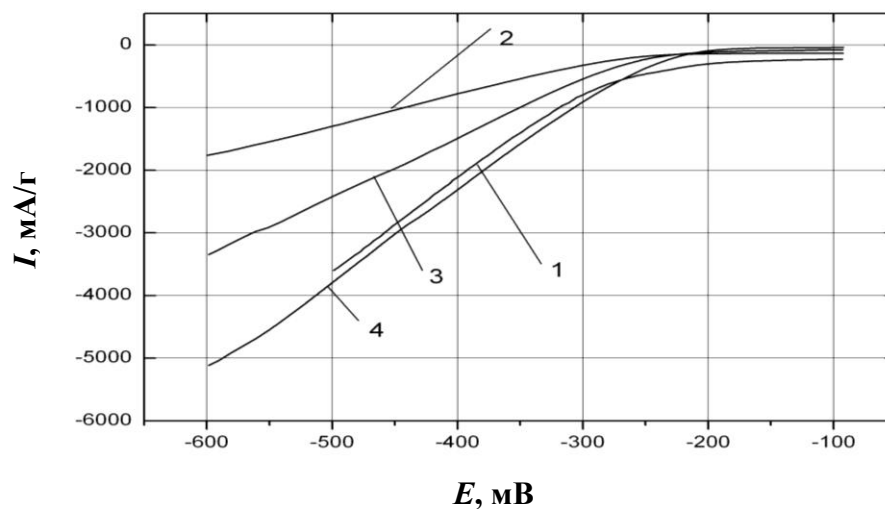


Рисунок 6.14 - Катодні ділянки поляризаційних кривих

- 1 - нанотрубки модифіковані платиною;
- 2 - вихідні вуглецеві нанотрубки;
- 3 - нанотрубки з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізовані при $500\text{ }^\circ\text{C}$;
- 4 - нанотрубки з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ (без піролізу).

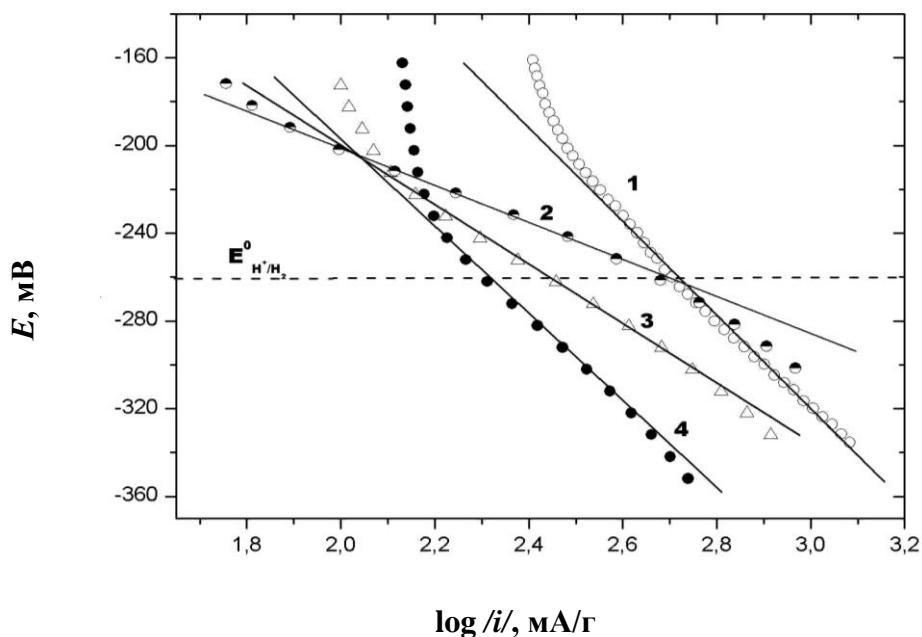


Рисунок 6.15 - Початкові частки кривих, що зображені на рисунку 5.14 в напівлогарифмічних координатах.

- 1 - нанотрубки модифіковані платиною;
- 2 - нанотрубки з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ (без піролізу);
- 3 - нанотрубки з $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, піролізовані при $500\text{ }^\circ\text{C}$;
- 4 - вихідні вуглецеві нанотрубки.

кривих на рисунку 6.14. Для цього початкові ділянки поляризаційних кривих були представлені в напівлогарифмічних координатах (рисунок 6.15).

Величини цього опору, віднесені до одиниці маси вуглецевих нанотрубок, приведені в таблиці 6.3. Також там приведені величини опорів, віднесені до одиниць площі, враховуючи, що питома поверхня трубок, визначена методом BET складає 360 м²/г. Таким чином, і платиновий каталізатор, і гетерометалічний комплекс 2Co-Ni з моноетаноламіном, в однаковій мірі впливають на поляризаційний опір пористого електроду з вуглецевих нанотрубок, зменшуючи його величину практично в 3 рази. Використання наступного піролізу комплексу не є доцільним, оскільки величина опору в такому випадку більше, хоча й нижче в порівнянні з вихідними вуглецевими нанотрубками.

Таблиця 6.3 - Поляризаційний опір пористих електродів з вуглецевих нанотрубок при катодному відновленні водню в 0,03М фосфатній кислоті

Зразок	Опір електроду, R	
	Ом*г	Ом*м ²
Вихідні вуглецеві нанотрубки	0,203±0,001	73,08±0,36
Зразки модифіковані Pt	0,0689±0,0003	24,80±0,11
Зразки модифіковані Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂	0,0688±0,0003	24,77±0,11
Зразки модифіковані Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂ з наступною термообробкою при 500°C в аргоні	0,1061±0,0003	38,20±0,11

Згідно представлених на рисунку 6.16 результатів, лише невеликі ділянки кривих в інтервалі потенціалів -220 ÷ -320 мВ відносно хлорсрібного електроду порівняння мають характер прямолінійних тафелевських залежностей типу $E = a + b \cdot \log|i|$, де

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha F}$$

Передлогарифмічні коефіцієнти b цих залежностей, а також коефіцієнти переносу α , розраховані зі співвідношення , приведені в таблиці 6.4. В цій же таблиці приведені величини струмів відновлення при рівноважному потенціалі водневого електроду (- 260 мВ відносно хлорсрібного електроду), які можуть розглядатися як певні умовні струми обміну.

Таблиця 6.4 - Кінетичні параметри початкової стадії електровідновлення йонів водню на електродах з вуглецевих нанотрубок в 0,03М фосфатній кислоті

Зразок	b , мВ	α	I_0 (E = -260мВ)	
			А/г	А/м ²
Вихідні вуглецеві нанотрубки	203	0,29	0,209	75
Зразки модифіковані Pt	219	0,27	0,525	189
Зразки модифіковані Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂	86	0,67	0,513	185
Зразки модифіковані Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂ , з наступною термообробкою при 500°C в аргоні	134	0,44	0,282	101

Результати, представлені на рисунку 6.15 та в таблиці 6.4, не дозволяють зробити однозначний висновок про механізм розряду йонів водню на початковій стадії процесу. Найбільш вірогідним є припущення про сповільнену стадію рекомбінації атомів водню, адсорбованих на енергетично сильно неоднорідній поверхні нанотрубок. В цьому випадку уявний коефіцієнт переносу $\alpha = 2\beta$ визначається фактором $0 < \beta < 1$, який характеризує ізотерму адсорбції атомів водню та залежить від ступені неоднорідності поверхні та повноти її заповнення [149]. Тому можна припустити, що модифікування вуглецевих нанотрубок комплексом 2Co-Ni з моноетаноламіном збільшує коефіцієнт β внаслідок зменшення енергетичної неоднорідності поверхні. В той

же час платина не впливає на стан поверхні, збільшуючи лише швидкість процесу за рахунок збільшення струмів обміну.

Описаний вище гіпотетичний механізм впливу модифікування на початкову стадію електровідновлення є найбільш вірогідним. Хоча вирішальне значення для покращення властивостей матеріалу все ж має збільшення електропровідності пористого електроду (таблиця 6.3).

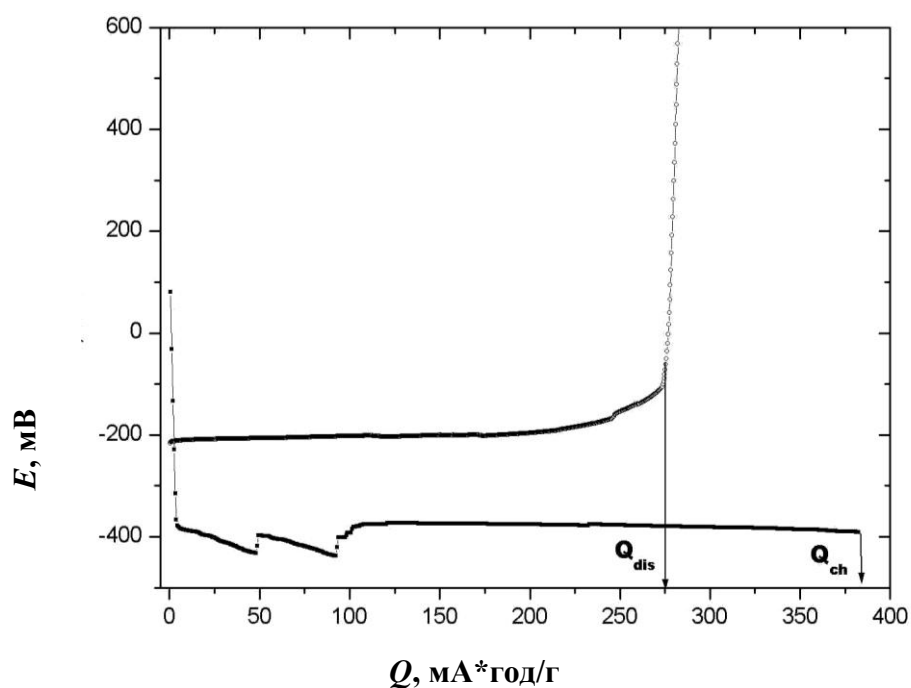


Рисунок 6.16 - Зарядна (нижня) та розрядна гальваностатичні криві електроду з вуглецевих нанотрубок. Струм заряду - 1 мА, розряду - 0,5 мА

З практичної точки зору важливою характеристикою матеріалу є утримання водню, що виділяється, в порах електроду і якомога більш повне його наступне анодне окиснення. Цей показник може бути охарактеризований електрохімічною ефективністю циклу заряд-розряд – відношенням кількості електрики на анодне окиснення до відповідної кількості, витраченої на катодне відновлення. Електрохімічна ефективність визначалась двома способами – інтегруванням поляризаційних кривих та гальваностатичним методом. Приклад гальваностатичних кривих, що використовувалися для розрахунку зарядної та розрядної ємності, представлений на рисунку 6.16.

В таблиці 6.5 приведені результати по кулоновській ефективності розряд-іонізації водню на вуглецевих нанотрубках. Як видно з отриманих розрахунків, цей показник найкращий для зразків вуглецевих нанотрубок, модифікованих комплексом 2Co-Ni з MEA без термообробки, що є навіть значно кращим в порівнянні зі зразками, модифікованими платиною.

