

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
„ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Штефан Вікторія Володимирівна

УДК 621.35

УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ  
ІОН-РАДИКАЛЬНИХ СОЛЕЙ

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків - 2005

Дисертацією є **рукопис**

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
Сахненко Микола Дмитрович,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Барсуков В’ячеслав Зиновійович,  
Київський національний університет  
технологій та дизайну,  
завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії

кандидат технічних наук, доцент  
Степанова Ірина Ігорівна  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
доцент кафедри загальної та неорганічної хімії

Провідна установа: Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”,  
кафедра технології електрохімічних виробництв, м. Київ

Захист відбудеться “ 6 ” жовтня 2005 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ 31 ” серпня 2005 р.

В.О. вченого секретаря

Спеціалізованої вченої ради

Семченко Г.Д.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Ознакою останньої чверті 20 століття став стрибок у розвитку органічних матеріалів для електроніки – так званих синтетичних металів (СМ), які привертають увагу як з теоретичної, так і практичної точки зору притаманними їм електричними, магнітними, оптичними та іншими властивостями металів. Саме цьому одержання нових СМ є однією з пріоритетних задач сучасної хімічної технології.

Одним з напрямків хімії СМ є синтез іон-радикальних солей (ІРС), серед яких відомі напівпровідникові та надпровідникові сполуки, провідність яких виникає завдяки чергуванню окремих шарів частково окиснених донорів  $\pi$ -електронів з неорганічними або органічними аніонами (протиіонами або акцепторами), що забезпечує електронну взаємодію, необхідну для делокалізації електронів. Отже, молекулярний дизайн СМ передбачає, що молекули донора повинні бути плоскими, містити  $\pi$ -фрагменти та гетероатоми, а їх іон-радикали повинні бути досить стабільними. Тому у розв'язанні проблеми створення СМ важливу роль відводять донору, зокрема вельми перспективним вбачається біс(етилендітіо)тетратіафульвален  $C_{10}H_8S_8$  (BEDT-TTF або ET). Родину ІРС на основі ET за електронними властивостями відносять до шарових сполук, близьких за структурою до квазідвовимірних.

Важливими характеристиками ІРС є форма, розміри і заряд протиіонів, серед яких увагу привертають оксометалати (ОМ) перехідних металів, здатні до утворення асоціатів та оборотного відновлення в форми змішаної валентності. Цікавими акцепторами також є комплекси ізодитіон-он-дітіолатів (dmid), серед яких вже відомі сполуки з напівпровідниковими властивостями.

ІРС можна одержувати хімічними або електрохімічними методами у вигляді монокристалів, полікристалічного порошку або тонких плівок. Електрохімічний синтез зазвичай проводять в гальваностатичних режимах тривалістю 1-4 тижні, причому наявність кінцевого продукту (фази ІРС) можна визначити лише по завершенні процесу. Ці обмеження пов'язані з тим, що на теперешній час не розкриті можливості електрохімічних способів керування процесом синтезу та діагностики властивостей отриманих ІРС внаслідок недостатності уявлень про механізм електродних реакцій, що перебігають при формуванні ІРС, а також чинників, які впливають на їх кінетику.

Наразі отримання ІРС носить евристичний характер, зведений до рангу “мистецтва”. Тому інтенсифікація технологічних процесів електрохімічного синтезу ІРС та розробка методів контролю *in situ* стану електрода під час електролізу є безумовно актуальними задачами, розв'язання яких неможливе без встановлення механізму та визначення кінетичних параметрів електродних реакцій, обґрунтування принципів керування процесом синтезу та оптимізації його за обраними критеріями. Реалізація такого підходу надасть змогу забезпечити прискорення технологічного процесу отримання матеріалів із наперед заданими властивостями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась за планами науково-дослідних робіт кафедри технічної електрохімії Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут” згідно до завдань держбюджетної теми “Розробка теоретичних підстав формування матеріалів з каталітичними властивостями на композитних носіях для електрохімічних систем підвищеної надійності” (План фундаментальних робіт

МОН України, ДР № 0101U001802) та за програмою проекту № 2276 НТЦУ “Нові органічні провідники. Фізико-хімічні властивості. Удосконалення синтезу органічних надпровідників”.

**Мета і задачі дослідження.** Мета дослідження – удосконалення існуючих та розробка нових способів електрохімічного синтезу іон-радикальних солей. Для досягнення означеної мети необхідно розв’язати наступні задачі:

- встановити механізм анодного окиснення ЕТ, межі та умови стабільності іон-радикала  $ET^{\bullet+}$ ;
- визначити електрохімічні властивості протиіонів та вплив розчинників на перебіг перетворень;
- визначити механізм та кінетику електрохімічних реакцій синтезу ІРС;
- обґрунтувати принципи керування та способи інтенсифікації процесу вирощування ІРС в нестационарних режимах;
- запропонувати спосіб прогнозування властивостей кінцевих продуктів синтезу;
- провести оптимізацію технологічного процесу синтезу ІРС.

*Об’єктом дослідження є електрохімічні та хімічні процеси в системі ЕТ/протиіон, що перебігають при формуванні іон-радикальних солей.*

*Предмет дослідження – електрохімічні властивості ЕТ та протиіонів, закономірності та технологічні параметри процесу формування монокристалічних осадів іон-радикальних солей.*

*Методи дослідження.* В роботі використовували сучасні фізико-хімічні методи дослідження: лінійну й циклічну вольтамперометрію, хроноамперометрію, флуоресцентний аналіз, імпедансну та мікроконтактну спектроскопію, оптичну мікроскопію, імітаційне моделювання.

**Наукова новизна одержаних результатів** виконаної роботи полягає в тому, що здобувачем вперше:

- встановлено, що анодне окиснення ЕТ у розчинах амідів включає реакцію димеризації катіон-радикала, а у хлорвмісних розчинниках механізм змінюється з концентрацією ЕТ: до  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л процес включає наступну хімічну реакцію з протиіоном, а вище  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л - попередню оборотню реакцію олігомеризації ЕТ;
- встановлено механізм і кінетичні параметри електрохімічних реакцій за участю ЕТ і протиіонів, із застосуванням яких запропоновано загальну кінетичну модель синтезу ІРС;
- на підставі отриманих кінетичних параметрів оптимізовано режими електролізу та розроблено стратегію синтезу ІРС в нестационарних умовах;
- обґрунтовано використання імпедансометрії для контролю стану електрода Pt/ІРС в процесі синтезу та прогнозування електрофізичних властивостей кінцевих продуктів, запропоновано еквівалентні схеми системи Pt/ІРС/електроліт на різних етапах синтезу, що склали підґрунтя для розробки методу діагностики матеріалів;
- запропоновано застосування імпульсних режимів електролізу для інтенсифікації технологічного процесу синтезу ІРС.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені наукові положення і методологія аналізу складних електродних реакцій визначили шляхи раціонального керування електрохімічним синтезом органічних провідних матеріалів. Розроблено спосіб синтезу ІРС на основі ЕТ та ОМ-іонів, який дозволив скоротити термін електролізу на 2 порядки величини і одержувати провідні сполуки у вигляді монокристалів, порошку або плівки. Обґрунтовано склад електролітів для

формування провідних кінцевих продуктів. Запропоновано спосіб прогнозування електрофізичних властивостей фази продуктів, що синтезують, під час перебігу електролізу. Обґрунтовано способи керування процесом нестационарного електролізу, зокрема кількістю зародків та швидкістю росту ІРС, за якими проведено оптимізацію процесу. Розроблений технологічний процес електрохімічного синтезу іон-радикальних солей використовується у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України та ХНУ ім. В.Н. Каразіна МОН України. Матеріали дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі за спеціальністю 7.091603 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут”.

