

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

В. М. Гіюк, Ю. М. Сулейманов, І. О. Фрицький

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ФЕРУМУ(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ:
СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХНЯ ІНТЕГРАЦІЯ
У МІКРО- ТА НАНОКОНСТРУКЦІЇ 3

Л. Б. Коваль, О. К. Трунова, В. І. Пехньо

РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ:
ВІД 30-Х рр. ХХ СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 1) 21

Т. В. Павленко, О. П. Іваненко

ГІДРОТЕРМАЛЬНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ЛІТІЮ З ПЕТАЛІТУ $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ 45

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

О. В. Потапенко, Г. В. Потапенко, О. В. Крушевський, М. Чжоу.

ВПЛИВ ВОДОРОЗЧИННОГО ПОЛІМЕРУ NV-1A НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ
СІРЧАНОГО ЕЛЕКТРОДА 55

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

V. M. Hiiuk, Yu. M. Suleimanov, I. O. Fritsky

SPIN-CROSSOVER IRON(II) COORDINATION COMPOUNDS: FABRICATION
OF FUNCTIONAL MATERIALS AND THEIR INTEGRATION
INTO MICRO- AND NANOCONSTRUCTIONS 3

L.B. Koval, O.K. Trunova, V.I. Pekhnyo

DEVELOPMENT OF RESEARCH OF CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS
IN V.I. VERNADSKY INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY
NAS OF UKRAINE: FROM THE 30'S TWENTIETH CENTURY (part 1) 21

T.V. Pavlenko, O.P. Ivanenko

COMPOUNDS FROM PETALITE $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ 45

PHYSICAL CHEMISTRY

O.V. Potapenko, A.V. Potapenko, O.V. Krushevskyi, M. Zhou

EFFECT OF WATER-SOLUBLE POLYMER NV-1A ON ELECTROCHEMICAL
PARAMETERS OF SULFUR ELECTRODE. 55

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ФЕРУМУ(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ: СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХНЯ ІНТЕГРАЦІЯ У МІКРО- ТА НАНОКОНСТРУКЦІЇ

В. М. Гіюк^{1,2}, Ю. М. Сулейманов¹, І. О. Фрицький^{1*}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01601, Україна

²Національний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Григорія Сковороди, 2, Київ 04070, Україна

*email: ifritsky@univ.kiev.ua

В огляді розглянуто теоретичні засади виникнення явища спінового переходу (СП), а також наведено приклади різних класів координаційних сполук феруму(II), що виявляють СП. Саме для комплексів феруму(II) найчастіше спостерігають кооперативні СП із температурами переходу, близькими до кімнатної, появу широкої петлі гістерезису та виражений термохромний ефект. Це робить координаційні сполуки феруму(II) зі СП одними з найбільш перспективних класів сполук для отримання на їхній основі функціональних матеріалів. Показано, що інтеграція сполук феруму(II) в мікро- та наногібридні пристрої дозволяє поєднувати унікальні функціональні властивості в одному матеріалі внаслідок синергізму між СП та фізичними властивостями (люмінесцентними, електричними тощо) іншого компоненту. Як результат, сполуки зі СП є цікавими не тільки з фундаментальної точки зору, але й з практичної, у зв'язку з можливістю інтеграції координаційних сполук феруму(II) зі СП як активних матеріалів у різні за конфігурацією пристрої.

Ключові слова: спіновий перехід, координаційні сполуки феруму(II), люмінесцентні пристрої, наноелектронні пристрої, мікроелектронні конструкції.

ЯВИЩЕ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ: ІСТОРИЧНА ДОВІДКА ТА ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ.

Вперше явище спінового переходу (СП) спостерігали Камбі та Сзего в 1931 році на прикладі аномальної магнітної поведінки дитіокарбаматів феруму(III) [1]. Згодом при дослідженні похідних гемоглобіну Полінг запропонував гіпотезу щодо зміни

природи хімічного зв'язку з ковалентного на йонний для сполук із різними магнітними властивостями [2]. Однак лише в 1956 році було вперше застосовано термін *спінова рівновага* для гідроксиду феррігемоглобіну [3]. У 1959 році поняття спінової рівноваги було пояснено на прикладі тетракоординованого комплексу Ni(II) через малу різницю енергій між синглетним

та триплетним рівнями, що дозволяє підвищити заселеність триплетного стану за допомогою зміни температури [4]. Першим прикладом комплексу феруму(II) з кооперативним СП стала сполука $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. У цей час з'явилися й інші приклади сполук із «магнітною ізомерією» [5–7]. Поясненню явища спінового переходу сприяв розвиток теорії поля лігандів, яка описувала вплив структурних особливостей комплексів на їхні магнітні та оптичні властивості, а також відкриття ефекту Мессбауера. На сьогодні відома велика кількість координаційних сполук перехідних металів зі СП із конфігураціями центрального йона від $3d^4$ до $3d^7$. До найбільш типових сполук зі СП належать похідні феруму(II), феруму(III) та кобальту(II). Існують також окремі приклади сполук із неklasичним СП із конфігурацією йона $3d^8$, як, наприклад, комплекси нікелю(II) [8]. Незважаючи на значну кількість сполук зі СП, більшу частину з них представлено сполуками феруму(II) з конфігурацією $3d^6$.

Теоретичні засади виникнення СП у координаційних сполуках феруму(II). Для комплексів феруму(II) з конфігурацією $3d^6$ при утворенні координаційного поліедра відбувається часткове зняття виродження з

d -орбіталей вільного йона, що призводить до утворення двох підрівнів із різними енергіями. Нижчий підрівень (t_{2g} рівень) є тричі виродженим і складається з d_{xy} , d_{yz} та d_{zx} орбіталей. Ці орбіталі є незв'язуючими та не беруть участь в утворенні координаційних зв'язків із лігандами. Підрівень із вищою енергією e_g є двічі виродженим та складається з d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ орбіталей. Орбіталі цього підрівня є антизв'язуючими та геометрично спрямовані в напрямку лігандів. Різницю енергій між цими двома підрівнями називають *енергією розщеплення* у полі ліганду та описують силою поля ліганду — $10Dq$. Ця величина залежить від природи центрального атома, симетрії та природи лігандів, що беруть участь у комплексоутворенні. Таким чином, електрони можуть бути розподілені між орбіталями двома різними способами залежно від величини $10Dq$ та енергії спарювання електронів — P (рис. 1). Якщо $10Dq > P$, то енергетична щілина між підрівнями є досить великою і електрони заповнюють t_{2g} підрівень із нижчою енергією, порушуючи правило Гунда. Електрони, що заповнюють орбіталі, мають антипаралельні спіни відповідно до принципу Паулі, а сумарний

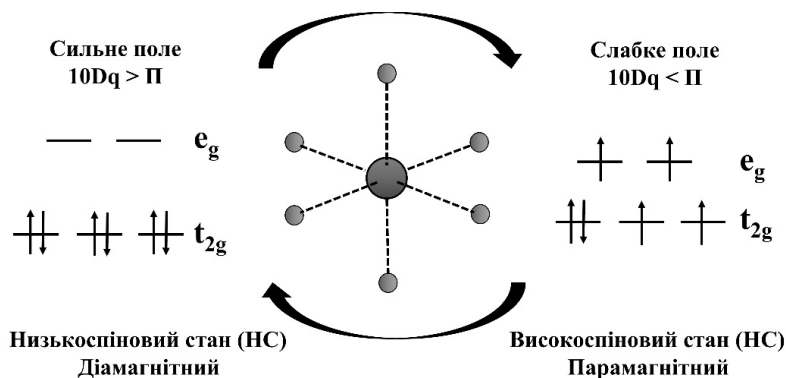


Рис. 1. Електронні конфігурації феруму(II) в октаедричному оточенні залежно від сили поля лігандів

електронний спин дорівнює нулю ($S = 0$). Це є так званий *низькоспіновий стан* (НС), що є діамagnetним. В іншому випадку, коли $10Dq < P$, електрони підкоряються правилу Гунда та займають максимальну кількість вільних орбіталей. У результаті утворюється конфігурація з чотирма неспареними електронами і так званий *високоспіновий стан* (ВС), що є парамагнетним ($S = 2$).

Діаграма Танабе – Сугано для d^6 конфігурації показує зміну енергії електронних станів йона залежно від сили поля ліганду, що дозволяє інтерпретувати спектри поглинання та оцінити величину $10Dq$ (рис. 2). Таким чином, основним станом для ВС-форми є стан ${}^5T_{2g}$, який залишається таким до певного критичного значення, коли $10Dq = \Pi$. Вищим цього значення $10Dq$, основним стає ${}^1A_{1g}$ стан.

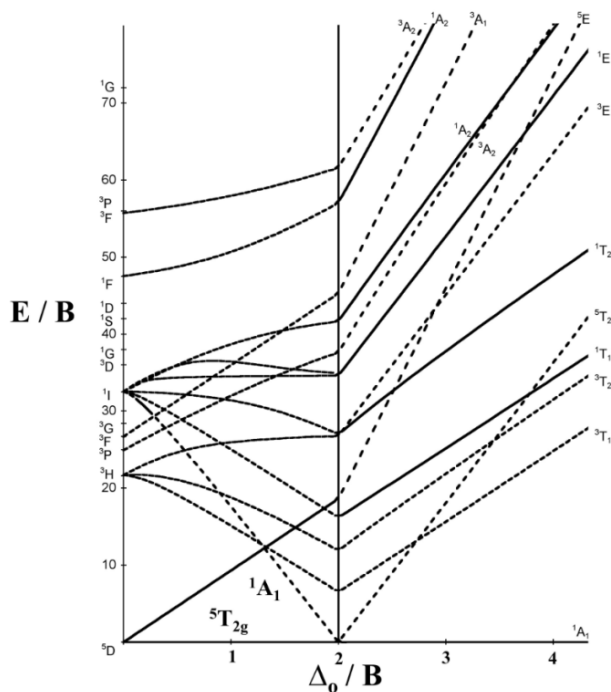


Рис. 2. Діаграма Танабе – Сугано для йона з електронною конфігурацією d^6

Адіабатичні потенціали для двох спінових станів як функцію довжини зв'язку метал – ліганд представлено на рис. 3. Як можна відзначити, для термічно індукованого заселення ВС стану різниця енергій двох станів (ΔE°) має бути того ж порядку, що й термічно доступні енергії $k_B T$. Таким чином, комплекси будуть знаходитися в НС-стані за низьких температур, тоді як за підвищення температури ентропійний фактор буде призводити до практично кількісного заселення ВС-стану.

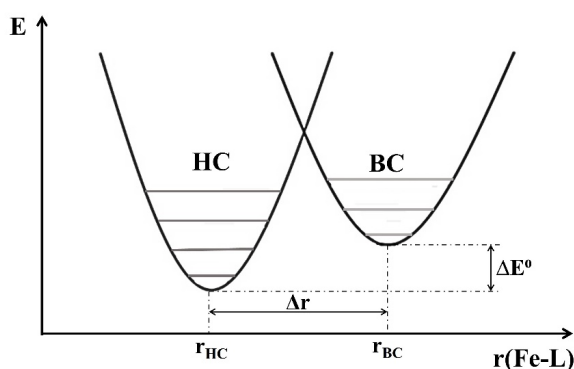


Рис. 3. Адіабатичні потенціали НС- та ВС- станів як функція відстані метал – ліганд

Отже, умовою існування спінового переходу є варіювання сили поля ліганду щодо величини P , яке можна представити наступним чином: $10Dq^{BC} < P < 10Dq^{HC}$. Враховуючи залежність довжини зв'язку від $10Dq$, зміну енергії нульових коливань (ΔE^0) між двома станами можна оцінити як функцію $10Dq^{BC}$, так само як функцію $10Dq^{HC}$ (рис. 4).

Для вузького діапазону енергій $10Dq^{BC} \sim 11000\text{--}12500\text{ см}^{-1}$ та для відповідного діапазону $10Dq^{HC} \sim 19000\text{--}22000\text{ см}^{-1}$ ΔE° становить $\sim 0\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Це діапазон відповідної сили поля ліганду, за якого може мати місце явище термічно індукованого СП.

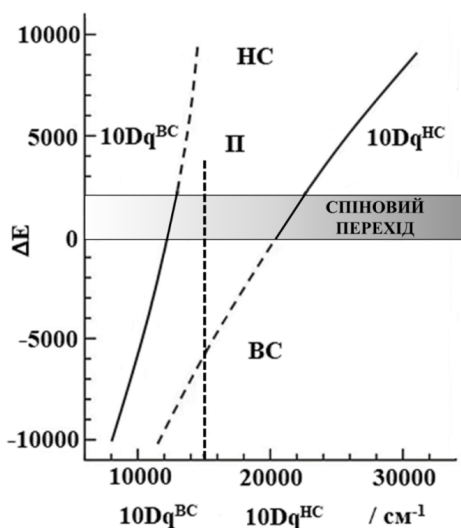


Рис. 4. Енергетичний діапазон сили поля лігандів, що зумовлює можливість термічно індукованого спінового переходу

Природа СП безпосередньо пов'язана з характером взаємодій між центрами зі СП та розповсюдженням структурних змін, зумовлених зміною спінового стану. Характер взаємодій та кооперативність важко передбачити для тієї чи іншої системи, проте, ґрунтуючись на аналізі досліджених сполук зі СП, можна назвати деякі структурні риси, що призводять до підвищення кооперативності системи. Так, зв'язування металічних центрів через ароматичні ліганди (азини, азоли тощо) та ліганди зі спряженими зв'язками призводить, як правило, до кооперативного СП із гістерезисом. Наявність різного роду супрамолекулярних взаємодій також підвищує кооперативність системи.

Наявність гістерезису робить можливим існування двох спінових станів за однієї і тієї ж температури, що призводить до бістабільності або так званого *ефекту пам'яті* в речовині. Ширина петлі гістерезису може варіюватися від кількох одиниць

до кількох десятків кельвінів. Сполуки з гістерезисом СП привертають підвищену увагу з-за можливості їхнього практичного застосування. Особливий інтерес мають сполуки, що характеризуються широкою петлею термічного гістерезису, центральною за кімнатної температури [9]. Так, наприклад, відомі сполуки з шириною петлі гістерезису СП 70 [10], 140 [11] та навіть 270 K [12]. Нещодавно автори отримали сполуку зі СП, яка характеризується петлею термічного гістерезису шириною 19 K, центральною за кімнатної температури [13].

СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ ФЕРУМУ(II).

Координаційні сполуки феруму(II) зі СП можна розділити на родини залежно від типу ліганду та структурних особливостей комплексу. Найбільш численною групою сполук є комплекси з координаційним оточенням FeN_6 . За структурними особливостями координаційні сполуки зі СП можна умовно розділити на моноядерні та поліядерні, а координаційні полімери — на одно- (1D), дво- (2D) та тривимірні (3D). Із практичної точки зору найбільшу увагу привертають 3D-координаційні полімери зі СП, оскільки саме для таких сполук найчастіше спостерігають кооперативні СП із температурами переходу, близькими до кімнатної, поява широкої петлі гістерезису та яскрава зміна забарвлення [14–16]. Всі ці особливості роблять координаційні комплекси зі СП одними з найбільш перспективних сполук для можливого практичного застосування [17–20].

1D-координаційні сполуки феруму(II) зі СП. Найбільшою групою 1D-координаційних сполук феруму(II) зі СП є комплекси

на основі лігандів із родини азолів [21–23], яка представлена як моно-, так і поліядерними сполуками. Серед них необхідно виділити координаційні полімери феруму(II) з 1,2,4-триазолами [22], загальною формулою яких є $[\text{Fe}(\text{4-Rtrz})_3]A_n$, де R – замісник у четвертій позиції триазольного кільця, а A – аніон. Враховуючи велике різноманіття замісників, які можна ввести до гетероциклу, а також різні аніони, існує велика кількість сполук цього складу. Зазвичай комплекси цієї родини характеризуються СП із температурами переходу, близькими до кімнатної, а також наявністю широкої петлі гістерезису [24], що зумовлює явище бістабільності.

Важливе значення мають комплекси на основі 4-амінотриазолу та різних аніонів – NO_3^- , I^- , NCS^- [25], ClO_4^- [26], а також Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} та BF_4^- [26–30]. Наприклад, комплекс з бромідом як протийоном зазнає СП з петлею гістерезису за кімнатної температури, а комплекс із нітратом характеризується широкою петлею термічного гістерезису СП при 340 К. Проте особливістю комплексів феруму(II) з 4-R-1,2,4-триазолами є те, що вони містять молекули води в своєму складі та в підсумку вони є чутливими до процесів гідратації та дегідратації. Втрата води при нагріванні найчастіше веде до зниження температури СП та зменшення його кооперативності. Яскравим прикладом цього ефекту є сполука складу $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \cdot (2n\text{s}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де NH_2trz = 4-аміно-1,2,4-триазол, $2n\text{s}$ = 2-нафтилсульфонат [31].

2D- та 3D-координаційні сполуки феруму(II) зі СП. Найбільш вивченою на сьогодні групою 2D- та 3D-координаційних полімерів зі СП є аналоги клатратів Гофмана [14, 15]. Сполуки цього типу мають загальну формулу $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_x\{\text{M}(\text{CN})_y\}_n]$ (де M^{II} = Ni,

Pd, Pt, $x = 1-2$, $y = 4$, $n = 1$; M^{I} = Cu, Ag, Au, $x = 1-2$, $y = 2$, $n = 2$) та побудовані з фрагментів $\text{M}^{\text{I,II}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{II}}$, що утворюють двомірну сітку, а також із моно- чи бідентатних азинових лігандів L, які займають аксіальні положення в октаедричному оточенні феруму (рис. 5).

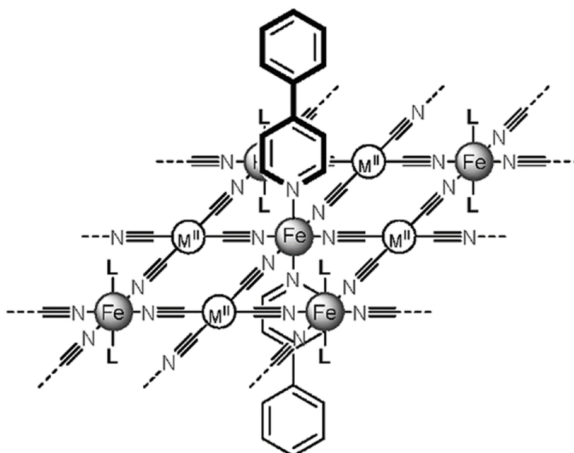


Рис. 5. Структурний фрагмент 2D-координаційного полімеру феруму(II) загальної формули $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2\{\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}]$. Адаптовано з [32].

При цьому переважна кількість 2D-аналогів клатратів Гофмана характеризується СП за низьких температур, що ускладнює їхнє практичне застосування, хоча є й приклади сполук із переходом за кімнатної температури [10, 13, 33–35], а також за температур, вищих кімнатної [36, 37]. Особливу увагу привертає комплекс $[\text{Fe}(\text{1,6-naphthy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (де 1,6-naphthy = 1,6-нафтиридин), який характеризується СП із широкою петлею термічного гістерезису, центрованою за кімнатної температури (рис. 6) [13], а також комплекси загального складу $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2\}_2]$ (де M^{I} = Ag, Au; pz = піразин), що характеризуються високотемпературними СП [36, 37].

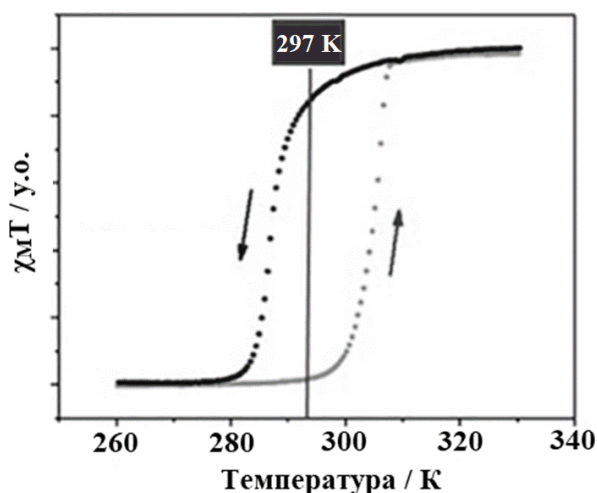


Рис. 6. Температурна залежність $\chi_M T$ для комплексу на основі 1,6-нафтиридину. Адаптовано з [13].

Іншим цікавим прикладом 2D-полімеру є $[\text{Fe}(\text{thtrz})_2\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})$ (де thtrz = *N*-тіофеніліден-4*H*-1,2,4-триазол-4-амін [38]. У цій сполуці присутні два центри феруму(II), один з яких має викривлене геометричне оточення. За рахунок цього температури СП цих центрів значно відрізняються. У підсумку характерною є наявність досить широкої петлі гістерезису для обох переходів.

Однак найбільш перспективними для практичного застосування є 3D-координаційні полімери феруму(II) зі СП, оскільки більшість із них характеризуються кооперативними СП за температур, близьких до кімнатної, а також досить широкими петлями гістерезису, що зумовлює їхню бістабільність. Саме жорстку 3D-структуру цих сполук вважають відповідальною за високий ступінь кооперативності. Для дизайну таких 3D-полімерів використовують місткові азинові ліганди. Найбільш активно досліджуваними, з точки зору впровадження

в функціональні пристрої, є сполуки на основі пласкоквадратних тетраціанометалатів (Ni, Pd та Pt) із піразином (pz) [33, 35, 39–46], 1,4-біс(4-піридил-бутадином) (bpb) [47–49], 4,4'-біс(піридил)ацетиленом (bpac) [50–52] та *транс*-4,4'-азопіридином (azpy) [53].

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ФОРМИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ФЕРУМУ(II) ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ ТА ЇХНЯ ІНТЕГРАЦІЯ В НАНОПРИСТРОЇ

Розроблення мікро- та нанорозмірних матеріалів є популярним напрямком досліджень останнього десятиріччя з причини високого потенціалу їхнього застосування як активних компонентів у наноелектронних пристроях. Саме тому все більше науковців, які працюють в області явища СП, спрямовують свої зусилля на отримання комплексів зі СП у різних функціональних формах, таких як наночастинки, тонкі плівки тощо. Для цього активно використовують різні хімічні та/або літографічні підходи, які дозволяють регулювати розмір, форму та навіть організацію нанооб'єктів.

Важливою стратегією отримання багатофункціональних наноматеріалів зі СП є розроблення наногібридних та нанокомпозитних структур. Це дозволяє поєднувати унікальні функціональні властивості в одному матеріалі внаслідок синергізму між СП та фізичними властивостями (люмінесцентними, магнітними тощо) іншого компоненту. У підсумку гібридні структури цікаві не тільки з фундаментальної точки зору, але й є перспективними для застосування в різних галузях техніки [54].

Люмінесцентні матеріали зі СП. У зв'язку зі зростаючим інтересом до нанооб'єктів

зі СП, важливим є розроблення швидкого та чутливого методу детектування їхнього спінового стану, в тому числі й для одичного нанооб'єкту. Як показує аналіз літератури, це можна реалізувати шляхом поєднання СП із люмінесцентними властивостями в одному об'єкті [55]. Оскільки при перекриванні спектру збудження та/або випромінювання люмінофору зі спектром поглинання комплексу виникає можливість модулювання інтенсивності люмінесценції залежно від спінового стану.

