

Н.Н. Костюк, канд. хим.наук,
Т.А. Дик, д-р физ.-мат.наук,
В.Л. Широкий, канд.хим.наук,
И.И. Винокуров, канд.хим.наук
БГУ, Минск

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДОВ ПО ТОКУ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА, МЕДИ, ЖЕЛЕЗА

Электрохимический синтез β -дикетонатов металлов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Электролиз можно проводить в одну стадию. При этом не образуются загрязняющие целевой продукт побочные химические соединения. В случае использования в качестве фонового электролита само целевое вещество электрохимический метод синтеза позволяет получать в одну стадию ультрачистые вещества. В настоящее время постоянно растет потребность в хелатах переходных металлов. В первую очередь, востребованы их ультрачистые β -дикетонаты. Возникает необходимость исследования особенностей электрохимического синтеза с целью его масштабирования. В этом плане особая роль принадлежит температурному режиму проведения электролиза. Вместе с тем в литературе не рассматривался вопрос зависимости выхода целевого продукта от температуры.

Наиболее востребованными с технологической и технической точек зрения и практического применения являются β -дикетонаты 3d-элементов. Они используются в качестве прекурсоров CVD-процессов с целью получения металлосодержащих покрытий и пленок, а также нанодисперсных материалов. В этой связи были исследованы температурные зависимости выхода целевого продукта для ацетилацетонатов железа, кобальта и меди.

Ацетилацетонаты железа(II), кобальта(II) и меди(II) были синтезированы электрохимическим методом. Электролиз в присутствии ацетилацетона ($C_5H_8O_2$) в инертной (Fe, Co) или окислительной (Cu) атмосферах проводили с соответствующими анодами в бездиафрагменной ячейке при постоянном токе и напряжении 3 В, подаваемом от стабилизированного источника питания. Плотность тока составляла 5 - 70 мА/см². В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор тетраэтиламмонийбромид в ацетонитриле. Материалом катода служила сталь марки Ст3. Катод располагался по периметру ячейки

цилиндрической формы. При синтезе бис-ацетилацетоната меди(II) реакцию смесь по ходу электролиза барбатировали сухим воздухом. После проведения электролиза реакцию массу упаривали до кашеобразного состояния и экстрагировали целевой продукт сухим диэтиловым эфиром. Затем эфир удалялся и полученный хелат перекристаллизовывали из сухих апротонных растворителей (гексан, ацетонитрил) до 5 раз. Отсутствие воды в составе полученного соединения контролировалось методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК спектры регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Specord IR-75 в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Исходные образцы готовились методами таблетирования с KBr или суспендирования в вазелиновом масле. Химический состав бис-ацетилацетонатов железа, кобальта и меди контролировали методом элементного анализа на металл, углерод и водород.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты зависимости анодного выхода по току от температуры и выхода хелатов от температуры соответственно.

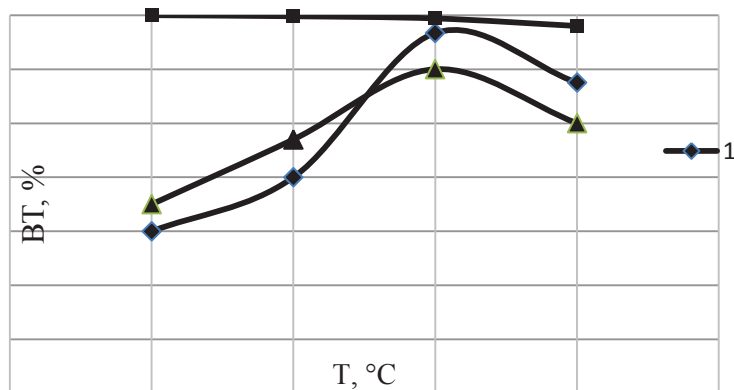


Рисунок 1 – Зависимость анодного выхода по току хелатов Co(1), Cu(2), Fe(3) от температуры

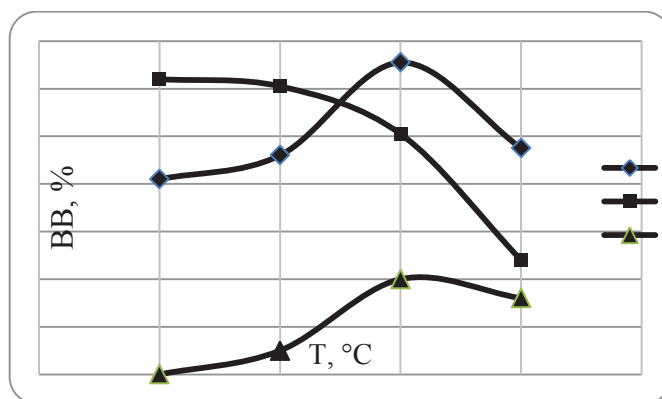


Рисунок 2 – Зависимость выхода хелатов Co(1), Cu(2), Fe(3) от температуры

Как видно из представленных данных (рис.1) для ацетилацетонатов Co(II) и Fe(II) с увеличением температуры от 20 до 40 °С увеличивается анодный выход по току, достигая 90% и более. Увеличение температуры от 40 до 50°С приводит к понижению анодного выхода по току на 10%. Электролиз с медным анодом показывает незначительную его чувствительность к изменению температуры в интервале 20-50 °С.

Выходы ацетилацетонатов кобальта и железа (рис.2) достигают максимума при 40 °С, в то время как с увеличением температуры выше 30 °С выход хелата меди начинает быстро снижаться. Его уменьшение при 50 °С более, чем в два раза по сравнению с выходом при 20 °С .

Таким образом, установлено, что при электрохимическом синтезе ацетилацетонатов кобальта и железа температурным оптимумом их проведения является 40 °С. Удержание данной температуры в ходе электролиза гарантирует максимальный выход по току целевого продукта. При электрохимическом синтезе бис-ацетилацетоната меди оптимальной является температура 20 °С, обеспечивающая почти 100% выход хелата.

УДК 66.087

Т.С. Кулошвили, Т.Н. Останина,
В.М. Рудой, А.Б. Даринцева
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН

Пористые материалы находят широкое применение в качестве электродов химических источников тока и в различных системах хранения электрической энергии. Перспективными материалами для изготовления каталитически активных пористых электродов являются металлические пены.

Металлические пены представляют собой объемные структуры, характеризующиеся наличием взаимосвязанных пор, стенки которых состоят из разветвленных дендритных частиц, с пористостью порядка 50% и широким распределением пор по размерам [1]. Подобные структуры получают за счет электрохимического осаждения металла, сопровождающегося интенсивным выделением водорода. В этом случае пузырьки водорода играют роль динамической матрицы