

УДК 541.13

Ионные жидкости в электрохимических процессах

О. К. Лебедева, Д. Ю. Кульгин, Л. М. Кустов, С. Ф. Дунаев

ОЛЬГА КОНСТАНТИНОВНА ЛЕБЕДЕВА — кандидат химических наук, доцент, сотрудник лаборатории экологической химии кафедры общей химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимия, ионные жидкости, проводящие полимеры.

ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ КУЛЬГИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологической химии кафедры общей химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимия, ионные жидкости, проводящие полимеры.

ЛЕОНИД МОДЕСТОВИЧ КУСТОВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией экологической химии кафедры общей химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимия, ионные жидкости, проводящие полимеры, катализ, новые материалы.

СЕРГЕЙ ФЕДОРОВИЧ ДУНАЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: новые материалы, электрохимия, металлы и сплавы.

119992 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-2, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, тел. (095)939-18-92, факс (095)932-88-46, E-mail lebedeva@general.chem.msu.ru

Список сокращений

APC — алкилпиридиний хлорид;
BenzMII — 1-бензил-2-метилимидазолий иодид;
BMIM (BMI, BMIC) — 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид;
BMP — N-бутил-3-метилпиридиний;
BPC (BP) — бутилпиридиний хлорид;
CC — холин хлорид;
CTPC — N-цетилпиридиний хлорид;
DMERA — диметилэтилфениламмоний бромид;
[HMI]FAP — 1-гексил-3-метилимидазолий трис(пентафторэтил)трифторфосфат;
ECC — этандиол-холинхлорид;
EdMI — 1-этил-2,3-диметилимидазолий;
EMI, EMIM — 1-этил-3-метилимидазолий;
EMIC — 1-этил-3-метилимидазолий хлорид;
ITFSI — бис(трифлат)имид;
MBIC — 1-метил-3-бутилимидазолий хлорид;
MEIC — 1-метил-3-этилимидазолий хлорид;
MMIM — 1,3-диметилимидазолий;
MMPC — диметилпиридиний хлорид;
OMIM — 1-октил-3-метилимидазолий;
PMIM (PMMI) — 1-пропил-3-метилимидазолий;
PP — N-пропилпиридиний;
TBA — тетрабутиламмоний;
Tf — трифлат;
TMHA — триметилгексилламмоний;
TMPA — триметилпропиламмоний;
UCC — мочевино-холинхлорид.

Ионные жидкости — низкотемпературные расплавы солей с объемными, как правило, органическими катионами и неорганическими анионами - уже зарекомендовали себя как системы, перспективные в различных областях применения. Они могут использоваться как высокополярные растворители в препаративной химии, как катализаторы или каталитические среды.

Поскольку ионные жидкости состоят практически из «свободных» носителей заряда — катионов и анионов, особенно интересно их применение в электрохимии: в батареях, аккумуляторах, источниках тока, топливных элементах, фотоэлектрических и электрохромных приборах. Ионные жидкости использовали и как электролиты в различных электрохимических процессах (осаждения и очистки металлов, электроокисления или электровосстановления различных органических и неорганических соединений и др.).

Уникальность ионных жидкостей связана с их высокой электрохимической устойчивостью, сравнительно высокой электропроводностью, практическим отсутствием давления насыщенных паров. Безусловно, требуется накопление значительного объема данных, чтобы говорить о том, что электрохимические процессы в ионных жидкостях безоговорочно вписываются в сферу «зеленой» химии. Известно, например, что ионные жидкости с анионом PF_6^- не столь инертны, в том числе и в электрохимических процессах, и от использования таких ионных жидкостей начали отказываться. Тем не менее, в ряде случаев ионные жидкости уже сейчас демонстрируют значительные преимущества перед традиционными электролитами. Особенно перспективными представляются следующие

щие направления использования ионных жидкостей в качестве электролитов:

— батареи и химические источники тока, в том числе топливные элементы;

— электроокисление и электровосстановление органических и неорганических соединений;

— электроосаждение, очистка и полирование металлов, в том числе металлов, которые невозможно нанести из водных растворов в силу их высокого потенциала осаждения (Nb, Ta, W, Zr, Mo, Ti и др.)

В настоящее время появились ионные жидкости с исключительно большим электрохимическим окном (5–9 В), причем они могут использоваться многократно без потери свойств и разрушения структуры. Синтезу некоторых из подобных ионных жидкостей посвящена статья Н.В. Игнатьева и соавторов, включенная в настоящей сборник. Рассмотрим работы по электрохимическому применению ионных жидкостей несколько подробнее.

Электроосаждение, очистка и полирование металлов

Привлекательны перспективы использования ионных жидкостей в процессах электроосаждения, электроочистки и электрополировки металлов и сплавов и в процессах получения электрохимическими методами наночастиц металлов и их сплавов. Дополнительным преимуществом ионных жидкостей, помимо уже упоминавшихся в предшествующих обзорах (низкое давление паров, негорючие, экологически безопасные и др.), является отсутствие побочных процессов газовой выделения, снижающих качество осадков, а именно выделения водорода. Кроме того, отсутствие побочных процессов существенно повышает выход по току.

Традиционные ванны для электрополирования стали и алюминия содержат смеси на основе концентрированных серной и фосфорной кислот. При повышенных температурах вследствие выделения газов они образуют токсичные и вызывающие коррозию туманы. Как электролиты, ионные жидкости лишены этих недостатков и экологически более безопасны. Для получения сопоставимых по качеству блестящих покрытий из ионных жидкостей требуются более низкие мощности, чем из традиционных электролитов, причем покрытия имеют большую коррозионную стойкость.

Наиболее широко [1–38] исследовались ионные жидкости в электроосаждении металлов и сплавов (табл. 1). Обычно для электроосаждения используют трехэлектродную ячейку. Для исследования электроосаждения металлов чаще других используют методы циклической вольтамперометрии и электролиза при постоянном потенциале (вариант — хроноамперометрия).

Достаточно легко происходит осаждение металла из ионных жидкостей, содержащих этот же металл в составе катиона [1, 4–7, 23, 24, 29–33]. В ряде случаев для получения металлического покрытия используют растворенные в ионной жидкости галогениды металлов [3, 16, 21, 22, 28]. Для увеличения растворимости солей металла в ионной жидкости предложено использовать ацетилацетонатные комплексы металлов [35]. Иногда катион металла вводится из растворимого анода [2, 3, 17, 20, 30]. Чаще всего осаждение металлов ведут на подложки из различных углеродистых

Таблица 1

Электроосаждение металлов и сплавов из ионных жидкостей

Металл (сплав)	Ионная жидкость	Литература
Al, Al-Cr	EMIC-AlCl ₃	1
Al-Co	EMIC-AlCl ₃	2
Li, Na	EMIC-AlCl ₃	3
Cu	BPC-CuCl	4
Co-Al	EMIC-AlCl ₃	5
Co-Al	BPC-AlCl ₃	6
Al-Cr, Cr	BPC-AlCl ₃ (1:2), APC-MCl _x	7
Ag	BMIC-AlCl ₃	16
Zn, Ni-Al	EMIC-AlCl ₃ , MEIC-AlCl ₃	17
Al	обзор	18
Al-Co, Ni	EMIC-AlCl ₃ , BPC-AlCl ₃	19
Cu, Cu-Al,	EMIC-AlCl ₃	20
Ta, Nb	EMIC-AlCl ₃	21
Cr, Al-Cr	EMIC-AlCl ₃	22
Al	EMIC-AlCl ₃	23
Al-Mn	EMIC-AlCl ₃	24
Al, Co, Fe, Sn и сплавы	EMIC-AlCl ₃	25
Cu	MEI-BF ₄ , TMAH-Tf ₂ N	26
Ag, Al	MBIC-AlCl ₃	27
Ag	MBIC-AlCl ₃	28
Zn, Ni	MEIC-ZnCl ₂	29
Zn	EMIC-AlCl ₃ , EMIC-ZnCl ₂	30
Co-Zn	EMIC-CoCl ₂ , EMIC-ZnCl ₂	31
Al, Al-Cr	EMIC-AlCl ₃	32
Nb-Sn	EMIC-NbCl ₅ , EMIC-SnCl ₂	33
Pb	EMIC-AlCl ₃	34
Al-Co, Mn, Cr, Zn	DMEPAB-AlBr ₃	35
Ge	BMI-PF ₆	36
Cr	CC-CrCl ₃ ·6H ₂ O	37
Co	CC-CoCl ₂ ·6H ₂ O	37
Ag	CC-SnCl ₂ ·2H ₂ O	38
Cu, Ni, Pb, Zn, Co	UCC	38

материалов (стеклоуглерод, пирографиты и др.) [19, 28–30, 37, 38], сталь [7, 37, 38], а также золото [27, 30, 34, 36].

Кинетику электроосаждения алюминия из TMAP-AlCl₃ изучали методом хроноамперометрии в работе [18]. На основании вида зависимостей потенциостатических транзистов тока на вольфрамовом электроде был сделан вывод о типично диффузионных ограничениях процессов образования и роста алюминия на металле-подложке. Ток имеет некоторое фоновое значение, даже при потенциалах, когда нет электроосаждения алюминия, вследствие заряда двойного электрического слоя. В литературе [39] отмечается, что в чистых расплавах солей отсутствует диффузия и двойной электрический слой. В работе [18] используется TMAP-AlCl₃ с соотношением компонентов 1:2, что

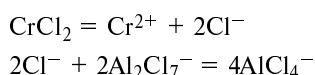
создает предпосылки для образования двойного электрического слоя в чистой жидкости. При осаждении алюминия ток проходит через максимум, а затем падает по закону $I \sim t^{1/2}$, т.е. подчиняется уравнению Коттреля, описывающему динамику изменения тока в диффузионной области:

$$I = nFAC(D/\pi)^{1/2}t^{1/2} \quad (1)$$

где I — диффузионный ток, n — число электронов, F — число Фарадея, A — константа, C — концентрация, D — коэффициент диффузии, t — время.

Качество и свойства полученных покрытий исследовались в ряде работ [27, 28] различными методами *in situ*. Было показано, что при осаждении металлов из жидкостей на основе $AlCl_3$ образуются как монослой самого металла, так и его сплавы с материалом подложки. Нельзя исключить также возможность образования сплавов с алюминием. В этой связи, большую роль играет состав ванны, материал подложки и потенциал осаждения. Так, в [27] установлено, что при осаждении серебра при потенциале ниже $-0,9$ В — $1,25$ В (по Ag/Ag^+) влияние алюминия можно исключить, поскольку его осаждение начинается при потенциале $-1,4$ В. При потенциалах ниже $-1,25$ В имеет место совместное осаждение металлов.