Першим методом люмінесцентного дослідження СП стало легування наночастинок комплексу люмінофором у процесі синтезу [56]. Автори використали комплекси $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ та $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{OTs})_2$ (де $\text{OTs} = n$ -толуенсульфонат), а також флуорофор Родамін 110. Леговані наночастинки було нанесено на нанодротинки з нікелю, джоульське розігрівання яких призводило до СП, який і був зафіксований методом флуоресцентної мікроскопії.

Іншим прикладом є леговані акридиновим помаранчевим наночастинки $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (де $\text{hptrz} = 4$ -гептил-1,2,4-триазол) отримані методом м'якої літографії. Їхнє використання дозволило зафіксувати СП у цих нанорозмірних об'єктах як на поверхні [57], так і у тонких плівках [58].

Проте варто зазначити, що поєднання сполуки зі СП та люмінофору в одному гібридному матеріалі є складним завданням та у більшості випадків призводить до втрати однієї або навіть обох властивостей (СП та/або люмінесценції). Так, для комплексів феруму(II) на основі дипіразолілпіридинових лігандів із піреном не було зафіксовано залежності інтенсивності люмінесценції від спінового стану [59]. Люмінесценція

комплексів на основі індазолпіридинових лігандів також виявилася нечутливою до зміни спінового стану [60].

Люмінесцентні пристрої на основі сполук феруму(II) зі СП. Матсуда зі співавторами запропонували використати комплекс зі СП для модуляції електролюмінесценції. Для цього вони розробили органічний світлодіод (OLED), що складається із світловипромінюючої тонкої плівки на основі хлорофілу *a* (Chl-a) та комплексу зі СП-складу $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$ (де $\text{dpp} = 2,6$ -дипіразолілпіридин), нанесеної методом спінкоутингу на підкладку з оксиду індію та олова (ITO). Отриману конструкцію додатково було вкрито шаром алюмінію. У підсумку така конфігурація пристрою дозволила зворотньо вмикати/вимикати електролюмінесценцію пристрою залежно від спінового стану комплексу. Пристрій демонструє електролюмінесценцію, коли комплекс знаходиться у ВС-стані, тоді як НС-форма комплексу провокує повне гасіння електролюмінесценції [61]. Ці спостереження автори пояснили тим, що за високих температур (ВС-стан) молекулярна орбіталь, що відповідає за транспорт електронів у $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$, має вищу енергію, ніж енергія відповідної орбіталі Chl-a . У результаті електрони ефективно збуджують молекули хлорофілу *a*, що призводить до електролюмінесценції. Перехід із ВС до НС супроводжується енергетичним зсувом цієї орбіталі. Це призводить до того, що за низьких температур (НС-стан) молекулярна орбіталь $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$ має більш низьку енергію, ніж у Chl-a , та, як наслідок, потік електронів спрямований виключно через комплекс зі СП, що не призводить до

формування збудженої форми Chl-*a*. Незважаючи на те, що енергетичний зсув орбіталі, що відповідає за транспорт електронів у комплексі зі СП, є невідомим, автори підтвердили запропоновану гіпотезу шляхом заміни світловипромінюючої сполуки Chl-*a* на Нільський червоний (NR). Цей барвник має молекулярну орбіталь, що за енергією знаходиться нижче за молекулярну орбіталь, яка відповідає за транспорт електронів в Chl-*a*. У результаті, незалежно від спінового стану комплексу $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)$, електролюмінесценція для пристрою з NR зберігається за всіх температур [62].

Нанoeлектронні пристрої на основі сполук феруму(II) зі СП. Важливий крок для розроблення нанoeлектронних пристроїв із молекулярною пам'яттю зробили Жанг зі співавторами. Їм вдалося створити умови для контролю спінового стану в тонких плівках за допомогою електричного поля [63]. Для отримання необхідної конфігурації пристрою вони наносили термічним випаровуванням плівки комплексу $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ (де $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ = біс(гідридо)біс(1*H*-піразол-1-ил)борат, *bipy* = 2,2'-біпіридин) на сегнетоелектричний кополімер полівініліденфториду з трифторетиленом (PVDF-TrFE, 70:30). Магнітометричні дослідження показали, що спіновий стан плівок зі СП залежить від поляризації сегнетоелектричної PVDF-TrFE-підкладки. Парамагнітні властивості плівок $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ на PVDF-TrFE-підкладці з поляризацією спрямованою «вгору» зберігаються до 100 К, що є значно нижчим переходу до НС-стану масивного зразка. З іншого боку, коли сегнетоелектричну PVDF-TrFE-підкладку поляризо-

вано «вниз», плівки $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ є діамагнітними в температурному діапазоні від 100 до 300 К, тоді як масивний зразок є парамагнітним за цих температур.

Один із найбільш цікавих результатів вивчення електричних властивостей матеріалів зі СП отримав Прінс зі співавторами [64]. Вони показали можливість перемикаєти провідність наночастинок зі СП $[\text{Fe}(\text{trz})_3]\text{BF}_4$ (де *trz* = 1,2,4-триазол) за рахунок зміни прикладеної до них напруги. Для цього було розроблено два пристрої з різною шириною електродів: наночастинки комплексу були вкриті оболонкою поверхнево-активної речовини та структуровані між золотими електродами (з шириною 1 мкм та 100 нм). Дослідження показали суттєву різницю вольт-амперних характеристик до та після структурування наночастинок $[\text{Fe}(\text{trz})_3]\text{BF}_4$ між електродами (рис. 7). Коли наночастинки комплексу знаходяться між електродами, спостерігаємо явне збільшення струму. Важливо зазначити, що в обох пристроях провідність у ВС-стані у кілька разів перевищує провідність НС-стану, що є прямо протилежною поведінкою порівняно з масивним зразком. Автори припустили, що причиною цієї різниці провідності може бути збільшення довжини зв'язку Fe–N, що супроводжує спіновий перехід. Припускаючи можливість тунелювання в пристрої, можна вважати, що збільшення довжини зв'язку при СП зменшує ширину тунельного бар'єру, що призводить до збільшення провідності.

Про успішну інтеграцію матеріалів зі СП у різні за конфігурацією нанoeлектронні пристрої повідомляли й інші наукові групи [65–69].

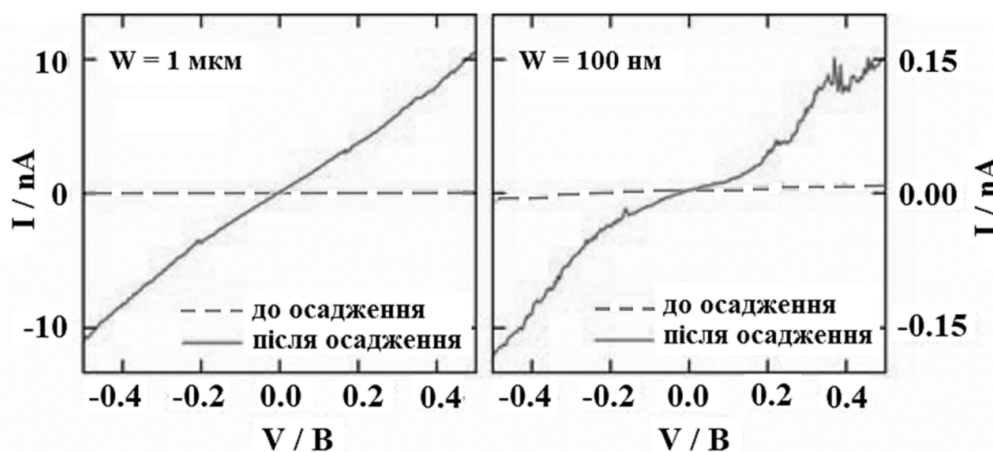


Рис. 7. Вольт-амперні характеристики двох різних пристроїв до (пунктирна лінія) та після (суцільна лінія) структурування наночастинок комплексу між електродами. Адаптовано з [64].

Плазмонні пристрої на основі сполук феруму(II) зі СП. Дослідження плазмонів у наночастинках та на поверхні є перспективним напрямком нанотехнології, оскільки нанооб'єкти з ефектом плазмонного резонансу використовують для створення перемикачів, тунельних фільтрів, дзеркал, хімічних сенсорів. Крім цього, явище поверхневого плазмонного резонансу можна використати для детекції зміни показника заломлення при дослідженні тонких плівок зі СП.

Науковою групою Буссексу було запропоновано СП-плазмонний гібридний пристрій на основі наноструктур із золота. Використовуючи електронно-променеву літографію, було розроблено LSP-субстрати, що складаються із золотих нанострижнів із різним відношенням довжини до ширини [70]. Далі фотонний пристрій було вкрито тонкою плівкою на основі комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (де hptrz = 4-гептил-1,2,4-триазол). Залежно від розміру частинок, співвідношення сторін та відстані між частинками кожен масив із золотих

нанострижнів виявляв характеристичне значення резонансної довжини хвилі плазмонного резонансу (LSPR), яке також залежало від показника заломлення навколишнього середовища. У результаті величина LSPR масиву нанострижнів змінювалася зі значенням n , яке так само залежало від спінового стану йонів феруму(II). Було показано, що в цих експериментальних умовах електромагнітне поле, локалізоване навколо металевих наноструктур, можна успішно використати для реєстрації зміни спінового стану центрів феруму(II). Таким чином, техніка LSPR виявилися досить чутливою, щоб детектувати термічно індукований спіновий перехід у тонких плівках товщиною 60 нм.

Паллуель зі співавторами вдалося розробити високовідтворювану методику синтезу наночастинок зі СП $\text{Au}-[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ (Au-СП) типу «ядро – оболонка» довжиною близько 200 нм [71]. Ці наноконпозиції мають кілька цікавих та практично важливих характеристик. По-перше, наночастинки Au-СП типу ядро – оболонка»

характеризуються більшою петлею гістерезису, ніж наночастинки комплексу $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ такого ж розміру. По-друге, автори зафіксували сильну зміну поверхневого плазмонного резонансу (SPR) наночастинок Au-СП при перемиканні спінового стану оболонки зі СП. При зміні температури на 10 K, SPR-смука у твердому стані зворотно зміщується приблизно на 35 нм (рис. 8 а). По-третє, збудження цієї SPR-смуки лазерним променем малої по-

тужності фотоперемикає оболонку зі СП-із HC- до BC-стану (рис. 8 б). Це явище є результатом нагрівання наночастинок Au-СП за їхнього збудження. Тепло, що виділяється цими наноагрівачами, далі передається до оболонки зі СП, викликаючи її ефективне фотоперемикання. Таким чином, у цьому пристрої наночастинки комплексу, що фотоперемикаються, використовують як локальні датчики температури на нанорівні.

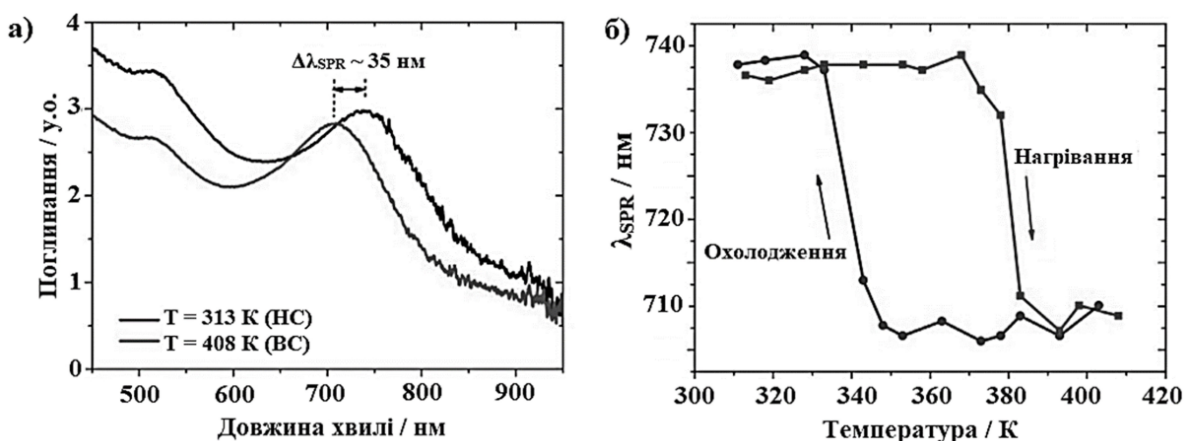


Рис. 8. Оптичні спектри наночастинок зі СП Au- $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$, записані при 313 та 408 K (а). Залежність довжини хвилі максимуму піку плазмонного резонансу від температури (б). Адаптовано з [71].

Мікромеханічні конструкції на основі сполук феруму(II) зі СП. Заповнення антизв'язуючих орбіталей при переході з HC- в BC-стан призводить до видовження зв'язків Fe-L з $\sim 2.0 \text{ \AA}$ до $\sim 2.2 \text{ \AA}$ (близько 10%). Отже, СП завжди супроводжується зміною об'єму елементарної комірки приблизно на 5–6% [72], а в деяких випадках навіть на 22% [73]. Завдяки таким значним структурним змінам сполуки зі СП можна ефективно інтегрувати в мікромеханічні конструкції. Базуючись на цьому, Шепард зі співавторами розроби-

ли кантилевер на основі монокристалу координаційного полімеру зі СП $[\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (3-CNpy = 3-ціанопіридин), закріпленого на графітовий стрижень та вкритого шаром алюмінію [74]. Контрольований зворотній рух цього кантилевера відбувається за рахунок ефекту СП, індукованого зміною температури або світловим опроміненням. Проте використання такої конфігурації кантилевера має низку обмежень, пов'язаних із отриманням необхідних за розміром та формою монокристалів комплексу.

Іншим та більш вдалим підходом є отримання композитних кантилеверів. Прикладом такого кантилевера є двошарова електроактивна композитна конструкція на основі комплексу феруму(II), розроблена Гуральським зі співавторами [75]. Одним із шарів є отримана шляхом механічного диспергування плівка на основі комплексу зі СП $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$ (зміна об'єму при СП складає 11%) та органічного полімеру поліметилметакрилату (ПММА). Другим шаром виступає полімер, легований срібними частинками, що грає роль провідника струму. У результаті така конструкція здатна контролювати перетворювати термічну та електричну енергію у механічний рух за

рахунок СП. Більш того, було показано, що амплітуда руху зберігається в понад 300 послідовних циклах та залежить від частки комплексу в композиті, частоти та сили прикладеного струму.

Використовуючи згаданий комплекс зі СП, $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4$, але іншу полімерну матрицю (світлочутливий полімер на епоксидній основі, SU-8), Манріке – Хуарес зі співавторами вдалося розробити мікротамакроскопічні виконавчі механізми, які демонструють добру відтворюваність термічно індукованого руху як від пристрою до пристрою, так і від циклу до циклу (рис. 9) [76].

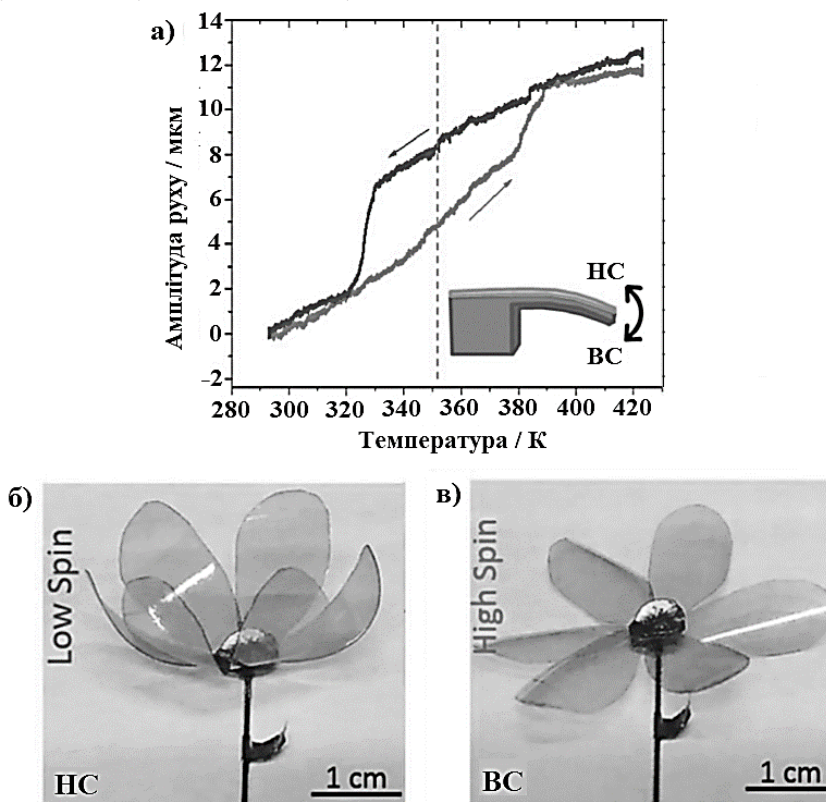


Рис. 9. Температурна залежність амплітуди руху кремнієвих мікрокантилеверів, вкритих двошаровою композитною плівкою $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2]\text{BF}_4\text{--SU-8}$. Фотографії макроскопічного виконавчого механізму в НС- (б) та ВС- (в) станах. Адаптовано з [76].

Нещодавно наукова група Буссексу продемонструвала можливість отримання та використання двошарових композитних виконавчих механізмів, що здатні виконувати контрольований рух під дією електричного струму [77]. Основними компонентами такого механізму є активний шар із комплексу зі СП та електропровідний шар із наночастинок срібла. Спінний перехід у наночастинках комплексу викликає суттєве теплове розширення, тоді як наночастишки срібла забезпечують ефективне джоулівське розігрівання. Як полімерну матрицю використовували кополімер PVDF-TrFE. Автори показали, що ефективність виконавчих механізмів з точки зору руху та сили залежить від пружних властивостей кожної складової конструкції та може бути цілеспрямовано налаштована шляхом

варіювання складу композиту через заміну комплексу зі СП та/або полімеру на інший.

Більш того, цією ж науковою групою було розроблено електромеханічний захоплювальний пристрій на основі одного з отриманих виконавчих механізмів із $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{trz})_3](\text{OTs})_2$ (де C_5trz = 4-пентил-1,2,4-триазол), що здатний переміщувати об'єкти з одного місця на інше (рис. 10). Для цього було розроблено конструкцію з трьох незалежних електроактивних двошарових виконавчих механізмів, зібраних разом на пластиковій частині, встановленій на металевому кронштейні. Кожен із таких механізмів окремо поєднували з джерелом струму. У підсумку така конфігурація дозволила незалежно електрично активувати окремі компоненти пристрою з метою захоплення та звільнення об'єкта.

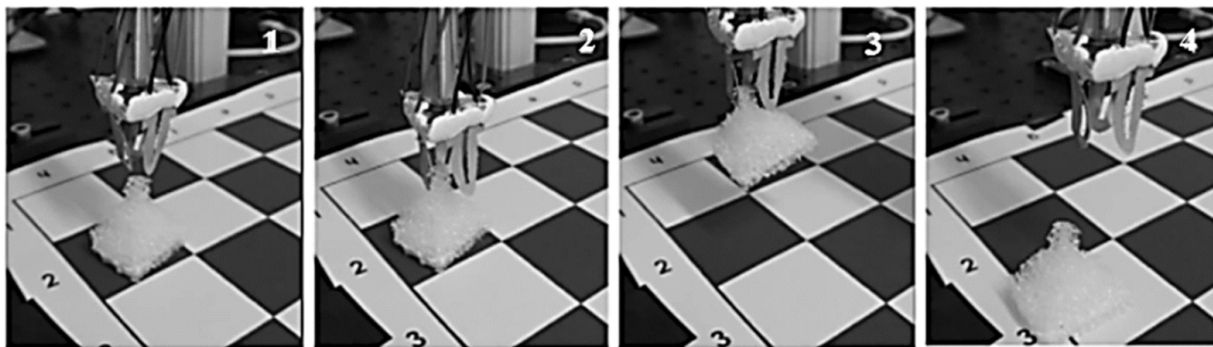


Рис. 10. Механізм дії захоплювального пристрою: 1 – захоплення наближається до цільового об'єкта, 2 – подача електричного струму до виконавчих механізмів призводить до відкриття захоплення, 3 – припинення подачі струму дозволяє захопити об'єкт та перемістити його до заданого місця, 4 – подавання електричного струму дозволяє звільнити об'єкт. Адаптовано з [77].

ВИСНОВКИ. Таким чином, в огляді продемонстровано перспективу використання координаційних сполук феруму(II) зі СП як активних компонентів, різних за конфігурацією мікро- та нанопристроїв. Пока-

зано, що електричне поле, температуру та опромінення можна ефективно використати для перемикання та контролю спінового стану в системах зі СП на нанорівні.

Можна очікувати, що отримання но-

вих координаційних сполук феруму(II) з унікальними характеристиками СП буде сприяти розробленню та отриманню у найближчі роки нових високоефективних функціональних матеріалів та пристроїв на їхній основі.

SPIN-CROSSOVER IRON(II) COORDINATION COMPOUNDS: FABRICATION OF FUNCTIONAL MATERIALS AND THEIR INTEGRATION INTO MICRO- AND NANOCONSTRUCTIONS

V. M. Hiiuk^{1,2}, Yu. M. Suleimanov¹,
I. O. Fritsky^{1*}

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska St., 01601 Kyiv, Ukraine

²National University of Kyiv-Mohyla Academy,
2 Skovorody St., 04070 Kyiv, Ukraine

*email: ifritsky@univ.kiev.ua

Development of micro- and nanosized spin-crossover (SCO) materials has become an important research direction within the past decade. Such an interest is associated with high perceptiveness of practical application of these materials in nanoelectronic devices. Therefore, researches working in the field of SCO put considerable efforts to obtain SCO complexes in various functional forms, such as nanoparticles, thin films, etc. Fabrication of these materials is realized through different chemical and/or lithographical approaches, which allow

to adjust size, shape and even organization of nanoobjects.

In this review theoretical background of SCO phenomenon is described, additionally different classes of coordination compounds exhibiting spin crossover are covered. It is demonstrated that electric field, temperature and light irradiation can be effectively used for switching and control of spin state in nanosized SCO systems. Cooperative SCO with transition close to room temperature, wide hysteresis loop and distinct thermochromic effect is most often observed for Fe(II) coordination complexes. Therefore, Fe(II) SCO compounds form one of the most perspective classes of compounds for obtaining functional materials. It is shown that integration of Fe(II) compounds into micro- and nanohybrid devices allows to combine unique functional properties in one material due to synergy between SCO and physical properties (luminescent, electrical, etc.) of the other component. As a result, SCO compounds are interesting not only from the fundamental point of view, but also from practical, thanks to the possibility of integration of SCO Fe(II) complexes as active materials in devices of different configurations.

It is expected that obtaining of new Fe(II) coordination polymers with unique SCO characteristics will favor the development of new functional materials and devices on their basis in the nearest future.

Keywords: spin crossover, Fe(II) coordination compounds, luminescent devices, nanoelectronic devices, micromechanical constructions.