Таблиця 6.5 - Ємності заряду, розряду та кулоновської ефективності анодного окислення водню на електродах з вуглецевих нанотрубок в 0,03M розчині фосфатної кислоти

Зразок	Потенціодинамічні криві			Гальваностатичні виміри		
	$Q_{зар}$, мАгод/г	$Q_{раз}$, мАгод/г	η , %	$Q_{зар}$, мАгод/г	$Q_{раз}$, мАгод/г	η , %
Вихідні вуглецеві нанотрубки	108	78	72	292	230	79
Зразки модифіковані Pt	143	113	79	--	--	--
Зразки модифіковані Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂	238	222	93	225	194	86
Зразки модифіковані Ni[Co(Etm) ₃] ₂ (NO ₃) ₂ , з наступною термообробкою при 500°C в аргоні	154	99	64	185	150	81

Таким чином, отримані результати свідчать про можливість ефективного використання в якості модифікаторів поверхні вуглецевих нанотрубок комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами в технологіях, де вони використовуються для зберігання водню.

Варто відмітити, що, на відміну від реакцій відновлення іонів літію, в даному випадку каталізатором є *непіролізований* комплекс. Тому очевидно, що механізм електрокаталізу буде зовсім іншим і не пов'язаним з утворенням

«шпінельних» наночентрів. Деталі цього механізму потребують подальшого вивчення і уточнення.

6.3 Висновки до шостого розділу

Підводячи підсумки розділу, хочеться підкреслити можливість розширення використання електрокаталітичних властивостей комплексних сполук 2Co-Ni з аміноспиртами, що підтверджується практичними результатами. Зокрема підтверджено припущення щодо можливості отримання високовмістних за літієм фулеридів, що здатні до оборотної інтеркаляції певної кількості атомів Li^+ та електрокаталітичний ефект продуктів піролізу вищевказаних комплексних сполук.

Крім того встановлена можливість значного покращення ефективності роботи вуглецевих нанотрубок в процесі виділення водню методом модифікування поверхні наноматеріалів комплексами з моноетаноламіном. Це дозволяє отримати результати, порівняні з результатами платинового каталізатору. Зокрема 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%. 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 внутрішньоконплесної сполуки кобальту(III) з етаноламінами у твердому вигляді при отриманні триядерної конплесної сполуки 2Co-Ni з аміноспиртами.

2. Методами ЕСП (включаючи серії ізомольарних розчинів), ІЧ-спектроскопії та рідинної хроматографії з мас-детектором встановлено протікання процесу конплесування в метанольному розчині. Однозначно доведено утворення триядерних конплесів $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$ $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$. Визначено, що гетерометалічні конплеси 2Co-Ni з етаноламінами є низькоспіновими діамагнітними сполуками, в яких іон Ni^{2+} утворює зв'язки з атомами кисню двох молекул аміноспиртових внутрішньоконплесних сполук Co(III). Координаційне число $\text{Ni}^{2+} = 4$, що відповідає плоско-квадратній конфігурації координаційного вузла. Координаційний поліедр іону Co^{3+} в гетероядерних конплесах має викривлене октаедричне оточення з координацію іону металу через атоми кисену аміноспиртів..

3. Вперше за допомогою квантово-хімічних розрахунків встановленні найбільш стабільні ізомери (згідно отриманих мінімальних енергетичних значень) для триядерних конплесів 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 кисену 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 500⁰С (закінчення розкладу) - 600⁰С (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 Li₁₀C₆₀) електрохімічним впровадженням літію в фуллереновий зразок з використанням продуктів піролізу комплексної сполуки [Ni(CoEt₃)₂](NO₃)₂ в якості електрокаталізаторів. Отримана сполука може оборотно інтеркалювати додаткову кількість атомів літію до складу Li₁₆C₆₀.

7. Запропонована схема розряду-іонізації водню на електродах з вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що застосування електрокаталізатору [Ni(CoEt₃)₂](NO₃)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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Farrell, N. (2002). Biomedical Uses and Applications of Inorganic Chemistry. An Overview. *Coord. Chem. Rev.*, 232, 1–4.
2. Molenveld, P., Engbersen, J. F. J., Kooijman, H., Spek, A. L., Reinhoudt, D. N. (1998). Efficient Catalytic Phosphate Diester Cleavage by the Synergetic Action of Two Cu(II) Centers in a Dinuclear Cis-Diaqua Cu(II) Calix[4]Arene Enzyme Model. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6726–6737.
3. Chen, P. (2003). Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry in High-Throughput Screening of Homogeneous Catalysts. *Angew. Chem. Int.Ed.*, 42, 2832–2847.
4. Удовенко В. В., Степаненко О. Н. (1969). О геометрических изомерах трис-[β-аминоэтилата]-кобальта (III). *Журн. неорганической химии*, 14(6), 1581-1585.
5. Удовенко В.В., Степаненко О.Н., Ерошок Б.Г. (1972). О взаимодействии 1,2,6-трис-[β-аминоэтилата]-кобальта (III) с кислотами. *Журн. неорганической химии*, 17(10), 2690-2694.
6. Удовенко В.В., Степаненко О.Н., Ерошок Б.Г. (1975). О взаимодействии 1,2,6-трис-[β-аминоэтилата]-кобальта (III) с солями аммония. *Журн. неорганической химии*, 20(1), 243-246.
7. Удовенко В.В., Степаненко О.Н., Ерошок Б.Г. (1974). Получение и свойства внутрикомплексного соединения кобальта (III). *Журн. неорганической химии*, 19(9), 2455-2460.
8. Удовенко В.В., Евреев В. Н. (1963). О взаимодействии моноэтаноламина с гидроокисью кобальта (III). *Известия ВУЗ. Химия и химическая технология*, 6(1), 11-14.
9. Удовенко В. В., Танчик В. М. (1972). Получение и свойства соединения кобальта (III) с диэтаноломином. *Укр. хим. журнал*, 38(3), 534-537.
10. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1974). Многоядерные никель-кобальтовые комплексы с моноэтаноламином. *Журн. неорганической химии*, 19(8), 2178-2181.

11. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1972). Многоядерные комплексы кобальта с моноэтаноламином. *Журн. неорган. химии*, 17(2), 444-446.
12. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1972). Трёхядерные медно-кобальтовые комплексы с моноэтаноламином. *Журн. неорган. химии*, 17(8), 2185-2188.
13. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1977). Биядерные медно-кобальтовые комплексы с моноэтаноламином. *Вестн. Киев политехн. Ин-та. Хим. машиностроение и технология*, 14, 33-35.
14. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1973). Многоядерные цинко-кобальтовые комплексы с моноэтаноламином. *Журн. неорган. химии*, 18(9), 2446-2449.
15. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1975). Полиядерные железо(III)-кобальтовые(III) комплексы с моноэтаноламином. *Координационная химия*, 1(11), 1468-1471.
16. Герасенкова А.Н., Померанц Г. Б., Удовенко В.В. (1977). Полиядерные свинцово(II)-кобальтовые(III) комплексы с моноэтаноламином. *Координационная химия*, 3(4), 492-494.
17. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1985). Полиядерные марганец(II)-кобальтовые(III) комплексы с моноэтаноламином. *Вестн. Киев политехн. Ин-та. Хим. машиностроение и технология*, (22), 30-33.
18. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. (1988). Полиядерные кадмий-кобальтовые комплексы с моноэтаноламином. *Вестн. Киев политехн. Ин-та. Хим. машиностроение и технология*, (25), 85-88.
19. Герасенкова А.Н., Померанц Г. Б., Удовенко В. В. (1987). Полиядерные олово(II)-кобальтовые(III) комплексы с моноэтаноламином. *Вестн. Киев политехн. Ин-та. Хим. машиностроение и технология*, (8), 20-21.
20. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., Reedijk J., Van Albada G.A., Jezierska J., Skelton B. W. (2002). Formation, Structures, and Magnetic and EPR Spectroscopic Properties of Dicobalt(III)-Dicopper(II) Complexes Featuring

Heterotetranuclear Cations of a Puckered Cyclic Structure with Diethanolamine and Diethanolamine(2-) as Bridging Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (8), 2163-2169.

21. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., Skelton B. W., Sorace L., Gatteschi D. (2002). Novel polynuclear CuII/CoII complexes constructed from one and two Cu₂Co triangles with antiferromagnetic exchange coupling. *J. Chem. Soc.*, (12), 4253-4259.

22. Евреев В.Н., Мурашко С.В. (1976). Мостиковые медно-кобальтовые комплексы с диэтаноломином. *Журн. неорг. химии*, 21(1), 153-157.

23. Krabbe J. G., de Boer A.R., G. van der Zwan, Lingeman H., Niessen W. M. A., Irth H. (2007). Metal-Complex formation in continuous-flow ligand-exchange reactor studied by electrospray mass spectrometry. *Int. J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, (18), 707–713.

24. Krabbe J. G., Lingeman H., Niessen W. M. A., Irth H. (2003). Ligand-Exchange Detection of Phosphorylated Peptides Using Liquid Chromatography Electrospray Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 75, 6853–6860.

25. Traeger, J. C. (2000). Electrospray Mass Spectrometry of Organometallic Compounds. *Int. J. Mass Spectrom.*, 200, 387–401.

26. Krabbe J. G., Lingeman H., Niessen W. M. A., Irth H. (2005). Screening for Metal Ligands by Liquid Chromatography-Ligand-Exchange-Electrospray Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 1093, 36–46.

27. Blair S. M., Brodbelt J. S., Marchand A. P., Kumar K. A., Chong H. S. (2000). Evaluation of Binding Selectivities of Caged Crown Ligands Toward Heavy Metals by Electrospray Ionization/Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 72, 2433–2445.

28. Young D. S., Hung H. Y., Liu L. K. (1997). An Easy and Rapid Method for Determination of Stability Constants by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 11, 769–773.

29. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р. (1986). Электрокатализ на шпинелях. *Электрокатализ и электрокаталитические процессы* (с. 44-71). Киев: Наукова думка.

30. Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В. (2005). Зависимость электрокаталитических свойств никель-кобальтовой шпинели от температуры синтеза. *Укр. хим. журн.*, 71(5), 46-49.
31. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Колесникова И.П., Макордей Р.И., Колесников А.В. (2005). Синтез и исследование электрофизических свойств оксидов кобальта и марганца. *Укр. химич. журн.*, 71(1), 57-60.
32. Коцеруба А.И., Преснов В.А., Трунов А.М., Уминский М.В. (1975). Способ получения катализатора для воздушного электрода: А.с. 458324 СССР. *Открытия. Изобретения*, 4.
33. Разина Н.Ф. (1982). *Окисные электроды в водных растворах*. Алма-Ата: Наука, 160с.
34. Кублановский В.С., Пирский Ю.К. (2001). Триэтаноламиновые комплексы кобальта (III) с d-металлами как электрокатализаторы восстановления кислорода. *Журнал прикладной химии.*, 74(7), 1116-1119.
35. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г., Кублановский В.С. (2003). Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе полиядерных аминоэтилатных комплексов 3d-металлов. *Укр.хим. журн.*, 69(3), 77-80.
36. Онищенко Д.В. (2003). Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических источников тока. *Эл. ж. «Исследовано в России»*, 3.
37. Brandt K. (1995). Practical batteries based on the SWING system. *J. Power Sources*, 54, 151-154.
38. Besenhard J.O., Fritz H.P. (1974). Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR_4^+ salts. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 53 (2), 329-333.
39. Besenhard J.O. (1976). The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal and NR_4 graphite intercalation compounds in organic electrolytes. *Carbon*, 14(2), 111-115.