**Особистий внесок здобувача.** Всі положення та результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, безпосередня участь у їх виконанні та обробці результатів. Інтерпретація даних, розробка методології та програм математичного моделювання і теоретичних розрахунків, встановлення кореляцій та взаємозв'язків виконані здобувачем самостійно. Постановка мети і задач досліджень, обговорення й аналіз отриманих даних виконувалися разом з науковим керівником. Реєстрацію температурної залежності опору зразків проведено д.т.н. А.В. Хоткевичем. Хімічний синтез вихідних оксометалатів та комплексів  $d_{mid}$  виконано к.х.н. А.В. Кравченко.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались на: 4-ій та 5-ій міжнародних конференціях “Electronic Processes in Organic Materials” (Львів, 2002; Київ, 2004); 1-ій обласній конференції молодих науковців “Тобі Харківщину – пошук молодих” (Харків, 2002); III-ому Українському з'їзді з електрохімії (Львів, 2002); 53-ій міжнародній конференції MET “Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions” (Dusseldorf, Germany, 2002); VI та VII міжнародних конференціях-виставках “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Львів, 2002, 2004); 1-ій міжнародній науково-технічній конференції студентів і аспірантів “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2003); 11-ій та 12-ій міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (Харків, 2003, 2004); відкритій Всеукраїнській конференції молодих вчених та науковців “Сучасні питання матеріалознавства” (Харків, 2003).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи надруковано 18 робіт, в тому числі 11 статей, з них 10 в наукових фахових виданнях, 7 – в матеріалах і тезах означених конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, 4 додатків. Повний обсяг дисертації складає 199 сторінок; 17 ілюстрацій по тексту, 55 ілюстрацій на 29 сторінках; 44 таблиць по тексту, 2 таблиці на 5 сторінках; 4 додатка на 7 сторінках; 145 найменувань використаних літературних джерел на 14 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено критичний аналіз літературних даних, які стосуються сучасного стану і розвитку питань, пов'язаних з темою дисертації. Розглянуто чинники, які впливають на властивості та структуру ІРС, традиційні способи їх отримання, а також хімічні та електрохімічні

властивості класу фульваленопохідних. Надано характеристику ОМ як перспективних протиіонів для створення матеріалів, що виявляють магнетизм та провідність, а також сучасні уявлення про їх електрохімічні властивості. Систематизовано дані літературних джерел щодо процесів електрохімічного синтезу іон-радикальних солей в гальваностатичному режимі. На підставі аналізу наведених матеріалів сформульовано задачі досліджень та напрямки їх вирішення.

У другому розділі наведено опис матеріалів, методик досліджень, обробки результатів і застосованої апаратури. Дослідження проводили в скляній герметичній трьохелектродній комірці, спеціально виготовленій для даної роботи. Робочі та допоміжні електроди виготовляли з платини. Для приготування електролітів використовували солі:  $\text{NaClO}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ ,  $\text{Li}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ; розчинники: ацетонітрил (АЦН), ацетон (АЦ), дихлорметан (ДХМ), дихлоретан (ДХЕ), диметилформамід (ДМФ), диметилацетамід (ДМА), метанол (МЛ). Розчинники та солі очищали і сушили за відомими методами. Реактив ЕТ (рис.1) фірми “Fluka” використовували без додаткової очистки.

### Рисунок 1 – Структурна формула ЕТ

Для дослідження електрохімічної поведінки інтермедіатів використовували потенціостат ПИ-50-1.1, програматор ПР-8, двохкоординатний реєстратор ПДА-1. Швидкість сканування потенціалу змінювали у діапазоні  $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$  В/с.

Для дослідження властивостей синтезованих сполук використовували імпедансну спектроскопію, оптичні та електрофізичні методи. Імпедансні виміри проводили за допомогою моста змінного струму Р-5083 в інтервалі частот 0,02-100 кГц за послідовною схемою заміщення. Наведено діагностичні критерії вольтамперометричного аналізу електрохімічних процесів, що використані у дисертаційній роботі:  $E_p - E_{p/2} = \pm 0,048/\alpha z$ ;  $E_p - I_{gs}$ ; критерій Семерано  $\lg I_p - I_{gs}$ ;  $I_p - s^{1/2}$ ;  $I_p/s^{1/2} - s$ ;  $I_{p \text{ обр}}/I_p - s$ ;  $I_p/c - c$ ;  $I_p - c$ ;  $\lg I_p - I_{gs}$ ;  $\lg j - \eta$  та методику математичного моделювання.

У третьому розділі наведено результати досліджень кінетики процесів анодного окиснення ЕТ в апротонних розчинниках. На анодній поляризаційній залежності наявні дві хвилі: перша - окиснення ЕТ до катіон-радикалу та друга - до дикатіону. Встановлено вплив природи розчинника та фонового електроліту на потенціали напівхвиль: при переході від амідів до хлорвмісних розчинників спостерігається зростання різниці між цими потенціалами. Визначені із залежностей струму  $I_p$  та потенціалу  $E_p$  піка від швидкості розгортання потенціалу  $s$  константи швидкості реакції  $k_d$  та коефіцієнти дифузії ЕТ  $D$  (табл.1) свідчать про значущість впливу природи розчинника на процес димеризації.

Таблиця 1 – Кінетичні параметри реакції димеризації катіон-радикала ЕТ

Розчинник	Коефіцієнт дифузії ЕТ, $D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	Константа швидкості реакції димеризації, $k_d, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
ДМФ	10,91	5420,8
ДМА	4,44	473,2

Аналіз характеристичних критеріїв окиснення ЕТ в розчинах амідів свідчить, що процес ускладнений хімічною реакцією. Лінеаризація поляризаційної залежності в координатах  $\lg[I^{2/3}/(I_d - I)] - E$  для першої хвилі (рис.2, кр.1) дає підстави стверджувати, що електродний процес включає наступну реакцію димеризації катіон-радикала ЕТ. Нахили залежностей  $\lg[I^{2/3}/(I_d - I)] - E$

ДМФ, ДМА, ДХМ та ДХЕ становить 59, 56, 96 та 106 мВ відповідно. Коефіцієнт переносу другого електрона, визначений за кутовим коефіцієнтом нахилу залежності  $\lg[\Gamma^{3/2}/(I_d-I)]-E$  другої хвилі (рис.2, кр.2), у ДМФ дорівнює 0,74, а у ДМА – 0,62. Для хлорвмісних розчинників така залежність не є лінійною. Отже, тільки в розчинах амідів електродний процес за участю ЕТ включає реакцію димеризації (1, табл. 2). Встановлено, що геометрія циклічних вольтамперограм (ЦВАГ) в хлорвмісних розчинниках залежить від концентрації ЕТ. При  $c(\text{ET})$ , менших за  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, електродний процес включає наступну оборотну хімічну реакцію сполучення  $\text{ET}^{\bullet+}$  з перхлорат-іоном (2, табл. 2). В припущенні, що дана реакція є реакцією псевдопершого порядку, розрахована константа швидкості хімічної реакції становить  $1,9 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . При  $c(\text{ET})$ , більших  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, механізм окиснення ЕТ змінюється і включає попередню оборотну хімічну реакцію (3) та нерівноважну адсорбцію ЕТ (табл.2).

Таблиця 2 – Механізм анодного окиснення ЕТ в апротонних розчинниках

Аміди	хлорвмісні розчинники	
	$c(\text{ET}) < 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$c(\text{ET}) > 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л
$\text{ET} - e \leftrightarrow \text{ET}^{\bullet+}$ , $2\text{ET}^{\bullet+} \xrightarrow{k_d} (\text{ET})_2^{2+}$ , (1) $(\text{ET})_2^+ - e \rightarrow \text{ET}^{\bullet+}\text{ET}^{\bullet+}$ , $\text{ET}^{\bullet+}\text{ET}^{\bullet+} \rightarrow \text{ET} + \text{ET}^{2+}$ ,	$\text{ET} - e \leftrightarrow \text{ET}^{\bullet+}$ , $\text{ET}^{\bullet+} + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ETClO}_4$ , (2)	$n\text{ET} \leftrightarrow (\text{ET})_n$ , $(\text{ET})_n \rightarrow (\text{ET})_{n\text{адс}}$ , (3) $(\text{ET})_{n\text{адс}} - e \xrightarrow{\text{ClO}_4^-} (\text{ET})_n\text{ClO}_4 \downarrow$ .

Порядки реакцій окиснення ЕТ до катіон-радикала, визначені із залежностей  $\lg I_n - \lg c(\text{ET})$  в ДМФ, ДМА, ДХМ та ДХЕ, становлять 1,76, 0,70, 0,98 та 0,96 відповідно. Сукупність наведених результатів дала підстави запропонувати механізми реакцій анодного окиснення ЕТ в апротонних розчинниках, що наведені в табл. 2.