REFERENCES

1. Cambi L., Szegő L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser)*. 1931. **64** (10): 2591–2598.
2. Pauling L., Coryell C. D. The Magnetic Properties and Structure of Hemoglobin, Oxyhemoglobin and Carbonmonoxyhemoglobin. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1936. **22** (4): 210–216.
3. Griffith J. S., A P. R. S. L. On the magnetic properties of some haemoglobin complexes. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1956. **235** (1200): 23–36.
4. Ballhausen C. J., Liehr A. D. Some Comments on the Anomalous Magnetic Behavior of Certain Ni(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1959. **81** (3): 538–542.
5. Robinson M. A., Curry J. D., Busch D. H. Complexes Derived from Strong Field Ligands. XVII. Electronic Spectra of Octahedral Nickel(II) Complexes with Ligands of the α -Diimine and Closely Related Classes. *Inorg. Chem.* 1963. **2** (6): 1178–1181.
6. Figgins P. E., Busch D. H. Complexes of Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II) with Biacetyl-bis-methylimine, 2-Pyridinal-methylimine and 2,6-Pyridindial-bis-methylimine. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. **82** (4): 820–824.
7. Stouffer R. C., Busch D. H., Hadley W. B. Unusual magnetic properties of some six-coördinate cobalt(II) complexes¹ – electronic isomers. *J. Am. Chem. Soc.* 1961. **83** (17): 3732–3734.
8. Venkataramani S., Jana U., Dommaschk M., Sönnichsen F. D., Tuzek F., Herges R. Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature. *Science* (80). 2011. **331** (6016): 445–448.
9. Brooker S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt. *Chem. Soc. Rev.* 2015. **44** (10): 2880–2892.
10. Weber B., Bauer W., Obel J. An Iron(II) Spin-Crossover Complex with a 70 K Wide Thermal Hysteresis Loop. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. **47** (52): 10098–10101.
11. Hayami S., Gu Z., Yoshiki H., Fujishima A., Sato O. Iron(III) Spin-Crossover Compounds with a Wide Apparent Thermal Hysteresis around Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. **123** (47): 11644–11650.
12. Garcia Y., van Koningsbruggen P. J., Coddjovi E., Lapouyade R., Kahn O., Rabardel L. Non-classical Fe^{II} spin-crossover behaviour leading to an unprecedented extremely large apparent thermal hysteresis of 270 K: application for displays. *J. Mater. Chem.* 1997. **7** (6): 857–858.
13. Hiiuk V. M., Shova S., Rotaru A., Ksenofontov V., Fritsky I. O., Gural'skiy I. A. Room temperature hysteretic spin crossover in a new cyanoheterometallic framework. *Chem. Commun.* 2019. **55** (23): 3359–3362.
14. Kucheriv O. I., Fritsky I. O., Gural'skiy I. A. Spin crossover in Fe^{II} cyanometallic frameworks. *Inorganica Chim. Acta.* 2021. **521**: 120303.
15. Muñoz M. C., Real J. A. Thermo-, piezo-, photo- and chemo-switchable spin crossover iron(II)-metallocyanate based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* 2011. **255** (17–18): 2068–2093.
16. Gütllich P., Garcia Y., Goodwin H. A. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes. *Chem. Soc. Rev.* 2000. **29** (6): 419–427.
17. Halcrow M. A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Oxford: John Wiley & Sons, Ltd., 2013. 568 p.
18. Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W., Terki F., Bousseksou A. Emerging properties and applications of spin crossover nanomaterials. *J. Mater. Chem. C.* 2014. **2** (8): 1360–1366.
19. Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L. Towards Spin Crossover Applications. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004. Vol. 1. P. 221–249.
20. Kahn O., Martinez C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science* (80-). 1998. **279** (5347): 44–48.

21. Enríquez-Cabrera A., Ridier K., Salmon L., Routaboul L., Bousseksou A. Complete and Versatile Post-Synthetic Modification on Iron-Triazole Spin Crossover Complexes: A Relevant Material Elaboration Method. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. **2021** (21): 2000–2016.
22. Roubeau O. Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers. *Chem. Eur. J.* 2012. **18** (48): 15230–15244.
23. Aromí G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coord. Chem. Rev.* 2011. **255** (5–6): 485–546.
24. Roubeau O., Alcazar Gomez J. M., Balskus E., Kolnaar J. J. A., Haasnoot J. G., Reedijk J. Spin-transition behaviour in chains of Fe^{II} bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New J. Chem.* 2001. **25** (1): 144–150.
25. Lavrenova L. G., Yudina N. G., Ikorskii V. N., Varnek V. A., Oglezneva I. M., Larionov S. V. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amino-1,2,4-triazole. *Polyhedron*. 1995. **14** (10): 1333–1337.
26. Sirenko V. Y., Kucheriv O. I., Rotaru A., Fritsky I. O., Gural'skiy I. A. Direct Synthesis of Spin-Crossover Complexes: An Unexpectedly Revealed New Iron-Triazolic Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. **2020** (48): 4523–4531.
27. Dreyer B., Natke D., Klimke S., Baskas S., Sindelar R., Klingelhöfer G., Renz F. Implementation of spin crossover compounds into electrospun nanofibers. *Hyperfine Interact.* 2018. **239** (1): 8.
28. Lapresta-Fernández A., Cuéllar M. P., Herrera J. M., Salinas-Castillo A., Pegalajar M. D. C., Titos-Padilla S., Colacio E., Capitán-Vallvey L. F. Particle tuning and modulation of the magnetic/colour synergy in Fe(II) spin crossover-polymer nanocomposites in a thermochromic sensor array. *J. Mater. Chem. C*. 2014. **2** (35): 7292–7303.
29. Lapresta-Fernández A., Titos-Padilla S., Herrera J. M., Salinas-Castillo A., Colacio E., Capitán-Vallvey L. F. Photographing the synergy between magnetic and colour properties in spin crossover material [Fe(NH₂Trz)₃](BF₄)₂: a temperature sensor perspective. *Chem. Commun.* 2013. **49** (3): 288–290.
30. Lavrenova L. G., Shakirova O. G., Ikorskii V. N., Varnek V. A., Sheludyakova L. A., Larionov S. V. $^1A_1 \rightleftharpoons ^5T_2$ Spin Transition in New Thermochromic Iron(II) Complexes with 1,2,4-Triazole and 4-Amino-1,2,4-Triazole. *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. **29** (1): 22–27.
31. van Koningsbruggen P. J., Garcia Y., Codjovi E., Lapouyade R., Kahn O., Fournès L., Rabardel L. Non-classical Fe^{II} spin-crossover behaviour in polymeric iron(II) compounds of formula [Fe(NH₂trz)₃]X₂·xH₂O (NH₂trz=4-amino-1,2,4-triazole; X=derivatives of naphthalene sulfonate). *J. Mater. Chem.* 1997. **7** (10): 2069–2075.
32. Seredyuk M., Gaspar A. B., Ksenofontov V., Verdaguer M., Villain F., Gütlisch P. Thermal- and Light-Induced Spin Crossover in Novel 2D Fe(II) Metalorganic Frameworks {Fe(4-PhPy)₂[M^{II}(CN)_x]}·sH₂O: Spectroscopic, Structural, and Magnetic Studies. *Inorg. Chem.* 2009. **48** (13): 6130–6141.
33. Muñoz-Lara F. J., Gaspar A. B., Aravena D., Ruiz E., Muñoz M. C., Ohba M., Ohtani R., Kitagawa S., Real J. A. Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers. *Chem. Commun.* 2012. **48** (39): 4686.
34. Rajadurai C., Schramm F., Brink S., Fuhr O., Ghafari M., Kruk R., Ruben M. Spin Transition in a Chainlike Supramolecular Iron(II) Complex. *Inorg. Chem.* 2006. **45** (25): 10019–10021.
35. Niel V., Martinez-Agudo J. M., Muñoz M. C., Gaspar A. B., Real J. A. Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)–M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M = Ni, Pd, and Pt). *Inorg. Chem.* 2001. **40** (16): 3838–3839.
36. Gural'skiy I. A., Shylin S. I., Golub B. O.,

- Ksenofontov V., Fritsky I. O., Tremel W. High temperature spin crossover in $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ and its solvate. *New J. Chem.* 2016. **40** (11): 9012–9016.
37. Gural'skiy I. A., Golub B. O., Shylin S. I., Ksenofontov V., Shepherd H. J., Raithby P. R., Tremel W., Fritsky I. O. Cooperative High-Temperature Spin Crossover Accompanied by a Highly Anisotropic Structural Distortion. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. **2016** (19): 3191–3195.
38. Klein Y. M., Sciortino N. F., Ragon F, Housecroft C. E., Kepert C. J., Neville S. M. Spin crossover intermediate plateau stabilization in a flexible 2-D Hofmann-type coordination polymer. *Chem. Commun.* 2014. **50** (29): 3838–3840.
39. Alvarado-Alvarado D., González-Estefan J. H., Flores J. G., Álvarez J. R., Aguilar-Pliego J., Islas-Jácome A., Chastanet G., González-Zamora E., Lara-García H. A., Alcántar-Vázquez B., Gonidec M. Ibarra I. A. Water Adsorption Properties of $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ and the Capture of CO_2 and CO. *Organometallics*. 2020. **39** (7): 949–955.
40. Polyzou C. D., Lalioti N., Psycharis V., Tangoulis V. Guest induced hysteretic tristability in 3D pillared Hofmann-type microporous metal-organic frameworks. *New J. Chem.* 2017. **41** (21): 12384–12387.
41. Aravena D., Castillo Z. A., Muñoz M. C., Gaspar A. B., Yoneda K., Ohtani R., Mishima A., Kitagawa S., Ohba M., Real J. A., Ruiz E. Guest Modulation of Spin-Crossover Transition Temperature in a Porous Iron(II) Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies. *Chem. Eur. J.* 2014. **20** (40): 12864–12873.
42. Arcís-Castillo Z., Muñoz-Lara F. J., Muñoz M. C., Aravena D., Gaspar A. B., Sánchez-Royo J. F., Ruiz E., Ohba M., Matsuda R., Kitagawa S., Real J. A. Reversible Chemisorption of Sulfur Dioxide in a Spin Crossover Porous Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* 2013. **52** (21): 12777–12783.
43. Ohtani R., Yoneda K., Furukawa S., Horike N., Kitagawa S., Gaspar A. B., Muñoz M. C., Rea J. A., Ohba M. Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. **133** (22): 8600–8605.
44. Ohba M., Yoneda K., Agustí G., Muñoz M. C., Gaspar A. B., Real J.-A. A., Yamasaki M., Ando H., Nakao Y., Sakaki S., Kitagawa S. Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. **48** (26): 4767–4771.
45. Southon P. D., Liu L., Fellows E. A., Price D. J., Halder G. J., Chapman K. W., Moubaraki B., Murray K. S., Létard J.-F., Kepert C. J. Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host-Guest Function in a Nanoporous Metal-Organic Framework Material. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131** (31): 10998–11009.
46. Agustí G., Ohtani R., Yoneda K., Gaspar A. B., Ohba M., Sánchez-Royo J. F., Muñoz M. C., Kitagawa S., Real J. A. Oxidative Addition of Halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. **48** (47): 8944–8947.
47. Piñeiro-López L., Seredyuk M., Muñoz M. C., Real J. A. Effect of Guest Molecules on Spin Transition Temperature in Loaded Hofmann-Like Clathrates with Improved Porosity. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. **2020** (9): 764–769.
48. Piñeiro-López L., Valverde-Muñoz F. J., Seredyuk M., Muñoz M. C., Haukka M., Real J. A. Guest Induced Strong Cooperative One- and Two-Step Spin Transitions in Highly Porous Iron(II) Hofmann-Type Metal-Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* 2017. **56** (12): 7038–7047.
49. Piñeiro-López L., Seredyuk M., Muñoz M. C., Real J. A. Two- and one-step cooperative spin transitions in Hofmann-like clathrates with enhanced loading capacity. *Chem. Commun.* 2014. **50** (15): 1833–1835.

50. Bartual-Murgui C., Akou A., Shepherd H. J., Molnár G., Real J. A., Salmon L., Bousseksou A. Tunable spin-crossover behavior of the Hofmann-like network $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ through host-guest chemistry. *Chem. Eur. J.* 2013. **19** (44): 15036–15043.
51. Bartual-Murgui C., Salmon L., Akou A., Ortega-Villar N. A., Shepherd H. J., Muñoz M. C., Molnár G., Real J. A., Bousseksou A. Synergetic effect of host-guest chemistry and spin crossover in 3D Hofmann-like metal-organic frameworks $[\text{Fe}(\text{bpac})\text{M}(\text{CN})_4]$ (M=Pt, Pd, Ni). *Chem. Eur. J.* 2012. **18** (2): 507–516.
52. Bartual-Murgui C., Ortega-Villar N. A., Shepherd H. J., Muñoz M. C., Salmon L., Molnár G., Bousseksou A., Real J. A. Enhanced porosity in a new 3D Hofmann-like network exhibiting humidity sensitive cooperative spin transitions at room temperature. *J. Mater. Chem.* 2011. **21** (20): 7217.
53. Agustí G., Cobo S., Gaspar A. B., Molnár G., Moussa N. O., Szilágyi P. Á., Pálfi V., Vieu C., Carmen Muñoz M., Real J. A., Bousseksou A. Thermal and Light-Induced Spin Crossover Phenomena in New 3D Hofmann-Like Microporous Metalorganic Frameworks Produced As Bulk Materials and Nanopatterned Thin Films. *Chem. Mater.* 2008. **20** (21): 6721–6732.
54. Salmon L., Catala L. Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials. *Comptes Rendus Chim.* 2018. **21** (12): 1230–1269.
55. Shepherd H. J., Quintero C. M., Molnár G., Salmon L., Bousseksou A. Luminescent Spin-Crossover Materials. *Spin-Crossover Materials*; John Wiley & Sons Ltd: Oxford, UK, 2013. P. 347–373.
56. Salmon L., Molnár G., Zitouni D., Quintero C., Bergaud C., Micheau J.-C., Bousseksou A. A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 2010. **20** (26): 5499.
57. Quintero C. M., Gural'skiy I. A., Salmon L., Molnár G., Bergaud C., Bousseksou A. Soft lithographic patterning of spin crossover complexes. Part 1: fluorescent detection of the spin transition in single nano-objects. *J. Mater. Chem.* 2012. **22** (9): 3745.
58. Gural'skiy I. A., Quintero C. M., Abdul-Kader K., Lopes M., Bartual-Murgui C., Salmon L., Zhao P., Molnár G., Astruc D., Bousseksou A. Detection of molecular spin-state changes in ultrathin films by photonic methods. *J. Nanophotonics.* 2012. **6** (1): 063517.
59. González-Prieto R., Fleury B., Schramm F., Zoppellaro G., Chandrasekar R., Fuhr O., Lebedkin S., Kappes M., Ruben M. Tuning the spin-transition properties of pyrene-decorated 2,6-bispyrazolylpyridine based Fe(II) complexes. *Dalton Trans.* 2011. **40** (29): 7564.
60. Santoro A., Kershaw Cook L. J., Kulmaczewski R., Barrett S. A., Cespedes O., Halcrow M. A. Iron(II) Complexes of Tridentate Indazolylpyridine Ligands: Enhanced Spin-Crossover Hysteresis and Ligand-Based Fluorescence. *Inorg. Chem.* 2015. **54** (2): 682–693.
61. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. Reproducible on-off switching of the light emission from the electroluminescent device containing a spin crossover complex. *Thin Solid Films.* 2008. **517** (4): 1465–1467.
62. Matsuda M., Kiyoshima K., Uchida R., Kinoshita N., Tajima H. Characteristics of organic light-emitting devices consisting of dye-doped spin crossover complex films. *Thin Solid Films.* 2013. **531**: 451–453.
63. Zhang X., Palamarciuc T., Létard J.-F., Rosa P., Lozada E. V., Torres F., Rosa L. G., Doudin B., Dowben P. A. The spin state of a molecular adsorbate driven by the ferroelectric substrate polarization. *Chem. Commun.* 2014. **50** (18): 2255.
64. Prins F., Monrabal-Capilla M., Osorio E. A., Coronado E., van der Zant H. S. J. Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System. *Adv. Mater.* 2011. **23** (13): 1545–1549.
65. Konstantinov N., Tauzin A., Noumbé U. N.,

- Dragoe D., Kundys B., Majjad H., Brosseau A., Lenertz M., Singh A., Berciaud S., Boillot M.-L., Doudin B., Mallah T., Dayen J.-F. Electrical read-out of light-induced spin transition in thin film spin crossover/graphene heterostructures. *J. Mater. Chem. C*. 2021. **9** (8): 2712–2720.
66. Villalva J., Develioglu A., Montenegro-Pohlhammer N., Sánchez-de-Armas R., Gamonal A., Rial E., García-Hernández M., Ruiz-Gonzalez L., Costa J. S., Calzado C. J., Pérez E. M., Burzurí E. Spin-state-dependent electrical conductivity in single-walled carbon nanotubes encapsulating spin-crossover molecules. *Nat. Commun.* 2021. **12** (1): 1578.
67. Lefter C., Rat S., Costa J. S., Manrique-Juárez M. D., Quintero C. M., Salmon L., Séguy I., Leichle T., Nicu L., Demont P., Rotaru A., Molnár G., Bousseksou A. Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions. *Adv. Mater.* 2016. **28** (34): 7508–7514.
68. Lefter C., Davesne V., Salmon L., Molnár G., Demont P., Rotaru A., Bousseksou A. Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials: Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices. *Magnetochemistry*. 2016. **2** (1): 18.
69. Rotaru A., Dugay J., Tan R. P., Gural'skiy I. A., Salmon L., Demont P., Carrey J., Molnár G., Respaud M., Bousseksou A. Nano-electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices. *Adv. Mater.* 2013. **25** (12): 1745–1749.
70. Abdul-Kader K., Lopes M., Bartual-Murgui C., Kraieva O., Hernández E. M., Salmon L., Nicolazzi W., Carcenac F., Thibault C., Molnár G., Bousseksou A. Synergistic switching of plasmonic resonances and molecular spin states. *Nanoscale*. 2013. **5** (12): 5288.
71. Palluel M., Tran N. M., Daro N., Buffière S., Mornet S., Freysz E., Chastanet G. The Interplay between Surface Plasmon Resonance and Switching Properties in Gold@Spin Crossover Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* 2020. **30** (17): 2000447.
72. Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létyard J.-F., Chasseau D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_n(\text{NCS})_2]$ Complexes. *Topics in Current Chemistry*. 2004. Vol. 234. P. 97–128.
73. Grzywa M., Röß-Ohlenroth R., Muschielok C., Oberhofer H., Blachowski A., Żukrowski J., Vieweg D., von Nidda H.-A. K., Volkmer D. Cooperative Large-Hysteresis Spin-Crossover Transition in the Iron(II) Triazolate $[\text{Fe}(\text{ta})_2]$ Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* 2020. **59** (15): 10501–10511.
74. Shepherd H. J., Gural'skiy I. A., Quintero C. M., Tricard S., Salmon L., Molnár G., Bousseksou A. Molecular actuators driven by cooperative spin-state switching. *Nat. Commun.* 2013. **4** (1): 2607.
75. Gural'skiy I. A., Quintero C. M., Costa J. S., Demont P., Molnár G., Salmon L., Shepherd H. J., Bousseksou A. Spin crossover composite materials for electrothermomechanical actuators. *J. Mater. Chem. C*. 2014. **2** (16): 2949–2955.
76. Manrique-Juárez M. D., Mathieu F., Laborde A., Rat S., Shalabaeva V., Demont P., Thomas O., Salmon L., Leichle T., Nicu L., Molnár G., Bousseksou A. Micromachining-Compatible, Facile Fabrication of Polymer Nanocomposite Spin Crossover Actuators. *Adv. Funct. Mater.* 2018. **28** (29): 1801970.
77. Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J. E., Enriquez-Cabrera A., Molnár G., Tondou B., Salmon L., Bousseksou A. Colossal expansion and fast motion in spin-crossover@polymer actuators. *Mater. Horizons*. 2021. **8** (11): 3055–3062.

Стаття надійшла 17.11.2021.

РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ: ВІД 30-Х рр. XX СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 1)

Л. Б. Коваль, О. К. Трунова*, В. І. Пехньо

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ 03142,
просп. Акад. Палладіна, 32/34

*e-mail: trelkon@gmail.com

В огляді розглянуто основні етапи розвитку хімії координаційних сполук в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України з нагоди 90-річчя його заснування. Представлено огляд комплексних сполук *p*, *d*, *f*- металів із різними класами лігандів (неорганічних та органічних), особливості їхнього синтезу, дослідження будови та властивостей отриманих сполук, міститься актуальний матеріал про використання синтезованих комплексів для створення функціональних матеріалів різного призначення.

Ключові слова: координаційні сполуки, рідкоземельні елементи, *d*-метали, платинові метали, ліганди.

Хімія комплексних сполук є одним з основних напрямків сучасної неорганічної хімії. На її основі розвиваються теоретичні уявлення про природу хімічного зв'язку, будову неорганічних сполук, можливості синтезу нових сполук із заданими або специфічними властивостями, способи розділення близьких за властивостями рідкісних, рідкоземельних елементів, вирішення багатьох технологічних завдань одержання особливо чистих речовин, з'ясування та керування біохімічними процесами тощо, розширюється використання координаційних сполук у хімічному аналізі, різних сферах народного господарства, техніці, біології, медицині тощо.

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України був і залишається основним центром систематичних досліджень із хімії комплексних сполук в Україні. Дослідження саме комплексних сполук та їхніх фізико-хімічних властивостей було розпочато в Інституті ще за часів його заснування провідними ученими, а їхні роботи займали вагомe місце в тематиці всіх підрозділів Інституту. Спочатку ці роботи було присвячено вивченню процесів комплексоутворення у неводних та розтоплених середовищах (В. О. Плотніков, В. О. Ізбеков, Я. А. Фіалков, І. А. Шека), в тому числі взаємодії галогенідів алюмінію з аміаком, бромом,

сірковуглецем, бромистим етилом та іншими органічними розчинниками. Академік В. О. Плотніков використовує одним із перших метод електропровідності, фізико-хімічного аналізу, застосовує маловідому тоді координаційну теорію Вернера для пояснення одержаних результатів, розвиває уявлення про природу хімічного зв'язку у комплексах. Серед робіт того періоду слід відзначити визначення дипольних моментів та діелектричних властивостей неводних розчинів, синтез і дослідження властивостей координаційних сполук із неметалічним центральним атомом із лігандами різної природи (органічними та неорганічними), Поступово розширювалися дослідження комплексоутворення у водних розчинах; з'являлися роботи, присвячені загальній теорії гомогенних рівноваг (А. К. Бабко, К. Б. Яцимирський), розробленню теорії будови комплексних сполук (С. В. Волков), методам дослідження та закономірностям комплексоутворення (Н. А. Костроміна).