В [7] было изучено влияние соотношения ВРС- $AlCl_3$ на состав и свойства электролитических осадков хрома и его сплавов с алюминием. Было показано, что в основных жидкостях большая часть ионов двухвалентного металла (хрома) присутствует в виде тетраэдрического комплекса, инертного в процессах электроосаждения металла. В электролите с кислотными свойствами ионы хрома находятся или в несвязанном состоянии или в виде октаэдрического комплекса, который активен в процессах электроосаждения. В свою очередь, это может изменять кислотный характер самой ионной жидкости вследствие протекания реакций:



Изменение в соотношении концентраций ионов $Al_2Cl_7^-$ и $AlCl_4^-$ смещает потенциал осаждения алюминия. Для соотношения концентраций ионов 1:1 потенциал осаждения алюминия составляет $-0,1$ В (по Al электроду сравнения), а для соотношения 1 : 2 он равен $-1,14$ В.

Было изучено влияние соотношения компонентов ионной жидкости EMIC-ZnCl₂ на льюисовскую кислотность при осаждении цинка [29]. Результаты масс-спектрометрического анализа были интерпретированы с точки зрения образования различных оксоанионов цинка: $ZnOCl^-$ ($m/z = 117$), $Zn_2OCl_3^-$ ($m/z = 252$) и ряда других. Однако авторы признают, что обнаружение этих ионов, возможно, связано с методикой подготовки образцов и проведения анализа. В остальном, полученные в работе результаты коррелируют с данными [7].

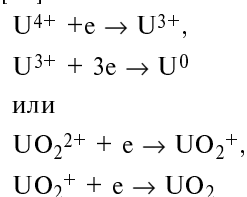
Описано осаждение магния при электролизе его солей в основных средах PMIM- $AlCl_4$ (соотношение амин : хлорид алюминия > 1) [8]. Менее активные, чем магниевые металлы (Ni, Co) электролитически осаждаются в ионных жидкостях, но при этом алюминий может частично захватываться вместе с никелем или кобальтом.

Актиниды трудно осаждаются электрохимически. Стандартные восстановительные потенциалы тория, урана, нептуния, плутония и америция имеют более отрицательные значения, чем у алюминия. Ионные жидкости с катионом имидазолия непригодны для электрохимического восстановления актинидов из-за восстановления катиона, поэтому необходимо найти более устойчивые катионы для ионной жидкости, например, ионы полиалкиламмония [9].

Было показано, что ионная жидкость состава $[NMe_2(i-Pr)(n-Pr)]NTf_2$ имеет катодную границу электрохимического окна при $-3,1$ В, а анодную границу — при $+3,0$ В (электрод сравнения — $Ag/AgOTf$). В такой среде теоретически можно электрохимически осадить из раствора щелочные металлы. Редкоземельные металлы и актиниды могут быть легко получены электролизом их солей в таком электролите. Однако образование прочных комплексов, например, с хлорид-ионами, может подавлять реакции восстановления и привести к перенапряжению на катоде [9].

Были исследованы электрохимическая очистка и осаждение урана и плутония. Электрохимические методы переработки ядерного топлива разработаны в США на основе эвтектической смеси $LiCl:KCl$ (770 К), а в России — $NaCl:KCl$ (1000 К). Ионные жидкости позволяют снизить температуру процесса переработки ядерных отходов, коррозионную активность среды и тем самым повысить безопасность и надежность производства. Электролитическая очистка урана проводилась в BMIM-Cl при 90 °С, в растворе были обнаружены комплексы $[UO_2Cl_2]^{2-}$ и $[UCl_6]^{2-}$, свидетельствующие о присутствии воды в системе. Металлический плутоний реагирует с имидазолием, и его выделение из данной ионной жидкости невозможно, потому что электрохимический потенциал $Pu(III)/Pu$ находится за пределами катодной границы электрохимического окна [10].

Электровосстановление катионов урана возможно в смеси ионной жидкости $Bu_4N[BF_4]$ с ароматическими соединениями [11]:



Ионная жидкость BMIM-ZnCl₃ с содержанием ZnCl₂ более 33 % (мол.) использовалась для электроосаждения цинка и его сплавов. В этих же ионных жидкостях осаждаются и кадмий [12].

Ионные жидкости можно использовать и для получения наноматериалов. Это удалось сделать электролизом $TiCl_4$ в BMIM-NTf₂ на специальном электроде — высоко ориентированном пиролитическом графите. По данным сканирующей туннельной микроскопии *in situ* титан осаждался на ступенях террас в виде нанопроволок диаметром 10 нм и длиной до 100 нм [13].

Было изучено электроосаждение германия на грань {111} монокристалла золота [14]. Электрохимическое осаждение в водных растворах успешно применялось для полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$, но для Si, Ge и полупроводников $A^{III}B^{V}$ вода неприменима. Ионные

Таблица 2

Ионные жидкости в электрополировании металлов

Металл (сплав)	Ионная жидкость	Литература
Алюминий	CC-Zn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	40
Нержавеющая сталь	CC-SnCl ₂ · 2H ₂ O	40
Нержавеющая сталь	UCC	41
Нержавеющая сталь	ECC	41

жидкости могут служить средой для электроосаждения полупроводников в силу широкого электрохимического окна и растворимости в ионных жидкостях многих неорганических соединений. При электроосаждении Ge из раствора GeBr₄ в BMIM-PF₆ при потенциале +700 мВ (относительно Ge) Ge(IV) восстанавливался до Ge(II), а при 0 В начиналось осаждение германия. В интервале потенциалов +500 ÷ +50 мВ (относительно Ge) начинают расти тонкие кластеры. Морфология пленок определялась условиями электроосаждения. Аналогичные исследования были выполнены с GeCl₄ вместо GeBr₄ [15].

Совсем немного имеется данных по использованию ионных жидкостей для электрополировки металлов, хотя на наш взгляд, именно в этом процессе ионные жидкости во всем их многообразии могут найти широкое применение (табл. 2).

Ионные жидкости и источники тока

Другая область исследований, предопределенная уникальными физико-химическими свойствами ионных жидкостей, — это изучение возможности их использования в качестве электролитов в химических источниках тока (ХИТ). Обычно химические источники тока оценивают по электрическим характеристикам, эксплуатационным параметрам и сравнительным характеристикам [39]. К электрическим характеристикам относят напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), напряжение разряда, ток разряда, мощность, емкость, энергозапас. Для эксплуатации аккумуляторов, помимо перечисленных, важным параметром является количество зарядно-разрядных циклов. К эксплуатационным параметрам относят температурный диапазон работоспособности, срок сохраняемости, ресурс (для аккумулятора — гарантируемое число зарядно-разрядных циклов без снижения емкости). Сравнительные характеристики — это удельные параметры, отнесенные к единице массы или объема источника тока для нового изделия и изделия, взятого для сравнения. Для определения вышеуказанных параметров обычно снимают вольтамперные характеристики ХИТ, разрядные кривые (*E—t*) и др.

Ионные жидкости в качестве электролитов в ХИТ имеют ряд преимуществ по сравнению с водными электролитами [42, 43]. Достоинством ионных жидкостей в отличие от растворов является постоянная объемная

концентрация ионов в расплаве. Соответственно и проводимость расплавов колеблется в более узких пределах и зависит только от их природы и температуры [39].

Ионные жидкости как апротонные растворители вызвали определенный интерес [44–47] с точки зрения создания ХИТ с литиевыми анодами (табл. 3). Это обусловлено коррозионной устойчивостью лития и других щелочных металлов в ионных жидкостях. Широкому распространению ионных жидкостей как апротонных электролитов в ХИТ препятствует ряд причин.

Для стабильной работы литиевых батарей важным фактором является образование и устойчивость проводящей защитной пленки (SEI, solid electrolyte interphase), обеспечивающей защитный барьер, предотвращающий протекание реакции электролита с заряжаемым активным металлом. Состав и свойства такой пленки зависят от состава электролита, введенных в него активных добавок, потенциала. Согласно [43], ионные жидкости не способствуют образованию проводящей защитной пленки. Таким образом, системы стабильны только при низком напряжении или в присутствии добавок, способных образовывать защитную пленку. Другая причина, ограничивающая использование ионных жидкостей в ХИТ, — это сложность подбора электролита с достаточно высокой подвижностью ионов лития. Последние исследования показали принципиальную возможность решения этой проблемы [43].

Была исследована ионная жидкость 1,2-диметил-4-фторопиразолий тетрафторборат [54] с растворен-

Таблица 3

Ионные жидкости в электрохимических батареях

Электроды	Ионная жидкость	Литература
Cu/Zn	CC-CrCl ₃ · 6H ₂ O + CC-CuCl ₂ · 2H ₂ O	37
Zn/C	UCC-FeCl ₃	38
Zn/C	UCC-Br ₂	
Li	MEIC-Al ₂ Cl ₇	44
Li	Катион: NR ¹ R ² R ³ R ⁴ (R-алкил, арил, гетероцикл) Анион: (CF ₃ SO ₂) ₂ ⁻ , BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻ , Al ₃ Cl ₈ ⁻ , Al ₂ Cl ₇ ⁻ , AlCl ₄ ⁻	45
Li	LiCl в M(AlkOxy) ₄ ⁻ M: Al, B, Ga, In, Tl AlkOxy: метокси-, этокси-	46
Pd	MEIC-AlCl ₃	47
Li, Na-silane-Imi-polymers	MEIC-AlCl ₃	
Al, графит	R ¹ R ² R ³ R ⁴ A ⁺ X ⁻ -AlX ₃ R ¹⁻⁴ -C _n H _m ; A ⁺ -(N, P); X ⁻ (Cl, Br, I)	48
Li	EMIC-CF ₃ SO ₃ ⁻ (-BF ₄ ⁻) PVdF(HFP)	40
Fe, Cu, Ni	MEIC-AlCl ₃	41
Li, V ₂ O ₅	MEIC-AlCl ₃	49
Li	BenzMII-bis(CF ₃ SO ₂)N (C _n H _{2n+1})(C _m H _{2m+1}) ₃ N ⁺ - -N(CF ₃ SO ₂), n = 6, 7, 8, m = 1, 2, 4	50
Li	BMI-BF ₄ (PF ₆)	51
Li	LiTf ₂ N+acetamide	52
Li	PP13-Tf ₂ N	53

ными в ней $\text{Li}[\text{BF}_4]$ или $\text{Li}[\text{AsF}_6]$. Для нее характерно широкое электрохимическое окно (4,1 В), высокая термическая стабильность, устойчивость по отношению к литиевым электродам в широком температурном интервале, хорошая проводимость, возможность многочисленных перезарядок без ухудшения качества аккумулятора.