**У четвертому розділі** досліджено електрохімічну поведінку протіонів в апротонних розчинниках.

Встановлено, що ОМ (гексамолібдат- та гексавольфрамат-іони) при анодній поляризації виявляють індіферентність, а при катодній – електрохімічно активні. Відновлення аніона  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  перебігає через дві одноелектронні стадії, а  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  - одну одноелектронну. Оскільки для обох аніонів відношення  $I_p/s^{1/2}$  залишається незмінним із зростанням  $s$ , критерій Семерано  $X_s=0,5$ , а потенціал піка залежить від  $s$ , можна припустити, що лімітуючою стадією електродного процесу є перенос заряду. Визначені кінетичні параметри (коефіцієнти дифузії аніонів  $D_A$  і переносу  $\alpha z$  (табл.3), а також струми обміну  $j_0$ , гетерогенні константи швидкості реакції переносу заряду  $k_s$ , стандартні електродні потенціали  $E^0$ , наприклад для  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -іона (табл.4)) свідчать, що відновлення в хлорвмісних розчинниках перебігає значно легше. Ряд параметрів для  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -іона в ДХМ і ДХЕ визначити не вдалось, оскільки потенціал відновлення іона близький до потенціалу розкладання розчинників. З табл.3 також видно, що швидкість дифузії  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -іонів у ДМФ в 3-5 раз менша за  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ .

Таблиця 3 – Кінетичні параметри реакції  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-} + e \rightarrow \text{M}_6\text{O}_{19}^{3-}$ ,  $\text{M} \in (\text{Mo}, \text{W})$

Аніон	Розчинник	Фонова сіль	$E_{1/2}$ , В	$\alpha z$	$D_A \cdot 10^5$ , $\text{cm}^2/\text{с}$
$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$	ДМА	$\text{NaClO}_4$	-0,45	0,69	0,49

	ДМА	$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$	-0,32	0,52	3,36
	ДМФ	$\text{NaClO}_4$	-0,44	0,42	1,52
	ДМФ	$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$	-0,34	0,69	2,04
	ДХМ	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$	-0,32	0,29	1,89
$\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$	ДМА	$\text{NaClO}_4$	-1,00	0,42	0,48
	ДМА	$(\text{CH}_3)\text{NClO}_4$	-0,98	0,39	0,41
	ДМФ	$\text{NaClO}_4$	-1,00	0,28	0,27
	ДМФ	$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$	-1,02	0,47	0,80

Таблиця 4 – Кінетичні параметри електродного процесу за участю  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ 

Розчинник	$\alpha z$				$k_s \cdot 10^6, \text{ см/с}$		$j_0, \text{ А/см}^2$	$E^0, \text{ В}$
	$E_p - \lg s$	$E_p - E_{n/2}$	$E_p - \lg I_n$	$I/I_{0,2}$				
ДМФ	0,59	0,64	0,36	0,52	6,99	2,65	$2,97 \cdot 10^{-10}$	0,064
ДХМ	0,22	0,32	0,25	0,18	228	534	$7,38 \cdot 10^{-4}$	-0,024

Електрохімічна поведінка іншого типу протиіонів – комплексів ізодитіон-он-дитіолатів dmid (Ni, Co та Fe) - суттєво відрізняється від такої для ОМ. З аналізу ЦВАГ витікає, що анодне окиснення комплексів  $[\text{M}(\text{dmid})_2]^-$  до  $[\text{M}(\text{dmid})_2]^0$  в розчинах ДМФ, АЦН, АЦ, МЛ та їх сумішах супроводжується оборотними хімічними реакціями та нерівноважними адсорбційними явищами, внесок яких залежить від природи розчинника. Оскільки відновлення  $[\text{M}(\text{dmid})_2]^-$  до  $[\text{M}(\text{dmid})_2]^{2-}$  характеризується залежністю потенціалу піка від  $s$  при незмінності  $I_p/s^{1/2}$ , то його можна класифікувати як квазіоборотне або необоротне в залежності від природи розчинника та комплексоутворювача (табл.5). На поляризаційних залежностях відновлення  $[\text{Ni}(\text{dmid})_2]^-$  в суміші ДМФ та АЦН спостерігали другу катодну хвилю, яка відбиває розпад комплексу та відновлення  $\text{Ni}^{2+}$ , а визначений за різницею потенціалів напівхвиль показник  $pK_n$  становить 6,1. Розраховані коефіцієнти дифузії комплексів, коефіцієнти переносу, гетерогенні константи та стандартні потенціали вказують (табл.5), що відновлення комплексів  $[\text{Ni}(\text{dmid})_2]^-$  в апротонних розчинниках, крім суміші АЦН + МЛ, є квазіоборотними. Константи  $k_s$  є відносно великими, тому не буде виникати локалізація електронів в групі протиіонів  $[\text{Ni}(\text{dmid})_2]_n^{n-}$ , що збільшить електричну провідність синтезованих ІРС. Таким чином, можна очікувати, що цей комплекс є перспективним протиіоном для створення провідних матеріалів.

Таблиця 5 – Кінетичні параметри реакції  $[\text{M}(\text{dmid})_2]^- + e \rightarrow [\text{M}(\text{dmid})_2]^{2-}$ ,  $c=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Розчинник	Фонова сіль	Комплекс	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$\alpha z$	$k_s, \text{ см/с}$	$E^0, \text{ В}$
ДМФ	$\text{Et}_4\text{NBF}_4$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$	6,38	0,53	$4,13 \cdot 10^{-3}$	-0,001
ДМФ	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$	2,63	0,48	$1,64 \cdot 10^{-3}$	-0,002
ДМФ+АЦН	$\text{Me}_4\text{NClO}_4$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$	4,25	0,50	$2,03 \cdot 10^{-3}$	-0,002
АЦН+АЦ	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$	1,82	0,53	$0,39 \cdot 10^{-3}$	-0,005
АЦН+АЦ	$\text{Et}_4\text{NBF}_4$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$	1,52	0,43	$1,82 \cdot 10^{-3}$	-0,001
АЦН+МЛ	$\text{Me}_4\text{NClO}_4$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$	3,89	0,56	$0,513 \cdot 10^{-3}$	-0,004
ДМФ+АЦН	$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Co}(\text{dmid})_2]$	5,00	0,32	$57,7 \cdot 10^{-6}$	-0,014
ДМФ+АЦН	$\text{Et}_4\text{NBF}_4$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Co}(\text{dmid})_2]$	0,932	0,53	$0,102 \cdot 10^{-6}$	-0,21



АЦН+МЛ	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N[Co(dmid) <sub>2</sub> ]	0,882	0,63	0,0054·10 <sup>-6</sup>	-0,071
ДМФ+АЦН	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N[Fe(dmid) <sub>2</sub> ]	0,21	0,68	11,12·10 <sup>-6</sup>	-0,021
ДМФ+АЦН	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N[Fe(dmid) <sub>2</sub> ]	1,27	0,28	0,36·10 <sup>-6</sup>	-0,132

У п'ятому розділі наведено результати досліджень електрохімічної поведінки систем ЕТ/протион.

Полярizaційні залежності окиснення ЕТ в розчинах амідів в присутності 2·10<sup>-3</sup> моль/л Мо<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup>-іона набувають форму піку. Варіювання концентрацій ЕТ при сталій концентрації ОМ характер залежностей не змінює, однак при зниженні його концентрації до 0,75·10<sup>-3</sup> моль/л виникає друга хвиля. На "миттєвій вольтамперограмі", побудованій за хроноамперограмами, отриманими на різних ділянках полярizaційної залежності при c(Мо<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup>)=2·10<sup>-3</sup> моль/л, пік відсутній, що свідчить про адсорбцію продуктів реакції на електроді. При збільшенні швидкості полярizaції порядок реакції за Мо<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup>-іоном зменшується, сягаючи 0 при s=10 мВ/с, в той же час при s≥20 мВ/с на полярizaційній залежності виникає друга хвиля, що свідчить про зміну механізму електродного процесу.