На підставі робіт академіка В. О. Плотнікова та його колег і учнів (В. О. Ізбеков, С. Й. Якубсон, О. Т. Нижник, І. А. Шека, З. А. Янкелевич, Ю. К. Делімарський) щодо електрохімії неводних розчинів було виявлено існування тісного зв'язку між електролітичною дисоціацією і комплексоутворенням у розчинах, експериментально підтверджено хімічну теорію розчинів Д. І. Менделєєва. В. О. Плотнікову належать численні дослідження комплексних сполук галогенідів алюмінію, сурми, миш'яку та їхніх солей, що значно збагатило розвиток хімії у цьому напрямі. В. О. Плотніков ніколи не був «чистим теоретиком». Навіть його перші роботи над комплексни-

ми сполуками AlCl_3 та AlBr_3 були пов'язані з їхнім практичним використанням як катализаторів. Він уперше виділив методом електролізу за кімнатної температури алюміній з розчину бромиду алюмінію у бромистому етилі. Згодом процесам виділення металів (лужні метали, алюміній, талій, миш'як, срібло, мідь та інші) при електролізі розплавів і неводних розчинів було присвячено значну кількість робіт Плотнікова з учнями [1].

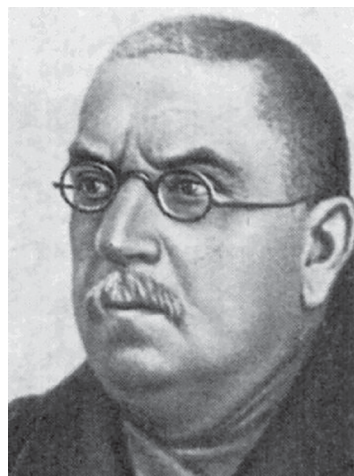


Фото 1. Академік АН УРСР
В. О. Плотніков (1873–1947)

При дослідженні розчинів комплексних сполук галогенідів алюмінію тоді ще молодий і вельми талановитий науковець І. А. Шека самостійно розробив та застосовував нову фізико-хімічну методику вимірювання діелектричних сталих цих розчинів – діелькометрію, яка давала змогу за змінами полярних властивостей сполук у розчинах (неводних середовищах) виявляти утворення між ними координаційних зв'язків. З її допомогою І. А. Шека визначив дипольні моменти не тільки сполук алюмінію, а й галію, індію, талію, встановив залежність

параметрів комплексних сполук від суми дипольних моментів окремих складових сполук та позицій центрального атому в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Ці висновки було підтверджено новими рефрактометричними дослідженнями розчинів бромиду алюмінію з галогенідами лужних металів, в яких було доведено, що комплексоутворення супроводжується зменшенням рефракції, а визначені І. А. Шекою параметри включені у міжнародне видання "Physicalisch-chemische-Tabellen" (Landolt-Bornsteins). За дослідження дипольних моментів та молекулярний стан комплексних сполук галогенідів алюмінію Іван Арсенович отримав першу премію Президії Академії наук УРСР. Водночас разом із В. А. Плотніковим та З. А. Янкелевич Іван Арсенович систематизував та узагальнив дані по електролітичному вилученню металів із неводних розчинів. Монографія [2] й досі не втратила своєї цінності для працівників у цій галузі. На основі розгорнутих досліджень діелектричних властивостей неводних розчинів комплексних сполук та дипольних моментів молекул комплексних сполук у 40-х рр. було розроблено новий метод фізико-хімічного аналізу розчинів, а також метод визначення констант стійкості комплексних сполук (І. А. Шека). Дослідження, виконані у передвоєнні роки, склали основу дисертації на ступінь доктора хімічних наук, яку І. А. Шека захистив після війни (1952 р.), незабаром отримав звання професора (1954 р.) та очолив відділ хімії комплексних сполук рідкісних елементів Інституту.

Наукові інтереси і експериментальні дослідження тоді ще доктора хімічних наук А. К. Бабка (керівника відділу аналітичної

хімії Інституту з 1941 і до 1968 року, академіка АН УРСР із 1957 р.) упродовж багатьох років охоплювали широкий спектр питань і проблем хімії координаційних сполук, аналітичної хімії, теорії і практики хімічного аналізу, але головним напрямом досліджень А. К. Бабка було вивчення комплексних сполук та їхнє застосування в аналітичній хімії.



Фото 2. Академік АН УРСР
А. К. Бабко (1905–1968)

Він теоретично обґрунтував та експериментально розробив фізико-хімічний метод дослідження рівноваг комплексоутворення у розчинах, розробив низку нових високочутливих люмінесцентних, колориметричних та каталітичних методів аналізу, які широко використовували пізніше: (титриметричний метод визначення кремнієвої кислоти у силікатах, вапняковий метод визначення лужних металів у силікатах та гірських породах, фотометричний метод визначення церію тощо). А. К. Бабко довів, що стійкість та дисоціація утворених комплексних сполук залежать від кислотності розчину. Утворення комплексних сполук

різної стійкості в той час ще недостатньо використовували для аналізу складних об'єктів.

У післявоєнні роки після повернення Інституту з евакуації дослідження з проблеми комплексних сполук розвивали за кількома напрямками і проводили в основному під керівництвом академіка А. К. Бабка, членів-кореспондентів Я. А. Фіалкова та І. А. Шеки.

А. К. Бабко з колегами продовжували проводити систематичні дослідження з розроблення фізико-хімічного методу аналізу розчинів щодо вивчення комплексів кольорових та рідкісних металів із різноманітними лігандами. Ними вивчено галогенідні й роданідні комплекси заліза (III), кобальту (II), нікелю (II), міді (II), ртуті, сурми, молібдену, вольфраму тощо, комплекси тих самих металів з оксикислотами. Для цих комплексів є характерною легка рухливість компонентів, помітна дисоціація, іноді складні умови рівноважного існування в розчині, наприклад, необхідність певного рН для утворення різних комплексів оксикислот. У результаті проведених численних дослідів було показано, що важливою характеристикою стану рівноваги в розчинах є константа нестійкості комплексів; обґрунтовано також загальне положення про ступінчасту (ступеневу) дисоціацію та іонні компоненти системи; розроблено оригінальні оптичні методи визначення складу, стійкості та умов утворення комплексів та нові методи кількісного визначення різних елементів із використанням їхніх забарвлених комплексів. Вивчено такі, що вже були відомими, та розроблено нові методи визначення складу й міцності комплексів безпосередньо у розчинах [3]. Як приклад

можна навести дослідження А. К. Бабка разом із Г. І. Гридчиною та Б. Й. Набиванцем, де було отримано важливі результати при вивченні стану високовалентних іонів у водних розчинах, що дозволило проводити розрахунки рівноваг і визначати оптимальні умови розділення деяких близьких за властивостями металів, наприклад, ніобію і танталу, або нові дані про стан іонів титану та цирконію у розчинах; дослідження Т. Т. Мітюрьової щодо взаємодії відновлення селенистої кислоти сірчистою та фосфорноватистою кислотами з кінцевою метою виділення селену з виробничих розчинів, впливу селенистої кислоти, яка присутня в різних відходах кольорової металургії, на виділення деяких рідкісних металів із цих відходів, а також вивчення умов виділення селенітів галію (зроблено вперше), індію і талію (III) та визначення деяких їхніх властивостей. На підставі одержаних даних було розраховано добутки розчинності за методом А. К. Бабка, запропонованому для осадів, розчинних у кислотах [4–6].

Значну кількість наукових робіт було присвячено використанню органічних реагентів у неорганічному аналізі, застосуванню комплексних сполук у фотометрії, люмінесценції, хемілюмінесценції, хроматографії, екстракції тощо. Йому належать систематичні дослідження рівноваги забарвлених комплексних сполук у розчинах. За допомогою фізико-хімічного аналізу А. К. Бабко обґрунтував загальні положення ступінчастої дисоціації в розчинах і методи визначення складу розчинених комплексів. Серед них метод «ізомолярних серій», тобто серій розчинів із постійною сумою концентрацій металу і ліганду, став дуже поширеним методом визначення складу

комплексів у розчині. Важливе теоретичне і практичне значення мають роботи А. К. Бабка в області потрійних (різнолігандних) комплексів, утворених у системі іон металу – аденд – органічна основа, дослідження стану та реакційної здатності високовалентних іонів у розчині, комплексних гетерополікислот, а також вивчення каталітичних реакцій.

А. К. Бабко зі співробітниками розробили цілу низку методів аналітичного аналізу хімічних елементів і сполук, зокрема, колориметричні методи визначення магнію, алюмінію, кобальту, фосфору, кремнію, фтору. Здійснили систематичне вивчення гетерополісполук (уперше), які мають у своєму складі два центральні атоми. Результати цих досліджень лягли в основу розроблення високочутливих методів визначення неметалів (фосфору, кремнію тощо). Дослідження процесів комплексоутворення в розчинах, виконані за безпосередньої участі А. К. Бабка, стосуються не лише аналітичної, а й неорганічної і фізичної хімії. Розроблені ним методи аналізу комплексних сполук на основі вивчення оптичної густини розчинів та інших властивостей лягли в основу нового напрямку – фізико-хімічного аналізу комплексних іонних сполук. Чимало з цих методів широко використовували пізніше в хімічній практиці, було впроваджено в навчальні програми і курси для студентів-хіміків. Він розвивав фотометричні, люмінесцентні, хемілюмінесцентні, екстракційні методи аналізу, співосадження та розчинність осадів. В останній період своєї наукової діяльності А. К. Бабко з колегами – співробітниками та учнями – приділяв значну увагу аналізу особливо чистих речовин. Засто-

совуючи нові методи дослідження каталітичних процесів, ними було визначено мікродомішки сірки, міді, кобальту, ванадію, цирконію та інших елементів у матеріалах високої чистоти. Академік НАН України А. К. Бабко створив, напевно, найбільшу в Україні і відому за кордоном наукову школу хіміків-аналітиків, яка у своїх дослідженнях охопила найважливіші напрямки і розділи аналітичної хімії. Академік І. В. Тананаєв високо цинив наукові здобутки А. К. Бабка і так писав про вченого: «Важко сказати, з ким можна порівняти Бабка в класі колег світового значення». А. К. Бабко є автором та співавтором понад 450 наукових праць, серед яких 9 монографій і підручників з аналітичної хімії для вищої школи. Його наукові роботи отримали міжнародне визнання; особливо – підручники з кількісного, фотометричного та колориметричного аналізу, їх неодноразово перевидавали і перекладали на іноземні мови. Серед співавторів його книг, підручників та наукових праць – учні та колеги-співробітники не тільки з ІЗНХ НАН України, але й з Київського національного університету імені Тараса Шевченка, де А. К. Бабко був завідувачем кафедри аналітичної хімії, та Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України, куди згодом у 1975 році було переведено відділ аналітичної хімії Інституту: академік АН УРСР А. Т. Пилипенко, доктори і кандидати хімічних наук І. В. П'ятницький, А. М. Голуб, М. М. Тананайко, В. С. Коденська, К. Ю. Клейнер, О. І. Волкова, І. О. Калиниченко, П. Б. Міхельсон, М. І. Штокало, О. П. Рябушко, Ф. Г. Жаровський, Л. М. Євтушенко, Л. І. Дубовенко, Т. Т. Мітюрьова, Ю. Ф. Шкаравський, Л. В. Маркова, Б. Й. Набиванець, Н. М. Луковська, В. В. Лукачина,

Н. В. Улько, Г. І. Гридчина, Г. В. Терлецька, М. У. Приходько, Г. С. Лисецька, Є. А. Мазуренко, В. Ф. Горлач і багато інших. Наукова спадщина А. К. Бабка не втратила своєї вагомості і значення й на сьогодні. Його роботи продовжують активно цитувати в електронних базах даних наукових публікацій. Дотепер сотні студентів-хіміків вищої школи нашої країни і зарубіжжя продовжують навчатися, користуючись його підручниками і науковими статтями [7].

Ще у довоєнний період, а особливо у 1946–1958 рр., дослідження з хімії комплексних сполук проводили в Інституті також під керівництвом члена-кореспондента АН УРСР Я. А. Фіалкова – талановитого вченого, який зробив значний внесок у розвиток неорганічної хімії, зокрема в хімію комплексних сполук алюмінію; було доведено існування в розчинах великого числа нових комплексних сполук галогенідів алюмінію, вивчені їхні електрохімічні й інші фізико-хімічні властивості, поведінку у розчинах тощо. Ці роботи підтвердили неправильність думки про малу комплексоутворюючу здатність алюмінію.



Фото 3. Член-кореспондент АН УРСР
Я. А. Фіалков (1895–1958)

Суттєвий вклад у дослідження внесли співробітники відділу хімії комплексних сполук і аспіранти – майбутні доктори і кандидати хімічних наук І. А. Шека, В. П. Чалий, І. Л. Абарбарчук, К. Я. Каганська, А. А. Кузьменко, О. І. Шор, М. С. Фортунатов, Ю. П. Назаренко, Н. К. Давиденко, Н. А. Костроміна, З. А. Фокіна, С. Й. Якубсон, З. А. Шека, К. Ю. Клейнер, С. Д. Шаргородський, М. В. Аксельруд, Є. Ю. Крісс, І. Д. Музика, Ф. Д. Шевченко і багато інших. Систематично досліджували продукти приєднання молекул галогенідів йоду (ICl , IBr , ICl_3) до галогенів металів і металоїдів, ступінь стійкості одержаних комплексних сполук, було з'ясовано механізм їхнього утворення, природу хімічного зв'язку, стан і поведінку у розчинах. На підставі великого експериментального матеріалу з одержання і вивчення систем, які мали у своєму складі галогени, галогеніди, полігалогеніди, міжгалоїдні сполуки, галогенідні комплекси з неметалічним центральним атомом (фосфор, сірка), органічні аміни або амідні кислот у системах із галогенами або галогенідами йоду, вони встановили основні закономірності утворення і стійкості комплексних сполук залежно від їхнього складу та природи розчинника. Враховуючи свої та літературні дані, Я. А. Фіалков із колегами розробили теорію про своєрідну амфотерність у реакціях комплексоутворення, яка проявлялася у здібності цього компонента давати залежно від природи компонента-партнера два типи комплексів, утворюючи катіон або входить до складу аніону; систематизували різні типи комплексних сполук, одним із компонентів яких були галогени або галогеніди йоду, об'єднавши їх у групу комплексів типу катіон-

них та аніонних полісполук. Висновки було зроблено, виходячи з уявлень того часу про механізм утворення всіх подібних сполук, природи координаційного зв'язку в них, їхніх фізико-хімічних властивостей і будови. Отримані результати робіт являють собою цінний вклад у хімію фосфору і галогенів, їх узагальнено у книжкових виданнях «Дослідження в галузі комплексних сполук галогенідів алюмінію і полігалогенідів» і «Дослідження в галузі комплексних сполук галогенів і галогенідів йоду»; останню роботу було відзначено Президією Академії наук СРСР премією імені Д. І. Менделєєва. [8, 9].

Під керівництвом Я. А. Фіалкова було розроблено нові методи досліджень комплексних сполук: криоскопічний (разом із І. Д. Музикою), метод, заснований на вимірі діелектричної сталої і поляризації (І. А. Шека), про який вже згадували вище, інші електрохімічні методи (С. Й. Якубсон, З. А. Шека).

Я. А. Фіалков був серед науковців одним із перших, хто почав використовувати метод радіоактивних ізотопів для вивчення будови, властивостей і перетворень комплексних сполук. Він разом із співробітниками І. Л. Аббарбарчуком, І. Д. Музикою, Ю. П. Назаренком досліджував комплексні сполуки деяких рідкісних та рідкоземельних металів, сполук сурми, хрому, заліза, кобальту та інших металів, розширивши тим самим уявлення і знання з комплексних сполук цих металів. І саме для вивчення властивостей, будови, перетворень і механізму утворення комплексних сполук ними вперше в колишньому СРСР було запропоновано радіоактивні ізотопи [10–11].

Особливо цікавими виявились дослідження кінетики та механізму реакцій

комплексоутворення хрому із застосуванням радіоактивних ізотопів, виконані разом із Ю. П. Назаренком. При дослідженні кінетики ізотопного обміну сульфатних іонів та іонів бромиду серед зовнішньою і внутрішньою координаційними сферами цих сполук було встановлено механізм утворення зеленої модифікації хрому та вплив зовнішньосферних іонів на процес обміну [12].

У низці робіт Я. А. Фіалкова зі співробітниками вивчено склад і будову комплексів d- і f-металів з органічними лігандами (оксикислотами та комплексонами) у водних, неводних розчинах та твердому стані. Одержано дані про стійкість комплексів та встановлено закономірності зміни стійкості в ряду рідкоземельних елементів, зокрема, отримано важливі нові результати при дослідженні комплексних сполук лантанідів та ряду перехідних металів із органічними лігандами (З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Н. А. Костроміна, Є. Ю. Крісс) [13–16].

Із 1961 року в Інституті у відділі хімії комплексних сполук під керівництвом академіка АН УРСР К. Б. Яцимирського широкі розвідки набули теоретичні дослідження в галузі хімії комплексних сполук рідкісноземельних та інших елементів.

Основні напрямки досліджень – вивчення термодинамічних характеристик комплексних сполук і використання отриманих даних для виявлення основних факторів, які є визначальними щодо сталості комплексних сполук, і розроблення нових аналітичних методів із застосуванням таких комплексів. Ім'я Костянтина Борисовича широко відоме науковій спільноті в Україні і за її межами як видатного вченого, фахівця в галузі фізико-неорганічної, координаційної та біонеорганічної хімії.



Фото 4. Академік НАН України
К. Б. Яцимирський (1916–2005)

У початковий період його діяльності в Інституті як керівника відділу були продовжені розпочаті раніше Я. А. Фіалковим зі співробітниками дослідження з хімії комплексних сполук галогенідів алюмінію, сурми, хрому, лантанідів, а також координаційних сполук із неметалевим центральним атомом (йод, фосфор) і органічними та неорганічними лігандами. К. Б. Яцимирський зі співробітниками відділу Л. І. Бударіним, Н. В. Пархоменко та іншими вивчив комплексоутворення вольфраму (VI), хрому, торію з деякими органічними двоосновними кислотами, вивчено термохімію реакцій комплексоутворення лантанідів з етилендіамінтетраацетатом; розроблено новий спосіб розрахування констант стійкості при ступеневому комплексоутворенні і низку кінетичних методів визначення малих кількостей хрому, торію, осмію, молібдену, вольфраму, ванадію та інших елементів. Дослідження, які стосувалися кінетичних методів аналізу, було узагальнено у монографії [17].

Було розроблено також нові фізико-хімічні методи вивчення комплексоутво-

рення у неводних розчинах, гідроксокомплексів та ксантогенатів деяких кольорових і рідкісних елементів, у результаті чого запропоновано методи очищення цинкових розчинів від кобальту та методи перероблення калійних солей вітчизняних родовищ. У подальшому К. Б. Яцимирський і співробітники відділу Н. К. Давиденко, З. А. Шека, Н. А. Костроміна та інші цілеспрямовано вивчають закономірності комплексоутворення 3d- і 4f-елементів у розчинах, взаємозв'язок між електронною будовою металу і властивостями комплексів, досліджують спектри та їхнє використання з метою визначення будови одержаних сполук і впливу електронної структури на стійкість, характер зв'язку і будову комплексів, а також використання для їхньої характеристики квантово-механічних уявлень, зокрема теорії кристалічного поля [18].

За ініціативи К. Б. Яцимирського вперше в нашій країні було проведено систематичні дослідження кінетики і механізму швидких реакцій, зокрема процесів утворення і дисоціації комплексів рідкісноземельних елементів, цирконію та гафнію з полідентатними лігандами (Л. І. Бударін, О. П. Філіпов, Н. А. Костроміна, Т. В. Тернова), одержано важливі результати зі встановлення взаємозв'язку між спектральними параметрами, термодинамічними характеристиками і будовою комплексів. Розроблення методів визначення швидкості протікання надшвидких реакцій, дослідження комплексоутворення з біологічно активними лігандами, зокрема з дезоксирибонуклеїною кислотою (К. Б. Яцимирський, Є. Ю. Крісс) дали можливість пояснити механізм дії біополімерів [19, 20].

У 1966 році К. Б. Яцимирський, Н. А. Костроміна, Т. В. Тернова та інші запропонували новий високочутливий спектروграфічний метод визначення констант стійкості комплексів рідкісноземельних елементів, який базується на фіксації в спектрі смуг, які належать окремим формам комплексів [21], розпочато цикл робіт із використанням лантаноїдних здвигаючих реагентів (Н. К. Давиденко) за допомогою методу ЯМР-спектроскопії. Разом із С. В. Волковим (тоді – кандидатом хімічних наук) досліджено закономірності будови і властивостей комплексних сполук перехідних металів та лантанідів у водних і неводних розчинах. Виявлено та обґрунтовано неаправлений взаємний вплив лігандів у комплексних сполуках. Результати цих досліджень увійшли у низку монографій [22–25]. Згодом у 1976 році за цикл досліджень «Сpektри і будова координаційних сполук» К. Б. Яцимирський, Н. К. Давиденко і С. В. Волков були удостоєні премії АН СРСР імені Л. О. Чугаєва.

Одним із перших в Інституті було організовано Відділ хімії комплексних сполук рідкісних елементів. Керівники і назва відділу неодноразово змінювалися. Спочатку це була лабораторія рідкісних елементів, керівником якої був член-кореспондент АН УРСР В. О. Ізбеков (1944–1954), далі – лабораторія хімії і технології рідкісних металів (1955–1967) і нарешті – Відділ хімії комплексних сполук рідкісних елементів, який очолював до 1987 року член-кореспондент АН УРСР І. А. Шека. З 1987 по 2001 рр. відділом керував доктор хімічних наук Ю. А. Малетін, а з 2002 року відділ очолює член-кореспондент НАН України В. І. Пехньо.

У різні часи у відділі працювали і працюють: академік НАН України С. В. Волков (тоді інженер, 1959 р.), члени-кореспонденти АН УССР В. А. Ізбеков, Я. А. Фіалков, І. А. Шека, В. І. Пехньо; доктори хімічних або технічних наук: М. С. Фортунатов, Н. А. Костроміна, Л. Х. Козін, З. А. Фокіна, Ю. А. Малетін, О. А. Варзацький, В. Я. Черній, С. І. Орісик; кандидати хімічних наук: О. Т. Нижник, О. А. Шокол, В. А. Циммергакл, А. А. Ласточкіна, Ц. В. Певзнер, С. А. Качерова, А. Д. Пахомова, Р. В. Войцеховський, Б. А. Войтович, К. Ф. Карлишева, І. С. Чаус, Т. Т. Мітюрьова, Г. Є. Кислинська, Л. П. Барчук, Л. О. Малинко, Г. В. Лаврова, Т. В. Тернова, Н. М. Тананаєва, С. Й. Стельмах, Л. Б. Коваль, М. І. Білошицький, Н. М. Козачек, В. Х. Козін, Н. М. Компаніченко, А. В. Кошель, Т. І. Денісова, Н. Г. Стрижак, В. Ю. Ізотов, А. А. Миронова, Ю. Ю. Жук, К. Ю. Ткаченко, О. М. Козачкова, Н. В. Царик, Л. І. Коваль та багато інших [26].