Сопоставление характеристик широко используемого в качестве апротонного растворителя пропиленкарбоната ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) и электролита на основе ионной жидкости EMIC- Tf_2N с добавкой LiTf_2N показало [42] устойчивость источника тока в процессе зарядки-разрядки (около 600 циклов) и перспективность дальнейших исследований в этом направлении. Зарядная емкость и мощность батареи с Li/LiCoO_2 электродами [53] при низких скоростях циклирования сохраняется на уровне 97% от начальных значений, а при высоких скоростях циклирования несколько уменьшается (до 85%). Уже имеются полупромышленные образцы на основе ионных жидкостей со следующими характеристиками единичной ячейки: номинальное напряжение 2,5 В, емкость 2000 Ф, максимальная мощность 600 Вт. Объединенные в модуль такие ячейки дают напряжение 14 В.

Ионная проводимость растворителя имеет большое значение при его выборе для электрохимических исследований. Согласно данным [55] для измерения электропроводности ионных жидкостей преимущественно используют метод измерения импеданса в двух-электродной ячейке.

Электропроводность ионных жидкостей оказывается значительно ниже, чем электропроводность концентрированных водных растворов. В [55] это связывают со снижением количества возможных носителей заряда из-за образования ионных пар или агрегатов и снижения подвижности больших ионов. Это подтвер-

ждается относительно высокими значениями электропроводности для диалкилимидазольных ионных жидкостей с малым анионом (HF_2^-). При температурах выше комнатной зависимость электропроводности ионных жидкостей от температуры подчиняется уравнению Аррениуса [55]. Однако для жидкостей, обладающих способностью образовывать «стекло» (суперохлажденные жидкости) при температурах, близких к T_g , наблюдается значительное отклонение от аррениусовской зависимости. Зависимость проводимости ионных жидкостей от температуры включает в себя комплекс ближних и дальних взаимодействий, на которые сильно влияет природа катиона и аниона, и современное состояние исследований (как экспериментальных, так и теоретических, число последних, кстати, весьма ограничено) не позволяет однозначно предсказать, как проводимость данной ионной жидкости будет меняться с температурой.

Для больших органических ионов соблюдается правило Вальдена—Писаржевского [56]

$$\lambda_i = |z_i|e^2 N_A / \pi \eta r_i \quad (2)$$

где λ_i — предельная подвижность (электропроводность) иона, z , r — соответственно, заряд и радиус иона, η — вязкость жидкости, e — элементарный заряд, N_A — число Авогадро. Молярная (эквивалентная) электропроводность (Λ) может быть рассчитана из соотношения:

$$\Lambda = kM/\rho \quad (3)$$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (4)$$

где k — удельная электропроводность, M — молярная (эквивалентная) масса, ρ — плотность ионной жидкости.

Как видно из уравнений 2—4, такие физические свойства, как вязкость и плотность, размер иона и

Таблица 4

Некоторые физико-химические свойства ионных жидкостей

Катион	Анион	$T_{пл}$, К	Плотность, г/см ³	Вязкость	Электропроводность, С·см ⁻¹	Литература
EMI	BF_4	288	1,24	37,7	1,4 (0,92; 1,3; 1,58)	58
EMI	CF_3SO_3	298	1,38	42,7	0,92 (1,36)	
EMI	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	270	1,52	34	0,88	59
BMI	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	269	1,43	52	0,39	58
BMI	CF_3SO_3	289	1,29	190	0,37	
EMI	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$		1,518	31	0,57	
MEI	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	293	1,495	88	0,32	
BMI	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	223	1,43	83	0,26	
BMI	BF_4	192	1,17	233	0,173	
BMI	PF_6	212	1,37	312	0,1146	
MPC	MnCl_4	—	—	—	—	60
EMI	CF_3SO_3	—	—	—	1,1—58	41
EMIC	Al_2Cl_7	—	—	—	1,5	32
R_4N	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	—	—	—	0,7	50
$\text{C}_n(\text{IX})_2$ $n = 2-8$ $\text{X} = \text{Br}^-$	Br^- , CF_3SO_3	280—310			0,01	61
MMIM	Al_2Cl_7		1,404	17	15	56
EMIC	Al_2Cl_7		1,389	14	15	
EMIC	AlCl_4		1,294	18	23	
BPC	Al_2Cl_7		1,346	21	6,7	

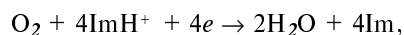
степень диссоциации, оказывают влияние на электропроводность, однако, достаточно трудно установить однозначные корреляции между отдельными параметрами и электропроводностью. Имеется обратная зависимость между электропроводностью и вязкостью в широком температурном интервале [57]. Некоторые данные обзоров [55, 58] приведены в табл. 4.

Жидкости, содержащие катион EMIC, проявляют более высокую электропроводность, чем ионные жидкости с другими алкильными заместителями или гетероциклическими структурами, например, пиридиниевые. Для электролитов на основе катиона EMIC электропроводность увеличивается с уменьшением размера аниона, что согласуется с правилом Вальдена—Писаржевского. Для ионных жидкостей на основе имидазолия состава $C_n(\text{IBr})_2$ и $C_n(\text{ITFSI})_2$ показано, что с увеличением n происходит уменьшение $T_{\text{пл}}$ и возрастание проводимости жидкости [61]. Для этих же систем наблюдалось согласующееся с уравнением Аррениуса снижение электропроводности при понижении температуры и при добавлении LiCF_3SO_3 . Согласно [29], добавление в EMIC-ZnCl₂ пропиленкарбоната снижает вязкость и, соответственно, повышает проводимость ионной жидкости.

Исследовано влияние наличия водородной связи на проводимость ионной жидкости на основе ди-(2-метилпиридиний)тетрахлороманганата (II) и выявлена взаимосвязь положения алкильной группы в катионе и электропроводности [60]. В зависимости от содержания ионной жидкости в гелевом электролите (сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена) электропроводность может меняться в широких пределах от 1,1 до 58 См/см. Для кислотных ионных жидкостей на основе Al_2Cl_7^- электропроводность линейно уменьшается с уменьшением мольной доли AlCl_3 [32], в то время как для ионных жидкостей с основными свойствами однозначных корреляций не наблюдается.

Ионная жидкость BMIM-PF₆ успешно использовалась для источника тока, в котором в качестве электродов применялся интеркалированный графит, а в качестве электролита — гель из ионной жидкости и поливинилиденфторид-гексафторпропиленового сополимера. Напряжение во внешней цепи такого биполярного элемента составило 7,86 В [59].

При пропускании кислорода через катодное пространство электрохимической ячейки с имидазольной ионной жидкостью протекает реакция



что свидетельствует о возможности создания топливных элементов с применением протонсодержащих ионных жидкостей [57].

В настоящее время в топливных элементах используют разные электролиты, например, H_3PO_4 , карбонаты щелочных металлов. Топливный элемент с BMIM-BF₄ в качестве электролита работает с высокой эффективностью (67%) при комнатной температуре [62]. В топливном элементе использовались платиновый анод и серебряный катод. Образующаяся в электрохимическом процессе вода разбавляла электролит и эффективность топливного элемента падала до 42%, когда содержание воды в электролите достигало 20%. Гидрофобная BMIM-PF₆ менее пригодна, чем BMIM-BF₄, так как эффективность топливного элемента со-

ставляет лишь 28% и снижается в присутствии небольшого количества воды.

Электрохимические свойства ионных жидкостей

Данные разных авторов по электропроводности и вязкости для одних и тех же электролитов могут значительно отличаться. Так, например, для EMIC-(CF₃SO₂)₂N значения проводимости меняются от 5,7 до 8,5 См/см (табл. 4). Согласно [55] некоторые отличия в проводимости могут быть вызваны различной температурой экспериментов, другие — ошибками измерений. Преимущественно разбросы результатов обусловлены наличием примесей в ионных жидкостях. Было показано, что присутствие хлорид-ионов повышает, а наличие воды снижает вязкость ионной жидкости. Было установлено, что вода, том числе и ее пары из воздуха, все же растворяются во многих «гидрофобных» ионных жидкостях.

По данным [55] для катионов может быть выявлена однозначная связь их размера и возрастания электропроводности, подчиняющаяся правилу Вальдена—Писаржевского: имидазолий ≥ сульфоний > аммоний ≥ пиридиний. Для анионов такой однозначной связи не наблюдалось.

Ключевым критерием выбора электролита является его электрохимическая стабильность, определяемая областью потенциалов, в которой электролит электрохимически инертен. Такая область электрохимической инертности растворителя носит название «окна потенциалов». Для ионных жидкостей, согласно [55, 58, 59] окна потенциалов определяются преимущественно потенциалами восстановления катиона и окисления аниона. Исключение составляют ионные жидкости на основе галогенидов металлов, при восстановлении которых на катоде выделяется металл.

Электрохимические окна измеряют обычно в трех-электродной ячейке методом циклической вольтамперометрии [27, 55, 58, 59]. Материал рабочего электрода и особенно электрод сравнения имеют важное значение при определении потенциалов окисления и восстановления компонентов ионной жидкости.

Примеси в ионных жидкостях также влияют на величину электрохимического окна. В ходе синтеза ионной жидкости примеси галогенид-иона и вода могут оставаться в конечном продукте [63]. Галогенид-ионы (Cl⁻, Br⁻) окисляются легче, чем фториды, что снижает наблюдаемый анодный потенциал. Добавление 3% воды (по массе) к ионной жидкости влияет как на анодный, так и на катодный потенциал. Например, было показано, что электрохимическое окно «сухой» ионной жидкости BMIC-BF₄ составляет 4,1 В, в то время как для этой же ионной жидкости с 3% воды оно понижается до 1,95 В. В дополнение к этому, вода может реагировать с компонентами ионной жидкости (особенно анионами) и образующиеся продукты могут изменять величину окна. Особенно это относится к хлоралюминатным ионным жидкостям, в которых в результате гидролиза получают электроактивные протон содержащие продукты (HCl, HCl₂⁻). Также известно, что анион [PF₆⁻] частично гидролизуется с образованием HF [55].