Додавання W<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup> концентрацією 2·10<sup>-3</sup> моль/л -іона до амідних розчинів ЕТ не змінює геометрію ЦВАГ. Однак із збільшенням концентрації W<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup>-іона висота другої хвилі зменшується, а при концентрації понад 4·10<sup>-3</sup> моль/л вона вироджується, як і у випадку Мо<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup>-іона. Для першої та другої хвиль окиснення ЕТ в присутності ОМ при c(Мо<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup>)>0,75·10<sup>-3</sup> моль/л та c(W<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup>)>4·10<sup>-3</sup> моль/л характерна пропорційна залежність I<sub>п</sub> - s<sup>1/2</sup>, X<sub>s</sub>=0,5, а відношення I<sub>п</sub>/s<sup>1/2</sup> зі збільшенням s знижується, що дозволяє говорити про наявність наступної хімічної стадії. Низькі значення порядків реакції за аніоном (4, 5, табл. 6) вказують, що реакція взаємодії аніона з катіон-радикалом є не єдиною. Імовірно, вона конкурує з реакцією димеризації або обумовлена іншими явищами й тому порядок за ЕТ менше одиниці.

Дослідження кінетики окиснення ЕТ залежно від швидкості полярizaції у хлорвмісних розчинниках в присутності Мо<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup> або W<sub>6</sub>О<sub>19</sub><sup>2-</sup> показали, що оборотна хвиля має форму, характерну для процесів, ускладнених адсорбцією продукта. Однак, залежності I<sub>п</sub>/s<sup>1/2</sup>- s вказують, що адсорбція є не єдиним лімітуючим чинником, а має місце спряжена хімічна реакція (6, табл. 6). Друга хвиля на вольтамперограмі не є чіткою і відтворюваною, що, можливо, обумовлено формуванням фази продуктів першої стадії окиснення.

Аналіз отриманих залежностей та розраховані порядки реакцій дозволяють узагальнити механізм та кінетичні рівняння реакцій у досліджуваних системах (табл.6). На полярizaційних залежностях у системі ДМФ/(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ ЕТ/(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N[Ni(dmid)<sub>2</sub>] при s=0,002 В/с хвиля набуває форму піка, імовірно це обумовлено утворенням на поверхні електроду нерозчинного продукту. Дійсно, на електроді формується коричнево-золотавий осад. На ЦВАГ при s=0,01-0,10 В/с спостерігали також один пік, потенціал якого зсувається на 0,832 В у позитивний бік із збільшенням s на порядок величини. Залежність I<sub>п</sub>-s<sup>1/2</sup> не перетинає початок координат, відношення I<sub>п</sub>/s<sup>1/2</sup> зменшується з ростом s, а X<sub>s</sub>=0,40, що свідчить про наступну хімічну реакцію - утворення нерозчинного продукту в електродному процесі.

Таблиця 6 – Механізм та кінетичні рівняння анодного окиснення ЕТ в апротонних розчинниках у присутності ОМ

Механізм	Кінетичне рівняння
в розчинах амідів при $c(\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}) > 0,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л та $c(\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}) > 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л	
<p>при <math>s &gt; 0,02</math> В/с</p> $2(\text{ET} + 1/2\text{OM}^{2-} - e) \rightarrow \text{ET}_2\text{OM},$ $n\text{ET}^{\bullet+} + m\text{OM}^{2-} - ne \rightarrow m\text{ET}_2\text{OM}_{\text{адс}} + (n-2m)\text{ET}^{2+},$	$I^{(1)} \approx \kappa c_{\text{ET}}^{1,11} c_{\text{OM}}^{0,51} \exp(-\alpha FE/RT),$ $I^{(2)} \approx \kappa c_{\text{ET}}^{-0,45} c_{\text{OM}}^{0,1} \exp(-\alpha FE/RT)$ <p style="text-align: right;">(4)</p>
в розчинах амідів при $c(\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}) < 0,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л та $c(\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}) < 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л	
$\text{ET} - e \leftrightarrow \text{ET}^{\bullet+},$ $x\text{ET}^{\bullet+} + y\text{OM}^{2-} \leftrightarrow \text{ET}_x\text{OM}_y,$ $n\text{ET}^{\bullet+} + m\text{OM}^{2-} - ne \rightarrow m\text{ET}_2\text{OM}_{\text{адс}} + (n-2m)\text{ET}^{2+},$	$I^{(1)} \approx \kappa c_{\text{ET}}^{0,86} c_{\text{OM}}^{0,11} \exp(-\alpha FE/RT),$ $I^{(2)} \approx \kappa c_{\text{ET}}^{0,56} c_{\text{OM}}^{-1,76} \exp(-\alpha FE/RT)$ <p style="text-align: right;">(5)</p>
в хлорвмісних розчинниках	
$2\text{ET}^{\bullet+} + \text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-} \rightarrow \text{ET}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19},$ $\text{ET}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \rightarrow (\text{ET}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19})_{\text{адс}}$	$I^{(1)} \approx \kappa c_{\text{ET}}^{0,98} c_{\text{OM}}^{0,51} \exp(-\alpha FE/RT)$ <p style="text-align: right;">(6)</p>

На підставі отриманих результатів сформовано узагальнену схему процесу окиснення ЕТ в присутності протиіона, результатом якого є утворення на електроді нової фази ІРС (рис.3). В загальну схему включено всі можливі стадії перетворень за участю ЕТ (дифузійні – об'ємні  $V_d$  та поверхневі  $V_{ds}$ , електрохімічні, адсорбційні) та утворення кристалічної фази  $(\text{ET}_x\text{A}_y)_{\text{кр}}$ . Реалізація стадій залежить від умов електролізу, тому вона є підґрунтям для керування процесом синтезу.

Результати досліджень свідчать, що головним фактором є природа розчинника: в ньому повинні в достатній кількості розчинятися вихідні сполуки - ЕТ та протиіон, на відміну від продуктів синтезу. Фізико-хімічні характеристики розчинника визначають термодинамічні параметри ступінчастого анодного окиснення ЕТ – потенціали напівхвиль. Крім того, природа розчинника впливає на енергію сольватації компонентів розчину, адсорбційні явища, що може привести до зміни імовірних реакцій. Утворення фази ІРС відбувається в наступній хімічній реакції, на яку суттєво впливає і природа протиіона: коефіцієнт дифузії, константа рівноваги хімічної реакції. Крім того, природа аніона обумовлює і фізичні властивості синтезованих солей.

Рисунок 3 – Загальна кінетична схема окиснення ЕТ

**Шостий розділ** присвячено оптимізації складів електролітів та режимів синтезу ІРС, розробці методу діагностики стану електродів та прогнозування результатів синтезу.

Електроліз у системі ДМФ/ЕТ/ОМ в потенціостатичному режимі дозволяє отримувати осад темно-коричневого кольору. Варіювання концентрації протиіона змінює характер осада: при  $c(\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}) > 0,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л та  $c(\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}) > 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л він має вигляд порошку, при менших концентраціях – монокристалів. Це обумовило концентраційні межі ОМ:  $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $0,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л для  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  та  $1 \cdot 10^{-3}$ - $3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л для  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ , за яких в циклічному режимі по першій хвилі ( $s=0,02$ - $0,05$  В/с) на електроді утворюються щільно розташовані кристали ІРС.

На підставі узагальнення впливу електрохімічних параметрів і компонентного складу запропоновано електроліти для синтезу монокристалів ІРС в потенціостатичному режимі (табл.7).

Таблиця 7 – Електроліти для синтезу монокристалів ІРС ЕТ з ОМ у ДМФ

Склад електроліту	№1	№2
ЕТ, моль/л	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
$[(C_4H_9)_4N]_2Mo_6O_{19}$ , моль/л	$0,5 \cdot 10^{-3} - 0,75 \cdot 10^{-3}$	-
$[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ , моль/л	-	$1 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-3}$
$NaClO_4$ , моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$E_{ел-за}$ , В	0,57-0,70	0,57-0,70
$t$ , °С	20-30	20-30
швидкість росту, мм/год	0,02-0,08	0,02-0,08

При заміні протиіонів ОМ на сполуки  $dmid^{2-}$  застосування стаціонарних режимів синтезу виявилось недоцільним, тоді як в циклічних режимах наслідки є позитивними. Так, в системі ДМФ/ $[Bu_4N]BF_4/ET/[Bu_4N][Ni(dmid)_2]$  в діапазоні потенціалів 0,2...2,2 В при  $s=0,02-0,10$  В/с на електроді утворюється суцільна плівка чорного кольору значної товщини, слабо зчеплена з поверхнею. Оскільки існує пропорційна залежність між інтенсивністю забарвлення СМ та їх провідністю, отриманні ІРС можна вважати досить провідними. Тому результати вимірів провідності, яка становить  $0,54 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , виявились вельми очікуваними.

У суміші розчинників АЦН і АЦ співвідношенням 1:1 у циклічному режимі при потенціалах 0,30...0,56 В отримано блискучі пірамідальні кристали  $[(C_4H_9)_4N]_x[Ni(dmid)_2]_y$ . В інших розчинниках електроліз в різних режимах приводить до утворення полікристалічного неблискучого осаду.

Осади, отримані потенціостатичним електролізом в хлорвмісних розчинниках (ДХМ, ДХЕ) в системах  $[Bu_4N]ClO_4/ET/[Bu_4N]_2[W_6O_{19}]$  та  $[Bu_4N]ClO_4/ET/[Bu_4N]_2[Mo_6O_{19}]$ , являють собою суцільний полікристалічний підшар, на якому формується значна кількість щільно розташованих блискучих кристалів. Для цих систем не виявлено залежності характеру осаду від концентрації протиіонів. Перехід до циклічного режиму сприяє утворенню щільно розташованих по всій поверхні електрода блискучих кристалів без полікристалічного підшару. Значення струму протягом електролізу не змінюється, хоча потенціал напівхвилі зсувається в негативний бік на 70 мВ. При  $c(ET) > 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л без ОМ на електроді утворюється сіль ЕТ з перхлорат-іоном у вигляді блискучих чорних пластин, тоді як при  $ET < 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л утворюються хаотично розташовані шестикутні тонкі пластини зеленого кольору. При потенціостатичному електролізі в діапазоні потенціалів 0,75...0,85 В струм з часом зростає, а при 0,65...0,70 В – падає. Циклювання по першій хвилі приводить до формування на електроді кристалів, схожих на отримані в потенціостатичному режимі, але більш тонких. Швидкість росту кристалів дуже висока, при цьому зі збільшенням числа циклів ЦВАГ трансформується в пряму лінію, а значення струму різко зростає (рис.4).

Флуоресцентній аналіз показав наявність Мо та W в складі синтезованих солей.

На підставі досліджень запропоновано електроліт для синтезу монокристалів перхлорату ЕТ в потенціостатичному режимі:  $c(ET)=1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $(C_4H_9)_4NClO_4=10 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $E_{ел-за}=0,6-0,85$  В,  $t=20-30$ °С, швидкість росту 0,15-0,75 мм/год.

Рисунок 4. – Циклічні вольтамперограми окиснення ЕТ в розчині ДХМ,  $(C_4H_9)_4NClO_4$ , ЕТ:  $s=0,05$  В/с. Кількість циклів: 1 (1), 500 (2)

Для діагностики природи та стану нової фази застосовано метод електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС): виділено кількісні параметри ідентифікації; проведено формаліза-

цію дискретних станів системи  $S_i$ ; побудовано її топологічний граф  $G(S_i, t)$ ; ідентифіковано відгуки окремих станів. Встановлено, що форма годографів імпедансу Pt/ІРС – електрода залежить від тривалості електросинтезу, а також від електричної провідності синтезованих ІРС (табл. 8). Так систему Pt/електроліт до початку синтезу, враховуючи тільки зміни в об'ємі розчину, можна надати моделлю ідеально поляризованого електрода. Електрод, на якому перебігає електрохімічна реакція без специфічної адсорбції компонентів за умов, що на поверхні утворюється провідна фаза ( $\rho \rightarrow \infty$ ), можна, в першому наближенні, описати моделлю Ершлера-Рендлса, в якій транспортування речовини лімітується напівнескінченною дифузією. В більшості випадків (розведений електроліт, неідеальний закон Фіка) дифузія описується не імпедансом Варбурга, а елементом сталої фази (в модифікованій моделі Ершлера-Рендлса), неоднорідність поверхні враховує узагальнена модель Рендлса, яка апроксимується кінцевими елементами сталої фази. Електрод, на поверхні якого сформовано низькопровідну фазу ( $\rho \rightarrow 0$ ), для якої існує кінцевий струм обміну, можна описати схемою Войта. За цих умов фарадеївський процес на поверхні електрода ускладнений високим опором продукту. На кінцевій стадії синтезу стан електрода надано моделлю Максвела, паралельні гілки якої мають свою структуру та відбивають одночасний перебіг явищ, внесок яких визначається ваговими коефіцієнтами (площею їх локалізації). Спектри електродного імпедансу, отримані в процесі електросинтезу ІРС на основі ЕТ та dmid, продемонстрували придатність ЕІС та запропонованого підходу до контролю за станом електрода.

Таблиця 8 – Залежність ЕІС відгуку системи від природи синтезованої ІРС

Склад електроліту	Режим електролізу	Годограф імпедансу	Провідність ІРС $\rho$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
<b>Pt (до початку електролізу)</b>			
Апротонний розчинник, фонова сіль, ЕТ, протион	-		-
<b>Pt – провідна фаза ІРС</b>			
ДХМ, $(C_4H_9)_4NClO_4$ , ЕТ	потенціостатичний		$5,6 \cdot 10^{-2}$
	циклічний		$1 \cdot 10^{-3}$
ДМФ, $(C_4H_9)_4NBF_4$ , ЕТ, $(C_4H_9)_4N[Ni(dmid)_2]$	циклічний		0,54
ДМФ, $NaClO_4$ , ЕТ, $[(C_4H_9)_4N]_2Mo_6O_{19}$	потенціостатичний		3
АЦН, АЦ, $(C_4H_9)_4NClO_4$ , $(C_4H_9)_4N[Ni(dmid)_2]$	циклічний	$>1 \cdot 10^{-8}$	
<b>Pt – непровідна фаза ІРС</b>			
ДМФ, $(C_4H_9)_4NBF_4$ , ЕТ, $(C_4H_9)_4N[Ni(dmid)_2]$	потенціостатичний		$<1 \cdot 10^{-8}$
ДХМ, $(C_4H_9)_4NClO_4$ , ЕТ, $[(C_4H_9)_4N]_2Mo_6O_{19}$	потенціостатичний		$<1 \cdot 10^{-8}$

Показано, що застосування імпедансної спектроскопії для діагностики стану електрода в процесі електросинтезу СМ, особливо на початкових стадіях, дозволяє суттєво збільшити надійність прогнозу результатів синтезу і звести до мінімуму витрати часу та коштовних інтермедіатів.

**У сьомому розділі** проаналізовано вплив окремих стадій на умови та швидкість формування ІРС, також обґрунтовано застосування імпульсного електролізу і оптимізовано його режими щодо керування процесом синтезу.

Кристали ІРС формуються внаслідок хімічної взаємодії катіон-радикалу ЕТ і протиіонів з утворенням нерозчинної фази - кінцевого продукту, за умов, що його розчинність (добуток розчинності) мала, а значення констант рівноваги  $K_p$  і швидкість утворення  $ET^{•+}$  – великі. Для отримання якісних монокристалів необхідно запобігати пересиченню приелектродного шару по  $ET^{•+}$ , яке може призвести до спонтанного зародкоутворення, наслідком якого буде утворення дрібнокристалічних або порошкових осадів. Тому найважливішим чинником керування процесом є концентрація катіон-радикала, яку можна ефективно регулювати лише одним способом - швидкістю анодної реакції.

Рисунок 5. - Вплив параметрів імпульсного електролізу на кількість центрів кристалізації ІРС в розчині ДМФ,  $NaClO_4$ , ЕТ,  $[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ ,  $E_i=0,65V$ ,  $E_{об}=-0,2V$ : ( $T_n$ ) тривалість паузи при  $T_i=5c$ ,  $T_{об}=10c$ ; ( $T_i$ ) прямого імпульсу при  $T_n=10c$ ,  $T_{об}=10c$ ; ( $T_{об}$ ) оборотного імпульсу при  $T_i=5c$ ,  $T_n=2c$ ; ( $T'_{об}$ ) оборотного імпульсу при  $T_i=10c$ ,  $T_n=10c$

ристовували наступні режими: 1) потеціостатичний, 2) гальваностатичний, 3) потенціостатичні та гальваностатичні режими з додатковими зворотними імпульсами, 4) електроліз з одиночним імпульсом потенціалу.

Режим електролізу одиночним імпульсом потенціалу з  $T_i=2-10$  с дозволив ефективно керувати кількістю центрів кристалізації, але оскільки електроліз ведуть при незначній поляризації (до 10 мВ), швидкість росту кристалів в цілому залишалась низькою.

У розчинах амідів збільшення амплітуди прямого імпульсу приводить до росту кількості центрів кристалізації. Зменшення тривалості імпульсу вдвічі - зменшило кількість, а зниження до 2 с - майже виключило можливість формування центрів кристалізації (рис.5). Збільшення тривалості паузи спочатку приводить до зниження кількості центрів, а потім їх зростання. Застосування зворотного імпульсу амплітудою до  $-0,2$  В сприяє незначному зростанню кількості центрів, напевно його дія у даному випадку схожа з дією паузи, тобто приводить до вирівнювання концентрації компонентів в приелектродному шарі. Якщо ж тривалість імпульсу складає 10 с, то збільшення часу зворотного імпульсу знижує кількість центрів кристалізації, оскільки за таких умов у зворотному імпульсі відбувається розчинення нестабільних кристалів.

Гальваностатичний імпульсний електроліз з амплітудою  $64$  мкА/см<sup>2</sup> та тривалістю імпульса 0,1-50 мс, паузи – 1-500 мс не дозволяє отримати малу кількість кристалів. Застосування цього режиму значно прискорило швидкість росту кристалів у порівнянні з потенціостатичним електро-

Визначені у п'ятому розділі закономірності окиснення ЕТ в присутності протиіонів використано при встановленні параметрів імпульсного режиму електролізу.

Виходячи з можливості керування формою, розмірами та кількістю зародків за допомогою варіювання параметрів електролізу вико-

лізом до 0,3 мм/год. На підставі досліджень запропоновано режими для синтезу монокристалів оксометалатів ET (табл.9).

Таблиця 9 – Параметри імпульсного електролізу для синтезу монокристалів IPC

Параметри	ET-OM	ET-ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Густина струму, мкА/см <sup>2</sup>	25-70	30-140
Тривалість імпульсу, с	1·10 <sup>-3</sup> -5·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-3</sup> -1·10 <sup>-2</sup>
Тривалість паузи, с	1·10 <sup>-2</sup> -5·10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-2</sup> -1·10 <sup>-1</sup>
Тривалість електролізу, год	5-7	0,5-1,5
Швидкість росту, мм/год	0,2-0,3	1,5-2,5 мм/год

У хлорвмісних розчинниках з протиіоном ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, застосування аналогічних програм імпульсного електролізу приводить до схожих результатів.

Рисунок 6. - Вплив параметрів імпульсного електролізу (скважності та амплітуди) на кількість центрів кристалізації IPC в розчині ДХМ, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, ET

За результатами 3D-моделювання для оптимізації електросинтезу IPC було отримано діаграми залежності кількості монокристалів від потенціалу та скважності імпульсів (рис.6).

Вихідні параметри моделі: E – потенціал електролізу, V; Q – скважність імпульсів; функція відгуку (N) – кількість кристалів IPC.

Інтервали варіювання складали E ∈ {0,6...0,9}, Q ∈ {2...6,5}. Для системи ДХМ/(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/ET було також побудовано математичні моделі залежності кількості кристалів від амплітуди та частоти імпульсів. Аналогічні залежності отримано і для електролітів з OM. На підставі досліджень запропоновано режими синтезу монокристалів IPC (табл.9).

Електроліз у режимі імпульсів потенціалу дозволяє керувати кількістю центрів кристалізації, причому для кожної електрохімічної системи існує свій інтервал скважності (або частоти), в якому кількість центрів досягає максимуму. Електроліз у режимі гальваностатичних імпульсів не виявляє залежності кількості центрів від густини струму, що обумовлено величиною середньої поляризації електроду в імпульсі, яка, в свою чергу, залежить від його амплітуди та тривалості. Однак даний режим значно (інколи в декілька разів або порядків) збільшує швидкість росту кристалів. Для імпульсних режимів знайдено загальну рису: існують межі параметрів імпульсів, в яких синтезуються якісні кристали, а за межами - електроліз приводить до утворення полікристалів або до кристалів, з низькою густиною забарвлення.

На підставі проведених досліджень опрацьовано технологічну схему для електрохімічного синтезу IPC, яка враховує можливість варіювання режимів електролізу, поточний контроль стану кінцевих продуктів, та оптимізацію їх електричних параметрів.

**У додатках** наведено акти використання результатів дисертаційної роботи.

## ВИСНОВКИ

В дисертації сформовано теоретичні підстави вирішення важливої науково-практичної задачі оптимізації технологічного процесу електрохімічного синтезу провідних IPC на основі ET, діагностики та прогнозування властивостей кінцевих продуктів.

1. На підставі розвитку теоретичних уявлень про механізм та кінетику електродних реакцій за участю ЕТ обґрунтовано способи керування технологічним процесом електрохімічного синтезу ІРС та прогнозні моделі для оцінки стану системи ІРС/електрод, які дозволяють цілеспрямовано підходити до синтезу ІРС з заданими електрофізичними властивостями.

2. Вперше встановлено, що в розчинах амідів в діапазоні потенціалів 0,5...0,7 В за стадією переносу заряду перебігає хімічна реакція димеризації катіон-радикалів, а у хлорвмісних розчинниках в діапазоні потенціалів 0,6...0,9 В механізм анодного процесу залежить від концентрації ЕТ: при  $c(\text{ET}) > 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л він включає попередню оборотну хімічну реакцію та нерівноважну адсорбцію ЕТ, а у розведених розчинах – наступну оборотну хімічну реакцію сполучення ЕТ з перхлорат-іоном. На підставі визначених кінетичних параметрів (коефіцієнтів дифузії ЕТ, коефіцієнтів переносу та констант швидкості хімічних реакцій) обґрунтовано концентраційні межі та область потенціалів окиснення ЕТ до катіон-радикалу, що є інтермедіатом для створення провідних сполук.

3. За даними циклічної вольтамперометрії визначено кінетичні параметри катодної реакції за участю протиіонів ІРС - оксометалатів ( $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ,  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ) (коефіцієнт переносу, гетерогенні константи швидкості, струми обміну, стандартні потенціали, коефіцієнти дифузії) і встановлено, що процес лімітується стадією переносу заряду, а швидкість транспортування  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  в 3-5 разів менша, ніж  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ , що застосовано для оптимізації складу електроліту для синтезу ІРС.

4. Встановлено, що катодне відновлення протиіонів ІРС на основі комплексів  $[\text{Fe}(\text{dmid})_2]$  та  $[\text{Co}(\text{dmid})_2]$  лімітується стадією переносу заряду, а комплекс  $[\text{Ni}(\text{dmid})_2]$  відновлюється зі змішаним контролем (гальмування стадій розряду та дифузії), визначено кінетичні параметри катодних реакцій. Перебіг анодного процесу ускладнено хімічними реакціями та адсорбційними явищами, вплив яких залежить від природи розчинника. Визначено, що комплекс  $[\text{Ni}(\text{dmid})_2]_n^{n-}$  є перспективним протиіоном для створення провідних матеріалів.

5. Визначено вплив протиіонів на механізм електроокиснення ЕТ та характер синтезованих солей і встановлено, що при концентраціях оксометалатів  $c(\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}) > 3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $c(\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}) > 0,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л ІРС формуються у вигляді порошку, при менших концентраціях – монокристалів, що пояснюється впливом процесів транспортування.

6. На підставі встановлених кінетичних закономірностей побудовано загальну кінетичну модель синтезу ІРС на основі ЕТ, з використанням якої обґрунтовано технологічні засоби керування електрохімічним синтезом ІРС.

7. За даними імпедансних вимірів із залученням топологічного принципу формалізації вперше запропоновано підхід до діагностики початкових стадій електрохімічного синтезу ІРС, використання якого дозволяє проводити попередню оцінку провідних властивостей синтезованої фази. Перевірка прогнозних оцінок довела адекватність уявлень і доцільність їх використання до прогнозування стану системи електрод/ІРС/електроліт.

8. На підставі розвитку теоретичних уявлень про електрохімічний синтез ІРС вперше запропоновані нестационарні режими електролізу, які дозволяють керувати процесом вирощування ІРС за кількістю центрів зародкоутворення, розмірами та забарвленням кристалів, а також інтенсифікувати процес вирощування на один або два порядки величини часу електролізу.

9. Запропоновано склади електролітів для синтезу монокристалів IPC з  $W_6O_{19}^{2-}$ ,  $Mo_6O_{19}^{2-}$  та  $SiO_4^-$  аніонами, за допомогою комп'ютерного моделювання побудовано 3D-діаграми, застосовані для оптимізації процесів імпульсним електролізом. Запропонований технологічний процес використовується в ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України та ХНУ ім. В.Н. Каразіна МОН України.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Електрохімічний синтез органічних надпровідникових матеріалів // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ „ХПІ”. - 2002. - №6. - Т.2. - С.99-103.

Здобувачем досліджено поляризаційні залежності, з яких визначено вплив природи розчинника на електрохімічну поведінку сполуки-донора.

2. Ведь М., Сахненко М., Штефан В., Желавська Ю. Електрохімічний моніторинг захисних покриттів // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-Львів: ФМІ НАН України. - 2002. - Спецвипуск №3. - Т.1.- С.364-366.

Здобувачем проведено аналіз методів діагностики електрохімічних систем, визначені параметри хімічних, електрохімічних та фазових перетворень.

3. Pospelov A.P., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Alexandrov Y.L., Shtefan V.V., Kravchenko A.V., Kamarchuk G.V. High-conductivity organic metals as electrode materials // Material science.- 2002. - V.20. - No.3. - P.65-73.

Здобувачем здійснено аналіз даних поляризаційних досліджень, проаналізовано доцільність імпедансного методу для встановлення електродної активності синтезованих сполук.

4. Сахненко М., Александров Ю., Артеменко В., Ведь М., Желавський С., Штефан В., Ладигін О. Функціональні електрохімічні покриття з прогнозованими властивостями // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - Львів: ФМІ НАН України. – 2004.– Спецвипуск №4.- Т.1. – С. 334-339.

Здобувачем проведено імпедансні дослідження процесу утворення фази органічних матеріалів. Проаналізовано спектри відгуку на різних етапах електросинтезу.

5. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Особенности анодного окисления бис(этилендитио)тетрааифульвалена в присутствии гексамолибдат-иона // Вопросы химии и химической технологии. - Днепропетровск: УГХТУ. - 2004. – № 2. – С.166-170.

Здобувачем визначено порядки анодних реакцій окиснення органічного донора, з використанням яких побудовано кінетичні рівняння. Запропоновано механізми електродних реакцій, що перебігають в розчинах амідів.

6. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Камарчук Г.В. Кинетика электросинтеза катион-радикальных солей на основе BEDT – TTF // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.- Харків: НТУ „ХПІ”. – 2004.– № 15.–Т.2. – С. 133-136.

Здобувачем проведено комплексне дослідження анодного окиснення органічного донора в присутності аніонів акцепторів. На підставі отриманих результатів доведено можливість електрохімічного синтезу катион-радикальних солей у нестационарному режимі.

7. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Механизм анодного окисления ET в присутствии оксометаллатов // Вопросы химии и химической технологии.- Днепропетровск: УГХТУ. -2004.– №5. – С.199-203.



Здобувачем визначено кінетичні параметри катодного відновлення аніонів-акцепторів та анодного окиснення органічного донора. Проведено синтез іон-радикальних солей в потеціостатичних умовах.

8. Штефан В.В., Кравченко Т.А., Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Камарчук Г.В. Электродные процессы с участием комплексов dmid // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ „ХПІ”. - 2004.– № 32.–Т.2. – С.152-157.

Здобувачем досліджено вплив природи розчинника на кінетичні параметри окисно-відновних реакцій за участю органічних комплексів.

9. Ведь М.В., Штефан В.В., Сахненко Н.Д. Диагностика начальных стадий электрокристаллизации синтетических металлов // Вопросы химии и химической технологии. -Днепропетровск: УГХТУ.- 2004.– № 6. – С.106-110.

Здобувачем отримано імпедансні спектри системи електрод/іон-радикальна сіль, визначено параметри еквівалентних електричних схем, доведено їх адекватність.

10. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Штефан В.В., Ожгихина С.В. Закономерности электросинтеза проводящих катион-радикальных солей // Вестник науки и техники.- Харьков: НТУ “ХПІ”, ООО „ХДТ”. – 2004.–№4. – С.55-64.

Здобувачем проведено аналіз імпедансних спектрів, встановлено параметри еквівалентних електричних схем. Розвинуто теоретичні уявлення про електрохімічний синтез катіон-радикальних солей в різних умовах електролізу.

11. Сахненко М., Ведь М., Поспелов О., Штефан В., Стародуб В., Камарчук Г. Оптимізація електрохімічного синтезу органічних металів  $(ET)_m Y_n$  // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – Львів: ЛНУ.- 2002.- Вип.42. - Ч.1. - С.127-131.

Здобувачем визначено електрохімічні параметри інтермедіатів органічних металів, здійснено аналіз експериментальних даних щодо впливу аніонів на окисно-відновні потенціали.

12. Pospelov A., Ved M., Sakhnenko N., Alexandrov Yu., Shtefan V., Kravchenko A., Kamarchuk G. High conductivity organic metals as electrode materials // 4-th International Conference on Electronic Process in Organic Materials. -Lviv, Ukraine, June 3-8, 2002. - Kiyv: Науковий світ. – 2002.- С.48.

Здобувачем встановлено кінетику електрохімічних процесів в системі метал-органічний провідник.

13. Ved M., Sakhnenko N., Pospelov A., Alexandrov Yu., Shtefan V., Kamarchuk G. Electrochemical reactions under tetrathiafulvalene based organic metals synthesis // Abstr. of 53<sup>rd</sup> Annual ISE Meeting, Dusseldorf, Germany, 2002. – P.357.

Здобувачем за результатами експериментальних досліджень встановлено потенціали напівхвиль окиснення органічного донора в різних апротонних розчинниках.

14. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Особливості окиснення BEDT – TTF в присутності оксометалатів в апротонних розчинниках // Доповіді міжнар. наук.-практ. конф. “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, здоров’я”, 15-16 травня 2003р. -Харків: НТУ ”ХПІ”.- С.378.

Здобувачем обґрунтовано і експериментально доведено вплив природи аніона-акцептора на механізм окиснення органічного донора. На підставі експериментальних даних надано загальну характеристику електродних процесів.

15. Shtefan V., Ved M., Sakhnenko N. Electrochemical oxidation of bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene // Тези доп. I Міжнар. наук.-техн. конф. студентів і аспірантів “Хімія і сучасні технології”, 26–28 травня 2003р. -Дніпропетровськ: УДХТУ. – С.82-83.

Здобувачем проведено аналіз методів визначення механізму електродних реакцій. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено природу лімітуючої стадії окиснення органічного донора в розчинах амідів.

16. Shtefan V.V., Sakhnenko M.D., Ved M.V. Anodic oxidation of BEDT – TTF based conducting salts synthesis // Тези доповідей Відкритої Всеукраїнської конф. молодих вчених та науковців “Сучасні питання матеріалознавства”, Харків, 9 – 13 вересня 2003 р.- Харків: НТК „Інститут монокристалів”. – С.62.

Здобувачем експериментально обґрунтовано шляхи керування синтезом іон-радикальних солей.

17. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Кінетика електросинтезу катіон-радикальних солей на основі BEDT – TTF // Доповіді міжнар. наук.-практ. конф. “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, здоров'я”, 20-21 травня 2004 р.- Харків: НТУ ”ХПІ”. – С.485.

Здобувачем обговорено методологію синтезу катіон-радикальних солей та вплив параметрів електролізу на якість отриманих сполук.

18. Sakhnenko N., Ved M., Shtefan V., Alexandrov Yu., Kravchenko A., Gudimenko V., Kamarchuk G. Voltammetry of BEDT-TTF / polyoxoanion system // Abstracts of the 5-th Int. Conf. "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-5), Kyiv, May 24-29, 2004. -Kyiv: Naukoviy svit. – P.82-83.

Здобувачем за результатами експериментальних досліджень надано характеристичні залежності та критерії електрохімічної поведінки компонентів іон-радикальних солей.