Фото 5. Член-кореспондент НАН України
І. А. Шека (1907–1999)

Роботи науковців Інституту з хімії рідкісних елементів, серед яких значне місце

посідають дослідження І. А. Шеки і співробітників його відділу, було спрямовано на вивчення реакцій комплексоутворення більшістю з метою розроблення нових технологій одержання, розділення, концентрування та вилучення рідкісних елементів, в основному першої (літію, рубідію, цезію), другої (берилію), третьої (галію, індію, талію), четвертої (германію, титану, цирконію, гафнію) та п'ятої (ванадію, сурми, ніобію, танталу) груп періодичної системи Д. І. Менделєєва [27].

Ю. К. Делімарський і співробітники (Б. Ф. Марков, І. М. Шейко, А. А. Колотій та інші) виконали широкі теоретичні дослідження з електрохімії розплавлених солей рідкоземельних металів і берилію, визначили потенціали розкладу хлористого берилію в системі $\text{BeCl}_2\text{-NaCl}$, потенціали розкладу розплавлених систем LiCl-KCl , LiCl-BaCl_2 та інших, розробили електролітичні методи одержання низки металів (зокрема, берилію, цирконію) із іонних розплавів; розробили нові способи синтезу іонообмінних алюмосилікатів, водорозчинних фтортитанатів, подвійних фторидів титану і лужних металів, телуридів важких металів, дисиліциду титану. На підставі даних фізико-хімічного аналізу і фізико-хімічних властивостей авторами встановлено комплексоутворення в іонних розплавах вивчених систем і закладено основи координаційної хімії іонних розплавів [24, 28].

Інтенсивні дослідження в галузі хімії сольових розплавів і високотемпературної неорганічної хімії в 60–70-ті роки призвело до формування в ІЗНХ АН України нового для того часу наукового напрямку – високотемпературної координаційної хімії. Основний внесок у становлення і розвиток

цього напрямку був зроблений академіком НАН України С. В. Волковим (фото 6) зі співробітниками (Н. І. Буряк, О. Б. Бабушкіна, В. А. Бандур та ін.).



Фото 6. Академік НАН України
С. В. Волков (1935–2016)

У Відділі високотемпературної неорганічної хімії, який в Інституті було створено у 1975 р. під керівництвом С. В. Волкова, проводили роботи з хімії КС в іонних розплавах, високотемпературної хімії координаційних сполук у газовій фазі, хімії КС у висококиплячих молекулярних розплавах і неводних розчинниках тощо. За короткий час відділ став визнаним в країні і за кордоном центром унікальних досліджень із високотемпературної спектроскопії розплавів і парів для вивчення їхньої будови, а також будови комплексних сполук, що знаходяться в екстремальних умовах. У 1987 р. академік АН СРСР В. І. Спіцин писав: «Можна стверджувати, що в Радянському Союзі сформовано пріоритетний, який отримав загальне визнання, науковий напрямок неорганічної хімії – високотемпературна координаційна хімія».

Дослідження комплексів у розплавах, висококиплячих рідинах і газах включає, крім високотемпературного синтезу, їхнє вивчення за високих температур у різних фазових станах водночас у комплексі сучасних методів: електронної, ІЧ-, КР-, ЕПР-, ЯМР-спектроскопії, газорідинною хроматографією, хромато-масспектрометрією, голографічними та іншими високотемпературними методиками. У системах із комплексоутворенням у високотемпературних конденсованих середовищах (у кристалах і в розплавах) основна особливість полягає у відсутності загальноприйнятих розчинників, через що фонові середовища (зазвичай катіони) є зовнішньосферними і не відокремлені від комплексів (зазвичай в аніонній формі) сольватними оболонками. Через це вони, перебуваючи безпосередньо в другій координаційній сфері комплексу, вступають із ним в частково ковалентну взаємодію, що призводить до утворення квазікластерних угруповань як центрально-гетероядерних (різноцентрових), так і центрально-гомоатомних (одноцентрових): перших – у бінарних, потрійних і т. п. системах, других – у розплавах власне солі металу-комплексоутворювача. Таке квазікластерне наближення в хімії координаційних конденсованих систем дозволило С. В. Волкову з колегами обговорити проблему будови комплексів у розплавах та кристалах, їхню термодинаміку і кінетику взаємодії і запропонувати низку теоретичних підходів і моделей. Вперше у відділі С. В. Волкова методом КР-спектроскопії було досліджено забарвлені координаційні сполуки в розплавах, виявлено частоти довгохвильових коливань зв'язків метал – ліганди, розроблено методики ідентифіка-

ції спектральних смуг у розплавах за температурними залежностями (з урахуванням спин-орбітальної взаємодії, ефекту Яна – Теллера, полів низької симетрії); показано специфічність і високу чутливість диференціальних температурних характеристик спектрів для встановлення типу симетрії і електронної будови комплексів.

Результати, отримані за допомогою високотемпературної спектроскопії, дозволили розкрити унікальну картину електронної будови і геометричної структури вельми складних частинок, що існують в розплавах і парах, і вони були підсумовані С. В. Волковим і К. Б. Яцимирським у першій в світі монографії з цього питання «Спектроскопія розплавлених солей» [23].

У монографії С. В. Волкова, В. Ф. Грищенко і Ю. К. Делімарського «Координаційна хімія сольових розплавів» також вперше в світовій літературі було зроблено повний аналіз термодинамічних та кінетичних характеристик координаційних сполук у розплавах, розкрито їхню електронну і геометричну будову і показано їхнє застосування у нових галузях техніки. С. В. Волкову зі співробітниками вдалося чітко сформулювати поняття дискретної координаційної сполуки в розплавлених солях (особливо складне в разі утворення сольватоккомплексів), що характеризується трьома ознаками: фіксованим постійним координаційним числом (к. ч.), незбігом формального ступеня окиснення металу та його координаційним числом, а також часом життя, що перевищує час контакту незв'язаних іонів [24].

У відділі С. В. Волкова було створено так звану *комплексно-кластерну модель* будови розплавлених сольових систем із

комплексоутворення. У рамках цієї моделі розглянуто область існування дискретного комплексного іона з максимальною координаційною насиченістю і високою симетрією в сферичному полі зовнішньосферних катіонів із подальшим переходом в область перекручених асиметричним зовнішньосферним оточенням більш крупних кластерних угруповань низької симетрії з містковим характером взаємодії [29].

Водночас С. В. Волков запропонував універсальну модель дифузії іонів у комплексоутворюючих системах розплавлених солей, що включає в якості домінуючих дифундуючих частинок у розплавах із сильним комплексоутворенням і зовнішньосферними слабко поляризуючими катіонами Cs^+ і Rb^+ – комплекс, побудований з атомів, а в розплавах зі слабким комплексоутворенням і за присутності зовнішньосферних сильно поляризуючих катіонів Li^+ і Na^+ – індивідуальні іони або парні асоціати.

У результаті систематичних досліджень С. В. Волков з учнями виявив нові типи (невідомі раніше для розплавів) координаційних сполук: кластерні, гетероядерні, оксигенировані металокомплексні та інші, що відкрило нові можливості управління реакційною здатністю розплавів. Вперше у розплавах за високих температур зафіксовано існування оксигенованих поліфосфатних металокомплексів 3d-металів. У рамках теорії МО запропоновано загальний підхід до пояснення їхнього формування і прояви ними специфічної реакційної здатності в каталітичних реакціях метало-комплексного одностадійного парціального окиснення такої хімічно інертної молекули, як метан, безпосередньо у формальдегід та у метанол із рекордними виходами (до 30% за стадію).

Таким чином, у лабораторії С. В. Волкова було відкрито металокомплексний каталіз у розплавах за високих температур.

Накопичений С. В. Волковим зі співробітниками власний експериментальний і літературний матеріал по хімічним реакціям у розплавах дозволив запропонувати єдину класифікацію всіх хімічних реакцій, що реалізуються в розплавлених сольових системах, і дати їм дефініції. Ця класифікація включила як основні типи: кислотно-основні (з окремими випадками обміну, комплексоутворення), окиснювально-відновні (з окремим випадком – диспропорціювання, або самоокиснення – самовідновлення) і реакції сольватації (окремий випадок – асоціації, або самосольватації) [30].

У повоєнні роки дослідники одеських лабораторій Інституту М. С. Полукетов, І. В. Вінаров, І. М. Целік, А. І. Перфільєв та інші розробили і впровадили у виробництво нові ефективні способи одержання солей і методи аналізу рідкоземельних елементів, літію, цезію, рубідію, ванадію, сполук германію тощо, а також розробили й впровадили у виробництво екстракційні та іонообмінні способи розділення цирконію і гафнію [31, 32].

Ще у 30-х роках минулого століття в Україні було виконано розвідувальні роботи родовища поліметалевої сульфідної руди Нагольного кряжу та пусьєр заводу «Укрцинк», де було відкрито присутність у них елементів підгрупи галію, а саме – індію і талію (Ю. К. Делімарський, В. О. Кікець та інші). Цей факт став поштовхом досліджень хімії цих елементів в Інституті. Надалі В. О. Ізбеков, А. К. Бабко, Я. А. Фіалков, О. Т. Нижник виконали низку досліджень стосовно хімії, технології одержання

і розроблення методів аналізу індію, завдяки чому у 1941 році на заводі «Укрцинк» було одержано перший в Радянському Союзі кілограм металевого індію. Водночас О. А. Шокол, Л. Х. Козін і А. Д. Пахомова розробляли способи концентрування і одержання металевого високочистого талію, які згодом також було впроваджено на підприємствах з виробництва кадмію. А передували цим розробкам теоретичні фізико-хімічні дослідження. Вивчали електрохімічні потенціали амальгам індію, талію, визначали в системах коефіцієнти активності галію, індію чи талію; досліджували фазові рівноваги металевих систем із цими елементами та ртуттю.

Розроблені О. Т. Нижник, Л. Х. Козіним і В. А. Циммергаклом способи вилучення індію з напівпродуктів кольорової металургії та одержання індію високої чистоти методами амальгамним та заснованим на реакції диспропорціювання дозволяли одержувати чистий метал із вельми бідної сировини і відокремлювати індію від кадмію йодно-гліцеринним розчином. Було розроблено також варіанти аналізу та розділення близьких за властивостями елементів, методи одержання нових сполук високої чистоти, виходячи з конкретної сировини, відповідного концентрату чи особливостей і складу скідних розчинів (Л. Х. Козін, О. Т. Нижник, В. А. Циммергакл). Впровадження розроблених методів у 1956–1958 рр. на Челябінському електролітному цинковому заводі і на заводі «Електроцинк» дало початок сталому виробництву індію в нашій країні. Групою науковців у складі І. А. Шеки, О. Т. Нижник, В. А. Трихліба та В. Х. Козіна пізніше було розроблено бромідно-амальгамний

метод одержання особливо чистого індію та спосіб очищення індієвих електролітів від металевих домішок за допомогою сполуки однохлористого індію. Дещо пізніше Л. Х. Козін, О. А. Шокол та інші запропонували і провели заводські випробування більш простого амальгамного методу одержання талію, згідно якомго пульпа біхромату талію із сірчаною кислотою піддається фазовому обміну з амальгамою цинку, а наступною стадією є витягнення із одержаної амальгами талію шляхом електролізу саме металу високого ступеня чистоти [33, 34].

У період 1950–60 рр. в Інституті було виконано численні фундаментальні дослідження комплексоутворення галію, індію, цирконію, гафнію, ніобію, танталу, титану та інших елементів з органічними лігандами. Так, М. С. Фортунатов, З. А. Фокіна вивчали процеси комплексоутворення хлоридів галію з напівхлористою сіркою; група співробітників І. А. Шека, В. Х. Козін, Т. Т. Мітюрьова, С. Й. Стельмах, К. І. Арсенін, І. С. Чаус, Л. П. Барчук, Б. І. Данильцев дослідили взаємодію іонів галію та індію з мишьяковою, селенистою, телуристою кислотами, а також карбоновими, окси- та амінокислотами, піро- і поліфосфатами. Вчені синтезували, або встановили існування у розчинах великої кількості комплексних сполук, визначили їхню будову і константи нестійкості. Було вивчено реакції взаємодії інтерметалевих сполук арсеніду та стибіду індію з металевим індієм у розтопах галогенідів лужних металів або цинку; розроблено варіанти отримання індію високої чистоти з технологічних відходів відповідного виробництва.

Результати досліджень з хімії галію, в тому числі одержаних нових сполук (селенітів

галію), які було виконано в нашому Інституті та опубліковано у науковій літературі іншими науковцями, були узагальнені у науковому виданні «Галлий», автори якого є І. А. Шека, І. С. Чаус, Т. Т. Мітюрова. Книгу було опубліковано також у Нідерландах під назвою “The Chemistry of Gallium” (1963 рік). Цю книгу було відзначено премією Українського республіканського правління ВХТ ім. Д. І. Менделєєва. Пізніше авторами І. А. Шекою та З. А. Шекою було написано монографію, присвячену хімії галогенідів індію та їхнім координаційним сполукам [35, 36].

Одним із основних напрямків роботи відділу хімії комплексних сполук рідкісних елементів у 60-х та 70-х роках були дослідження з синтезу та вивчення властивостей комплексних сполук рідкісних та рідкоземельних елементів, хімії та технології рідкісних елементів, хімії координаційних сполук 3d- та 4f-металів, одержання та дослідження матеріалів для нової техніки. Основні виконавці – І. А. Шека, О. Т. Нижник, О. А. Шокол, В. А. Циммергакл, К. Ф. Карлишева, А. А. Ласточкіна, Н. А. Костроміна, І. С. Чаус, Л. О. Малинко, Г. В. Лаврова та багато інших співробітників.

Чимало досліджень у відділі, присвячених вивченню хімії таких елементів, як цирконій та гафній, зумовлено тим, що саме метали та сполуки цих елементів широко використовують у різних галузях промисловості – металургії, виробництві кераміки, надтвердих сплавів. Використання Zr та Hf у ядерній енергетиці примусило вирішувати завдання розділення цих близьких за хімічними властивостями елементів, що, своєю чергою, призвело до глибокого вивчення кінетики і механізму реакції вза-

ємодії за участю іонів цирконію та гафнію з різними неорганічними та органічними лігандами, визначення закономірностей та розбіжностей в їхній поведінці за певних умов. Особливої уваги удостоєно встановлення складу і будови сполуки цирконію та гафнію з ароматичними оксикислотами саме тому, що сполуки цих елементів з оксикислотами застосовують у технології їхнього розділення (наприклад, методом іонного обміну), очищення їх від домішок інших елементів та кількісного визначення. Групою співробітників відділу у складі І. А. Шеки, К. Ф. Карлишевої, Л. О. Малинко, А. В. Кошеля та ін. було досліджено процеси комплексоутворення цирконію та гафнію з купференом, саліциловою, сульфосаліциловою, гліколевою, мигдалевою, пара-броммигдалевою кислотами у розчинах та твердому стані; визначено склад комплексів, хімізм реакцій їхнього утворення, константи рівноваги та стійкості комплексів. Знайдено умови використання сульфосаліцилової кислоти для кількісного визначення цирконію і гафнію і очищення їх від Fe(III) і Ti(IV) у кислих розчинах. Розроблено метод визначення суми цирконію та гафнію та одного металу у присутності іншого у розчинах за допомогою ксиленолового оранжевого та мигдальної кислоти [37–40].

Різнобічні дослідження з координаційної хімії цирконію та гафнію дали основу для розроблення спектрофотометричного методу визначення цих елементів, нових способів розділення цирконію і гафнію, відділення гафнію від титану та кремнію. І. А. Шека, К. Ф. Карлишева, А. А. Ласточкіна, Л. О. Малинко виконали значну кількість досліджень зі встановлення закономі-

мірностей реакцій комплексоутворення сульфатних, карбонатних та фторидних сполук цирконію та гафнію, а також з удосконалення технологічних методів одержання особливо чистого диоксиду цирконію ZrO_2 та очищення порошків металевого цирконію від фтору, що було запроваджено у промисловість у шістдесятих роках. Синтезовано і виділено у кристалічному вигляді основні фторцирконати і фторгафнати літію, рубідію і цезію, подвійні сульфати цирконію і гафнію із цими металами, досліджено їхні оптичні, кристалооптичні і термічні властивості, встановлено параметри кристалічної ґратки. Знайдено, що вплив катіону лужного металу (від літію до цезію) проявляється у підвищенні температури плавлення комплексів та їхній стійкості до гідролізу. Ці та інші дослідження склали основу монографії авторів І. А. Шеки та К. Ф. Карлишевої «Хімія гафнію», надрукованої у 1972 році [41, 42].

Дослідження з хімії ніобію і танталу, у тому числі й вивчення їхніх реакцій комплексоутворення з різними лігандами у розчинах, було розпочато в Інституті у 60-х роках минулого віку роботами Б. Й. Набиванця (доктора хімічних наук із 1968 року), який під керуванням А. К. Бабка досліджував стан іонів високовалентних елементів IV і VI груп періодичної системи (цирконію, гафнію, титану, молібдену, вольфраму, ніобію і танталу) в розчинах мінеральних кислот за присутності фторидів, оксалатів, тартратів та інших лігандів-комплексоутворювачів. У підсумку було визначено форми знаходження комплексів у розчинах, ступені полімеризації, хіміко-аналітичні властивості, величини заряду і стійкості комплексів, які утворювалися у розчинах.

Запропоновано методи дослідження комплексів у розчинах, окремі методи визначення або концентрування. Наприклад, разом із Є. А. Мазуренком було вивчено механізм екстракції сульфатних та оксалатних комплексів ніобію, танталу і титану розчинами високомолекулярних амінів в органічних розчинниках, знайдено умови одержання малорозчинної пероксидної сполуки ніобію та розроблено титриметричні методи визначення ніобію і танталу у вигляді різних, у тому числі потрібних комплексів [43].

Хімією титану, ніобію і танталу 60-х рр. і пізніше займався Я. Г. Горощенко, доктор хімічних наук з 1966 року, завідувач лабораторії фізико-хімічного аналізу і технології неорганічних солей (інша назва відділу у 70-х рр. – Відділ хімії і технології титану). Ще до початку роботи в ІЗНХ АН України (1962 рік) Я. Г. Горощенко працював у Кольському філіалі Академії наук СРСР (м. Кіровськ, тепер Російська Федерація), де під його керівництвом було розроблено технології перероблення корисних копалин Кольського півострова і комплексного перероблення титано-ніобієвих руд. В Інституті він також проводив наукові дослідження з неорганічної хімії та хімічної технології кольорових і рідкісних металів, вивчав системи, які склалися з оксидів ніобію або танталу і титану з сульфатами за підвищених температур. Методом рентгеноструктурного аналізу було визначено симетрію і параметри елементарної комірки утворюваних сульфатів ніобію і танталу. Також доведено, що $Nb(V)$ і $Ti(IV)$ у сірчаноокислих розчинах реагують між собою, утворюючи стійку хімічну сполуку. Багато уваги він приділяв питанню

одержання технічного та особливо чистого TiO_2 [44, 45].

І. А. Шека, Б. Ф. Марков, Б. А. Войтович виконали цикл досліджень зі взаємодії хлоридів ванадію, цирконію, гафнію, ніобію, танталу, титану з хлороксидом фосфору, встановили склад сполук, які утворювалися при ректифікаційному розділенні вищезазначених елементів [46].

У працях з одержання галію та сполук ванадію з алюмінатних розчинів глиноземного виробництва, які було виконано співробітниками Б. А. Войтовичем, В. А. Циммергаклом, Г. В. Лавровою, С. Й. Стельмах, встановлено можливість електрохімічного концентрування галію на рідкому металічному катоді з безперервно поновлюючою поверхнею та одночасним одержанням концентрату оксиду V(III). Співробітники відділу Ц. В. Певзнер, Т. Т. Мітюрова, Б. І. Данильцев вивчили особливості комплексоутворення, гідролізу та полімеризації сполук танталу і ніобію у водних розчинах, було розроблено та впроваджено у виробництво декілька технологічних методів очищення ніобію від фтору, а також удосконалено технологію одержання металевого ніобію у вигляді порошку натрій-термічним відновленням. Виконано цикл досліджень зі співсаджень галію, індію, германію, ренію з сульфідами деяких металів, на підставі чого розроблено методи вилучення ренію зі скидних розчинів підприємств кольорової металургії, очищення лугів від ртуті та електролітів – від германію та молібдену (І. С. Чаус, Г. Є. Кислинська, Л. Б. Коваль, Н. М. Компаніченко) [26, 27].

Підсумки результатів численних досліджень простих та координаційних сполук рідкісних елементів III–VII груп періодич-

ної системи свідчать про те, що виконані І. А. Шекою зі співробітниками роботи відділу з послідовним застосуванням фізико-хімічного аналізу дали можливість розв'язати широке коло теоретичних та практичних питань і впровадити багато розробок у виробництво. Одержано безліч нових, раніше невідомих сполук, визначено їхні фізико-хімічні властивості та закономірності поведінки у розчинах залежно від середовища. Розроблено аналітичні методи їхнього виявлення, технологічні методи одержання та відокремлення, екстракційні способи розділення тощо. У виробництво впроваджено: концентрування галію на рідкому металевому катоді; використання інтерметалевих сполук галію як рідинний катод; концентрування германію, молібдену та їхнє вилучення з різних відходів; одержання індію високої чистоти різними методами; глибоке очищення індієвих електролітів від металів-домішок; відокремлення гафнію від титану та кремнію; екстракційне розділення цирконію і гафнію; удосконалення технології отримання діоксиду цирконію зі зниженням його собівартості; одержання високодисперсного, особливо чистого діоксиду цирконію для металокераміки; визначення оптимальних умов промислового одержання гідроксиду та металевого порошку ніобію, а також екстракційне вилучення з цирконпірохлорових концентратів та розділення цих елементів [26, 27].

Дослідження координаційних сполук, хімії та технології рідкісних елементів, індію, талію та розроблення методів їхнього вилучення з природної сировини та відходів виробництва продовжували в Інституті упродовж багатьох років. Поряд із тради-

ційними фізико-хімічними методами широко застосовували вже поширені на той час фізичні методи: ІЧ- та ЯМР-спектроскопію, ЯМ-релаксацію, рентгенографію та квантово-хімічні розрахунки.

У 70–80-х рр. під керівництвом доктора хімічних наук Н. А. Костроміної, провідного фахівця в галузі координаційної хімії, керівника відділу аналізу неорганічних матеріалів Інституту, було вивчено закономірності комплексоутворення f- і d-металів із комплексонами, оксикислотами і β -дикетонами в розчинах, розроблено і застосовано фізичні методи дослідження і аналізу складних багатокомпонентних, в тому числі і біологічних систем.



Фото 7. Н. А. Костроміна, доктор хім. наук, професор

У дослідженнях таких систем вчена використовувала оригінальний підхід: дослідження з кожного металу, кожного ліганду і розчинника із застосуванням методів ЯМР, ЕПР, ІЧ-спектроскопії, ЯМ-релаксації, ПМР із високою роздільною здатністю. Розроблений спектрографічний метод для вивчення комплексів РЗЕ, який дозволяє безпосередньо визначати число комплексів

у розчині і константи їхньої стійкості, отримав свій подальший розвиток у напрямку дослідження систем, які містили до 11 рідкоземельних елементів без їхнього поділу, по смугах, що не перетинаються в різних областях спектру з високою роздільною здатністю. Цей метод дослідження РЗЕ має низку переваг перед спектрофотометричним, його визнано і використовують у наукових центрах країни і за кордоном. Методом ПМР вперше було визначено локальні константи при комплексоутворенні з фрагментами ліганду. Розроблено метод визначення числа молекул розчинника у комплексі з ЯМР-релаксації розчинника. На підставі цих методів нею разом із Т. В. Терновою, Н. М. Тананаєвою та іншими співробітниками відділу розроблено нові методики, що дають прямі відомості про стан іонів у розчинах. За результатами великої кількості виконаних робіт зроблено значні узагальнення у галузі координаційної хімії РЗЕ, встановлено залежність між термодинамічними характеристиками, електронною структурою і будовою комплексів, знайдено шляхи спрямованого синтезу нових сполук. Метод спектрографічного дослідження комплексів рідкісноземельних елементів, який дозволяє визначати число комплексів у розчині та константи їхньої стійкості, було визнано у багатьох наукових центрах. Комплекси кобальту, нікелю, міді та деяких рідкоземельних елементів із β -дикетонами і комплексонами виявилися ефективними антикорозійними присадками до мастил, а комплекси заліза й цинку з етилендіаміндіантарною кислотою – перспективними як антихлорозні препарати для сільського господарства (Н. М. Тананаєва, М. В. Білошицький) [47–49].

Із 80-х рр. в Інституті розпочато роботи з вивчення кінетики та механізму окисно-відновних перетворень комплексних сполук 3d-металів в органічних розчинниках, із синтезу та дослідження окисно-відновних реакцій поліядерних комплексів із метою одержання речовин, які мають цінні каталітичні та електрофізичні характеристики. Дослідження проводили із застосуванням сучасних методів вивчення кінетики швидких реакцій (зупиненого струменя, імпульсного фотолізу, ЯМР-релаксації та циклічної вольтамперометрії з використанням ультрамікроелектродів та швидкої розгортки потенціалу (до 10^5 В/сек). Доктор хімічних наук Ю. А. Малетін зі співробітниками Н. Г. Стрижаковою, В. Ю. Ізотовим, Ю. Ю. Жук, О. А. Варзацьким, С. Г. Козачковим розгорнули вивчення кінетики і механізмів окисно-відновних реакцій хелатних і клатрохелатних комплексів марганцю, заліза, рутенію, кобальту та міді у неводних розчинах, синтезували та дослідили поліядерні μ_3 -оксоцентровані карбоксилатні комплекси низки металів, вивчили кінетичні особливості реакцій дисоціативного переносу електрона за участю 3d-металів у розчинниках різної полярності та в'язкості. Ю. А. Малетіним розроблено теоретична модель для опису реакцій дисоціативного переносу електрона, яка доповнює відому теорію Маркуса та описує кінетичні особливості процесів, в ході яких перенос електрона супроводжується зміною структури комплексу. Одержані результати склали основу його докторської дисертації «Дисоціативний перенос електрона у внутрішній координаційній сфері комплексних сполук» [49].



Фото 8. Ю. А. Малетін,
доктор хім. наук, професор,
член-кореспондент НАН України (2021)

Ю. Ю. Жук, Н. Г. Стрижакова за участі інших науковців синтезували бі-, три- та гетероядерні клатрохелатні і μ_3 -оксоцентровані комплекси заліза, хрому та марганцю з різними лігандами. Було встановлено закономірності електронного переносу у внутрішній координаційній сфері поліядерних комплексів перехідних металів, вплив гетерозаміщення на селективність процесів комплексоутворення та швидкість реакцій переносу електрона. Розроблено методи синтезу комплексів із функціонально заміщеними карбоксилатними лігандами. Вперше отримано поліядерні редокс-активні системи на основі фероценвмісних карбоксилатних комплексів хрому. Для низки гомо- і гетероядерних комплексів встановлено неадитивність зміни спектральних та окисно-відновних параметрів при гетерозаміщенні. Синтезовано 9 нових клатрохелатних комплексів Ru(II) та Co(II) з метою співставлення їхніх окиснювально-відновних властивостей з такими самими комплексами Fe(II), які було синтезовано раніше. Виявлено, що потенціали напівхвиль окиснення Ru(II) та Fe(II) прак-

тично збігаються, тоді як окиснення Co(II) до Co(III) в його клатрохелатах відбувається за більш низьких (на 0,4–0,5 В) потенціалів, що можна пояснити відповідністю розміру порожнини в об'ємному ліганді та розміру іона Co^{3+} [50–53].



Автори статті висловлюють велику подяку співробітникам Інституту д. х. н. Орисик С. І., д. х. н. Чернію В. Я., к. х. н. Коваль Л. І., к. х. н. Козачковій О. М. за надані матеріали їхніх особистих досліджень.

DEVELOPMENT OF RESEARCH OF CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS IN V.I. VERNADSKY INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY NAS OF UKRAINE: FROM THE 30'S TWENTIETH CENTURY (part 1)

Koval L.B., Trunova O.K.*, Pekhnyo V.I.

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine

** e-mail: trelkon@gmail.com*

The review considers the main stages of development of the chemistry of coordination compounds at the Institute of General and Inorganic Chemistry. VI Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine on the occasion of the 90th anniversary of its founding. An overview of complex compounds of p, d,

f-metals with different classes of ligands (inorganic and organic), features of their synthesis, study of the structure and properties of the obtained compounds, contains current material on the use of synthesized complexes to create functional materials for different purposes. Methods of synthesis have been developed, dozens of new coordination compounds with derivatives of hydrazones, amines, azomethanes, and thiosemicarbazones have been synthesized and isolated in the individual state. Their composition, structure and physicochemical properties are determined. The general regularities that take place in the process of complexation of metals with ligands, as well as factors influencing the composition, structure and physicochemical properties of the obtained coordination compounds are established.

For the long history of the Institute has accumulated a huge amount of material on the problems of modern coordination chemistry. Significant research in this area belongs to Ukrainian scientists who have worked long and fruitfully at the Institute: A.K. Babko, K.B. Yatsimirsky, Ya.A. Fialkov, I.A. Sheka, S.V. Volkov, N.A. Kostromina, and who created scientific schools, known not only in Ukraine but also abroad. To date, the attention of scientists of the Institute has shifted from classical monomeric to bigeteronuclear, polynuclear, multiligand complexes, which is primarily due to intensive research of new functional materials: optical and magnetic, biologically active substances, as well as effective adsorbents, chemical sensors, catalysts, catalysts, catalysts and biochemical processes.

Key words: coordination compounds, rare earth elements, d-metals, platinum metals, ligands.

ЛІТЕРАТУРА

1. Избеков В. О., Кацнельсон И. Л. Академик Володимир Олександрович Плотников. Збірник, присвячений 35-літтю наукової діяльності В.О. Плотникова. – К.: Вид-во АН УРСР, 1936. – 288 с.
2. Електролітичне вилучення металів з неводних розчинів. – К.: Вид-во АН УРСР, 1936. – 152 с.
3. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. – К.: Изд-во АН УССР, Институт общей и неорг. химии, 1955. – 325 с.
4. Бабко А. К., Митюрева Т. Т. Изучение восстановления селенистой кислоты сернистой кислотой // Укр. хим. журн. – 1957. – 23: 253.
5. Бабко А. К., Митюрева Т. Т. Изучение хлоридных и бромидных комплексов селена в растворе // Журнал неорганической химии. – 1961. – 6: 421.
6. Бабко А. К., Гридчина Г. И., Набиванец Б. И. Изучение состояния титана (IV) в солянокислых растворах методами диализа и ионной хроматографии // Журнал неорганической химии. – 1962. – (7). 132.
7. Анатолій Кирилович Бабко (до 110-річчя від дня народження); 2-ге допов. вид-ня: збірник за заг. ред. проф. О. А. Запорожець. – К.: КНУ, 2015. – 151 с.
8. Фиалков Я. А. Исследования в области комплексных соединений галогенидов алюминия и полигалогенидов (Обзор). – К.: Вид-во АН УРСР, 1947. – 79 с.
9. Шека И. А. Яков Анатольевич Фиалков (к 60-летию со дня рождения) // Укр. хим. журн. – 1956. – 22 (2): 266.
10. Фиалков Я. А., Абарбарчук И. Л., Физико-химическое изучение систем галогениды сурьмы – галогениды йода // Укр. хим. журн. – 1949. – 22 (2): 266.
11. Фиалков Я. А., Назаренко Ю. П. Изучение реакций изотопного обмена иода в системах с неорганическими йодидами // Укр. хим. журн. – 1953. – 22 (2): 266.
12. Фиалков Я. А., Назаренко Ю. П. Изучение реакций изотопного обмена в растворах зеленых модификаций солей хрома // Журнал неорганической химии. – 1956. – 22 (2): 266.
13. Фиалков Я. А., Давиденко Н. К. О комплексных соединениях лантана с триоксиглutarовой кислотой // Журнал неорганической химии. – 1957. – 2: 2562.
14. Фиалков Я. А. Межгалоидные соединения. – К.: Изд-во АН УССР, 1958. – 394 с.
15. Крисс Е. Е., Шека З. А. Взаимодействие некоторых редкоземельных элементов с дибутилфосфатом и их экстракционное разделение // Докл. АН СССР. – 1961, 138 (4): 846.
16. Шека З. А., Крисс Е. Е. Экстракция редкоземельных элементов и процессы комплексобразования, происходящие при этом. // Химия растворов РЗЭ. – 1962. – С. 29–96.
17. Кинетические методы анализа. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1967. – 199 с.
18. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. – К.: Наукова думка, 1996. – 498 с.
19. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И. Изучение быстрых реакций взаимодействия комплексов, образованных некоторыми редкоземельными элементами и ксиленовым оранжевым, с трилоном Б. // Докл. АН СССР. – 1966. – 2: 2562.
20. Яцимирский К. Б., Крисс Е. Е., Ахrameева Т. И. Изучение комплексообразования ионов меди с дезоксирибонуклеиновой кислотой. // Доклад АН СССР. – 1966. – 168 (4): 840.
21. Костромина Н. А. Терновaя Т. В., Романенко Э. Д. и др. Спектрографический метод определения констант устойчивости комплексов редкоземельных элементов. // Теорет. и эксперим. химия, 1966. – 2 (5): 673.
22. Малькова Т. В., Фатеева Н. А., Яцимир-

- ский К. Б. Спектрофотометрический метод определения констант равновесия в системах с близкими по стабильности комплексами // Журн. неорг. химии. – 1967.
23. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей. – К.: Наукова думка, 1977. – 224 с.
24. Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимарский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов. – К.: Наукова думка, 1977. – 330 с.
25. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1976. – 268 с.
26. Институт общей и неорганической химии. – К.: Наукова думка, 1980. – 118 с.
27. Атрощенко В. И. Развитие неорганической химии на Украине / В. И. Атрощенко, А. С. Бережной, Л. А. Боярская и др.; отв. ред. А. В. Городынский. – К.: Наукова думка, 1987. – 224 с.
28. Делимарский Ю. К., Шейко И. Н. Исследование потенциалов разложения системы $\text{BeCl}_2\text{-NfCl}$ в зависимости от соотношения компонентов в расплаве // Укр. хим. журн. – 1957. – 23 (6): 713.
29. Volkov S. V. Spectroscopic investigations of molten salt systems. Theory and experiment. // Pure and Applied Chem. – 1987. – 59 (9): 1151.
30. Volkov S. V. Chemical reactions in molten salt and their classifications // Chem. Soc. Rev. – 1990. – 19: 21.
31. Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Полуэктова Е. Н. и др. Аналитическая химия лития. – М.: Наука, 1975. – 202 с.
32. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
33. Нижник А. Т. Амальгамный метод получения редких рассеянных металлов // Докл. АН СССР. – 1961. – 137(2): 366.
34. Козин Л. Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1961. – 358 с.
35. Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т. Галлий. – К.: Гостехиздат УССР, 1963. – 296 с.
36. Шека И. А., Шека З. А. Галогениды индия и их координационные соединения. – К.: Наук. думка, 1981. – 300 с.
37. Карлышева К. Ф., Малинко Л. А., Шека И. А. Взаимодействие циркония и гафния с сульфосалициловой кислотой // Журн. неорг. хим. – 1967. – 12(8): 2045.
38. Малинко Л. А., Карлышева К. Ф., Шека И. А. Салицилаты и сульфосалицилаты циркония и гафния // Журн. неорг. хим. – 1969. – 14 (2): 413.
39. Кошель А. В., Карлышева К. Ф., Малинко Л. А., Шека И. А. Взаимодействие циркония с производными салициловой и гликолевой кислот // Журн. неорг. хим. – 1970. – 15 (7): 1825.
40. Кошель А. В., Карлышева К. Ф., Малинко Л. А., Вашунь Л. Ф. Спектрофотометрическое определение циркония и гафния с помощью ксиленолового оранжевого // Укр. хим. журн. 1972. – 38 (5): 491.
41. Ласточкина А. А., Шека И. А., Малинко Л. А. Основные комплексные фториды элементов подгруппы титана с литием, калием, рубидием, цезием // Редкие щелочные элементы. – Пермь: Перм. политехн. инст-т, 1969. – С. 87–92.
42. Шека И. А., Карлышева К. Ф. Химия гафния. – К.: Наук. думка, 1972. – 456 с.
43. Набиванец Б. И. Состояние в растворах и реакции соединений некоторых элементов IV и VI групп периодической системы: автор. диссерт., предст. на соискание уч. степ. д-ра хим. н. – К., 1968.
44. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. – К.: Наукова думка, 1965. – 482 с.
45. Горощенко Я. Г. Химия титана. – К.: Наук. думка, 1970. – Ч. 1. – 416 с.; 1972. – Ч. 2. – 288 с.
46. Войтович Б. А., Барабанова А. С. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титан-содержащих материалов. – К.: Наук. думка, 1969. – 150 с.

47. Костромина Н. А. Комплексоны редкоземельных элементов. – М.: Наука. 1980. – 219 с.
48. Костромина Н. А. Спектральные исследования комплексонов редкоземельных элементов // Укр. хим. журн. – 1981. – 47 (11): 1148.
49. Малетин Ю. А., Кеннон Р. Д. Реакции диссоциативного переноса электрона // ТЭХ. – 1998. – 34 (2): 67.
50. Voloshin Y. Z., Varzatskii O. A., Palchik A.V., Polshin E.V., Maletin Y.A., Strizhakova N.G. Synthesis, spectral and electrochemical characteristics of asymmetrical iron(II) tri-dioximates. // Polyhedron. – 1999. – 17: 4315.
51. Жук Ю. Ю., Стрижакова Н. Г., Козачков С. Г., Малетин Ю. А. Синтез и свойства трехъядерных, μ 3-оксоцентрированных ацетатных комплексов марганца // Укр. хим. журн. – 2000. – 66 (6): 72.
52. Жук Ю. Ю., Стрижакова Н. Г., Малетин Ю. А. Влияние гетерозамещения на свойства трехъядерных μ 3-оксоцентрированных карбоксилатных комплексов хрома железа и марганца // Укр. хим. журн. – 2000. – 66 (8): 76.
53. Малетин Ю. А., Стрижакова Н. Г., Миροнова А. А., Козачков С. Г. Лабильность или жесткость координационной сферы при изменении степени окисления центрального иона в комплексах 3d-металлов // Укр. хим. журн. – 2001. – 67 (7–8): 32.
- USSR Academy of Sciences, 1936) [in Ukrainian].
3. Babko A.K. *Physicochemical analysis of complex compounds in solutions* (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1955) [in Russian].
4. Babko A.K., Mityureva T.T. Study of the reduction of selenous acid by sulfurous acid. *Ukr. Chem. J.* 1957. 23: 253.
5. Babko A.K., Mityureva T.T. Study of chloride and bromide complexes of selenium in solution. *Russian J. Inorg. Chem.* 1961. 6: 421.
6. Babko A.K., Gridchina G.I., Nabivanets B.I. Study of the state of titanium (IV) in hydrochloric acid solutions by dialysis and ion chromatography *Russian J. Inorg. Chem.* 1962. 7: 132.
7. *Anatoliy Kyrylovych Babko (to the 110th anniversary of his birth)*. (Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2015) [in Ukrainian].
8. Fialkov Ya.A. *Research in the field of complex compounds of aluminum halides and polyhalides (Review)*. (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1947) [in Russian].
9. Sheka I.A. Yakov Anatolyevich Fialkov (on the occasion of his 60th birthday). *Ukr. Chem. J.* 1956. 22 (2): 266.
10. Fialkov Ya.A., Abarbarchuk I.L. Physicochemical study of antimony halide - iodine halide systems. *Ukr. Chem. J.* 1949. – 15: 176, 194, 372.
11. Fialkov Ya.A., Nazarenko Yu.P. Study of iodine isotope exchange reactions in systems with inorganic iodides. *Ukr. Chem. J.* 1953. 19 (4): 356.
12. Fialkov Ya.A., Nazarenko Yu.P. Study of isotope exchange reactions in solutions of green modifications of chromium salts. *Russian J. Inorg. Chem.* 1956. 1: 565.
13. Fialkov Ya.A., Davidenko N.K. About complex compounds of lanthanum with trioxylglutaric acid. *Russian J. Inorg. Chem.* 1957. 2: 2562.

REFERENCES

1. Izbekov V.O, Katnelson I.L. *Academician Vladimir Olexandrovich Plotnikov*. Collection dedicated to the 35th anniversary of scientific activity of V.O. Carpenter. (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1936) [In Ukrainian].
2. *Electrolytic extraction of metals from non-aqueous solutions*. – (Kyiv: Publishing House of the

14. Fialkov Ya.A. *Interhalogen compounds*. – (Kyiv: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1958) [in Russian].
15. Criss E.E., Sheka Z.A. Interaction of some rare earth elements with dibutyl phosphate and their extraction separation. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1961, **138** (4): 846.
16. Sheka Z.A., Kriss E.E. *Extraction of rare earth elements and complexation processes occurring in this case. // Chemistry of REE solutions*. (Kyev:Naukova dumka, 1962.: 29.)
17. Yatsimirsky K.B. *Kinetic methods of analysis*. (Moscow: Chemistry, 1967). [in Russian].
18. Yatsimirsky K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A. *Chemistry of complex compounds of rare earth elements*. (Kyev:Naukova dumka, 1966) [in Russian].
19. Yatsimirsky K.B., Budarin L.I. The study of the rapid reactions of the interaction of complexes formed by some rare earth elements and xylene orange with Trilon B. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1966. **170** (5): 1107.
20. Yatsimirsky K.B., Kriss E.E., Akhrameeva T.I. Study of the complexation of copper ions with deoxyribonucleic acid. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1966. **168** (4): 840.
21. Kostromina N.A. Ternovaya T.V., Romanenko E.D. et al. Spectrographic method for determining the stability constants of complexes of rare earth elements. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1966. – **2** (5): 673.
22. Malkova T.V., Fateeva N.A., Yatsimirsky K. B. Spectrophotometric method for determining equilibrium constants in systems with complexes with similar stability. *Russian J. Inorg. Chem.* 1967. **12** (4): 915.
23. Volkov S.V., Yatsimirsky K. B. *Spectroscopy of molten salts*. (Kyev:Naukova dumka, 1977) [in Russian].
24. Volkov S.V., Grishchenko V.F., Delimarskiy Yu. K. *Coordination chemistry of salt melts*. (Kyev:Naukova dumka, 1977) [in Russian].
25. Marov I.N., Kostromina N.A. *EPR and NMR in the chemistry of coordination compounds*. (Moscow: Nauka, 1979) [in Russian].
26. *Institute of General and Inorganic Chemistry*. (Kyev:Naukova dumka, 1980). [in Russian].
27. Atroshchenko V.I., Berezhnoy A.S., Boyarskaya L.A. *Development of inorganic chemistry in Ukraine* (Kyev: Naukova dumka, 1987) [in Russian].
28. Delimarskiy Yu.K., Sheiko I.N. Investigation of the decomposition potentials of the $\text{BeCl}_2\text{-Gf-Cl}$ system depending on the ratio of components in the melt. *Ukr. Chem. J.* 1957. – **23** (6): 713.
29. Volkov S. V. Spectroscopic investigations of molten salt systems. Theory and experiment. *Pure and Applied Chem.* 1987. **59** (9): 1151.
30. Volkov S.V. Chemical reactions in molten salt and their classifications. *Chem. Soc. Rev.* 1990. **19**: 21.
31. Poluektov N.S., Meshkova S.B., Poluektova E.N. *Analytical chemistry of lithium*. (Moscow:Nauka, 1975) [in Russian].
32. Nazarenko V.A. *Analytical chemistry of germanium*. (Moscow: Nauka, 1973) [in Russian].
33. Nizhnik A.T. Amalgam method for obtaining rare trace metals. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1961. **137** (2): 366.
34. Kozin L.F. *Physical and chemical foundations of amalgam metallurgy*. (Alma-Ata: Nauka, 1961) [in Russian].
35. Sheka I.A., Chaus I.S., Mityureva T.T. *Gallium*. (Kyev: Gostekhizdat of the Ukrainian SSR, 1963) [in Russian].
36. Sheka I.A., Sheka Z.A. *Indium halides and their coordination compounds*. (Kyev: Naukova dumka, 1981) [in Russian].
37. Karlysheva K.F., Malinko L.A., Sheka I.A. Interaction of zirconium and hafnium with sulfosalicylic acid. *Russian J. Inorg. Chem.* 1967. **12** (8): 2045.
38. Malinko L.A., Karlysheva K.F., Sheka I.A. Zirconium salicylates and sulfosalicylates and hafnium. *Russian J. Inorg. Chem.* 1969. **14** (2): 413.
39. Koshel A.V., Karlysheva K.F., Malinko L.A.,

- Sheka I.A. Interaction of zirconium with derivatives of salicylic and glycolic acids. *Russian J. Inorg. Chem.* 1970. **15** (7): 1825.
40. Koshel AV, Karlishcheva K.F, Malinko L.A., Vashun L.F. Spectrophotometric determination of zirconium and hafnium using xylenol orange. *Ukr. Chem. J.* 1972. **38** (5): 491.
41. Lastochkina A.A., Sheka I.A., Malinko L.A. *Basic complex fluorides of elements of the titanium subgroup with lithium, potassium, rubidium, cesium // Rare alkaline elements.* (Perm: Perm. Polytechnic in-t, 1969) [in Russian].
42. Sheka I.A., Karlysheva K.F. *Chemistry hafnium.* (Kyev: Naukova dumka, 1972) [in Russian].
43. Nabivanets B.I. State in solutions and reactions of compounds of some elements of groups IV and VI of the periodic table: Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 1968) [in Russian].
44. Goroshchenko Ya.G. *Chemistry of niobium and tantalum.* (Kyev: Naukova dumka, 1965). [in Russian].
45. Goroshchenko Ya.G. *Titanium chemistry.* (Kyev: Naukova dumka, 1970, 1972) [in Russian].
46. Voitovich B.A., Barabanova A.S. *Physico-chemical bases of separation of chlorination products of titanium-containing materials.* (Kyev: Naukova dumka, 1969). [in Russian].
47. Kostromina N.A. *Complexonates of rare earth elements.* – (Moscow: Nauka, 1980). [in Russian].
48. Kostromina N.A. Spectral studies of complexonates of rare earth elements. *Ukr. Chem. J.* 1981. **47** (11): 1148.
49. Maletin Yu.A., Kennon R.D. Dissociative electron transfer reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 1998. **34** (2): 67.
50. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V., Polshin E.V., Maletin Y.A., Strizhakova N.G. Synthesis, spectral and electrochemical characteristics of asymmetrical iron(II) tris-dioximates. *Polyhedron.* 1999. **17**: 4315.
51. Zhuk Yu.Yu., Strizhakova N.G., Kozachkov S.G., Maletin Yu.A. Synthesis and properties of trinuclear, μ_3 -oxo-centered manganese acetate complexes. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (6): 72.
52. Zhuk Yu.Yu., Strizhakova N.G., Maletin Yu.A. Effect of heterosubstitution on the properties of trinuclear μ_3 -oxo-centered carboxylate complexes of iron and manganese chromium. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (8): 76.
53. Maletin Yu.A., Strizhakova N.G., Mironova A.A., Kozachkov S.G. Lability or rigidity of the coordination sphere upon a change in the oxidation state of the central ion in 3d-metal complexes. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67** (7–8). 32.