40. Besenhard J.O., Möhwald H., Nickl J.J. (1980). Electronic conductivity and structure of DMSO-solvated A^+ and NR_4^+ graphite intercalation compounds. *Carbon*, 18(6), 399–405.
41. Besenhard J.O., Theodorou E., Mohwald H., Nickl J.J.. (1982). Electrochemical applications of graphite intercalation compounds. *Synthetic Metals*, 4(3), 211-223.
42. TI E2E™ Community. Blog «Solid electrolyte interphase: A necessary evil». (2015). https://e2e.ti.com/blogs_/b/fullycharged/archive/2015/05/08/solid-electrolyte-interphase-a-necessary-evil.
43. Peled E., Golodnitsky D., Penciner J. (1999). Handbook of Battery Materials. J.O. Besenhard (Ed.), Wiley (pp. 419–456). Weinheim: VCH.
44. Aurbach D., Markovsky B., Weissman I., Levi E., Ein-Eli Y. (1999). On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. *Electrochim. Acta*, 45, 67-72.
45. Yu P., Ritter J.A., White R.E., Popov B.N.. (2000). Ni - Composite Microencapsulated Graphite as the Negative Electrode in Lithium - Ion Batteries I. Initial Irreversible Capacity Study. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1280-1287.
46. The University of Liverpool. Chem Tube 3d. (2012). [http://www.chemtube3d.com/solidstate/_spinel\(final\)](http://www.chemtube3d.com/solidstate/_spinel(final)).
47. Yu P., Ritter J.A., White R.E., Popov B.N.. (2000). Ni-Composite Microencapsulated Graphite as the Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries II. Electrochemical Impedance and Self-Discharge Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2081-2086.
48. Shi L., Q. Wang, Li H., Wang Z., Huang X., Chen L. (2001). Electrochemical performance of Ni-deposited graphite anodes for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2001, 102, 60-65.
49. Barbara Laik, Laurent Eudeb, Jean-Pierre Pereira-Ramosa. (2008). Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries. *Electrochimica Acta*, 53, 5528-5536.

50. Lee H.Y., Lee S.M. (2004). Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 6(5), 465-469.
51. Balan L., Ghanbaja J., Willmann P., Billaud D. (2005). Novel tin-graphite composites as negative electrodes of Li-ion batteries. *Carbon*, 43(11), 2311-2316.
52. Chen Z., Qian J., Ai X., Cao Y., Yang H. (2009). Electrochemical performances of Al-based composites as anode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 54(16), 4118-4122.
53. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. (1999). Катализаторы на основе биметаллических комплексов кобальта с d-металлами в реакции восстановления молекулярного кислорода. *Вопросы химии и хим.технологии. Специальный выпуск. Электрохимия*, 1, 206-208.
54. Андрийко А.А., Потаскалов В.А., Крюкова Е.А., Рейтер Л.Г., Чмиленко Н.А., Зульфигаров А.О. (2005). Модификация углеродных материалов отрицательного электрода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3d-металлов с этаноламинами. *Электрохимическая энергетика*, 5(3), 169-175.
55. Endo M., Nishimura, Y., Takahashi, T., Takeuchi, K. & Dreselhaus, M.S. (1996). Lithium storage behavior for various kinds of carbon anodes in Li ion secondary battery. *J. Phys. Chem Solids*, 57, 725-728.
56. Oberlin et al. (1989). High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization. *Chemistry and Physics of Carbon*, 22 (pp. 1-143). New York: Marcel Dekker.
57. Imanishi, N., Kashiwagi, H., Ichikawa, T., Takeda, Y., Yamamoto, O. & Inagaki, M. (1993). Charge - Discharge Characteristics of Mesophase - Pitch - Based Carbon Fibers for Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140, 315-320.

58. Ryu J.Y., Yoon S., Young C., Wan U. (8 Apr 1999). Anode active material for a lithium ion battery: DE 19846015 A1. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: H01M004.*

59. Fukuda K., Hara Y., Umeno T., Tsunawake T. (23 Apr 1999). Manufacture of graphite materials for anodes of secondary lithium ion batteries: JP 11111292 A2. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: C01B031-02; H01M004-02; H01M010-40.*

60. Fujiura R., Sakai Y. (25 May 1999). Granular graphite having high crystallinity and its manufacture for anodes: JP 11139816 A2. *CLASS ICM: C01B031-04, ICS: H01M004-02; H01M004-58; H01M010-40.*

61. Fukuda K., Hara Y., Umeno T. (24 Nov 1998). Graphite anodes for secondary lithium ion batteries showing high discharge capacity and excellent cycling properties and manufacture thereof: JP 10312806 A2. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: H01M004-02; H01M004-04; H01M010-40.*

62. Fujimoto M., Yoshinaga N., Ueno K. et al. (Nov 1997). Secondary lithium-ion battery: US 5686138 A11. *CLASS ICM: H01M010-40, NCL: 429197000.*

63. Rao N., Yde-Andersen S. (2 Jul 1998). Secondary lithium-ion battery with flake graphite anode: PCT Int. WO 9828806 A1. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: H01M010-40.*

64. Moriguchi K., Yonemura M., Kamei K. et al. (9 Jul 1998). Graphite powder for negative electrode of lithium-ion secondary cells: PCT Int. Appl. WO 9829335 A1, *CLASS ICM: C01B031-04, ICS: H01M004-58; H01M004-02; H01M010-40.*

65. Tamaki T., Nishimura Y., Nakajima H. (7 Oct 1998). Graphite anode materials for secondary lithium-ion batteries and manufacture of the anode materials: Eur. Pat. Appl. EP 869566 A2. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: C01B031-00.*

66. Oosaki T., Murai K. (24 Dec 1996). Graphite particles, manufactured by thermal decomposition, for lithium ion secondary batteries with improved anodes: JP 08337411 A2. *CLASS ICM: C01B031-04, ICS: B01J021-06; B01J023-10; B01J023-12; B01J023-16; B01J023-38; B01J023-70; B01J023-745; H01M004-58.*

67. Dahn J., Buiel E. (22 Apr 1999). Hydrocarbon treatment of carbonaceous materials: PCT Int. Appl. WO 9919925 A1. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: C01B031-00.*

68. Imai K. (11 May 1999). Carbon anodes for secondary lithium ion batteries showing high charge-discharge efficiency: JP 11126601 A2. *CLASS ICM: H01M004-02, ICS: H01M004-58, H01M010-40.*

69. Kato A., Takao N., Kamada T. (10 Feb 1999). Carbonaceous anode material for secondary nonaqueous lithium-ion battery and its manufacture: EP 896377 A1. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: C01B031-02.*

70. Fukuda K., Umeno T., Hara Y. et al. (2 Jul 1999). Amorphous carbon materials for secondary lithium ion battery anodes and their manufacture: JP 11176443 A2. *CLASS ICM:H01M004-58, ICS:C01B031-02; H01M004-02; H01M010-40.*

71. Miyake N., Mori Y. (31 Jul 1998). Secondary lithium-ion batteries having carbon anodes containing fluoropolymer: JP 10199512 A2. *CLASS ICM:H01M004-02, ICS: H01M004-58; H01M004-62; H01M010-40.*

72. Takagi Y., Hatano H., Sato N., Yudate K. (23 Oct 1998). Manufacture of carbon materials for lithium ion secondary battery anodes: JP10284061 A2. *CLASS ICM: H01M004-04, ICS: C01B031-02; C01B031-04; H01M004-02; H01M004-58.*

73. Ejiri H., Yamazaki N., Nakajima H. (12 Dec 1997). Anode materials containing graphitic fibers and carbonaceous fibers for lithium ion secondary batteries and their preparation: JP 09320590 A2. *CLASS: ICM: H01M004-58, ICS: D01F009-145; D01F011-10.*

74. Sonobe N., Masuko J., Aita T., Ishikawa M. (9 Apr 1997). Non-graphitizing carbon for microporous electrodes in secondary batteries with lithium ions: Eur. Pat. Appl. EP767505 A1, *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: H01M010-40.*

75. Ohsaki T., Yazaki R., Taira H., Wakaizumi A. (19 Aug 1997). Carbon anode materials comprising pores-containing nongraphitizing carbon microparticles and lithium-ion batteries containing this anode: US 5658692 A1, *CLASS ICM: H01M004-60, NCL: 429218000.*

76. Liu Q., Qiu W., Yang L., Lu S. (1 Jun 1999). Method of producing composite carbon materials for lithium ion batteries: US 5908715. *CLASS ICM: H01M004-02.*

77. Fukuda K., Umeno T., Tsunawake T., Hiruta T., Hara Y. (30 Jul 1999). Manufacture of anode materials for nonaqueous lithium ion secondary batteries: JP 11204109 A2. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: H01M004-02; H01M004-04; H01M010-40.*

78. Sakagoshi H., Tanaka H., Ito M. (9 Jul 1999). Anode materials for secondary lithium ion batteries, their manufacture, and the batteries: JP 11185757 A2. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: C01B031-04; H01M004-02; H01M010-40.*

79. Barker J. (28 Apr 1998). Lithium-ion battery with anodes of graphitized microbead carbon particles: US 5744264 A. *CLASS: ICM: H01M010-40, ICS: H01M004-50; H01M004-52, NCL: 429218000.*

80. Mao Z., Chen D., Zhang J., Anani A. (29 Jan 1998). High volumetric capacity anodes and lithium-ion batteries using them: PCT Int. Appl. WO 9804009 A1. *CLASS ICM: H01M004-04, ICS: H01M004-58; H01M004-60.*

81. Miyake N., Mori Y. (31 Jul 1998). Secondary lithium-ion batteries using carbon anodes: JP 10199511 A2. *CLASS ICM: H01M004-02, ICS: H01M004-58; H01M010-40.*

82. Kawamoto K. (24 Nov 1998). Lithium ion secondary batteries using mixed carbon electrodes: JP 10312790 A2. *CLASS ICM: H01M004-02, ICS: H01M004-58; H01M010-40.*

83. Wakata M., Suta Y., Yamamoto Y. (22 Dec 1997). Manufacture of graphite composite anodes for lithium ion secondary batteries: JP 09330703 A2. *CLASS ICM: H01M004-04, ICS: H01M004-02; H01M004-58; H01M010-40; C01B031-02.*

84. Ejiri H., Yamazaki N., Nakajima H. (12 Dec 1997). Anode materials containing graphitic fibers and carbonaceous fibers for lithium ion secondary batteries and their preparation: JP 09320590 A2. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: D01F009-145; D01F011-10.*

85. Hayami M., Kobayashi Y., Fujiwara A. (22 Dec 1997). Secondary nonaqueous electrolyte batteries having anodes of lithium ion-intercalatable carbon materials: JP 09330715 A2. *CLASS ICM: H01M004-58, ICS: H01M004-02; H01M010-40.*
86. Sato K., Noguchi M., Demachi A., Oki N., Endo M. (1994). A mechanism of lithium storage in disorder carbons. *Science*, 264, 556-558.
87. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y. (1995). Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 270, 590-593.
88. Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuh T. (1995). Charge-discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1041–1046.
89. Dahn J.R. (1991). Phase diagram of Li_xC_6 . *Phys. Rev.*, 44, 9170-9177.
90. Flandrois S., Simon B. (1999). Carbon materials for lithium ion rechargeable batteries. *Carbon*, 37, 165-180.
91. Funabiki A., Inaba M., Ogumi Z., Yuasa S., Otsuji J., Tasaka A. (1998). Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 172-178.
92. Yoshio Fukuda, Wei Zhou, Kazuo Furuya, Hiroshi Suzuki. (1999). Photoluminescence Change of As - Prepared and Aged Porous Silicon with NaOH Treatment. *J. Electrochem. Soc.*, 146(7), 2697-2701.
93. Jyh Ming Ting, Chi Chih Chang. (2002). Multijunction carbon nanotube network. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 324-330.
94. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R.E. (1985). C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318., 162–163.
95. Takeshi Akasaka, Fred Wudl, Shigeru Nagase. (2010). *Chemistry of Nanocarbons*. New York: John Wiley & Sons.
96. Murphy D.W., Rosseinsky M.J., Fleming R.M, Tycko R., Ramirez A.P., Haddon R.C., Siegrist T., Dabbagh G., Tully J.C., Walstedt R.E. (1992). Synthesis

and characterization of alkali metal fullerides: A_xC_{60} . *Journ. Phys. Chem. Solids*, 53, 1321–1332 .