## АНОТАЦІЇ

**Штефан В.В. Удосконалення процесу електрохімічного синтезу іон-радикальних солей. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2005 р.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ удосконалення електрохімічного синтезу іон-радикальних солей на підставі розвитку уявлень про механізм їх формування. Обґрунтовано узагальнений механізм анодного окиснення ЕТ в апротонних розчинниках, встановлено, що електродна реакція в розчинах амідів включає димеризацію катіон-радикалів, а в хлорвмісних розчинниках залежно від концентрації ЕТ має місце наступна хімічна реакція псевдопершого порядку або адсорбція і попередня хімічна реакція. Вміст оксометалатів в розчинах амідів впливає на механізм анодних реакцій через відміну коефіцієнтів дифузії протиіонів, що веде до утворення ІРС у вигляді полікристалічного порошку або монокристалів. На підставі аналізу кінетичних параметрів катодних реакцій за участю комплексів ізодитіон-он-дитіолатів з металами родини Феруму доведено, що комплекси Нікеля є перспективними протиіонами для створення провідних матеріалів. Вперше синтезовано іон-радикальні солі за участю оксометалат-, перхлорат-іонів та нікелатів dmid у нестационарних режимах. Визначено межі варіювання параметрів електролізу (потенціал, густина струму, швидкість розгортання, тривалість прямого та зворотного імпульсу, паузи) для керування синтезом ІРС за такими характеристиками, як кількість центрів зародкоутворення, розміри та форма кристалів, швидкість росту. Для діагностики початкових стадій синтезу, а також прогнозування електропровідності синтезованих ІРС застосовано метод імпедансної спектроскопії. Запропоновано технологію керованого синтезу ІРС з прогнозованими властивостями.

*Ключові слова:* електрохімічний синтез, іон-радикальна сіль, механізм анодних реакцій, нестационарний електроліз, імпедансна спектроскопія, технологічний процес.

**Штефан В.В. Совершенствование процесса электрохимического синтеза ион-радикальных солей. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2005 г.

Диссертация посвящена разработке научных основ совершенствования электрохимического синтеза ион-радикальных солей на основе информации о механизме реакций, протекающих при формировании конечного продукта. Литературный обзор, посвященный электрохимическому синтезу ион-радикальных солей, показал, что наиболее распространенным при выращивании кристаллов является гальваностатический электролиз с низкими плотностями тока. В связи с этим актуальным является применение нестационарных режимов электролиза, позволяющих управлять процессом синтеза проводящих материалов.

Методом линейной и циклической вольтамперометрии проведено исследование электрохимического поведения ЕТ при концентрациях  $1 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в апротонных растворителях. По характеру зависимостей  $\lg[I^{2/3}/(I_d-I)]-E$  и  $\lg[I^{3/2}/(I_d-I)]-E$ , установлено, что в растворах амидов анодное окисление ЕТ включает реакцию димеризации катион-радикалов, рассчитаны значения коэффициентов переноса стадии окисления  $ET^+$  до дикатиона. Значения коэффициентов диффузии ЕТ, константы скорости реакции димеризации определены из зависимостей тока пика и потенциала пика от скорости развертки потенциала. Установлено, что механизм анодного окисления ЕТ в хлорсодержащих растворителях при  $c(ET) < 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л включает последующую химическую реакцию псевдопервого порядка, из соотношения токов обратного и прямого пиков рассчитана ее константа скорости  $k_f = 1,9 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . При  $c(ET) > 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л зависимость величины  $I_{пк}^{(1)}/I_{па}^{(1)}$  от скорости развертки потенциала указывает на обратимую предшествующую химическую реакцию.

Установлено, что  $W_6O_{19}^{2-}$  - и  $Mo_6O_{19}^{2-}$  -ионы при анодной поляризации проявляют индеферентность, а при катодной - необратимо восстанавливаются:  $Mo_6O_{19}^{2-}$  через две последовательные одноэлектронные и  $W_6O_{19}^{2-}$  - одну одноэлектронную стадии. Определены кинетические параметры реакции восстановления оксометаллат-ионов. Установлено, что скорость диффузии  $Mo_6O_{19}^{2-}$  в 2,5-5 раз выше, чем  $W_6O_{19}^{2-}$ . Показано, что процесс окисления комплексов изодитион-он-дителилатов металлов группы железа  $[M(dmid)_2]^-$ , где М - Fe, Ni, Co осложнен химическими реакциями и адсорбционными явлениями, вклад которых зависит от природы растворителей. По характеристическим критериям установлено, что восстановление комплексов до  $[M(dmid)_2]^{2-}$  носит квазиобратимый или необратимый характер. Анализ кинетических параметров свидетельствует, что комплекс  $[Ni(dmid)_2]^-$  является перспективным противоионом для проводящих материалов.

Содержание оксометаллат-ионов в растворах амидов влияет на механизм окисления ЕТ и характер получаемых осадков. Методом хроноамперометрии установлено наличие стадии адсорбции продуктов электролиза. В хлорсодержащих растворителях концентрация противоионов не влияет на протекание анодного процесса, который осложнен адсорбцией и химическими реакциями.

На основании полученных результатов предложена схема процесса окисления ЕТ в присутствии противоионов, результатом которого является образование на электроде новой фазы. В схему включены все наблюдаемые явления, реализация которых зависит от условий электролиза.

Проведена оптимизация составов электролитов и подобраны параметры электролиза в потенциостатическом режиме. Установлено, что для синтеза ион-радикальных солей с противоионом  $[\text{Ni}(\text{dmid})_2]^-$  целесообразно использовать режим циклирования потенциала.

Методом импедансной спектроскопии установлено, что каждому состоянию электрода, зависящему от времени синтеза, природы компонентов и характера осадка, соответствует дискретная модель. Это создает предпосылки к использованию импедансометрии для диагностики состояния электрода в процессе синтеза органических металлов, особенно на начальных стадиях.

Проанализировано влияние скорости диффузии, коэффициента переноса заряда, константы скорости химической реакции на условия и скорость формирования ион-радикальных солей. Сделаны выводы относительно управления электролизом для создания качественных монокристаллов. Целесообразность применения импульсного электролиза обусловлена возможностью управления количеством центров зародышеобразования, формой кристаллов и ускорения процесса роста кристаллов на два порядка. Проанализировано влияние параметров электролиза на выходные характеристики конечного продукта и предложены режимы импульсного электролиза для синтеза ион-радикальных солей с оксометаллат- и перхлорат-ионами, построены математические модели исследуемых систем. Определена удельная электрическая проводимость синтезированных солей, которая находится в пределах  $1 \cdot 10^{-3} - 3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Предложена технология управляемого синтеза ион-радикальных солей с прогнозируемыми свойствами.

*Ключевые слова:* электрохимический синтез, ион-радикальная соль, механизм анодных реакций, нестационарный электролиз, импедансная спектроскопия, технологический процесс.

**Shtefan V.V. The improvement of radical ion salt electrochemical synthesis process. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of the Candidate of Technical sciences according to the speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry, National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2005.

Thesis is dedicated to the elaboration of scientific foundations of radical ion salts electrochemical synthesis improvement on the basis of reaction mechanism development. General anodic oxidation ET mechanism in aprotic solvents was substantiated. Anodic reaction in amide solution was established to include radical cation dimerization. In chlorocarbon solvents the case in which the reversible quasiferst order chemical reaction follows the reversible charge transfer or the case in which the reversible chemical reaction and adsorption precede the reversible charge transfer there are depending on ET concentration. The oxometallate content in amide solutions influences on anodic reaction mechanism and sediment nature. The cathodic reaction kinetic parameters of isodithion-on-dithiolatemetallates complex of family Iron were investigated. Nickel complex was determined to be perspective accoun ion for conducting materials synthesis. First, radical ion salts with the oxometallate and perchlorate ion and Nickel complex were synthesized under nonstationary electrolysis. The electrolysis parameter bounds (potential, current density, voltage scan rate, anodic and cathodic impulse duration) were determined for radical ion salts synthesis control by crystallization centers number, size and form of crystals, growth rate. Method of impedance spectroscopy was used for diagnostic of synthesis initial stages and for forecasting of synthesized radical ion salts conductivity. Technology of radical ion salts guided synthesis with predicted properties was substantiated.

*Keywords:* electrochemical synthesis, radical ion salt, anodic reaction mechanism, nonstationary electrolysis, impedance spectroscopy, technological scheme.