Нами исследовано влияние материала электрода, скорости развертки потенциала и температуры на электрохимические окна ионной жидкости ВРС-AlCl₃ (1:1,5). В качестве рабочих электродов были выбраны часто используемые для этой цели платина и стек-

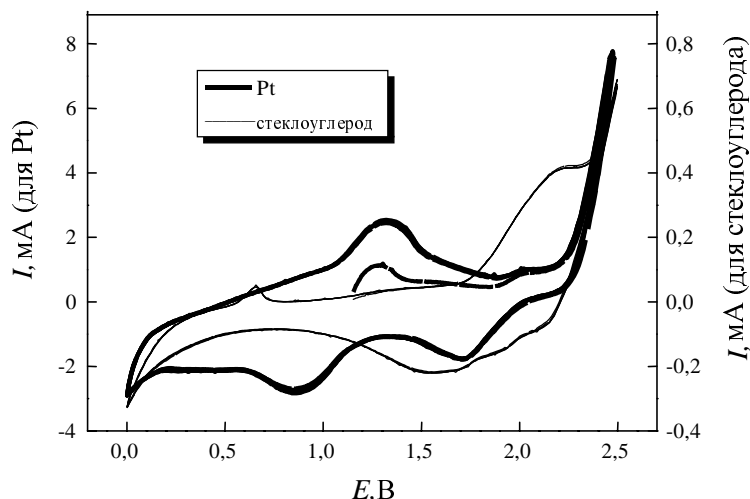


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ВРС- AlCl_3 (1:1,5) отн. $E_0(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$ на платине и стеклоуглероде при температуре 30°C и скорости развертки 50 мВ/с

лоуглерод. Во избежание образования электроактивных протонсодержащих примесей опыты проводили в атмосфере аргона в герметичной системе. В качестве электрода сравнения использовали алюминий. При всех исследованных температурах ($20\text{--}50^\circ\text{C}$) границы устойчивости ионной жидкости на платине и стеклоуглероде совпадали. На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы ВРС- AlCl_3 (1:1,5) на платине и стеклоуглероде при 30°C и скорости развертки 50 мВ/с . Из рисунка видно, что величина электрохимического окна исследуемого электролита составляет $2,5\text{ В}$.

Сами значения токов и вид циклических вольтамперограмм существенно зависят от материала электрода. На платине значения тока примерно в 10 раз выше, чем на стеклоуглероде и в области потенциалов около $1,3\text{ В}$ наблюдается максимум. Полученные результаты согласуются с данными [55] для $76\text{--}24\%$ ВМИС- $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}/\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$.

Значения электрохимического окна для платинового и стеклоуглеродного электродов совпадали, а на платиновом электроде наблюдались существенные максимумы, соответствующие электрохимическим процессам. Наблюдаемое различие авторы объясняют присутствием в ионной жидкости следов влаги, которая электроактивна только на платине.

Стационарные циклические вольтамперограммы ВРС- AlCl_3 на точечном платиновом электроде ($T = 30^\circ\text{C}$) при разных скоростях развертки приведены на рис. 2. При увеличении скорости развертки от $0,01$ до 10 В/с наблюдается смещение катодной границы стабильности электролита, в то время как анодный потенциал практически не меняется.

Нами были определены также электрохимические окна для ионной жидкости ВРС- AlCl_3 (1:2) [64]. Для платины и стеклоуглерода наблюдалось совпадение величины электрохимических окон, а для алюминия окно оказалось почти в два раза меньше, чем для платины. Ве-

личина окна для ВРС- AlCl_3 (1:2) на платине меньше, чем для ВРС- AlCl_3 (1:1,5) и составляет $\sim 2\text{ В}$. Наши результаты хорошо коррелируют с данными [65], полученными для этих ионных жидкостей на стеклоуглероде. Авторы связывают границы устойчивости хлоралюминатной жидкости с осаждением алюминия на катоде и выделением хлора на аноде. В [7] было показано, что при уменьшении содержания AlCl_3 в ионной жидкости потенциал выделения алюминия смещается в катодную область, что увеличивает электрохимическое окно. Следует отметить, что приведенные в [7] вольтамперограммы ионной жидкости на платине отличаются от полученных нами и опубликованных в [65]. По-видимому, эти отличия связаны с методикой снятия вольтамперограмм, а

отсутствие указания, какие именно циклы (первые или стационарные) приведены на рисунках, затрудняют однозначное сопоставление результатов.

Электрохимические окна некоторых ионных жидкостей приведены в табл. 5.

Согласно данным [27, 55] для жидкостей на основе AlCl_3 электрохимические окна могут достигать $4,4\text{ В}$, но в целом, их значения ниже, чем у жидкостей с другими анионами (табл. 5). По данным [55] стабильность анионов по отношению к окислению можно расположить в следующем порядке:

галогениды (Cl^- , Br^- , I^-) < хлоралюминаты (AlCl_4^- , Al_2Cl_7^-) < фторсодержащие ионы (BF_4^- , PF_6^-) < трифлатимидные ионы ($[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$).

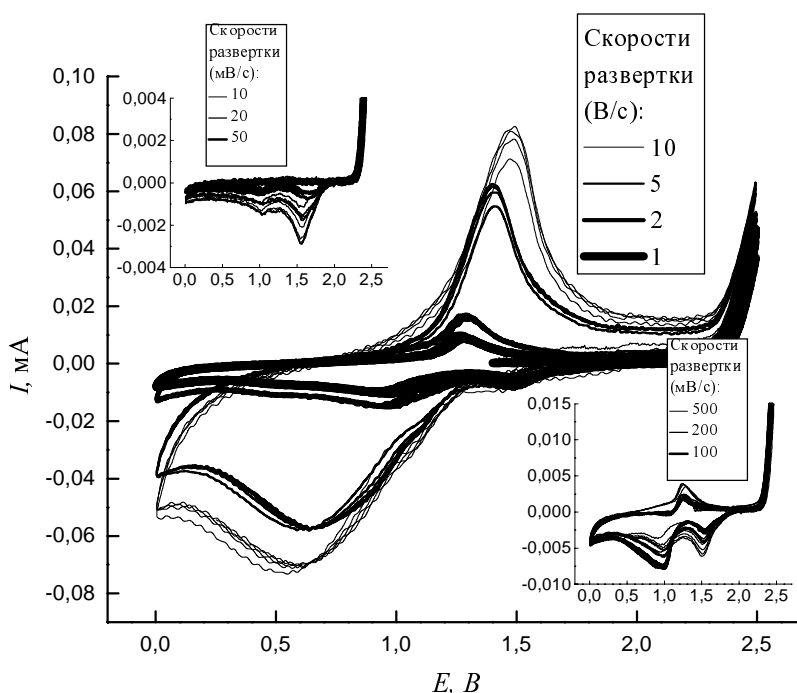


Рис. 2. Стационарные циклические вольтамперограммы ВРС: AlCl_3 отн. $E_0(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$ на точечном платиновом электроде ($T = 30^\circ\text{C}$) при разных скоростях развертки

Таблица 5

Окна электрохимической стабильности ионных жидкостей

Катион	Анион*	Рабочий электрод	Электрохимическое окно, В	Литература
EMIC	AlCl ₄ ⁻ /Cl ⁻ (60:40)	W	2,8	55
EMIC	AlCl ₄ ⁻ (50:50)	W	4,4	49, 55
EMIC	Al ₂ Cl ₇ ⁻ /AlCl ₄ ⁻ (45:55)		2,9	
MBIC	Al ₂ Cl ₇ ⁻ (33:66)	Au	2,5	27
BPC	AlCl ₄ ⁻ (50:50)	W	3,6	55
BPC	AlCl ₄ ⁻ (50:50)	GC	2,5	65
BPC	Al ₂ Cl ₇ ⁻ (33:66)	Ge	2,1	
BPC	Al ₂ Cl ₇ ⁻ (40:60)	Pt	2,5	64
BPC	BF ₄ ⁻	GC	2,1	
BP	BF ₄ ⁻	GC	3,4	55
EMI	BF ₄ ⁻	Pt	4,5	
BMi	BF ₄ ⁻	Pt	4,1	
BMi	PF ₆ ⁻	Pt	4,2	
PMIM	PF ₆ ⁻	GC	4,3	
PMIM	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	5,2	
EMIC	ZnCl ₂ (3:1)	GC	3	29
	(1:0,5)		2	

* Для хлороалюминатных жидкостей в скобках указано молярное (%) соотношение катиона и аниона

Для хлороалюминатных жидкостей электрохимические окна должны изменяться в соответствии с типом жидкости от основных к нейтральным и, затем, к кислотным [7, 55, 64, 65]. Основные ионные жидкости содержат избыток хлорида органического катиона, что приводит к наличию в электролите свободного хлорида, и таким образом, существенно снижает анодный потенциал по сравнению с AlCl₄⁻ и Al₂Cl₇⁻. Оба этих иона более устойчивы к окислению, чем хлорид-ион. С другой стороны, анион Al₂Cl₇⁻ легче восстанавливается, чем органический катион. Таким образом, для кислотных алюминатных жидкостей должно наблюдаться изменение как анодного, так и катодного потенциала. Ионную жидкость называют нейтральной, когда органическая соль и хлорид алюминия находятся в эквивалентных количествах (50:50). В таких системах присутствуют лишь органический катион и AlCl₄⁻. Нейтральные жидкости обладают самыми широкими электрохимическими окнами, но их довольно сложно получить, поскольку трудно выдержать соотношение компонентов.

Изменение кислотного характера ионной жидкости EMIC-ZnCl₂ легко достигается изменением соотношения компонентов [29]. Наблюдается аналогичное хлороалюминатным жидкостям влияние состава на величину электрохимического окна. В кислой жидкости (соотношение катион : анион больше чем 1 : 0,5) окно электрохимической стабильности составляет 3 В, а в основной (соотношение 3 : 1) — 2 В.

Большое значение имеет выбор электрода сравнения при проведении электроосаждения, определении электрохимических окон, и вообще, для любых электрохимических процессов, требующих фиксирования потенциала рабочего электрода. Обычные электроды сравнения (обратимый водородный, хлорсеребряный, каломельный) в ионных жидкостях не пригодны по

многим причинам, в частности, из-за возможности протекания реакции ионной жидкости с водой. Кроме того, если электрохимическая цепь содержит границу двух растворов (т.е. цепь с переносом), то в такой цепи возникает диффузионный потенциал. Диффузионный потенциал является гальвани-потенциалом между точками в разных по химическому составу фазах, а потому его нельзя точно измерить [56]. Согласно [66], в качестве электрода сравнения может служить любой электрод, удовлетворяющий требованиям воспроизводимости, постоянства во времени всех характеристик и относительной простоты изготовления.

При измерении истинного потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения необходимо учитывать падение напряжения между концом электрода сравнения и поверхностью рабочего электрода (*IR*) [67]. Соотношение между наблюдаемым потенциалом (*E_{набл}*) и истинным

(*E_{ист}*) выражается следующим уравнением (5):

$$E_{набл} = E_{ист} + IR \quad (5)$$

Таким образом, на величину наблюдаемого потенциала могут оказывать влияние свойства самих ионных жидкостей, изменяющиеся в очень широких пределах (табл. 4).

Перечисленные причины объясняют существование большого разнообразия используемых электродов сравнения и, как следствие, затруднение сопоставления полученных результатов. По этим причинам мы приводим в таблицах не сами значения катодных и анодных потенциалов, а их разности.

По имеющимся в литературе данным для измерения потенциала в ионных жидкостях могут использоваться различные варианты хлорсеребряного электрода [27, 55, 58, 68] в самой ионной жидкости, ацетонитриле, пиридине. В ряде случаев используют платиновый электрод, как квазиобратимый электрод сравнения [58]. В алюминатных ионных жидкостях наиболее употребительным является электрод сравнения из алюминиевой проволоки в той же жидкости [7, 27, 55, 64, 65]. В [69] было показано, что если в качестве рабочего электрода взяты Pt или Au, платиновый электрод сравнения является квазиобратимым.

В работе [27] предпринята попытка сопоставить результаты на различных электродах сравнения, а именно Ag/Ag⁺ и Al/Al³⁺ (рис. 3). Авторы нормировали циклические вольтамперограммы по отношению к пику объемного окисления алюминия (процесс А на рис. 3). Стрелки на схеме представляют равновесные потенциалы осаждения Al и Ag, соответственно. Из рис. 3 видно, что потенциалы смещены относительно друг друга почти на 2 В, причем потенциалы транслируются относительно друг друга не линейно.

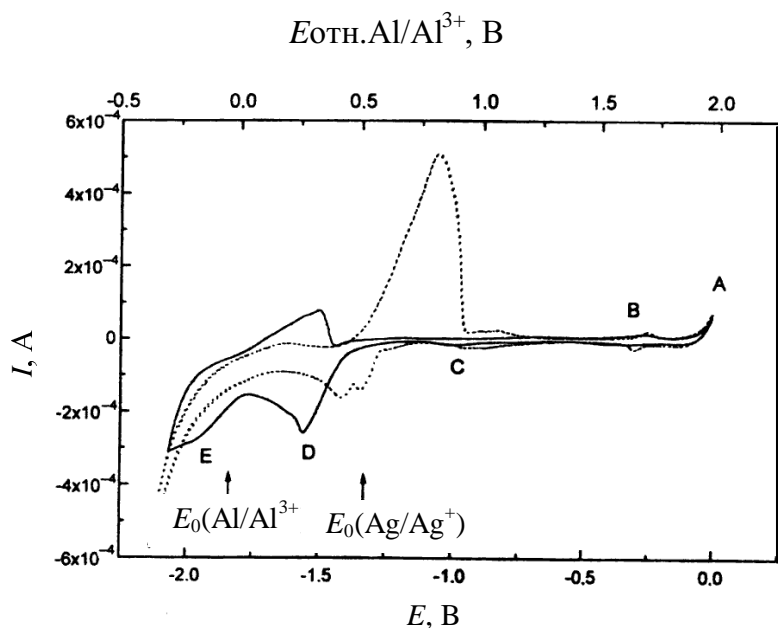


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы AgCl в MBIC-AlCl₃ на Au (111) и скорости развертки 100 мВ/с. Электроды сравнения: E₀(Al/Al³⁺) и E₀(Ag/Ag⁺) [27]

Электрокаталитические процессы

Весьма перспективно применение ионных жидкостей в качестве неводных полярных растворителей для электрохимических и электрокаталитических реакций, таких как электроокисление, электровосстановление и электрополимеризация различных субстратов. Важное значение имеет более широкий по сравнению с водой интервал потенциалов устойчивости ионных жидкостей (электрохимические окна). Немаловажно, что многие органические субстраты лучше растворяются в ионных жидкостях, чем в воде. В других случаях, наоборот, становится полезным образование двухфазных систем, что облегчает выделение продуктов реакции.

Возможность применения ионных жидкостей в процессах электровосстановления и электроокисления неорганических и органических веществ исследовалась в ряде работ. Для изучения окислительно-восстановительных процессов субстратов обычно используют трехэлектродную ячейку и методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии (скулнометрии). Идентификацию продуктов осуществляют с помощью УФ- и ИК-спектроскопии.

Было исследовано восстановление уранилхлоридов в EMIC-AlCl₃ [70]. Предполагается, что при взаимодействии кислоты Льюиса AlCl₃ с основанием Льюиса UO₂²⁺ происходит образование формы U(VI), которая восстанавливается до U(V).

Окислительно-восстановительное поведение пары Fe³⁺/Fe²⁺ использовали для изучения модифицирования поверхности графитового электрода ионной жидкостью 1-метил-3-(2,6-диметилпиримидин-2-ил)имидазолий тетрафторборат [71]. Потенциал восстановления пары [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ в водном растворе тетрафторбората натрия составляет 0,07 В, а в исследуемой ионной жидкости -0,1 В (по отношению к каломельному электроду сравнения). Вызывает некоторые сомнения способ нанесения ионной жидкости в виде

микрокапель, поскольку не представлен способ контроля воспроизводимости такого нанесения.

Электрохимическое восстановление гемина в ионных жидкостях BMIM PF₆ и OMIMPF₆ изучали в [72]. Для увеличения растворимости гемина в ионных жидкостях в систему добавляли пиридин. Установлено, что пики на циклических вольтамперограммах соответствуют квазиобратимому восстановлению железа (III) в ионине. Величина тока пика прямо пропорционально зависит от квадратного корня из скорости развертки потенциала, что свидетельствует о диффузионном характере лимитирующей стадии. Состав катиона ионной жидкости влияет на потенциал восстановления гемина. Для BMIMPF₆ потенциал восстановления на 0,0 В смещен в катодную область в сравнении с OMIMPF₆. Авторы связывают это смещение с различиями в растворимости субстрата в исследуемых ионных жидкостях и диэлектрических постоянных среды.

В работе [73] изучала электрохимическая активация молекулярно кислорода на Mn катализаторе эпоксирирования олефинов в BMIM PF₆. Пики на циклических вольтамперограммах при -0,460 В (по водному каломельному электроду сравнения) авторы интерпретируют как обратимый редокс процесс. При добавлении кислорода наблюдаются изменения пика восстановления Mn^{IV}/Mn²⁺. Во-первых, потенциал пика смещается в анодную область. Во-вторых, пик возрастает по величине. В-третьих, исчезает пик обратимого анодного окисления. Описанные процессы могут быть представлены схемой Mn(III)Mn(II) → [Mn(III)-O₂]⁻. При добавлении ангидрида бензойной кислоты, по мнению авторов, идет реакция аддукта [Mn(III)O₂]⁻ с [(RCO)₂O] с образованием интермедиата состава [Mn(V)=O]⁺, при восстановлении которого регенерируется Mn(III). На наш взгляд, однако, эти вольтамперограммы, приведенные в статье, нельзя однозначно интерпретировать как образование Mn(V).

Исследован процесс электровосстановления CO при разных температурах в ионных жидкостях состава BMIMBF₄, EMIMBF₄, BP-BF₄, BMIMPF₆. Работа [74] принята для получения циклических карбонатов в «мягких» условиях, в частности при температурах, близких к комнатной. Пик восстановления CO на вольтамперограммах при комнатной температуре появляется при -2,4 В (по хлорсеребряному электроду). К сожалению, авторы статьи не указывают, как именно был подготовлен электрод сравнения. На основании полученных циклических вольтамперограмм авторами сделан вывод об одноэлектронном восстановлении молекулы субстрата с образованием анион радикала CO⁻. В отсутствие эпоксида получившийся анионрадикал или рекомбинирует с другим анионрадикалом, или взаимодействует с молекулой CO. В присутствии эпоксида анионрадикал должен быстрее всего реагировать с эпоксином, чем с частицами растворителя или рекомбинировать. Отсутствие пр-

дуктов взаимодействия СQ с ионной жидкостью доказано с помощью ИК-Фурье-спектроскопии.

Отмечено снижение пика восстановления СQ с понижением температуры до 0 °С. Растворимость диоксида углерода в апротонных растворителях увеличивается с понижением температуры. Полный результат авторы связывают с изменением кинетической вязкости ионной жидкости. Для жидкостей на основе имидазолия кинетическая вязкость подчиняется Аррениусовской зависимости, наблюдается значительное увеличение вязкости при понижении температуры, которое в свою очередь вызывает уменьшение тока.

Для ионной жидкости BMIMBF₄ конверсия в фазе окисления достигала 54–92% при селективности 69–100%. В ионной жидкости EMIMBF₄ и BP-BF₄ конверсия уменьшалась. В BMIMPF₆ получены самые плохие результаты. Эти данные, по мнению авторов, указывают на то, что как катион, так и анион сильно влияют на реакцию.

В работе [75] исследовано редокс поведение пары I⁻/I₃⁻ в ионной жидкости EMIMNTf₂ с использованием Pt вращающегося дискового электрода. Аномальный перенос заряда при высоких концентрациях субстрата авторы связывают с реакцией обмена заряда между ионами I⁻ и I₃⁻.

Электроокисление различных ароматических углеводородов в ионной жидкости BPAICl₄ было изучено в [65]. В качестве субстратов были выбраны бензол и его гомологи: бифенил, нафталин, антрацен. Установлена однозначная корреляция потенциалов окисления углеводородов и их первых потенциалов ионизации. Электрохимические исследования показали отсутствие сильного взаимодействия между электролитом и органическим субстратом. Тем не менее, при добавлении углеводородов к кислой жидкости наблюдалось образование окрашенных растворов, их окраска быстро исчезала при усилении основного характера электролита. Качественная оценка УФ-спектров углеводородов показала, что уменьшение кислотности ионной жидкости снижает интенсивность максимумов и в основных жидкостях. Начиная с соотношения амин : AlCl₃ = 1:1, спектры полностью совпадают со спектрами самих субстратов. Такое положение указывает на наличие кислотно-основного равновесия между AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻ и углеводородом. На основании совокупности полученных данных авторы предполагают образование не π-комплекса между молекулой субстрата и AlCl₄⁻, а σ-комплекса.

Электрохимическое фторирование ароматических углеводородов и их моно и дифторпроизводных в ионной жидкости RNH⁺·mHF изучалось в работе [76]. По данным циклической вольтамперометрии потенциалы окисления толуола и его фторпроизводных сильно зависят от числа атомов фтора в метильной группе и практически не зависят от числа и положения атомов фтора в ароматическом ядре. Потенциал окисления смещается в анодную область в ряду: толуол (или фтортолуол) ~1,8 В < фторметилбензол ~2 В < дифторметилбензол ~2,2 В < фторциклогексаниены. При фторировании 2-фтортолуола образуются четыре продукта с приблизительно одинаковым выходом. При фторировании 4-фтортолуола также получается четыре продукта, однако появление продукта замещения водорода в метильном радикале и образование цикло-

гексаниенов являются преобладающими процессами. Конверсия колеблется в пределах 70–96%.

Синтез проводящих полимеров

Мы выделили в самостоятельный раздел использование ионных жидкостей в электросинтезе проводящих полимеров (ПП), как наиболее перспективное, на наш взгляд, в практическом отношении направление. Проводящие полимеры (Нобелевская премия по химии 2000 года «за открытие и изучение электропроводящих полимеров») — это материалы, состоящие из органических полимерных молекул с электропроводностью, близкой к металлической, поэтому их еще называют синтетическими металлами. Проводящие полимеры могут образовываться при электроокислении или электровосстановлении субстрата.

Для проведения электрополимеризации используют трехэлектродную ячейку. Обычно полимеризацию проводят в гальваностатическом, потенциостатическом или потенциодинамическом режимах [64, 77, 78]. По сравнению с химическими методами получения проводящих полимеров, электрополимеризация имеет ряд преимуществ: отсутствие катализатора, возможность непосредственного введения добавок в пленки (или другие осадки) полимера во время синтеза, легкость контроля толщины пленки, возможность проведения *in situ* спектроскопических и других исследований. Кроме того, изменение условий синтеза позволяет менять длину цепи полимера (олигомера) [64].

Улучшение качества, а также получение ПП с заданными свойствами, может привести к значительному прогрессу в области создания новых типов электронных и оптоэлектронных устройств. В этой связи использование ионных жидкостей, систем с широкими возможностями варьирования свойств, в качестве электролитов для синтеза проводящих полимеров представляется весьма интересным.

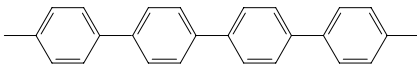
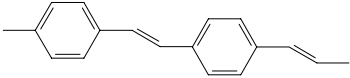
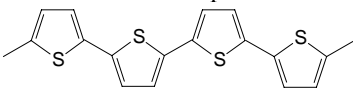
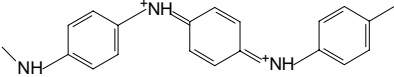
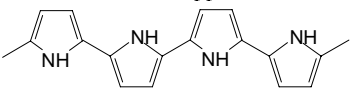
В обзоре [55] достаточно много внимания уделено получению полимеров в ионных жидкостях, однако вопросы электросинтеза проводящих полимеров практически не освещены и отсутствуют обобщения. Наиболее часто встречающиеся в литературе полимеры, полученные электросинтезом в ионных жидкостях, приведены в табл. 6.

Предлагается следующий механизм роста полимерной цепи в процессе анодного окисления [64, 82, 83, 84]. Сначала при окислении субстрата образуется катион-радикал. Этот катион-радикал может рекомбинировать с другим таким же катион-радикалом в растворе. После рекомбинации происходит депротонирование ион-радикального димера. Благодаря большей цепи сопряжения нейтральный димер легче окисляется, чем мономер, в новый катион-радикал, к которому присоединяется катион-радикал субстрата.

Некоторые авторы [89] используют так называемый «олигомерный подход». Реакционная способность олигомера уменьшается с ростом длины цепи и, соответственно, понижается тенденция присоединения катион-радикала субстрата. В указанном подходе используется представление о взаимодействии двух катион-радикалов димеров, в результате которого образуется σ-связь между ними. Элиминирование протона из получившегося продукта является лимитирующей стадией, приводящей к стабилизации ин-

Таблица 6

Ионные жидкости в синтезе проводящих полимеров

Ионная жидкость	Полимер	Литература
BPC-AlCl ₃ (OEt) BPC-AlCl ₃ (1:2) [HMI]FAP BMP-Tf ₂ N СТРС-AlCl ₃ EMI-AlCl ₃	Поли(пара)фенилен 	77 64, 79 80 81 82
TBA-BF ₄ в ацетонитриле	Поли(пара)фениленвинилен 	83
BMI-PF ₆ EMI-CF ₃ SO ₃ BMI-BF ₄ EdMI-Tf ₂ N BMI-BF ₄	Политиофен 	78 84 79 85 86
EMI-CF ₃ SO ₃ BMI-BF ₄	Полианилин 	84 79
BMI-PF ₆ EMI-CF ₃ SO ₃ , EMI-PF ₆ , EMI-BF ₄ EMI-PF ₆ , EMI-Tf ₂ N BMI-Tf ₂ N	Полипиррол 	78 84, 87 88

термедиата в процессе электрохимической полимеризации. Таким образом, олигомеризация представляет последовательную димеризацию с образованием из димера тетрамера и затем октамера. При достижении олигомером определенной длины цепи он осаждается на поверхности электрода, и начинается рост пленки.

По нашему мнению, механизм образования полимера в ходе окислительной полимеризации в ионных жидкостях не исчерпывается описанными схемами. Природа ионной жидкости и субстрата может проявляться в образовании достаточно стабильного аддукта, а роль материала электрода в процессах электрокатализа представляется весьма важной.

В работе [78] проводится сравнение синтеза полипирролов и политиофенов в BMIM-PF₆ и в смешанной системе: TBA-PCl₆/пропиленкарбонат. Последний электролит, как и TBA-BF₄ в ацетонитриле является традиционным электролитом для электросинтеза проводящих полимеров. Показано, что пленки полипиррола, полученные в ионной жидкости, более устойчивы в редокс процессах, чем полученные в смешанном электролите, однако никакого объяснения этого факта не дано.

Влияние аниона ионной жидкости на полимеризацию тиофена и свойства пленок политиофена исследовали в [82]. Высокую скорость полимеризации в EMIM-CF₃SO₃ по сравнению с EMIM-PF₆ и EMIM-BF₄ авторы связывают с более высокой электропроводностью и вязкостью этой жидкости (табл. 4). Известно, что рекомбинация радикалов, дальнейшее окисление олигомеров и осаждение полимера предпочтительны, если продукты реакции накапливаются поблизости от поверхности вследствие медленной диффузии, и

следовательно скорость полимеризации возрастает. К сожалению, авторы сами не определяли вязкость и электропроводность, а в литературе, как отмечалось выше, могут встречаться достаточно сильно отличающиеся данные.

В [88] исследовано влияние состава ионной жидкости на рост и свойства пленок полипиррола. Проведено сопоставление процесса окислительной полимеризации пиррола в ходе циклирования потенциала в ионных жидкостях и традиционных электролитах — TBA-PCl₆ в пропиленкарбонате и LiClO₄ в ацетонитриле. Установлено, что в ионных жидкостях получают пленки полипиррола с меньшей шероховатостью поверхности и электрохимической активностью, чем в традиционных электролитах. Установлена корреляция морфологии поверхности пленки с вязкостью и электропроводностью электролита. Полученные пленки характеризуются значительно

более высокой проводимостью и лучшими механическими свойствами по сравнению с пленками в традиционных электролитах.

Полимеризацию тиофена, пиррола и анилина в EMIM-CF₃SO₃ проводили в [84] с использованием метода циклирования потенциала. Скорость образования пленок полипиррола и политиофена в ионной жидкости выше, чем в традиционных электролитах на основе ацетонитрила. Для полимеризации анилина требуется протонная среда, ее обычно проводят в водных растворах кислот, или при добавлении, например, CF₃SO₃H. Исследование морфологии поверхности пленок полианилина с помощью электронной микроскопии показало, что в ионной жидкости пленки полимера получают более гладкими по сравнению с пленками из водных растворов.

Достаточно большое внимание исследователи уделяли синтезу полифениленов (табл. 6). Этот факт легко объясним, если принять во внимание, что классические полифенилены можно получать не только из бензола, но также из дифенила и *n*-терфенила [79]. Появляется возможность сравнивать протекание реакции и свойства продуктов. Отсутствие гетероатомов или функциональных групп в молекулах субстратов позволяет исключить побочные реакции, число возможных продуктов будет ограничено, а варьирование свойств полифениленов будет зависеть по большей части от длины полимерной цепи, а не от количества и качества различного рода ответвлений.

Методом циклической вольтамперометрии нами было исследовано окисление бензола, бифенила и *n*-терфенила в ионной жидкости BPC-AlCl₃ (1:1,5) при 30 °С. Как видно из табл. 6, для синтеза полифениле-

нов чаще всего используют жидкости с анионом PF_6^- , который может включаться в полимеры [88]. Ионные жидкости на основе $AlCl_3$, вследствие выделения хлора, который значительно снижает качество полимерных пленок, широко не исследовались [80]. Такое мнение было обусловлено выбором условий синтеза полифениленов при постоянном токе, что могло приводить к неконтролируемому выделению хлора [77, 90]. По нашему мнению, проведение синтеза при постоянном потенциале позволит решить эту проблему. В нашей работе все вольтамперограммы снимали на точечном платиновом электроде. Вспомогательным электродом была платиновая проволока. В качестве электрода сравнения использовали алюминий высокой чистоты (99,99%). Исследуемый раствор готовили при продувании системы аргоном.

На рис. 4 приведена циклическая вольтамперограмма дифенила. На первом цикле при начале развертки потенциала (от стационарного потенциала 1,4 В) проявляется пик 1, связанный с окислением молекулы дифенила в катион-радикал (процесс А). За последующей химической стадией присоединения к катион-радикалу нейтральной молекулы (процесс Б) следует последовательный отрыв электронов от интермедиата, и соответственно, наблюдаются пик 3 и неразрешенные пики 2 и 4 (процесс В). При уменьшении скорости развертки пики 2, 3, 4 хорошо разрешаются. Цифрой 5 обозначена анодная граница окна электрохимической стабильности самой ионной жидкости (приблизительно 2,4–2,5 В). Система пиков 6 связана с частичным катодным восстановлением катион-радикалов и интермедиатов, которое, по-видимому, не оказывает существенного влияния на протекание основных процессов. Система

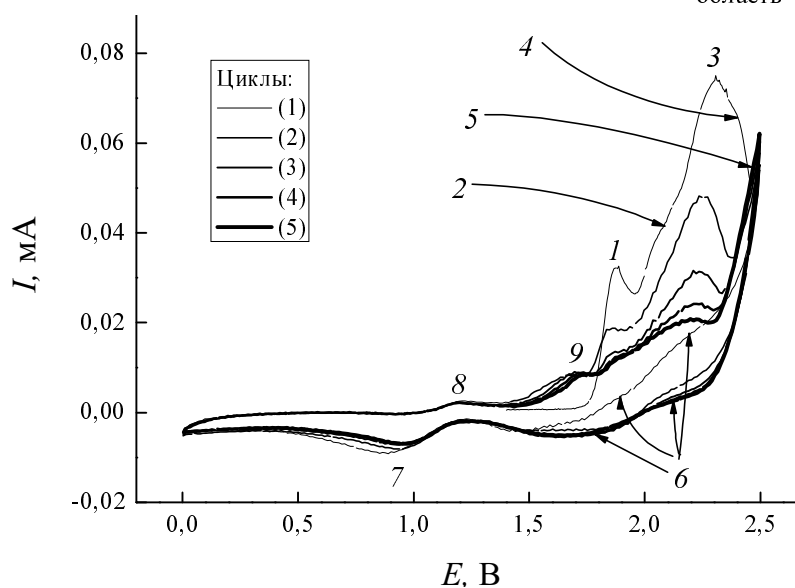


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы дифенила ($C = 1,6 \cdot 10^{-2}$ М) на точечном платиновом электроде в ВРС- $AlCl_3$ (1:1,5) отн. $E_0(Al/Al^{3+})$ при скорости развертки 50 мВ/с ($T = 30$ °С).

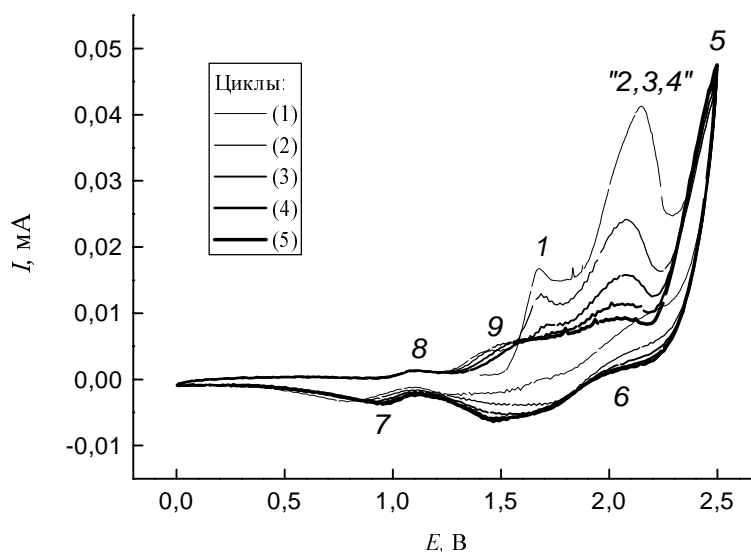


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы *l*-терфенила ($C = 1,1 \cdot 10^{-2}$ М) на точечном платиновом электроде в ВРС- $AlCl_3$ (1:1,5) отн. $E_0(Al/Al^{3+})$ при скорости развертки 50 мВ/с ($T = 30$ °С)

пиков 7 и 9, напротив, связана с появлением с каждым новым циклом новых полимерных продуктов. Убывание величин пиков 1–4 связано со снижением «эффективной» поверхности электрода, на которой происходит окисление. Едва заметный пик 8 связан, по всей вероятности, с окислением примесей в ионной жидкости и продуктов побочных реакций примесей с интермедиатами. Малая интенсивность пика 8 свидетельствует о крайне незначительном влиянии примесей на ход основной реакции.

На рис. 5 приведена циклическая вольтамперограмма терфенила. При сопоставлении рисунков 4 и 5 видно, что несмотря на смещение пиков в катодную область почти на 0,2 В, относительное расположение и число пиков не меняется. Система, соответствующая пикам 2, 3, 4, обозначенная как процесс В, оказывается несколько сложнее, чем для дифенила. При более низких скоростях развертки (10 мВ/с) система разрешается более чем на три пика. Видимо, возможен последовательный перенос большего, чем в случае дифенила числа электронов, что легко объясняется возросшей «емкостью» (дополнительное фенильное кольцо на молекулу субстрата) и, следовательно, способностью к делокализации дополнительного заряда на интермедиате.

Такая стабилизация может приводить к двум противоположным результатам. В первом случае можно ожидать значительный рост полимерной цепи за счет относительно медленного присоединения нейтральных молекул к катион-радикалу, поскольку вероятность рекомбинации таких устойчивых радикалов мала. Во втором случае, устойчивый интермедиат может оказаться настолько малоактивным, что рост

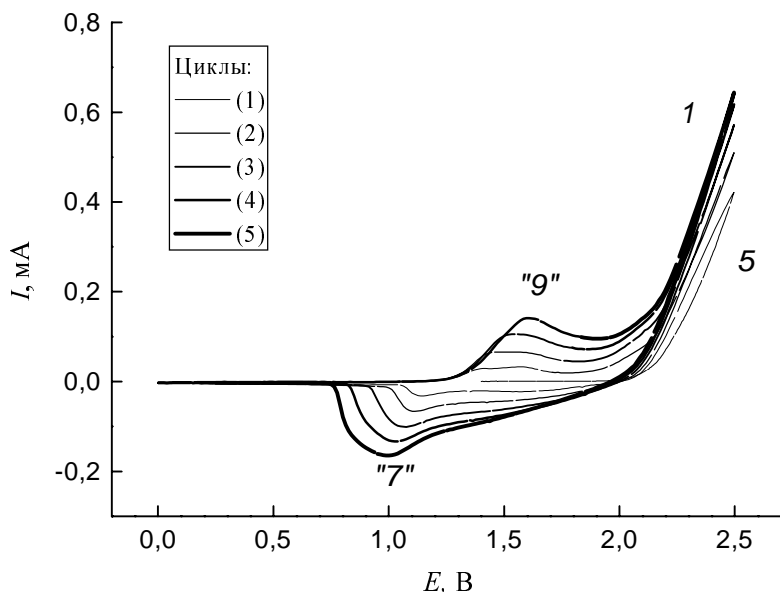


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы бензола (нас. раствор) на точечном платиновом электроде в ВРС- AlCl_3 (1:1,5) отн. $E_0(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$ при скорости развертки 50 мВ/с ($T = 30^\circ\text{C}$)

цепи закончится на стадии образования димера или, в крайнем случае, тримера.

Циклические вольтамперограммы бензола приведены на рис. 6. Невозможность контролировать начальную концентрацию бензола в ионной жидкости явилась причиной использования в работе насыщенного раствора бензола, а именно, бензол добавляли в избытке, который образовывал слой в рабочей камере ячейки. Это явилось причиной возрастания токов, соответствующих процессу А, что сделало невозможным разрешить пик 1. Системы пиков 2, 3, 4 и 6 отсутствуют. Пики 7 и 9 с каждым циклом продолжают расти, что указывает на значительный рост пленки или осадка проводящего полимера. В данных условиях продукт является уже хорошим проводником тока, об этом свидетельствует увеличение с каждым циклом интенсивности пика 1, т.е. «эффективная» поверхность электрода с каждым циклом увеличивается.

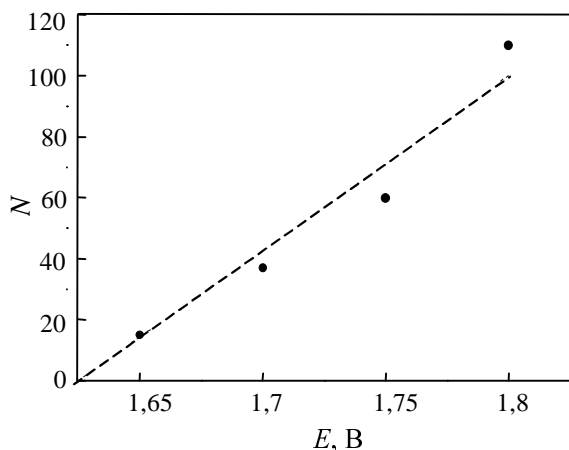
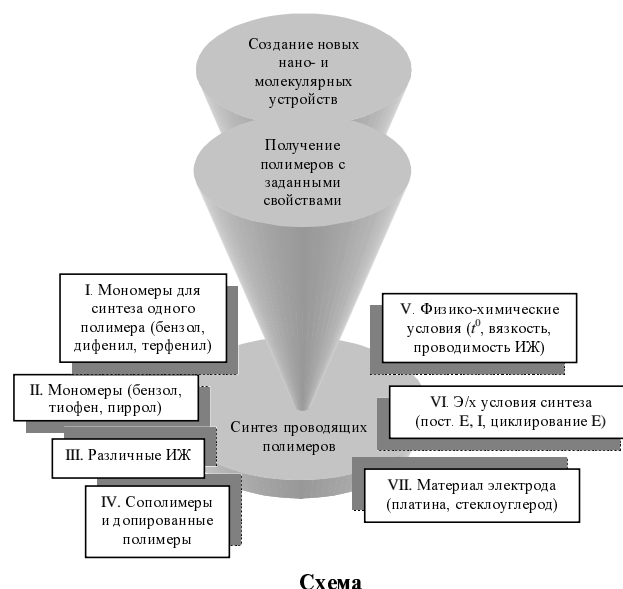


Рис. 7. Зависимость числа звеньев полимерной цепи полифениленов от потенциала синтеза для платинового электрода в ВРС- AlCl_3 (1:2) отн. $E_0(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$ [64]

На основании циклических вольтамперограмм были выбраны потенциалы синтеза полифениленов из различных субстратов. Степени полимеризации продуктов определяли при помощи ИК-спектроскопии [64, 77, 79]. При одинаковых потенциалах синтеза степень полимеризации бензола превышает 60, а для дифенила и терфенила составляет не более 8 и 6, соответственно. Для полифениленов, полученных из бензола, наблюдается зависимость степени полимеризации от потенциала рабочего электрода, подобно полученной нами в [64] (рис. 7). Таким образом, данные по степени полимеризации подтверждают высказанные нами выше заключения. Получение высокополимерных продуктов из дифенила и терфенила при потенциалах выше 2,5 В не представляется возможным из-за анодной границы окна электрохимической устойчивости выбранной жидкости.

Общепринятых механизмов полимеризации в ионных жидкостях пока не существует. Образование низкомолекулярных продуктов (олигомеров — димеров и др.) не является обязательной стадией (как в случае с бензолом) и даже нежелательно для полимеров с большим числом звеньев (как для дифенила и терфенила).

Развитие современных технологий диктует применение новых веществ, разработки методов и условий для их синтеза. Например, перспективным направлением в электрохимии является использование ионных жидкостей в синтезе проводящих полимеров с заданными свойствами. В связи с этим легко прогнозировать появление в ближайшее время работ, основанных на сравнении качества и свойств проводящих полимеров в зависимости от условий их синтеза. Приведенная схема иллюстрирует текущее состояние дел, а также недалекое будущее в синтезе проводящих полимеров для создания устройств нового типа. В настоящее время активно изучаются лишь возможность ис-



Схема

пользования различных мономеров и физико-химические условия и свойства ионных жидкостей (разделы II и V). В какой-то степени затронуты разделы I, IV, VI. Совсем не изучены разделы III и VII. По мнению авторов, самые интересные результаты возможны только при изучении всех разделов приведенной схемы.

ЛИТЕРАТУРА

- De Long H.C., Trulove P.C. Proc. Electrochem. Soc., 1996, v. 96, № 7, p. 284–289.
- De Long H.C., Carlin R.T. Ibid., 1996, v. 96, № 7, p. 276–283.
- Fuller J., Carlin R.T. Ibid., 1996, v. 96, № 7, p. 372–380; Piersma B.J., Ryan D.M., Shumacher E.R., Riechel T.L. J. Electrochem. Soc., 1996, v. 143, № 3, p. 908–913.
- Koura N., Tanabe N., Seiki S. Proc. Electrochem. Soc., 1996, v. 96, № 7, p. 492–499.
- Mitchel J.A., Pitner W.R., Hussey C.L., Stafford G.R. Ibid., 1996, v. 96, № 7, p. 36–52.
- Ali M.R., Nishikata A., Tsuru T. Electrochim. Acta, 1997, v. 42, № 12, p. 1819–1828.
- Ali M.R., Nishikata A., Tsuru T. Ibid., 1997, v. 42, № 12, p. 2347–2354; Patent JP № 07.157.891, 1996.
- Fuller J., Carlin R.T., Osteryoung R.A., Koranaos P., Mantz R. J. Electrochem. Soc., 1998, v. 145, p. 24–28.
- Oldham W.J., Costa D.A., Smith W.H. Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry. ACS Symposium Series 818. Eds. R.D. Rogers, K.R. Seddon. Washington: ACS, 2002, p. 188–198.
- Baston G.M.N., Bradley A.E., Gorman T. e. a. Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry. ACS Symposium Series 818. Eds. R.D. Rogers, K.R. Seddon. Washington: ACS, 2002, p. 162–177.
- Lopes L., Martinot L. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, v. 252, p. 115–120.
- Huang J.-F., Sun I.-W. J. Electrochem. Soc., 2002, v. 149, p. E348–E355.
- Mukhopadhyay I., Freyland W. Langmuir., 2003, v. 19, p. 1951–1953.
- Endres F., Abedin S.Z.E. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, v. 4, p. 1640–1648.
- Endres F., Abedin S.Z.E. Ibid., 2002, v. 4, p. 1649–1657.
- Endres F., Freyland W., Gilbert B. Ber. Bunzen-Ges., 1997, Bd. 101, № 7, S. 1075–1077.
- Pynter W., Hussey G.L. J. Electrochem. Soc., 1997, v. 144, № 9, p. 3095–3103; Pynter W., Hussey G.L., Stafford G.R. Ibid., 1996, v. 143, № 1, p. 130–138.
- Takahashi S. Hyomen Gijutsu Kyokai, 1998, v. 49, № 4, p. 361–365; Zhao Y., Vander Noot T.J. Electrochim. Acta, 1997, v. 42, № 11, p. 1639–1643.
- Koura N., Idemoto Y. Hyomen Gijutsu Kyokai, 1998, v. 49, № 4, p. 366–370.
- Tierney B.R., Pitner W.R., Mitchel J.A., Hussey C.L., Stafford G.R. J. Electrochem. Soc., 1998, v. 145, № 9, p. 3110–3116.
- Cheek G.T., Trulove P.C., Clinton D.E. e. a. Proc. Electrochem. Soc., 1998, v. 97, № 27, p. 204–214.
- Clinton D.L., Trulove P.C., Hagans P.L., De Long H.C. Ibid., 1998, v. 97, № 27, p. 215–219.
- Mantz R.A., Summers J., Osteryoung R.A. Ibid., 1998, v. 98, № 11, p. 213–243.
- De Long H.C., Mitchel J.A., Hagans P.L. e. a. Ibid., 1998, v. 98, № 11, p. 40–54.
- Mitchel J.A. Ph. D. Thesis, Univ. Mississippi M.S. US, 1997, 134 p.
- Chen P.-Y., Sun Y.-W. Proc. Electrochem. Soc., 1998, v. 98, № 11, p. 55–65; Murace K., Nitta K., Hirato T., Awakura Y. J. Applied Electrochem., 2001, v. 31, p. 1089–1094.
- Zell C.A., Endres F., Freyland W. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, v. 1, № 4, p. 697–704.
- Endres F., Freyland W. J. Phys. Chem. B, 1998, v. 102, № 50, p. 10229–10233.
- Lin Y.-F., Sun I.-W. Electrochim. Acta, 1999, v. 44, № 16, p. 2771–2777; Hsui S.-I., Huang J.-F., Sun I.-W. e. a. Ibid., 2002, v. 47, p. 4367–4372.
- Lin Y.-F., Sun I.-W. J. Electrochem. Soc., 1999, v. 146, № 3, p. 1054–1059.
- Koura N., Matsumoto S., Idemoto Y. Hyomen Gijutsu Kyokai, 1998, v. 49, № 4, p. 1215–1219; Chen P.-Y., Sun I.-W. Electrochim. Acta, 2001, v. 46, № 16, p. 1169–1177.
- Matsunaga M., Morimitsu M. Yoynen Duobi Koon Kagaku, 1999, v. 42, № 2, p. 109–121.
- Koura N., Umabayashi T., Idemoto Ya., Ling G. Electrochemistry (Tokyo), 1999, v. 67, № 6, p. 684–689.
- Trulove P.C., De Long H.C. Proc. Electrochem. Soc., 1998, v. 98, № 11, p. 66–77.
- Simanavičius L., Stakenas A., Šarkis A. Electrochim. Acta, 2000, v. 46, p. 499–507.
- Enders F., El Abedin S.Z. Chem. Commun., 2002, p. 892–893.
- Patent WO № 02/26381 A2, 2002.
- Patent WO № 02/26701 A2, 2002.
- Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981, с. 70.
- Fuller J., Breda A.c., Carlin R.T. J. Electrochem. Soc., 1997, v. 144, № 4, p. L67–L70.
- Pye S., Winnic J., Kohl P.A. Ibid., 1997, v. 144, № 4, p. 1933–1938.
- Howlett P.C., MacFarlane D.R., Hollenkamp A.F. J. Power Sources, 2003, v. 114, p. 277–284.
- Blomgren G.E. Ibid., 2003, v. 119–121, p. 326–329; Brossley M. In: Advances in Lithium-Ion Batteries. Eds. W.A. van Schalkwijk, B. Scrosau. N-Y.: Kluwer Academic, 2002, p. 393–432.
- Fung Y.S., Zhou R.Q. J. Power Sources, 1999, v. 81–82, p. 891–895.
- Patent JP № 11 297,355, 1999.
- Pendawlar Sh.L., Denton F.R. PCT Int. Appl. WO 96 38,872, 1996.
- US Patent № 5585999, 1999; Carlin R.T., Fuller J. Annu. Battery Conf. Appl. Adv., 1997, v. 12, p. 261–266.
- Patent JP № 09,120,816, 1997.
- Koura N., Ui K. Keikinzo 1997, v. 47, № 5, p. 267–272; Koura N., Ui K., Takeishi K. Ibid., 1997, v. 47, № 5, p. 273–277.
- Golding J., MacFarlane D.R., Forsyth M. Molten Salt Forum, 1998, v. 5–6, p. 589–592; Sun J., MacFarlane D.R., Forsyth M. Ibid., 1998, v. 5–6, p. 589–592.
- Suarez P.A.Z., Einloft S., Dulluns J.E.L. e. a. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1998, v. 95, № 7, p. 1626–1639.
- Hu Y., Li H., Huang X., Chen L. Electrochem. Comm., 2004, v. 6, p. 28–32.
- Sakaebe H., Matsumoto H. Ibid., 2003, v. 5, p. 594–598.
- Caja J., Dunstan T.D.J., Ryan D.M., Katovic V. Electrochem. Soc. Proc., 1999, v. 41, p. 150–160.
- Ionic Liquids in Synthesis. Ed. by P. Wasserscheid, T. Welton. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, p. 103–126.

56. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978, с. 69, 111.
57. Noda A., Susan Md.A.B.H., