

УДК 541.138.3

Ю.К. Пирский, В.С. Кублановский, В.Н. Кокозей, Д.В. Шевченко

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ — ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Cu/Mn\*

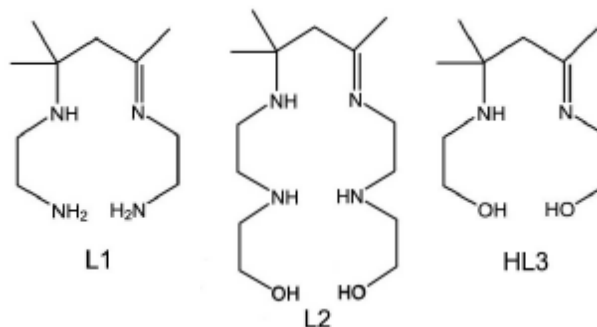
Синтезированы электрокатализаторы восстановления кислорода на основе активированного угля СИТ-1, промотированного продуктами пиролиза гетеробиметаллических комплексов  $\text{Cu(L1)MnCl}_4$  (I),  $\text{Cu(L2)MnCl}_4$  (II),  $\text{Cu(L3)MnCl}_3$  (III) (L1 = 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен; L2 = 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен; L3 = 1-гидрокси-9-окси-4,6,6-триметил-3,7-дiazанона-3-ен). Определены оптимальные условия синтеза катализаторов, влияющие на эффективность электровосстановления кислорода, и установлен ряд активности катализаторов в зависимости от типа лиганда.

Гетерометаллические комплексы [1—3] как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода могут образовывать более активные катализаторы, по сравнению с монометаллическими, поэтому возрастает интерес к их получению и исследованию [4]. Хорошо известны катализаторы на основе монометаллических комплексов *d*-металлов с фталоцианинами, порфиринами и некоторыми другими азотсодержащими лигандами [5]. Наиболее перспективными комплексами для получения катализаторов можно считать координационные соединения, в которых центральный атом окружен атомами кислорода или азота [6].

Обычно катализаторы электровосстановления кислорода получают адсорбцией комплекса на поверхности носителя с последующей термообработкой в инертной атмосфере [7]. В таких условиях комплексы, содержащие лиганды, координированные через атомы кислорода, образуют на поверхности углеродного носителя активные центры в виде оксидов металлов [1], стехиометрически приближающиеся к составу шпинелей, которые в отличие от обычных шпинелей [8] более активны, так как пиролиз на поверхности носителя приводит к образованию наноразмерных структур. Комплексы, содержащие лиганды, координированные к центральному атому через атомы азота, позволяют имитировать пирополимеры, полученные на основе  $\text{N}_4$ -комплексов [6], и по электроактивности приближаются к ним, однако будут более дешевыми в производстве по сравнению с известными порфириновыми и фталоцианиновыми комплексами

*d*-металлов или платины. При этом применение гетеробиметаллических комплексов открывает большие возможности поиска оптимального сочетания металлов для замены дорогостоящих благородных металлов.

В продолжение работ по исследованию гетерометаллических соединений как прекурсоров электрокатализаторов восстановления кислорода мы изучили Cu/Mn-комплексы  $\text{Cu(L1)MnCl}_4$  (I),  $\text{Cu(L2)MnCl}_4$  (II) и  $\text{Cu(L3)MnCl}_3$  (III) (L1 = 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен; L2 = 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен; L3 = 1-гидрокси-9-окси-4,6,6-триметил-3,7-дiazанона-3-ен), полученные прямым температурным синтезом [9].



Для получения электрокатализаторов исследуемые комплексы растворяли в диметилформамиде и адсорбировали на высокопористый уголь СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью  $850 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (измеренные по БЭТ) в расчете на 10 %-е содержание меди. После высу-

\* Работа выполнена при частичной поддержке ГФФИ Украины (проект № 14.3/005).

шивания на воздухе в течение 24 ч проводили термообработку углеродных материалов с нанесенными комплексными соединениями при различных температурах (в интервале 200—800 °C) в атмосфере аргона. Для этого навеску угля СИТ-1 с адсорбированным комплексом массой 100 мг помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон, постепенно нагревая до необходимой температуры, и выдерживали в течение одного часа. Термообработке подвергали образцы при фиксированных температурах (200, 400, 600, 800 °C) и затем исследовали их каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

Состав продуктов пиролиза комплексов на поверхности углеродного носителя устанавливали с помощью термического анализа и метода термодесорбции с масс-спектроскопическим анализом десорбируемых частиц. Термический анализ в интервале 20—900 °C выполняли в атмосфере аргона на дериватографе системы Паулик–Эрдей Q-1500D MOM Будапешт (навеска ~140 мг, ТГ=500, скорость нагрева 10 °C·мин<sup>-1</sup>). В качестве эталонного образца использовали свежепрокаленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разложение комплексов сопровождается сильным экзотермическим эффектом в интервале температур 180—220 °C, поэтому для снятия дериватограмм готовили смеси комплексов с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении комплекс : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:4.

Анализ частиц, десорбируемых в интервале температур 20—800 °C при скорости нагрева 10 °C·мин<sup>-1</sup>, проводили на масс-спектрометре МХ-1302М (вакуум 10<sup>-6</sup> Па; навеска комплекса 1 мг).

Термодесорбционные масс-спектры для частиц с *m/z* = 16, 17, 28 и 36 приведены на рис. 1. Как показал анализ дериватограмм и масс-спек-

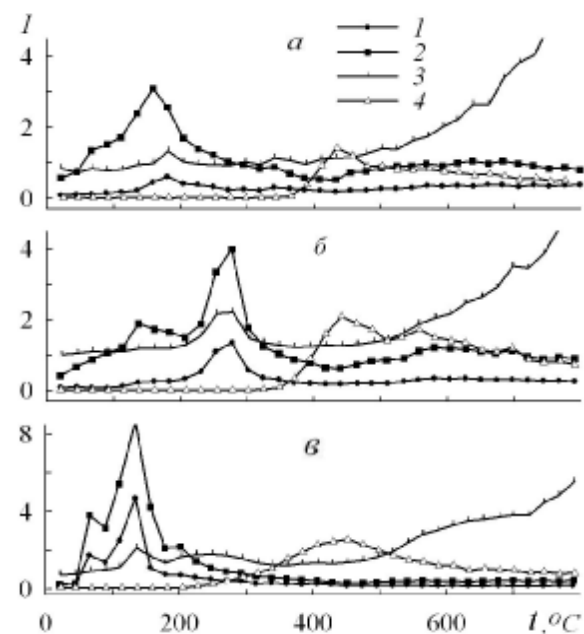


Рис. 1. Термодесорбционные масс-спектры комплексов Cu(L1)MnCl<sub>3</sub> (а), Cu(L2)MnCl<sub>4</sub> (б), Cu(L3)MnCl<sub>4</sub> (в) в вакууме 10<sup>-6</sup> Па и скорости нагрева 10 °C/мин; *m/z* (отношение массы десорбируемых частиц к заряду): 16 (1), 17 (2), 28 (3), 36 (4); *t* — температура нагрева, °C; *I* — интенсивность ионного тока, отн. ед.

тров, процесс термолитиза всех комплексов условно можно разделить на три основные стадии (табл. 1).

Пиролиз комплекса I начинается с разложения лиганда с образованием азотсодержащих соединений. В температурном интервале 100—220 °C, по данным термогравиметрического анализа (табл. 1), потери массы составляют 6.5 %. В этом интервале температур в масс-спектре присутствуют пики основных частиц, а также продуктов их распа-

Т а б л и ц а 1

**Результаты термогравиметрического и термодесорбционного масс-спектрометрического анализов**

Комп-лекс	Стадия	<i>t</i> , °C	Потеря массы, %	Частицы, идентифицированные в масс-спектре десорбированных продуктов термолитиза
I	1	100–220	6.5	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	2	220–330	14.5	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	3	330–900	32.2	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , HCl <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
II	1	70–180	6.2	O <sup>+</sup> , OH <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
	2	180–250	5.0	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	3	250–900	50.5	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , HCl <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
III	1	80–200	19.8	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , O <sup>+</sup> , OH <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	2	200–350	14.0	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	3	350–900	19.3	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , O <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup> , HCl <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>

да:  $\text{CNH}_2^+$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  (30),  $\text{NH}_2^+$  (16),  $\text{NH}_3^+$  (17). На второй стадии разложения комплекса I (220—330 °С) продолжается разложение лиганда L1, при этом потеря массы составляет 14.5 %, а в масс-спектрах, кроме вышеуказанных, регистрируются пики более тяжелых частиц ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_4^+$ ), а также продукты их распада. На третьей стадии (330—900 °С, потеря массы 32.2 %) начинается разложение комплексного аниона  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ . В масс-спектре, кроме вышеперечисленных частиц, появляется пик  $\text{HCl}^+$  (табл. 1). Однако при температуре 900 °С разложение комплекса не заканчивается. Масса образовавшегося остатка составляет 46.8 % (вычислено 46.7 %) от исходной и, вероятно, представляет собой смесь  $\text{MnCl}_2$  с продуктами неполного разложения комплекса I, содержащими медь, азот и углерод.