97. Y. Iwasa, T. Takenobu. (2003). Superconductivity, Mott–Hubbard states, and molecular orbital order in intercalated fullerides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(13), 324-331.

98. Ricco M., Shiroka T., Ligabue O., Belli M., Pontiroli D., Ruani G., Palles D., Margadonna S. (2003). Structural and electronic properties of lithium-doped fullerides. *Electrochemical Society Proceedings*, 15, 463-479.

99. Kortan A.R., Kopylov N., Glarum S.N., Gyorgy E.M., Ramirez A.P., Fleming R.M., Tiel F.A, Haddon R.C. (1992). Superconductivity at 8.4 K in calcium-doped C_{60} . *Nature*, 355, 529-535.

100. Juza R., Wehle V. (1965). Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindungen. *Naturwissenschaften*, 52, 560-566.

101. Zhou O., Fisher J.E., Coustel N., Kysia S., Zhu Q., McGie A.R., Romanov W.J., Ju noir J.P.M., Smith A.B., Cox D.E. (1999). Structure and bonding in alkali-metal-doped C_{60} . *Nature*, 351, 462-468.

102. Shiroka T., Ricco M., Barbieri F., Zannoni E., Tomaselli M. (2002). Clustering and Polymerization of $Li_{15}C_{60}$. *Phys. Solid State*, 44, 521-529.

103. ОАО «Роснано». Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article9866>.

104. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A. et al. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386, 387, 377-379.

105. Елецкий А.В. (2004). Сорбционные свойства углеродных наноструктур. *Успехи физических наук*, 174, 1191-1231.

106. Chen Y. et al. (2001). Hydrogen storage in aligned carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2128-2130.

107. Kajiura H. et al. (2003). Repeatable hydrogen adsorption using nanostructured graphite at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1929-1931.

108. Shen Kai, Pietrass Tanja. (2004). 1H and 2H NMR of Hydrogen Adsorption on Carbon Nanotubes. *Journal of physical chemistry*, 108, 9937-9942.

109. Lombardi L. et al. (2004). Electrochemical Characterization of Carbon Nanotubes for hydrogen Storage. *Electrochemical Solid State Lettres*, 7, 115-118.
110. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. (1969). *Современная неорганическая химия*. (Ч.2). Москва: Мир.
111. Ливер Э. (1987). *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. (Ч.2). Москва: Мир.
112. Сильверстей Р., Басслер Г., Моррил Т. (1977). *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. Москва: Мир.
113. Кузеванова І.С., Зульфiгаров А.О., Андрiйко О.О., Потаскалов В.А., Лiсовська І.В. (2017). Вивчення будови гетероядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном методом ІЧ-спектроскопії. *Збірка тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології», Дніпро, Т.1, 22-23.*
114. Накамото К. (1986). *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. Москва: Мир.
115. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О. (2011). Внутрикмплексные гетерометаллические соединения кобальта (III) с триетаноламином. *XVIII Українська конференція з неорганічної хімії, м.Харків, с.83.*
116. В.А. Потаскалов, Н.И. Потаскалова, А.О. Зульфiгаров, О.О. Андрiйко (2011). Триядерні комплекси Со(III) з триетаноламіном. *Наукові вісті НТУУ «КПІ», 3, 120-126.*
117. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрийко А.А. (2012). Гетерометалльные комплексы кобальта с триэтанолламином. *Украинский химический журнал, 78(8), 78-81.*
118. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфiгаров А.О., Андрiйко О.О. (2013). Комплексні сполуки кобальт(III)-нікель(II) з діетаноламіном. *Збірка тез доповідей II міжнародної науково-практичної конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості», Ніжин, 62-63.*

119. Кузеванова І.С., Зульфiгаров А.О., Андрiйко О.О., Потаскалов В.А. (2017). Спектральнi дослідження процесу утворення полiядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном. *Збiрка тез доповiдей IX Всеукраїнської наукової конференції студентiв та аспiрантiв «Хiмiчні Каразiнські читання – 2017»*, Харкiв, 20-21.

120. Zulfigarov A.O., Andriiko O.O., Potaskalov V.A. (2017). Synthesis route for preparation of precursor solutions. In Barsukov V.Z., Linyucheva O.V., Senyk I.V., Khomenko V.G. (Eds.), *Promising materials and processes in applied electrochemistry* (pp. 235-240). Kyiv: Kyiv National University of Technologies and Design.

121. Зульфiгаров А.О., Потаскалов В.А., Андрiйко О.О., Лiсовська I.В. (2017). Дослiдження процесу комплексоутворення гетерометалiчних Co(III)-Ni(II) аміноспиртових координаційних сполук у метанольних розчинах. *Збiрник тез доповiдей XVI наукової конференції «Львiвські хiмiчні читання - 2017»*, Львiв, У16.

122. Зульфiгаров А.О., Андрiйко О.О., Фесенко О.М., Гребенюк А.Г., Потаскалов В.А. (2017). Спектроскопiчні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нiкелю(II) з триетаноламіном. *Науковий вiсник Ужгородського унiверситету (серiя хiмiчна)*, 1(37). 28 – 33.

123. А.О. Зульфiгаров, О.О. Андрiйко, С.В. Ковальчук, А.Г. Гребенюк, І.С. Кузеванова, В.А. Потаскалов. (2017). Спектроскопiчні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нiкелю(II) з моноетаноламіном. *Вiсник Харкiвського нацiонального унiверситету (серiя хiмiчна)*, 28(51), 90 – 95.

124. Зульфiгаров А.О., Потаскалов В.А., Андрiйко А.А. (2016). Исследование процесса пиролиза природного графита, модифицированного комплексным соединением 2Co-Ni с триэтанолламином. *Збiрка тез доповiдей III міжнародної науково-практичної конференції «Координаційнi сполуки: синтез i властивостi»*, Нiжин, 30-33.

125. Зульфiгаров А.О., Потаскалов В.А., Андрийко О.О. (2016). Будова та термiчний розклад триядерних комплексних сполук $2\text{Co}(+3):\text{Ni}(+2)$ з етаноламiнами. *Український хiмiчний журнал*, 82(7), 46-53.

126. Reiter L.G. et al. (2003). Book of Abstracts, *NATO-CARWC "New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems"*. Argone.

127. Опарий О.О., Зульфiгаров А.О. (2010). Модифiкування нанодисперсного SnO_2 комплексами 2Co-Ni з аminosпиртами та електрохiмiчнi властивостi таких матерiалiв. *Збiрка тез доповiдей III Мiжнародної конференцiї студентiв, аспiрантiв та молодих вчених з хiмiї та хiмiчної технологiї, Київ*, 35.

128. Андрийко О.О., Потаскалов В.А., Зульфiгаров А.О. та iншi. (2008). Електрокаталiтичнi властивостi продуктiв пiролізу гетерометальних триядерних комплексiв Ni-2Co з етаноламiном у реакцiї електрохiмiчної iнтеркаляцiї лiтiю в графiт. *Науковий вiсник Чернiвецького унiверситету*, 399-400, 80.

129. Зульфiгаров А.О. (2006). Модифiкацiя графiту продуктами пiролізу комплексiв 2Co-Ni з дiетаноламiном. *Збiрка тез доповiдей V Всеукраїнської наукової конференцiї молодих вчених i студентiв „Науковi розробки молодi на сучасному етапi”*, Київ, 238.

130. Зульфiгаров А.О. (2006). Електрокаталiз реакцiї хiмiчної iнтеркаляцiї Li графiт продуктами пiролізу Co-Ni з дiетаноламiном. *Збiрка тез доповiдей I Всеукраїнської науково-практичної конференцiї студентiв, аспiрантiв i молодих вчених, Київ*, 196.

131. Зульфiгаров А.О. (2007). Каталiтичнi властивостi продуктiв пiролізу комплексiв Co-Ni з дiетаноламiном в реакцiї електрохiмiчної iнтеркаляцiї лiтiю в графiт. *Збiрка тез доповiдей II Всеукраїнської науково-практичної конференцiї студентiв, аспiрантiв та молодих вчених, Київ*, 192.

132. Зульфiгаров А.О. (2007). Модифiкацiя графiту продуктами пiролізу комплексiв Co-Ni з дiетаноламiном. *Збiрка тез доповiдей восьмої*

Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 12.

133. Зульфигаров А.О. (2008). Дослідження синтезу електрокаталізаторів процесу інтеркаляції Li в графіт на основі триядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами. *Збірка тез доповідей I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 45.*

134. Зульфигаров А.О. (2008). Продукти піролізу комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез та каталітичні властивості відносно електрохімічної реакції Li в графіт. *Збірка тез доповідей дев'ятої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 25.*

135. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Крюкова О.А., Андрійко О.О. (2008). Гетерометальні комплексні сполуки кобальту з етаноламінами та каталітичні властивості продуктів їх піролізу. *XVII Українська конференція з неорганічної хімії, Львів, 49.*

136. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрійко О.О. (2010). Электрокаталізатори на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминоспиртами. *Збірка тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», Харків, 248.*

137. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрійко О.О. (2010). Электрокаталізатори на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминоспиртами. *Вестник Национального технического Университета «ХПИ», 13, 82-84.*

138. Зульфигаров А.О., Андрійко О.О., Супрунчук В.І., Потаскалов В.А. (2009, опубліковано 10.03.2010). Спосіб модифікації графіту для використання в літєвих хімічних джерелах струму: Пат. України МПК (№ U2009 11002) H01M 4/00. *Заявник Національний технічний Університет України «Київський політехнічний інститут».*

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

140. Зульфїгаров А.О., Хайнаков С.А. (2009). Дослідження продуктів піролізу триядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами в якості модифікаторів графітових матеріалів негативного електроду Li -іонного джерела струму. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології», Дніпропетровськ*, 45.

141. Присяжний В.Д., Глоба Н.І., Семенцов Ю.І., Андрійко О.О., Зульфїгаров А.О. (2009). Вплив модифікації поверхні наноструктурованих вуглецевих матеріалів на ефективність електрохімічної сорбції-десорбції водню. *Збірка тез доповідей науково-звітної сесії „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, Київ*, 59.

142. Prisiashnyi V.D., Globa N.I., Potapenko A.P., Zul'figarov A.O., Potaskalov V.A., Andriiko A.A., Sementsov Yu.I. (2010). Carbon nanotubes as Hydrogen storage materials: 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*, 417-418.

143. Андрійко А.А., Глоба Н.И., Зульфигаров А.О., Присяжний В.Д., Семенцов Ю.И. (2011). Разряд-ионизация водорода на углеродных нанотрубках. *Вопросы химии и химической технологии, №4(1)*, 28-31

144. Andriiko A.A., Globa N.I., Zulfigarov A.O., Prisiashnyi V.D. et al. (2013). Discharge-ionization of hydrogen on carbon nanotube electrode. *Int. J. Hydr. Energy*, 38, 5983-5988.

145. Zulfigarov A.O., Potaskalov V.A., Pomytkin A.P., Andriiko A.A. et al. (2013). Electrochemical synthesis of lithium fullerenes. *Chemistry of Metals and Alloys*, 6, 40-42.

146. Chase B., Herron N., Holler E. (1992). Vibrational spectroscopy of fullerenes (C60 and C70). Temperature dependant studies. *J. Phys. Chem*, 96, 4262-4266.

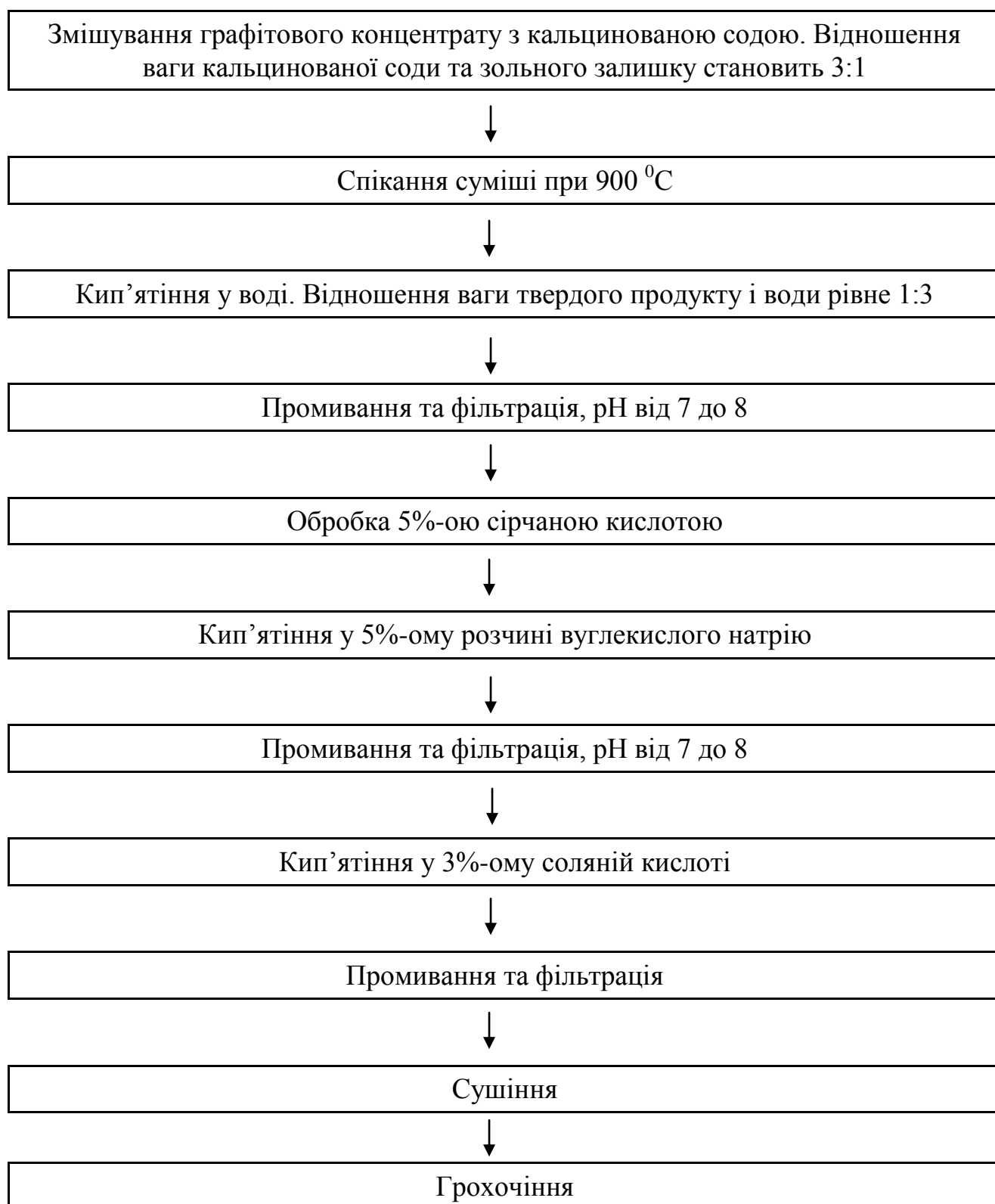
147. Melezhik A.V., Sementsov Yu.I., Yanchenko V.V. (2005). Synthesis of thin carbon nanotubes on the codeposited metal-oxide catalysts. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Russ J Apl Chem)*, 78, 938-944.

148. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. (1975). *Введение в электрохимическую кинетику*. Москва: Высшая школа.

149. Антропов Л.И. (1970). *Теоретическая электрохимия*. Москва: Высшая школа.