Закінчення огляду в № 12 за 2021 рік.

Стаття надійшла 7.12.2021.

ГІДРОТЕРМАЛЬНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ЛІТІЮ З ПЕТАЛІТУ $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$

Т. В. Павленко, О. П. Іваненко

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Україна,
Київ 03680, просп. Акад. Палладіна, 32/34
e-mail: pavlenkoktv@gmail.com

На основі досліджень розкладання петалітової руди розроблено гідротермальний метод вилучення сполук літію та алюмінію з літієвого алюмосилікату $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ (петаліт). Розкладання здійснювали в автоклавах шляхом хімічної взаємодії незбагаченої руди з розчином NaOH за присутності оксиду кальцію. Протягом 1 години за температури 240–280 °С, заданому каустичному модулі 14–18, концентрації вихідного розчину 400–450 г/дм³ Na_2O та співвідношенні $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ у реакційній суміші досягається ступінь вилучення літію 89–94 %, алюмінію 77–95 %. Із рідкої фази (алюмінатний розчин), що містить 1,5–2,5 г/дм³ Li_2O та 32–44 г/дм³ Al_2O_3 , можна отримати алюмінат або карбонат літію та інші сполуки.

Ключові слова: гідротермальний процес, петаліт, лужний розчин, ступінь вилучення, літій.

ВСТУП. Сталий розвиток економіки України, її енергетичну та оборонну безпеку, захист від глобальних криз може забезпечити наявність покладів власних стратегічних мінеральних копалин. З огляду на природну обмеженість запасів «критичної» сировини у світі, забезпеченість власними ресурсами є запорукою економічної безпеки та незалежності країни. Україна має одні з найбільших на європейському континенті поклади літієвої сировини, запаси якої оцінюються в 0,5–5 млн т у перерахунку на Li_2O [1]. Зростаюче використання літію для виробництва скла та кераміки, полімерів, мастильних матеріалів, лікарських препа-

ратів тощо підвищує попит на літієву сировину та сполуки літію на світовому ринку. Найбільше застосування літій знаходить у виробництві сучасних хімічних джерел електроенергії (літій-іонних батарей LiBs), де його використовують при виготовленні електродних та електролітних матеріалів [2–4]. Попит на літій на світовому ринку, за оцінками фахівців, уже в 2022 році має збільшитися майже вдвічі ~ до 58 000 т, причому вартість його за останні 5 років зросла втричі (до 16 500\$ за кг), а потреба у ньому в найближчі 20 років збільшиться майже в 40 разів. Недаремно літій отримав назву «золото 21 століття». Це зумовлено

швидкими темпами зростання випуску електромобілів. За прогнозами, у 2030 році світовий ринок електромобілів складатиме понад 125 млн шт., що майже в 40 разів більше, ніж зараз [5].

Ефективне використання мінерально-сировинної бази країни дає потенціал для розвитку видобувної промисловості, гірничо-збагачувальної і, як наслідок, власного виробництва літію та його сполук. Для цього необхідною є технологія перероблення вітчизняної літієвої сировини, що відкриває перспективу для створення виробництва літієвих джерел струму та інших літійвмісних матеріалів [6–9].

Метою цієї роботи є дослідження гідротермальних процесів, що відбуваються при розкладанні складного літієвого алюмосилікату, зокрема, петаліту $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$, який є основним складовим компонентом петалітової руди Полохівського родовища, а також визначення впливу параметрів цих процесів на вилучення з неї цінних компонентів (літію та алюмінію).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для досліджень використовували незбагачену петалітову руду Полохівського родовища (Кіровоградська обл.), хімічний склад якої був таким, мас. %: Li_2O – 0,75; Al_2O_3 – 14,65; SiO_2 – 74,19; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 5,20 та ін.

Розкладання сировини проводили у сталевих автоклавах об'ємом 100 см^3 , із впресованими в них нікелевими вставками. Автоклави закріплювали на хрестовині, вмонтованій у повітряний термостат. Нагрівання і витримку автоклавів за постійного обертання їх здійснювали в заданих умовах проведення експерименту. Для приготування реакційної суміші використовували роз-

терту до 0,3 мм петалітову руду, розчини NaOH (х. ч.) та оксид кальцію (х. ч.). Після витримки автоклавів їх охолоджували водою до температури $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ та відокремлювали тверду фазу від рідкої на вакуумній лійці. Фільтрат збирали і аналізували на вміст в ньому Li_2O , Al_2O_3 , Na_2O . Промиті осади висушували за $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ та визначали вміст у них Li_2O , Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , CaO та втрати при прожарюванні. Хімічний склад рідкої та твердої фаз визначали за загальноприйнятими в аналізі силікатів методами, перераховуючи вміст складових на їхні оксиди [10]. Літій у рідкій та твердій фазах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі “SP9” фірми “Pye Unicam” (Велика Британія). Натрій у рідкій фазі визначали об'ємним методом, титруючи розчином $0,1\text{N HCl}$, а у твердій фазі – фотометрією полум'я на фотометрі «ПФМ». Алюміній у рідкій і твердій фазах та кальцій у твердій фазі визначали комплексометричним методом, відтитровуючи розчином $0,1\text{N}$ трилону Б. Оксид кремнію та втрати при прожарюванні ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) визначали ваговим методом. Дослідження фазового складу продуктів, які утворилися внаслідок гідротермальних перетворень, а також вихідної руди, виконували на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α -випромінюванням. Для ідентифікації дифрактограм використовували комп'ютерну програму Match! із базою даних дифрактограм PDF-2 [11].

Петалітова руда Полохівського родовища – це літійвмісна польовошпатована сировина, яка, крім петаліту, містить польові шпати (альбіт $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, мікроклін $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), кварц SiO_2 , сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ та ін., що разом становлять до 98 % [12]. Основний літієвий мінерал у руді – пе-

таліт, його вміст складає близько 25 %. За хімічним складом – це алюмосилікат літію $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$, який теоретично містить 4,9 мас.% Li_2O , а фактично його вміст не перевищує 3–4 мас.% через ізоморфне заміщення літію натрієм та калієм. Проба руди, яку досліджували, містить 0,75 мас. % Li_2O . Також руда містить домішки рідкісних елементів (Rb, Cs, Nb, Ta, Be, Sn та ін.), тому навіть за низького їхнього вмісту доцільною є її комплексне перероблення. Рентгенівську дифрактограму дослідженого зразка петалітової руди наведено на рис. 1.

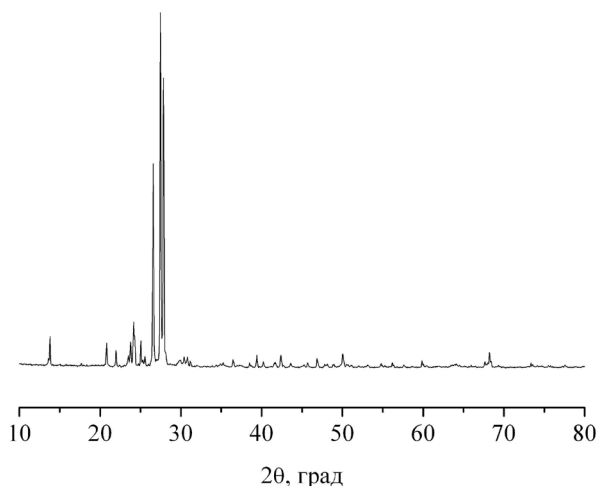
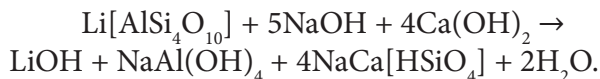


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма петалітової руди Полохівського родовища

Для незбагаченої петалітової руди з низьким вмістом літію запропоновано використовувати гідрохімічний метод перероблення алюмосилікатів – спосіб Пономарьова – Сажина [6, 13]. Він полягає в тому, що розкладання алюмосилікату літію та вилучення у розчин сполук літію і алюмінію здійснюють безпосередньо в автоклавах шляхом хімічної взаємодії руди з розчином NaOH за присутності оксиду кальцію. При цьому у розчин переходять

сполуки літію та алюмінію, а кальцій та кремній утворюють малорозчинну сполуку $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Необхідною умовою розкладання алюмосилікатів за цим методом та досягнення високого ступеня вилучення складових компонентів у розчин є великий надлишок гідроксиду натрію у реакційній суміші, висока концентрація його розчинів (до $450 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$) та підвищена температура. Оскільки петаліт, як і інші складні алюмосилікати літію, важко розкладається під дією хімічних реагентів (луги, кислоти) за звичайних умов, то саме в гідротермальному процесі діє висока температура та створюється високий тиск і руйнується петаліт та утворюється гідроксид літію [14]. Взаємодію основних компонентів при розкладанні петалітової руди у гідротермальних умовах можна описати такою схемою:



Щоб визначити тривалість оброблення сировини для максимального вилучення літію, було досліджено кінетику процесу за 240 та 280 °С. Результати досліджень наведено в табл. 1 та на рис. 2.

Практично повне розкладання петаліту за температури 240 °С відбувається через 0,5–1,0 год, досягаючи ступеня вилучення, %: Li_2O – 89–92; Al_2O_3 – 92–95, який залишається майже незмінним упродовж 4-х годин. Така ж сама тенденція зберігається і за більш високої температури. Для повного розкладання петалітової руди та максимального вилучення літію й алюмінію у цьому випадку потрібно стільки ж часу, причому за температури 280 °С ступінь вилучення Li_2O такий самий, як і Al_2O_3 .

Таблиця 1.

Склад рідкої та твердої фази за різної тривалості оброблення петалітової руди (концентрація вихідного розчину NaOH – $454 \text{ г/дм}^3 \text{Na}_2\text{O}$), розрахований каустичний модуль $\alpha_k = 18$, дозування $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$)

Тривалість, год	Склад фільтрату, г/дм^3			Хімічний склад твердої фази, мас.%					
	Li_2O	Na_2O	Al_2O_3	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	В.п.п.*
240 °C									
0,5	1,91	384,40	39,50	0,04	0,42	35,35	34,99	19,69	8,58
1,0	2,08	381,30	39,50	0,03	0,34	35,77	35,11	19,05	8,02
2,0	1,89	365,80	38,50	0,04	0,32	34,64	34,03	20,76	8,81
3,0	1,73	365,80	37,40	0,05	0,57	33,24	33,00	21,90	9,92
4,0	1,96	384,40	38,50	0,03	0,39	35,55	34,84	20,30	8,02
280 °C									
0,5	1,88	387,50	38,50	0,02	0,45	34,70	36,36	17,90	8,04
1,0	1,97	387,50	39,00	0,04	0,45	34,20	35,90	21,39	8,51
2,0	1,87	378,20	37,50	0,02	0,55	35,60	36,40	18,12	7,39
3,0	1,95	378,20	38,00	0,04	0,49	34,10	35,80	19,06	8,52
4,0	2,02	396,80	39,80	0,03	0,36	35,10	35,90	18,31	7,98

* – Втрати при прожарюванні

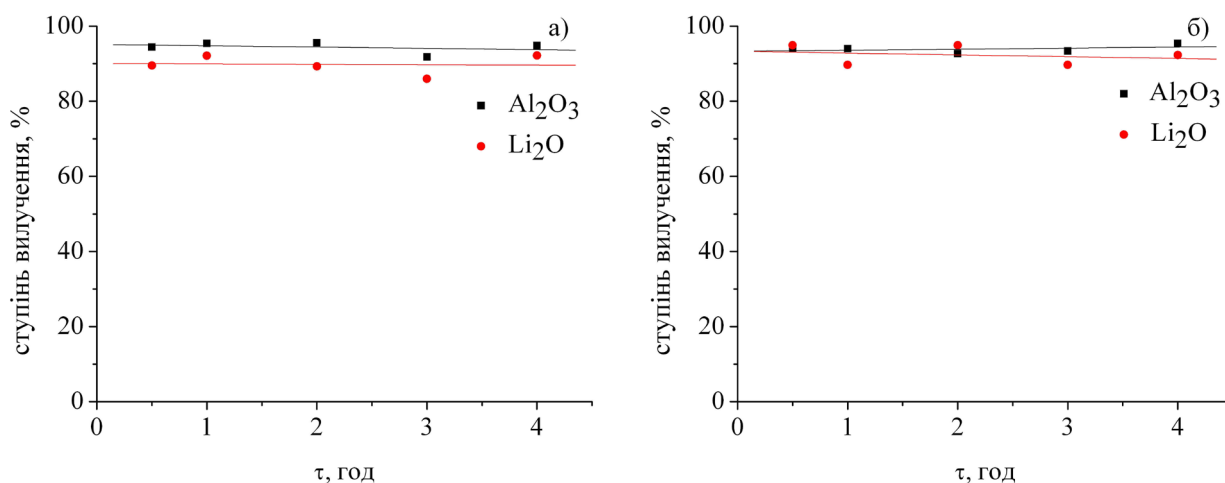


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення літію та алюмінію від тривалості гідротермального оброблення петалітової руди за температури: а) – 240 °C, б) – 280 °C

Для забезпечення селективного відокремлення сполук кремнію при гідротермальному розкладанні петалітової руди в реакційну суміш додавали оксид кальцію, що утворює з SiO_2 малорозчинну сполуку, а літій та алюміній при цьому залишаються у розчині. Кількість доданого оксиду кальцію вираховували за заданим співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$. Тверда фаза, що утворюється, має у своєму складі мінімальну кількість Li_2O та Al_2O_3 , тому можна вважати, що руда розкладається повністю протягом 1 години. На рис. 3 представлено дифрактограму твердої фази, утвореної після розкладання петаліту за 280°C , основною сполукою якої є натрієво-кальцієвий гідросилікат. Хімічний склад утворених твердих фаз відповідає складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ незалежно від тривалості гідротермального оброблення.

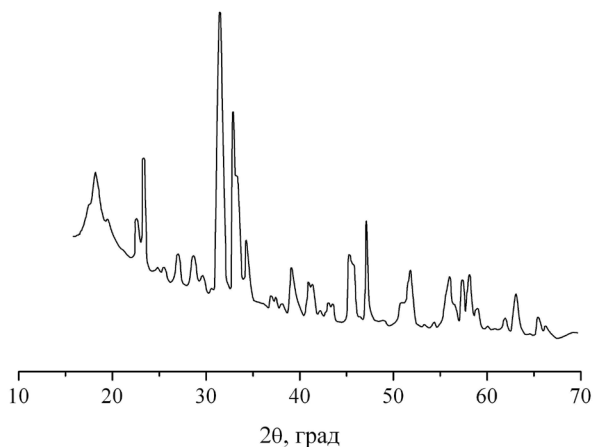


Рис. 3. Дифрактограма твердої фази, утвореної після розкладання петаліту за 280°C

Важливим чинником ефективного перебігу зазначеного процесу в гідротермальних умовах є визначення оптималь-

ного каустичного модуля розчинів ($\alpha_k = 1,645 \cdot \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$), що утворюються після розкладання петалітової руди. Це потрібно для того, щоб визначити кількість лужного розчину необхідної концентрації для забезпечення практично повного розкладання руди. Щоб досягти високого ступеня вилучення у рідку фазу літій та алюмінію, що містяться в рудах у невеликій кількості, необхідно проводити процес у напрямку отримання розчинів із більш високим каустичним модулем або за більш високої температури розкладання. Підвищення каустичного модуля в усіх випадках призводить до збільшення вилучення корисних компонентів руди у розчин, але найбільш ефективним шляхом є збільшення температури гідротермального процесу, оскільки з ростом температури підвищується розчинність літію та алюмінію у лужному розчині. В таблиці 2 наведено результати досліджень впливу каустичного модуля розчину на ступінь вилучення літію та алюмінію за різних температур проведення процесу і різних концентрацій вихідних розчинів NaOH .

Аналізуючи результати, можна зробити висновок, що збільшення каустичного модуля підвищує ступінь переходу у розчин алюмінію, при цьому практично не змінює показники вилучення літію. Якщо порівнювати ефективність розкладання за однакового каустичного модуля, то видно, що підвищення концентрації лужного розчину до $450 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ суттєво збільшує ступінь вилучення Al_2O_3 , а для Li_2O він залишається незмінно високим. Що стосується впливу температури на гідротермальний процес, то слід зазначити, що її підвищення значно впливає на зростання швидкості

Таблиця 2.

**Вплив каустичного модуля та концентрації вихідного розчину NaOH
на ступінь вилучення Li_2O і Al_2O_3 з петалітової руди**

Концент- рація Na_2O у вихідному розчині, г/дм ³	Каустичний модуль		Склад фільтрату, г/дм ³			Хімічний склад шламу, %						Ступінь вилучення, %	
	Розрахо- ваний	Фільт- рата	Na_2O	Al_2O_3	Li_2O	Al_2O_3	Li_2O	SiO_2	CaO	Na_2O	В.п.п.	Li_2O	Al_2O_3
400	14,0	12,3	291,40	38,98	2,08	1,39	0,04	34,58	35,99	18,81	8,66	90,4	79,9
	12,0	13,3	269,70	33,27	2,45	1,89	0,05	34,01	32,43	20,16	8,73	85,8	72,3
	14,0	14,7	282,10	31,45	2,18	1,66	0,04	34,96	33,90	18,47	7,56	89,0	77,0
	18,0	15,4	310,00	33,00	1,45	0,52	0,03	35,94	36,06	18,41	7,86	92,4	82,2
450	12,0	12,5	331,70	43,66	2,78	1,48	0,04	34,64	33,83	17,20	8,13	88,8	79,5
	14,0	15,8	328,60	34,31	2,38	1,85	0,04	35,36	33,45	19,11	7,95	89,0	74,3
	12,0	12,3	291,40	38,98	2,87	1,55	0,04	34,60	33,68	19,48	7,82	89,1	78,2
	14,0	12,6	306,90	40,02	2,49	1,02	0,04	34,81	34,49	20,06	8,13	92,3	86,3
	18,0	14,1	350,30	40,80	1,78	0,41	0,03	34,68	35,74	17,16	7,91	92,7	94,7

розкладання руди та ступеня вилучення корисних компонентів у розчин. Як видно з таблиці 2, при однаковому розрахованому $\alpha_k = 14$, концентрації NaOH – $450 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ та за температури 240°C ступінь вилучення алюмінію у розчин складає $74,3\%$, підвищення до 280°C за тих самих умов збільшує вилучення Al_2O_3 на 12% , вилучення Li_2O залишається однаковим на рівні 90% . Загалом, сукупність факторів, що впливають на хід гідротермального процесу, змінюється

залежно від якості сировини, що піддається розкладанню. За невеликого вмісту літію та алюмінію у руді значення каустичного модуля повинно бути настільки вищим, настільки нижчою є температура розкладання та концентрація вихідного розчину, щоб досягти такого ж ступеня вилучення корисних компонентів у рідку фазу.

На рис. 4 представлено схему розкладання петалітової руди.

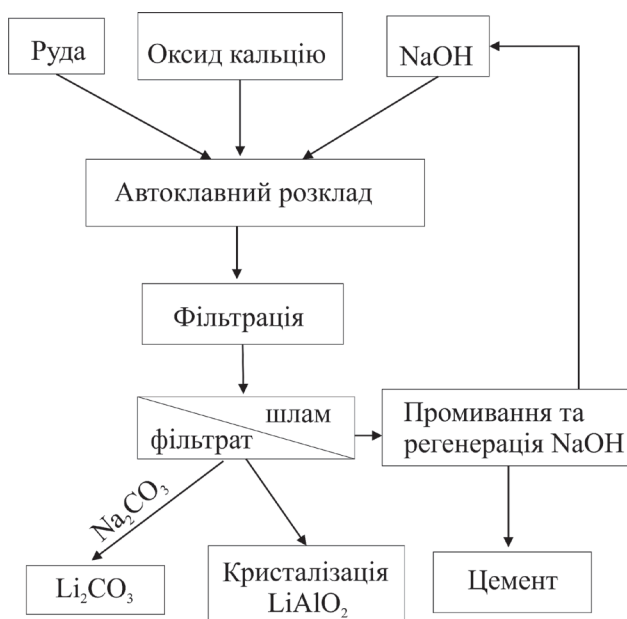


Рис. 4. Схема гідрохімічного перероблення петалітової руди

ВИСНОВКИ. Гідрохімічний метод можна застосовувати для перероблення незбагаченої петалітової руди Полохівського родовища. За температури розкладання $240\text{--}280^\circ\text{C}$, концентрації вихідного розчину $400\text{--}450 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$, заданого каустичного модуля рідкої фази (алюмінатний розчин) $14\text{--}18$ та додаванням оксиду кальцію у співвідношенні $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ можна протягом 1 години розкласти петалітову

рудю. За таких умов ступінь вилучення літію складає $89\text{--}94\%$, алюмінію – $77\text{--}95\%$. В алюмінатному розчині після розкладання міститься $1,5\text{--}2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Li}_2\text{O}$, що дозволяє отримувати з нього або алюмінат літію, або карбонат та інші сполуки. Шлам, який складається переважно з натрієво-кальцієвого гідросилікату, містить всього $0,03\text{--}0,05\%$ Li_2O , його можна використовувати у цементному виробництві.



Роботу виконано в межах Цільової комплексної програми НАН України «Критичні та стратегічні мінеральні ресурси України за умов глобалізації та змін клімату», державний реєстраційний номер: 0121U112346.

HYDROTHERMAL EXTRACTION OF LITHIUM COMPOUNDS FROM PETALITE $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$

T.V. Pavlenko, O.P. Ivanenko

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
e-mail: pavlenkoktv@gmail.com*

Based on studies of the decomposition of petalite ore, the hydrothermal method for the extraction of lithium and aluminum compounds from lithium aluminosilicate $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$ (petalite) has been developed. The studied sample of ore contains, wt. %: Li_2O – 0.75 and Al_2O_3 – 14.65. For unenriched petalite ore with low lithium content, it is proposed to use the hydrochemical method of aluminosilicate processing – Ponomarev – Sazhin method. According to this method, the decomposition of ore is carried out directly in autoclaves by chemical interaction of ore components with NaOH solution in the presence of calcium oxide. The conditions (high temperature and pressure) for the destruction of petalite and the transition of lithium into the liquid phase are created exactly in the hydrothermal process. In this case, lithium and aluminum compounds pass into the solution, and calcium and silicon form a partially soluble compound in the solid phase – sodium-calcium hydrosilicate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The degree of extrac-

tion of lithium reaches 89–94 %, aluminum reaches 77–95 % within 1 hour at a temperature of 240–280 °C, given caustic modulus 14–18, the concentration of the initial solution of 400–450 g/dm³ of Na_2O and the ratio of $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ in the reaction mixture. Aluminate or lithium carbonate and other compounds can be obtained from an aluminate solution containing 1.5–2.5 g/dm³ of Li_2O and 32–44 g/dm³ of Al_2O_3 . The solid phase formed as a result of decomposition, with a high degree of extraction of lithium from the ore contains a small amount of Li_2O in its composition and therefore can be used in the cement industry.

Depending on the quality of the decomposed raw material, the course of the hydrothermal process is influenced by a set of factors. With a small content of lithium and aluminum in the ore, the caustic modulus of aluminate solutions ($\alpha\kappa = 1,645 \cdot \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) formed after decomposition is important. Its calculation is required in order to determine the amount of alkaline solution of the required concentration to ensure almost complete decomposition of the ore. This value should be higher the lower the decomposition temperature and the concentration of the initial solution to achieve the same degree of recovery of useful components in the liquid phase. With the same caustic modulus, the efficiency of ore decomposition increases significantly with increasing process temperature and increasing the concentration of the initial solution. This can be seen in the values of the degree of extraction of aluminum, which increases by 12 % with increasing temperature from 240 to 280 °C, while the extraction of lithium remains practically unchanged.

Key words: hydrothermal process, petalite, alkaline solution, degree of extraction, lithium.

ЛІТЕРАТУРА

1. www.minerals-ua.info.
2. Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2015. **84** (8): 826–852. (<https://doi.org/10.1070/RCR4497>)
3. Набиев Р. Н., Газарханов А. Т., Абдуллаев А. А., Гараев Г. И. Сравнительный анализ особенностей аккумуляторных батарей на основе лития. *Авиакосмическое приборостроение*. 2019. (9): 42–55. ([doi:10.2579/aviakosmos.09.2019.867](https://doi.org/10.2579/aviakosmos.09.2019.867))
4. Smith K., Wang Ch.-Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *Journal of Power Sources*. 2006. **160** (1): 662–673. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.038>)
5. www.reportbuyer.com (Global Lithium Industry. April 2021. Report ID: 5478488).
6. Yelatontsev D., Mukhachev A. Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies – A review. *Hydrometallurgy*. 2021. **201**: Article 105578. (<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105578>)
7. Meshram P., Pandey B.D., Mankhand T.R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*. 2014. **150**: 192–208. (<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>)
8. Sitando O., Crouse P.L. Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate. *International Journal of Mineral Processing*. 2012. **102–103**: 45–50. (<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.014>)
9. Xing P., Wang Ch., Zeng L., Ma B., Wang L., Chen Yo., Yang Ch. Lithium Extraction and Hydroxysodalite Zeolite Synthesis by Hydrothermal Conversion of α -Spodumene. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. **7** (10): 9498–9505. (<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00923>)
10. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 488 с.
11. www.crystalimpact.com.
12. Кузьменко Т. Г., Коваленко Ю. Г., Михайленко Н. Т., Каташева Н. Г., Попов М. І. Дослідження петалітової руди Полохівського родовища як сировини для виготовлення тонкокерамічних виробів. *Легка промисловість*. 2003. (1): 59–63.
13. Сажин В. С. Новые гидрохимические способы получения глинозема. Киев: Наук. думка, 1979. 208 с.
14. Павленко Т. В., Панченко Р. Г., Омельчук А. А., Рудковская Л. М., Онищук С. Ф. Автоклавное разложение петалитовой руды Полоховского месторождения. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2005. (5): 45–47.

REFERENCES

1. www.minerals-ua.info.
2. Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries. *Russian Chemical Reviews*. 2015. **84** (8): 826–852. (<https://doi.org/10.1070/RCR4497>)
3. Nabiyeve R.N., Hazarkhanov A.T., Abdullayev A.A., Garayev Q.I. Comparative analysis the features of the lithium-based accumulator batteries. *Aerospace Instrument-Making*. 2019; (9): 42–55. ([doi:10.2579/aviakosmos.09.2019.867](https://doi.org/10.2579/aviakosmos.09.2019.867))
4. Smith K., Wang Ch.-Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *Journal of Power Sources*. 2006. **160** (1): 662–673. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.038>)
5. www.reportbuyer.com (Global Lithium Industry. April 2021. Report ID: 5478488).
6. Yelatontsev D., Mukhachev A. Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies – A review. *Hydrometallurgy*. 2021. **201**: Article 105578. (<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105578>)

7. Meshram P., Pandey B.D., Mankhand T.R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*. 2014. **150**: 192–208. (<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>)
8. Sitando O., Crouse P.L. Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate. *International Journal of Mineral Processing*. 2012. **102–103**: 45–50. (<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.014>)
9. Xing P., Wang Ch., Zeng L., Ma B., Wang L., Chen Yo., Yang Ch. Lithium Extraction and Hydroxysodalite Zeolite Synthesis by Hydrothermal Conversion of α -Spodumene. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. **7** (10): 9498–9505. (<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00923>)
10. Arinushkina E.V. Manual for Chemical Analysis of Soils. Moscow: Publishing house Mosk. University, 1970. 488 p. (*in Russian*).
11. www.crystalimpact.com.
12. Kuzmenko T.G., Kovalenko Y.G., Mikhailenko N.T., Katasheva N.G., Popov M.I. Research of petalite ore of Polokhiv deposit as raw material for production of thin ceramic products. *Lehka promyslovist*. 2003. (1): 59–63 (*in Ukrainian*).
13. Sazhin V.S. New hydrochemical methods for producing alumina. Kiev: Nauk. Dumka, 1979. 208 p. (*in Russian*).
14. Pavlenko T.V., Panchenko R.G., Omel'chuk A.A., Rudkovskaya L.M., Onischuk S.F. Autoclave decomposition of petalite ore from the Polokhovskoye deposit. *Ekotekhnologii i resursosberezheniye*. 2005. (5): 45–47 (*in Russian*).

Стаття надійшла 19.11.2021.

EFFECT OF WATER-SOLUBLE POLYMER NV-1A ON ELECTROCHEMICAL PARAMETERS OF SULFUR ELECTRODE

O.V. Potapenko^{1,2}, A.V. Potapenko^{1,2}, O.V. Krushevskiy¹, M. Zhou²

¹Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine

²Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, P.R. China

Email: avoloshka@ukr.net

Studies have shown the possibility of a long cycle of sulfur electrode with a high content of active material. The use of water-soluble binder material NV-1A leads to the realization of high current loads in the Li-S battery. Impedance spectroscopy has shown that the low coulombic efficiency in the cycling of the sulfur electrode is primarily due to the spontaneous dissolution of sulfur in the electrolyte, which requires high energy consumption when charging the Li-S battery. The reduction of the specific capacity during cycling is associated with the formation and accumulation of non-conductive films of short-chain polysulfides. On the basis of the conducted researches and the review of the literature sources ways of overcoming of this problem are offered. The ability of cycling the sulfur electrodes at the high current loads has been shown. The discharge capacity values of the sulfur electrodes at the current load $790 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ are 500 i $420 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ on the 5-th and 100-th cycles, accordingly. Using the method of impedance spectroscopy, it has been supposed that the formation and accumulation of uncondusive Li_2S_2 / Li_2S phases is the main process, which induce the quick capacity reduction of Li - S batteries upon cycling.

Key words: sulfur electrode, discharge capacity, coulombic efficiency, cyclability.

INTRODUCTION. The growing interest in the Li-S system is due to its high energy density ($2567 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), low cost of sulfur and increased safety [1–3]. Li-S batteries are of particular interest for stationary and electric vehicles where high capacity and downsizing are important. However, the efficiency and service life of Li - S batteries need to be improved in order for them to be used in practice [4].

However, the practical application of Li-S battery technology is hindered by several factors:

- sulfur and its discharge product Li_2S are not electrically conductive ($5 \cdot 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25°C). This makes it necessary to combine sulfur with various electrically conductive substrates (activated carbon, nanotubes, graphene oxide, leading polymers, metal oxides, etc., in

which the maximum sulfur concentration is reached);

- the density of sulfur differs from the density of the product of its discharge Li_2S , and the volumetric expansion or contraction that occurs during the charging-discharging processes reaches (76%);

- dissolution and movement of long-chain lithium sulfides (Li_2S_x , $2 < x < 8$) in the electrolyte causes a loss of active sulfur, which leads to a decrease in the capacity and Coulomb efficiency of the battery [5–9].

One of the ways to improve the parameters of a sulfur electrode can be the use of a polymer binder with a large number of polar functional groups, which makes it possible to fix long-chain lithium sulfides and effectively suppress the shuttle effect in Li-S batteries.

When a Li-S battery is discharged, sulfur dissolves in the liquid electrolyte, which leaves numerous voids in the S / C cathode, while at the end of the discharge, dissolved polysulfides precipitate back onto the cathode in the form of Li_2S_2 and Li_2S [10,11].

To ensure high electrochemical characteristics of the cathode during the cycling of the Li / S element, a union capable of maintaining a higher porous structure is needed. Conventional unions such as polyvinylidene fluoride and poly (ethylene oxide) cannot meet this requirement due to swelling and gelation under the action of electrolyte solvents [4]. In addition, the reduction of sulfur as an intermediate produces anionic polysulfide radicals that react with many organic polymers, the so-called vulcanization process [12]. Therefore, the union for the cathode of the Li / S element must be insoluble in the liquid electrolyte and chemically resistant to all types of sulfur.

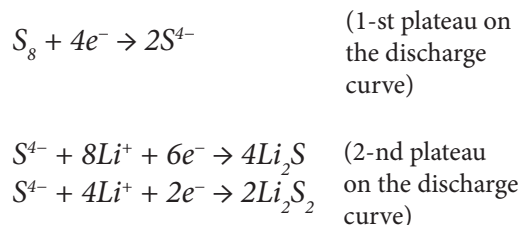
In our work, we study the electrochemical behavior of a Li-S battery with a new multifunctional water-soluble material NV-1A [13]. Despite a large number of studies [14,15] showing that the best results in the cycling of Li-S batteries are observed at a mass sulfur content of about 30%, from our point of view for effective practical application the content of inactive sulfur electrode components should not exceed 30–40 %.

EXPERIMENT AND DISCUSSIONS OF THE RESULTS. The positive electrode of the Li-S battery consisted of sulfur (99.9%, Ukraine), graphite (99.95%, GAK-1, Ukraine), carbon black (Super P, Alfa Aesar China Limited, China) and water-soluble binder NV-1A (Zhejiang Casnovo New Materials Co. Ltd, China) taken in a ratio of 70: 20: 5: 5, respectively.

1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Sigma Aldrich) in a solution of 1,2-dimethoxyethane (G1): dioxolane (DOL) (1:1) by volume (Aldrich) was used as the electrolyte. Celgard 2325 acted as a separator. Lithium metal was used as an auxiliary electrode in elements of dimensions of 2016.

Galvanostatic cycling (MTech G410-4, Ukraine) and impedance spectroscopy (Autolab PGSTAT302, Switzerland) were used to obtain electrochemical parameters of the electrode.

Galvanostatic curves of the sulfur electrode (Fig. 1) are characterized by the presence of 2 shelves of discharge / charge processes corresponding to the following reactions:



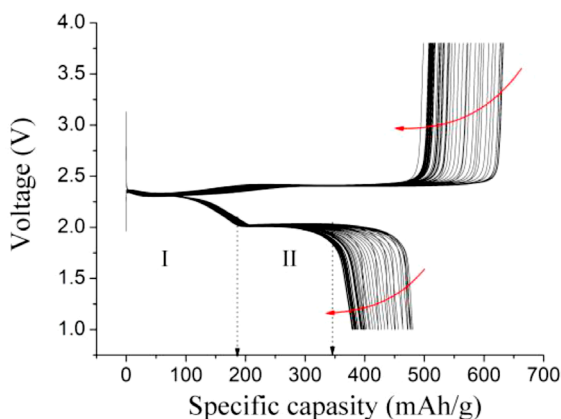
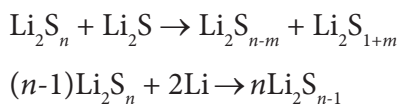


Fig. 1. Galvanostatic charge/discharge curves for the sulfur electrode at $i = 790 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

During the cycling of the Li-S battery there is a decrease in discharge / charging capacity, which indicates the degradation of the electrode due to partial loss of active substance due to migration of soluble polysulfides from the cathode material to the electrolyte, followed by their reduction on the carbon surface of the working electrode and lithium counter electrode as a result of the solubility of long-chain lithium polysulfides in DOL and glim solvents, this process can occur spontaneously (the so-called "polyshatl effect").



This in turn has a negative effect on the preservation of the Li-S battery and requires additional electricity when it is charged, which in turn leads to low coulombic efficiency (Fig. 2), which does not exceed 80% at specified modes of galvanostatic cycling ($i = 790 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). The reduction of the current load by 2 and 4 times practically does not change the specific capacity during discharge and is 420 and 450 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

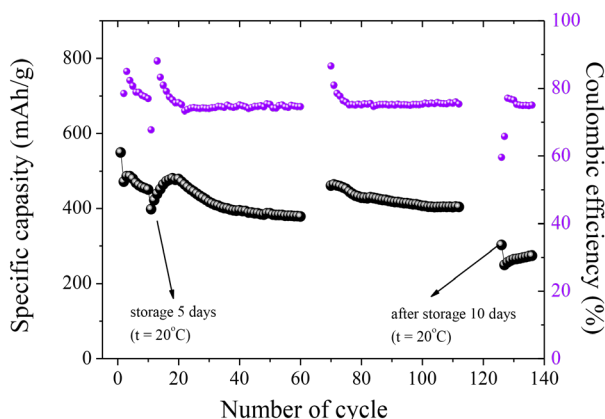


Fig. 2. Changes in the specific capacity and coulombic efficiency of the sulfur electrode upon cycling.

The main parameters of the cell were calculated by impedance spectroscopy, and it was proved that the greatest contribution to the total resistance of the Li - S battery is made by the resistance corresponding to the charge transfer process through the SEI film on the lithium anode (Fig. 3). Moreover, a sharp increase in this resistance is observed at the end of the discharge of the sulfur electrode, which is associated with the formation of poorly soluble Li_2S_2 and Li_2S films on its surface. At a lower degree of discharge of the electrode, the increase in the resistance to charge transfer at the lithium anode is practically not observed, in contrast to the resistance of the electrolyte in the pores of the separator. This behavior of the Li-S element is due to the solubility of long-chain sulfides S_n^{2-} ($n \geq 4$), the accumulation of which in the electrolyte leads to a change in its specific electrical conductivity. When the degree of discharge of the sulfur electrode is more than 50%, lithium sulfides S_n^{2-} ($n \geq 4$) begin to be converted into Li_2S_2 and Li_2S , which have low solubility, which leads to their crystallization from the electrolyte solution. Therefore, no further increase in electrolyte resistance is observed.

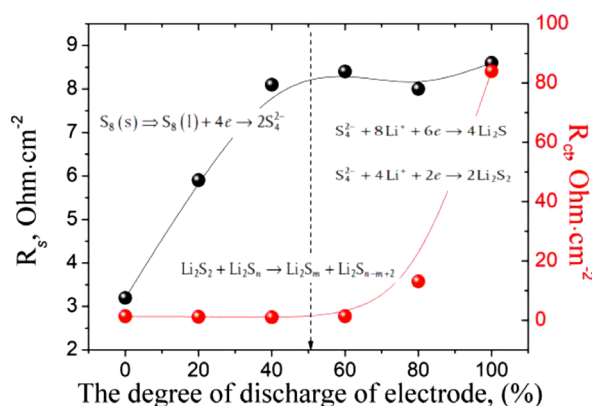


Fig. 3. Change in the resistance of the electrolyte and SEI depending on the degree of discharge of the electrode.

The presence of the above factors leads to the need to optimize the composition of the components of the sulfur electrode in order to create a porous surface that is able to hold lithium polysulfides (in liquid and solid state) in the structure of the electrode. As well as the use of electrolyte systems that inhibit the migration of soluble polysulfides in Li - S batteries.

CONCLUSIONS. Studies have shown the possibility of a long cycle of sulfur electrode with a high content of active material. The use of water-soluble binder material NV-1A leads to the realization of high current loads in the Li-S battery. Impedance spectroscopy has shown that the low coulombic efficiency in the cycling of the sulfur electrode is primarily due to the spontaneous dissolution of sulfur in the electrolyte, which requires high energy consumption when charging the Li-S battery. The reduction of the specific capacity during cycling is associated with the formation and accumulation of non-conductive films of short-chain polysulfides. On the basis of the conducted researches and the review of the literature sources ways of overcoming of this problem are offered.



ACKNOWLEDGEMENT.

The authors are grateful to Zhejiang Casnovo New Materials Co., Ltd. for the provided samples of water-soluble binders.

ВПЛИВ ВОДОРІЗЧИННОГО ПОЛІМЕРУ NV-1A НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СІРЧАНОГО ЕЛЕКТРОДА

О. В. Потапенко, Г. В. Потапенко,
О. В. Крушевський, М. Чжоу

¹Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України

²Факультет металургії та хімії матеріалів Цзянсіньського університету науки і техніки,

Ганьчжоу, Цзянсі, Китай

Email: avoloshka@ukr.net

Дослідження показали можливість тривалого циклування сірчаного електрода з високим вмістом активного матеріалу. Використання водорозчинного сполучного NV-1A призводить до реалізації високих струмових навантажень у Li-S батареї. Імпедансна спектроскопія показала, що низька кулонівська ефективність при циклуванні сірчаного електрода насамперед пов'язана зі спонтанним розчиненням сірки в електроліті, що вимагає високого споживання енергії при зарядженні Li-S акумулятора. Зниження питомої ємності під час циклування пов'язане з утворенням і накопиченням непровідних плівок на основі коротколанцюгових полісульфідів. На основі проведених досліджень та огляду літера-

турних джерел запропоновано шляхи подолання цієї проблеми. Показано здатність циклування сірчаних електродів при високих струмових навантаженнях. Значення розрядної ємності сірчаних електродів при струмовому навантаженні $790 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ становлять 500 і $420 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ на 5-му і 100-му циклах відповідно. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії, висунуто припущення, що утворення та накопичення непровідних фаз $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ є основним процесом, який спричиняє швидке зниження ємності Li-S акумуляторів при циклуванні.

Ключові слова: сірчаний електрод, розрядна ємність, кулонівська ефективність, циклічність.

REFERENCES

1. Ji X., Nazar L.F. Advances in Li-S batteries. *J. Mater. Chem.* 2010. 20 (44): 9821–9826.
2. Mikhaylik Y.V., Kovalev I., Schock R., Kumaresan K., Xu J., Affinito J. High energy rechargeable Li-S cells for EV application: Status, Remaining Problems and Solutions. *ECS Trans.* 2010. 25 (35): 23–25.
3. Hagen M., Dörfler S., Fanz P., Berger T., Speck R., Tübke J., Althues H., Hoffmann M.J., Scherr C., Kaskel S. Development and costs calculation of lithium-sulfur cells with high sulfur load and binder free electrodes. *J. Power Sources.* 2013. 224 (1): 260–268.
4. Zhang S.S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *J. Power Sources.* 2013. 231 (1): 153–162.
5. Mikhaylik Y.V., Akridge J.R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *J. Electrochem. Soc.* 2004. 151 (11): A1969–A1976.
6. Yuan L., Qiu X., Chen L., Zhu W. New insight into the discharge process of sulfur cathode by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources.* 2009. 189 (1): 127–132.
7. Cui Y., Fu Y. Polysulfide transport through separators measured by a linear voltage sweep method. *J. Power Sources.* 2015. 286 (1) 557–560.
8. Diao Y., Xie K., Xiong S., Hong X. Analysis of polysulfide dissolved in electrolyte in discharge-charge process of Li-S battery. *J. Electrochem. Soc.* 2012. 159 (4) A421.
9. Diao Y., Xie K., Xiong S., Hong X. Shuttle phenomenon – The irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li-S battery. *J. Power Sources* 2013. 235 (1) 181–186.
10. Y. Yin, S. Xin, Y. Guo, L. Wan. Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. 52 (50): 13186–13200.
11. Canas N. A., Wolf S., Wagner N., Friedrich K.A. In-situ X-ray diffraction studies of lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources* 2013. 226 (1): 313–319.
12. Zhang S.S. Binder based on polyelectrolyte for high capacity density lithium/sulfur battery. *J. Electrochem. Soc.* 2012. 159 (8): A1226–A1229.
13. Potapenko O., Potapenko A., Zhou C., Zhang L., Xu J., Gu Z. Improved effect of water-soluble binder NV-1A on the electrochemical properties LFP Electrodes. *Rus. J. Electrochem.* 2020. 56 (12): 1043–1050.
14. Першина К. Д., Сірош В. А., Глоба Н. І. Спектри електрохімічного імпедансу системи літій – сірка – біс (трифторметан) сульфонімід літію: моделювання й аналіз температурної залежності. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2016. 109 (5): 116–126.
15. Globa N.I., Sirosh V.A., Shmatok Y.V., Kirillov S.A. Enhancing of electrochemical characteristics of Li-S system by means of optimization of sulfur electrode and electrolyte composition. *Advanced Batteries, Accumulators and fuel Cells*, 21st International Conference, Brno, Czech Republic, 2020: 104–106.

Стаття надійшла 30.11.2021.



**Вітаю колектив Інституту загальної
та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського
Національної академії наук України
зі славним 90-річчям!**

Викликає щире захоплення плідна різнобічна діяльність Інституту, яка відтворює успішний розвиток наукових шкіл із гетерогенної координаційної хімії, фізико-неорганічної хімії, електрохімії та фізичної хімії розплавлених, рідких, твердих електролітних і електродних систем, хімії твердого тіла, методів перероблення металосировини тощо. Видатні досягнення цих шкіл добре знані й шановані світовою спільнотою. Теоретичні передбачення та експериментальні здобутки Інституту стали основою передових технологій промислової металургії, функціональних наноструктурних матеріалів із керованими властивостями для сучасних систем зв'язку, радіоелектроніки, хімічних і фотоелектрохімічних джерел струму, субстратів лікарських препаратів адресної дії, технологій агрохімії та збереження довкілля, вирішення інших важливих проблем держави.

Бажаю всім працівникам Інституту нових успіхів, невичерпної енергії, подальшої реалізації творчих планів!

В'ячеслав Григорович Кошечко,
віце-президент Національної академії наук України, директор Інституту фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАНУ, заслужений діяч науки і техніки України, академік НАНУ, доктор хімічних наук, професор.