Термическое разложение комплекса II в температурном интервале 70—180 °С начинается с отщепления воды, что соответствует потере массы 6.2 %. При этих температурах в масс-спектрах можно идентифицировать частицу  $\text{H}_2\text{O}^+$ , а также продукты ее распада ( $\text{O}^+$  и  $\text{OH}^+$ ). Дальнейшее разложение комплекса II протекает подобно комплексу I. Так, в масс-спектрах продуктов пиролиза второй стадии (180—250 °С, потеря массы 5.0 %) также присутствуют пики азотсодержащих частиц и продуктов их распада (табл. 1). Третья стадия (250—900 °С, потеря массы 50.5 %), как и в случае комплекса I, характеризуется потерей хлора и появлением в масс-спектрах пиков частиц  $\text{HCl}^+$ . Продукт пиролиза, полученный при температуре 900 °С, вероятно, также представляет собой смесь  $\text{MnCl}_2$  с продуктами неполного разложения комплекса II, содержащими медь, азот и углерод.

На первой стадии термолитического разложения комплекса III (80—200 °С, потеря массы 19.8 %) наблюдается отщепление воды и разложение лиганда L3 с образованием азотсодержащих соединений (табл. 1). На второй стадии (200—350 °С, потеря массы 14.0 %) разложение лиганда продолжается, а третья стадия (350—900 °С, потеря массы 19.3 %), как и в случае комплексов I и II, характеризуется удалением хлора в виде  $\text{HCl}$ . Однако в отличие от предыдущих комплексов комплекс III при температуре 900 °С разлагается практически полностью с образованием смеси  $\text{MnCl}_2$  и оксида меди (I), который образуется из  $\text{CuO}$  при 800 °С. Масса полученного остатка составляет 46.9 % (вычислено 46.3 %) от исходной массы комплекса III.

Полученные катализаторы исследовали при

температуре 20 °С методом "плавающего" газодиффузионного электрода [10] в реакции электрохимического восстановления кислорода в трехэлектродной электрохимической ячейке с 1 М раствором  $\text{KOH}$  и разделенными катодным и анодным пространствами. "Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку из гидрофобизированной ацетиленовой сажи, содержащую 30 % мас. политетрафторэтилена весом 300 мг, удельной плотностью  $0.95 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, спрессованную под давлением 50—70  $\text{кг}\cdot\text{см}^{-2}$ , в которую был впрессован никелевый проволочный токоотвод. На поверхность электрода наносили слой исследуемого электрокатализатора с размером частиц менее 20 мкм в количестве  $\sim 1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  и подпрессовывали при давлении 50—60  $\text{кг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Такое количество катализатора обеспечивало кинетический режим электрохимической реакции [10]. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 с шагом 10 мВ, ток регистрировали с помощью миллиамперметра М 2020.

Активность катализатора оценивали по значению наблюдаемого тока восстановления кислорода при потенциале  $-0.15 \text{ В}$  и по наклонам поляризационной кривой  $\partial E/\partial \lg j$  ( $b_1$ ,  $b_2$ ). Основные кинетические характеристики электровосстановления кислорода на полученных катализаторах приведены в табл. 2, а зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализатора представлены на рис. 2. Из полученных данных видно, что наибольший

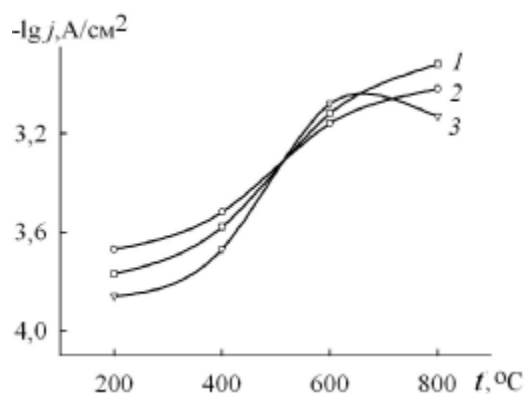


Рис. 2. Зависимости скорости электровосстановления кислорода в 1 М растворе  $\text{KOH}$  при 20 °С на катализаторах (продуктах пиролиза комплексов  $\text{Cu/Mn}$ , нанесенных на СИТ-1) от температуры пиролиза при потенциале  $E = -0.15 \text{ В}$ . Комплекс: 1 —  $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ ; 2 —  $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ ; 3 —  $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ .

Т а б л и ц а 2

Кинетические характеристики процесса электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М растворе КОН при 20 °С на катализаторах — продуктах пиролиза Cu/Mn комплексов при различных температурах

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$j_0, \text{А}\cdot\text{см}^{-2}$	$\partial E/\partial \lg j, \text{В}$	
				$b_1$	$b_2$
СИТ-1	—	-0.036	$1.2 \cdot 10^{-9}$	0.045	0.110
{I + СИТ-1}	200	-0.105	$2.8 \cdot 10^{-8}$	0.056	0.125
	400	-0.118	$3.5 \cdot 10^{-6}$	0.060	0.115
	600	-0.074	$5.6 \cdot 10^{-6}$	0.062	0.121
	800	-0.099	$5.9 \cdot 10^{-6}$	0.063	0.118
{II + СИТ-1}	200	-0.137	$3.6 \cdot 10^{-7}$	0.053	0.126
	400	-0.126	$4.0 \cdot 10^{-6}$	0.057	0.120
	600	-0.101	$5.8 \cdot 10^{-6}$	0.060	0.120
	800	-0.086	$8.0 \cdot 10^{-6}$	0.062	0.116
{III + СИТ-1}	200	-0.132	$3.9 \cdot 10^{-8}$	0.059	0.120
	400	-0.132	$4.3 \cdot 10^{-7}$	0.061	0.122
	600	-0.096	$5.6 \cdot 10^{-7}$	0.055	0.122
	800	-0.105	$5.0 \cdot 10^{-7}$	0.053	0.122

ток восстановления кислорода при -0.15 В имеют электрокатализаторы, полученные при температуре 800 °С из комплекса I и II, причем плотности тока обмена  $j_0$  и углы наклона стационарных поляризационных кривых ( $b_1, b_2$ ) для них соответственно равны ( $j_0 = 5.9 \cdot 10^{-6} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $b_1 = 0.063 \text{ В}$ ,  $b_2 = 0.118 \text{ В}$  для I,  $j_0 = 8.0 \cdot 10^{-6} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $b_1 = 0.062 \text{ В}$ ,  $b_2 = 0.116 \text{ В}$  для комплекса II), а для катализатора, полученного из комплекса III только при 600 °С наблюдались высокие характеристики ( $j_0 = 5.6 \cdot 10^{-7} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $b_1 = 0.053 \text{ В}$ ,  $b_2 = 0.122 \text{ В}$ ).

Известно, что электрокатализаторы, полученные из порфириновых и фталоцианиновых комплексов [5, 12] при температуре около 800 °С, образуют активные центры, химически связанные с углеродным носителем. Таким образом, этот температурный интервал и в нашем случае является оптимальным для синтеза наиболее активных катализаторов из комплексов I и II, которые разлагаются в инертной атмосфере на углеродной поверхности с образованием продуктов пиролиза, связанных с поверхностью углеродного носителя.

Для комплекса III установлено образование наиболее каталитически активных центров при 600 °С, что характерно для кислородсодержащих комплексов [1, 13], которые при этой температуре образуют продукты пиролиза в виде нестехиометрических оксидов. Вероятно, наличие ко-

валентной связи Cu–O в комплексе III способствует образованию оксидных структур на поверхности углеродного носителя, что обеспечивает электрокаталитический эффект восстановления кислорода, в отличие от менее прочной координационной связи Cu–O в комплексе II, которая разрушается уже на первой стадии термоллиза.

Стационарные поляризационные кривые восстановления кислорода для катализаторов, полученных при 800 °С в атмосфере аргона, приведены на рис. 3, из которого видно, что изменение стационарного потенциала электрокатализаторов относительно подложки составляет приблизительно 0.1 В. Сдвиг стационарных поляризационных кривых, по сравнению с СИТ-1, в положительную сторону составил 0.090 В (комплекс I), 0.105 В (комплекс II) и 0.070 В (комплекс III), а углы наклонов  $\partial E/\partial \lg j$  аналогичны углам наклона для активированного угля СИТ-1, что свидетельствует о сходной природе механизма электровосстановления кислорода. Исходя из величин углов наклона, можно предполо-

жить, что электровосстановление кислорода протекает по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через стадию образования пероксида водорода, что характерно для активированных углей [14].

Таким образом, наибольшей активностью обладают электрокатализаторы, полученные в результате термодеструкции гетеробиметалличес-

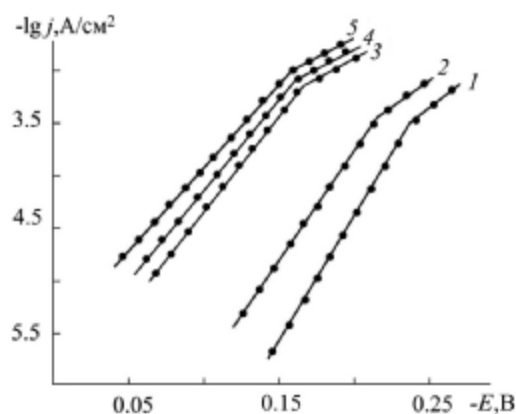


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М растворе КОН при 20 °С, на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2) и для электрокатализаторов, полученных при температуре 800 °С: Cu(L3)MnCl<sub>3</sub> (3), Cu(L1)MnCl<sub>4</sub> (4), Cu(L2)MnCl<sub>4</sub> (5).

ких комплексов  $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$  и  $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$  при температуре  $800^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, а для комплекса  $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$  — при  $600^\circ\text{C}$ . Электрокатализаторы, приготовленные из комплексов I и II, в отличие от катализаторов, полученных из комплекса III, образуют активные центры, в которых фрагменты металл—азот связаны с поверхностью углерода, вероятно, таким же образом, как и в случае пиррополимеров, полученных из  $\text{N}_4$ -комплексов [5]. Электрокатализаторы, синтезированные при  $600^\circ\text{C}$  из комплекса III, содержат металлорганические остатки от разложения комплекса и  $\text{CuO}$ , что, вероятно, и обеспечивает им активность в реакции электровосстановления кислорода.

Каталитическая активность приготовленных катализаторов восстановления кислорода уменьшается в ряду комплексов:  $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4 > \text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4 > \text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ .

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано електрокатализатори відновлення кисню на основі активованого вугілля СІТ-1, промотованого продуктами піролізу гетеробіметалічних комплексів  $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$  (I),  $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$  (II),  $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$  (III) ( $\text{L}1 = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-ен;  $\text{L}2 = 1,15$ -дигідроксі-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен;  $\text{L}3 = 1$ -гідроксі-9-оксі-4,6,6-триметил-3,7-діазанона-3-ен). Визначено оптимальні умови синтезу катализаторів, що впливають на ефективність електровідновлення кисню, і встановлено ряд активності синтезованих електрокатализаторів залежно від типу лігандів комплексів  $\text{Cu}/\text{Mn}$ .

**SUMMARY.** Oxygen reduction electrocatalysts based on SIT-1 activated carbon, promoted by pyrolysis products of heterobimetallic complexes  $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$  (I),  $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$  (II),  $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$  (III) ( $\text{L}1 = 4,6,6$ -trimethyl-1,9-diamino-3,7-diazanon-3-ene;  $\text{L}2 = 1,15$ -dihydroxy-7,9,9-trimethyl-3,6,10,13-tetraazapentadeca-6-ene;  $\text{L}3 = 1$ -hydroxy-9-oxy-4,6,6-trimethyl-3,7-diazanon-3-ene), have been synthesized. The optimal catalyst synthesis conditions, which affect the efficiency of oxygen electroreduction, have been determined, and the activity sequence of catalysts as a function of the type of  $\text{Cu}/\text{Mn}$  complex ligands has been established.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 27.12.2007

УДК 621.794.42:546.56

**В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добрян, В.В. Даценко**

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФУНГИЦИДА ГИДРОКСОХЛОРИДА МЕДИ (II) ИЗ ТРАВИЛЬНЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ**

Изучены химические и электрохимические процессы получения фунгицида  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  при анодном растворении меди в отработанных травильных медно-аммиачных растворах. Определены условия его образования в ходе химических реакций. Выявлены степени участия в электрохимических реакциях различных

© В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добрян, В.В. Даценко, 2008