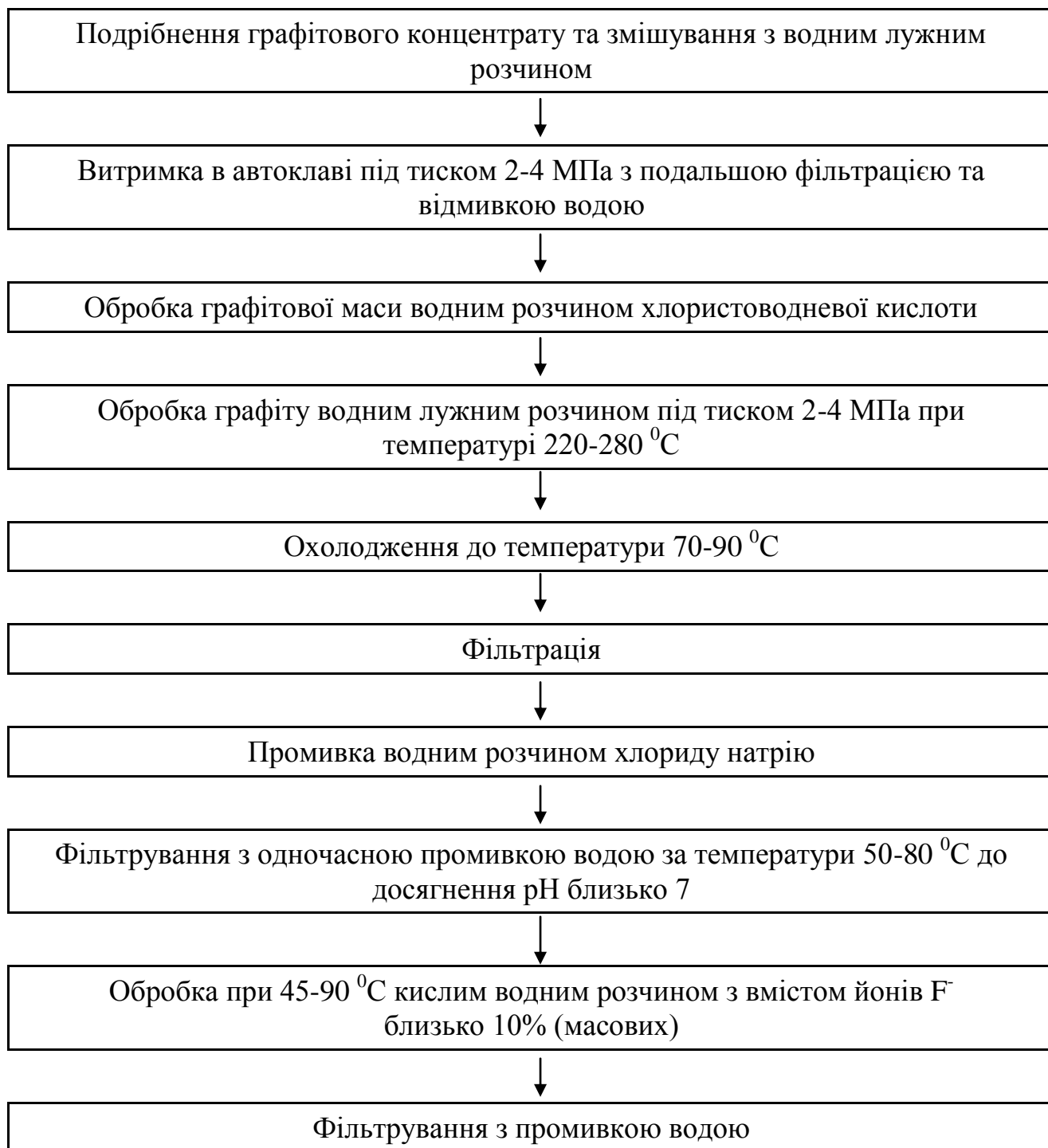
Додаток А

Метод очистки графіту № 1



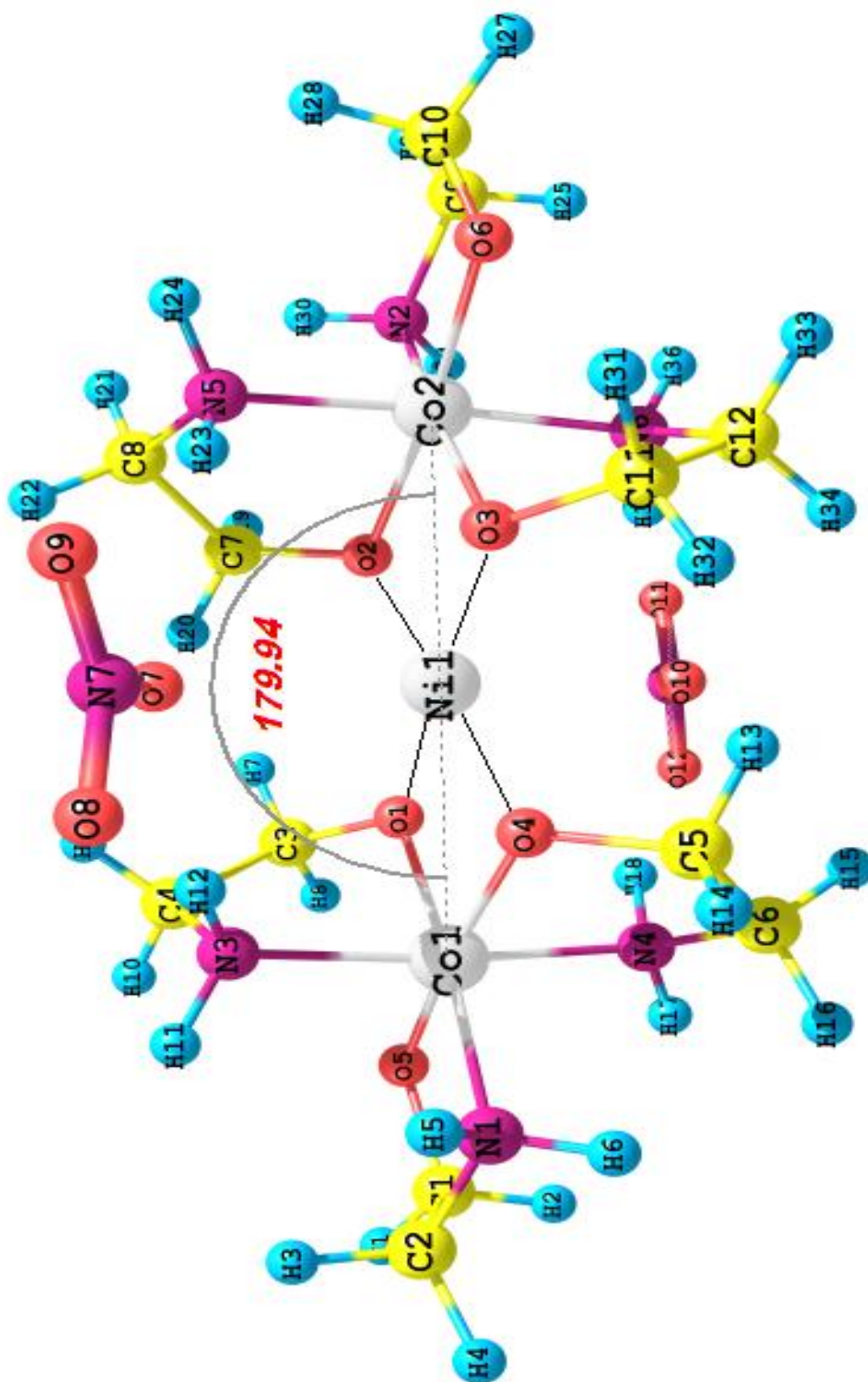
Додаток Б

Метод очистки графіту № 2



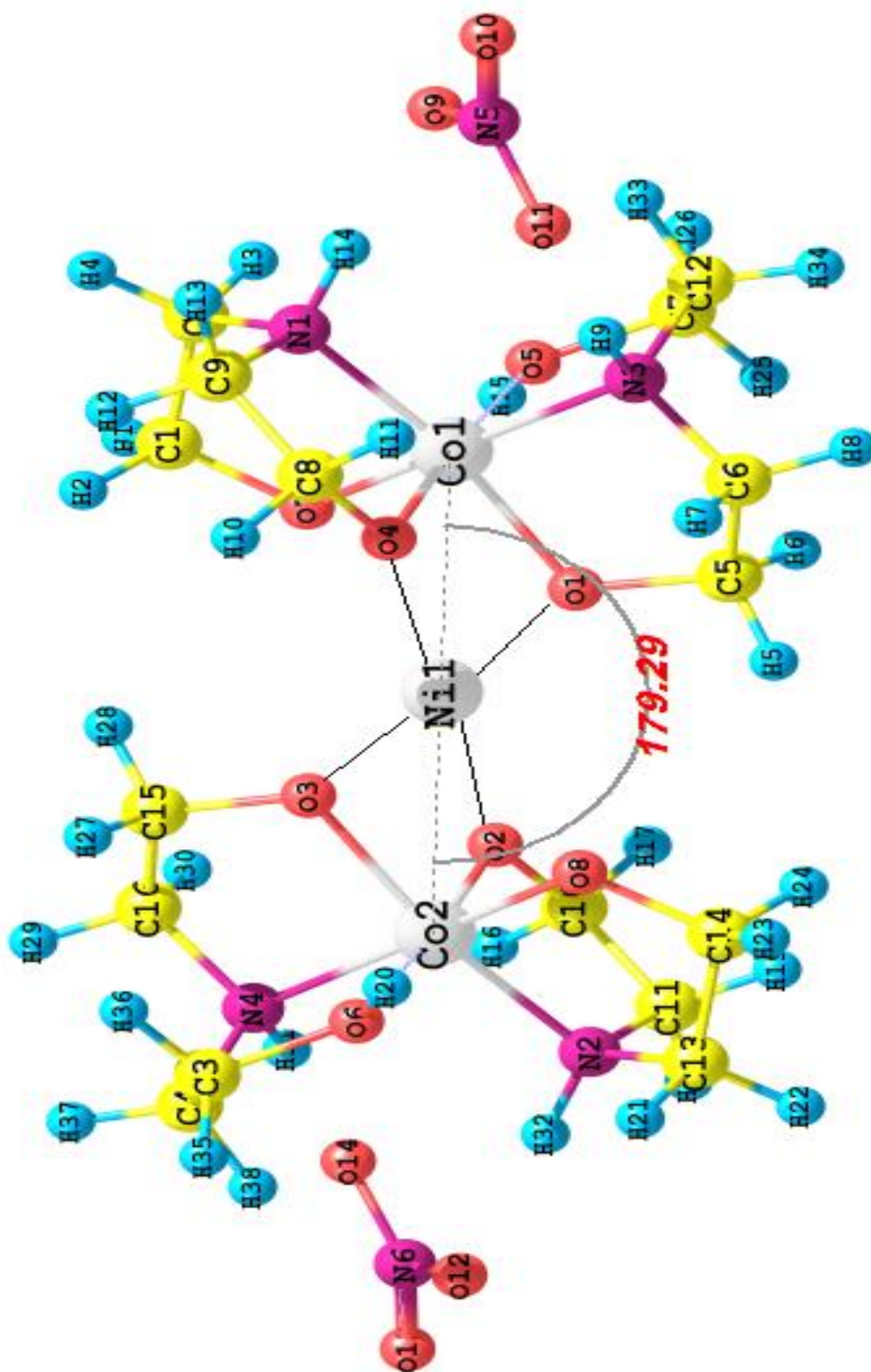
Додаток В

Розрахована оптимальна структура комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ 3
моноетаноламіном



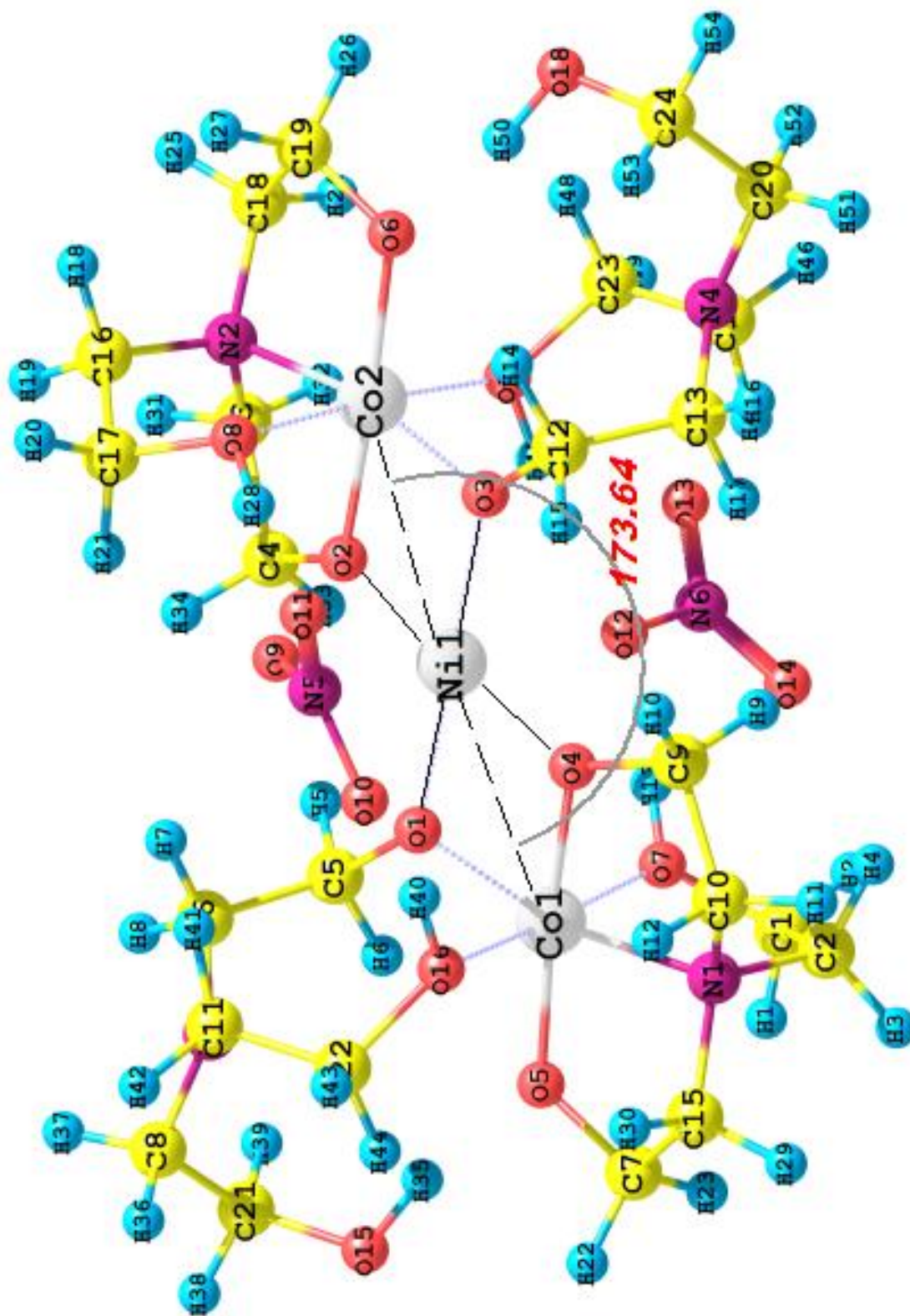
Додаток Г

Розрахована оптимальна структура комплексу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$ з диетаноламіном



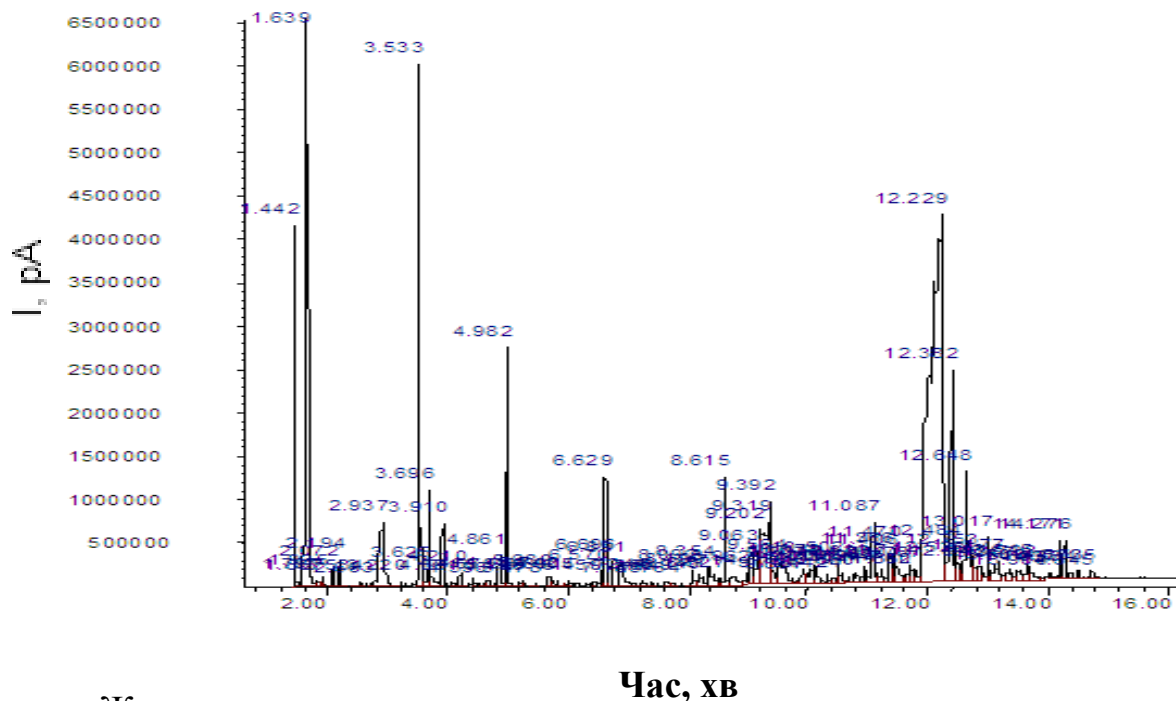
Додаток Д

Розрахована оптимальна структура комплексу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3$
триетаноламіном



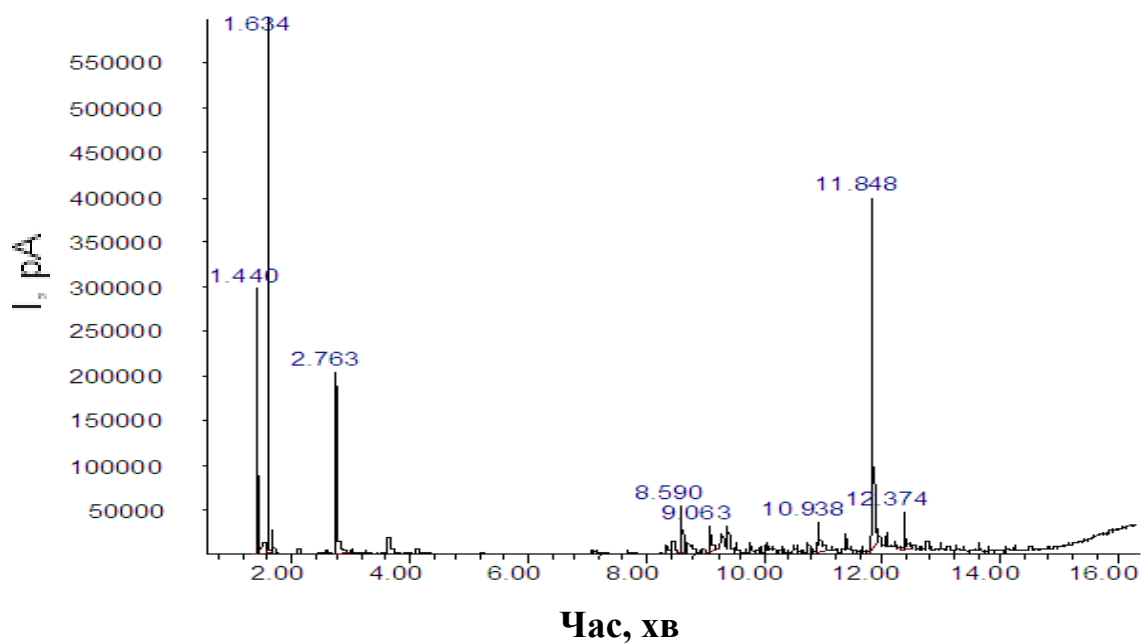
Додаток Е

Хроматограма метанольного розчину продуктів розкладу моноетаноламінового комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, змитих з адсорбенту (більш леткі сполуки)



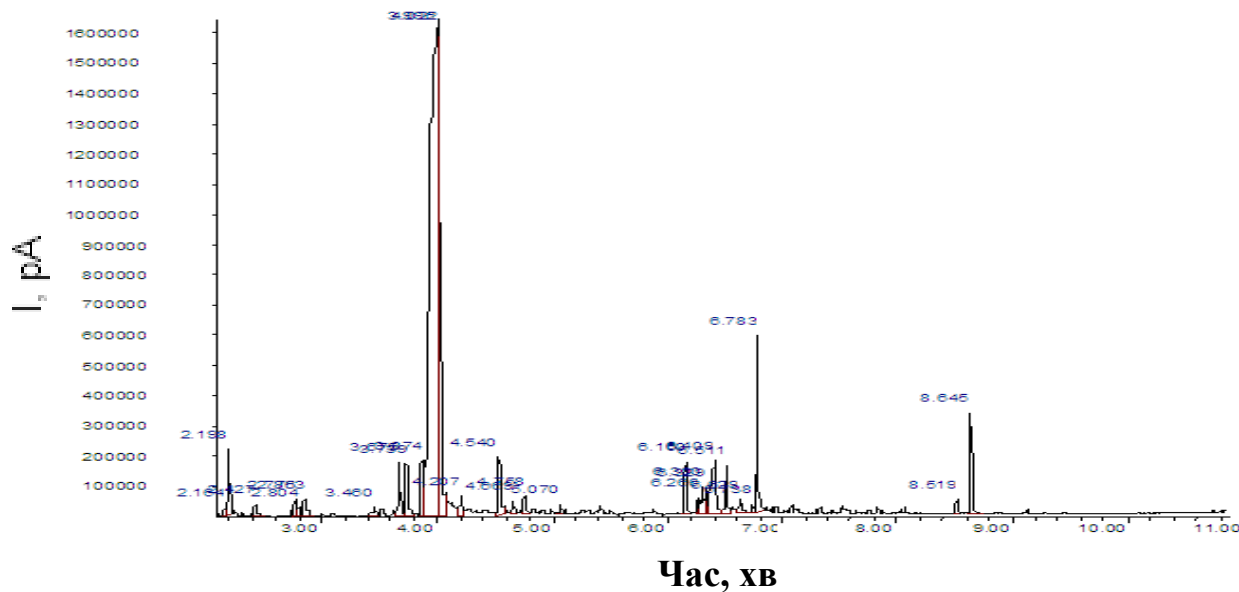
Додаток Ж

Хроматограма суміші сполук, що залишилися на стінках трубки після піролізу моноетаноламінового комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$



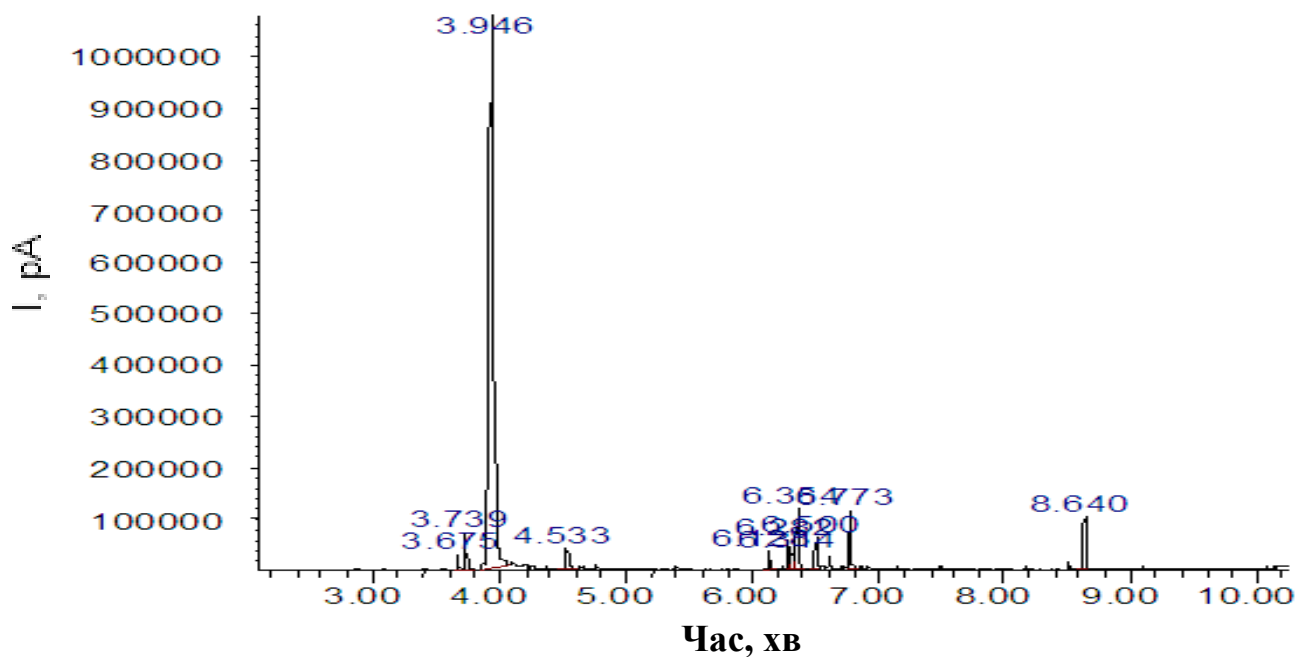
Додаток 3

Хроматограма метанольного розчину продуктів розкладу диетаноламінового комплексу $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$, змитих з адсорбенту (більш леткі сполуки)



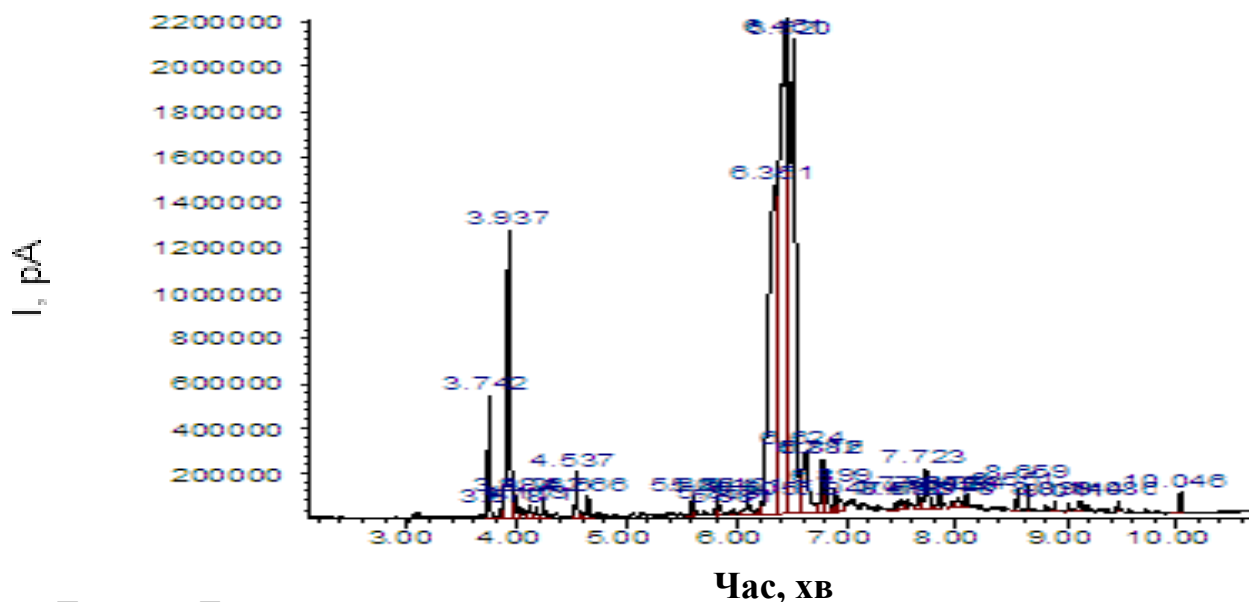
Додаток I

Хроматограма продуктів піролізу, що залишилися на стінках трубки після піролізу $\{Ni[Co(DetmHdetm)]_2\}(NO_3)_2$



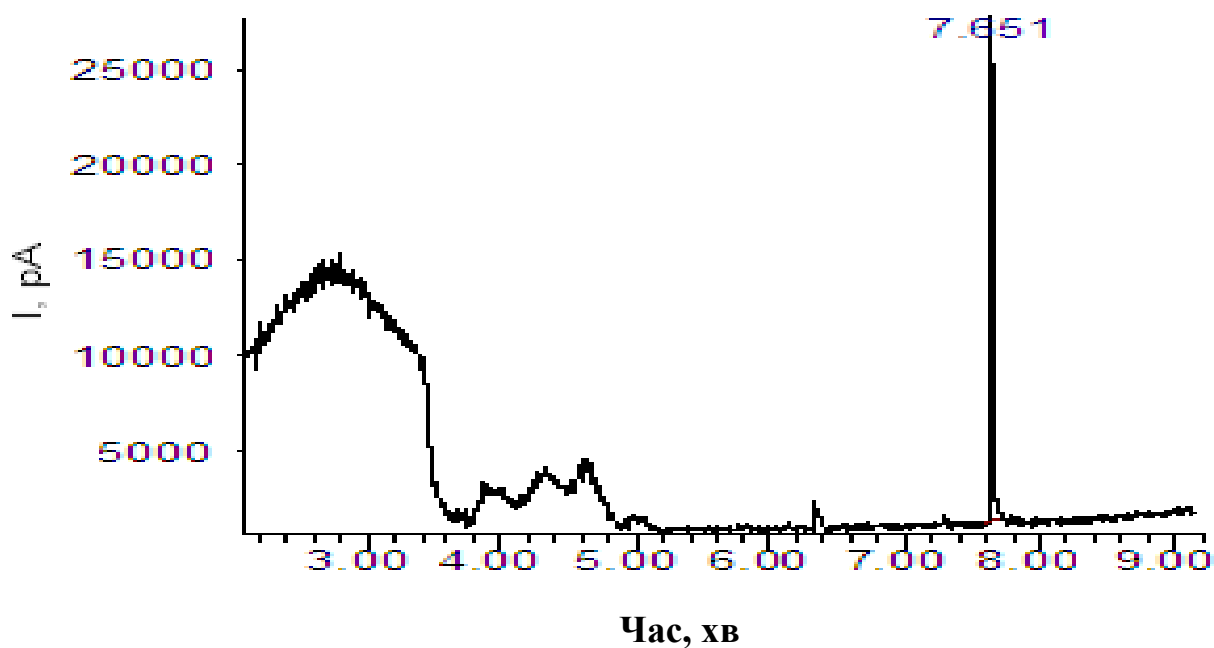
Додаток К

Хроматограма метанольного розчину продуктів розкладу триетаноламінового комплексу $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$, змитих з адсорбенту (більш леткі сполуки)



Додаток Л

Хроматограма продуктів піролізу, що залишилися на стінках трубки після піролізу $\{Ni[Co(H_2tetmHtetm)]_2\}(NO_3)_2$



Додаток М

Список публікацій здобувача:

1. Андрійко О.О., Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Крюков О.А. (2008). Електрокаталітичні властивості піролізу гетерометальних триядерних комплексів Ni-2Co з етаноламінами у реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт. *Науковий вісник Чернівецького університету*, 399-400, 80-82.
2. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрійко О.О. (2010). Электрокатализаторы на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминспиртами. *Вестник Национального технического Университета «ХПИ»*, 13, 82-84.
3. Андрійко А.А., Глоба Н.И., Зульфигаров А.О., Присяжный В.Д., Семенов Ю.И. (2011). Разряд-ионизация водорода на углеродных нанотрубках. *Вопросы химии и химической технологии*, №4(1), 28-31.
4. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрійко О.О. (2012). Триядерні комплекси Co(III) з триетаноламіном. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, №3, 120-126.
5. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрійко А.А. (2012). Гетерометальные комплексы кобальта с триэтаноломином. *Украинский химический журнал*, 78(8), 78-81.
6. Andriiko A.A., Globa N.I., Zulfigarov A.O., Prisiazhnyi V.D. et al. (2013). Discharge-ionization of hydrogen on carbon nanotube electrode. *Int. J. Hydr. Energy*, 38, 5983-5988.
7. Zulfigarov A.O., Potaskalov V.A., Pomytkin A.P., Andriiko A.A. et al. (2013). Electrochemical synthesis of lithium fullerenes. *Chemistry of Metals and Alloys*, 6, 40-42.
8. Зульфигаров А.О., Потаскалов В.А., Андрійко О.О. (2016). Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук 2Co(+3):Ni(+2) з етаноламінами. *Украинский химический журнал*, 82(7), 46-53.

9. Зульфiгаров А.О., Андрийко О.О., Фесенко О.М., Гребенюк А.Г., Потаскалов В.А. (2017). Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нікелю(II) з триетаноламіном. *Науковий вісник Ужгородського університету (серія хімічна), 1(37), 28 – 33.*
10. Зульфiгаров А.О., Андрийко О.О., Ковальчук С.В., Гребенюк А.Г., Кузеванова І.С., Потаскалов В.А. (2017). Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III) – нікелю(II) з моноетаноламіном. *Вісник Харківського національного університету (серія хімічна), Харків, 28(51), 90 – 95.*
11. Zulfigarov A.O., Andriiko O.O., Potaskalov V.A. (2017). Syntesis route for preparation of precursor solutions. In Barsukov V.Z., Linyucheva O.V., Senyk I.V., Khomenko V.G. (Eds.), *Promising materials and processes in applied electrochemistry* (pp. 235-240). Kyiv: Kyiv National University of Technologies and Design.
12. Зульфiгаров А.О. (2006). 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, 238.*
13. Зульфiгаров А.О. (2006). 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, 196.*
14. Зульфiгаров А.О. (2007). Каталітичні властивості продуктів піролізу комплексів Co-Ni з діетаноламіном в реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт. *Збірка тез доповідей II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, 192.*
15. Зульфiгаров А.О. (2007). Модифікація графіту продуктами піролізу комплексів Co-Ni з діетаноламіном. *Збірка тез доповідей восьмої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 12.*

16. Зульфiгаров А.О. (2008). Продукти піролізу комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез та каталітичні властивості відносно електрохімічної реакції Li в графіт. *Збірка тез доповідей дев'ятої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 25.*
17. Зульфiгаров А.О. (2008). Дослідження синтезу електрокаталізаторів процесу інтеркаляції Li в графіт на основі триядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами. *Збірка тез доповідей I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 45.*
18. Потаскалов В.А., Зульфiгаров А.О., Крюкова О.А., Андрійко О.О. (2008). Гетерометальні комплексні сполуки кобальту з етаноламінами та каталітичні властивості продуктів їх піролізу. *XVII Українська конференція з неорганічної хімії, Львів, 49.*
19. Зульфiгаров А.О., Хайнаков С.А. (2009). Дослідження продуктів піролізу триядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами в якості модифікаторів графітових матеріалів негативного електроду Li-іонного джерела струму. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології», Дніпропетровськ, 45.*
20. Присяжний В.Д., Глоба Н.І., Семенцов Ю.І., Андрійко О.О., Зульфiгаров А.О. (2009). Вплив модифікації поверхні наноструктурованих вуглецевих матеріалів на ефективність електрохімічної сорбції-десорбції водню. *Збірка тез доповідей науково-звітної сесії „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, Київ, 59.*
21. Зульфiгаров А.О., Андрійко О.О., Супрунчук В.І., Потаскалов В.А. (2009, опубліковано 10.03.2010). Спосіб модифікації графіту для використання в літєвих хімічних джерелах струму: Пат. України МПК (№ U2009 11002) H01M 4/00. *Заявник Національний технічний Університет України «Київський політехнічний інститут».*

22. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрийко О.О. (2010). Электрокатализаторы на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминспиртами. *Збірка тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», Харків, 248.*
23. Опарій О.О., Зульфигаров А.О. (2010). Модифікування нанодисперсного SnO₂ комплексами 2Co-Ni з аминспиртами та електрохімічні властивості таких матеріалів. *Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 35.*
24. Prisiazhnyi V.D., Globa N.I., Potapenko A.P., Zul'figarov A.O., Potaskalov V.A., Andriiko A.A., Sementsov Yu.I. (2010). Carbon nanotubes as Hydrogen storage materials: 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, 417-418.*
25. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О. (2011). Внутрикмплексные гетерометаллические соединения кобальта (III) с триетаноламином. *XVIII Українська конференція з неорганічної хімії, Харків, 83.*
26. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрийко О.О. (2013). Комплексні сполуки кобальт(III)-нікель(II) з діетаноламіном. *Збірка тез доповідей II міжнародної науково-практичної конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості», Ніжин, 62-63.*
27. Zulfigarov A.O., Potaskalov V.A., Andriiko O.O. (2016). 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, 43-48.*

28. Зульфигаров А.О., Потаскалов В.А., Андрийко А.А. (2016). Исследование процесса пиролиза природного графита, модифицированного комплексным соединением 2Co-Ni с триэтаноломином. *Збірка тез доповідей III міжнародної науково-практичної конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості», Ніжин, 30-33.*
29. Кузеванова І.С., Зульфигаров А.О., Андрийко О.О., Потаскалов В.А. (2017). Спектральні дослідження процесу утворення поліядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламином. *Збірка тез доповідей IX Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017», Харків, 20-21.*
30. Кузеванова І.С., Зульфигаров А.О., Андрийко О.О., Потаскалов В.А., Лісовська І.В. (2017). Вивчення будови гетероядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламином методом ІЧ-спектроскопії. *Збірка тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології», Дніпро, Т.1, 22-23.*
31. Зульфигаров А.О., Потаскалов В.А., Андрийко О.О., Лісовська І.В. (2017). 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, У16.*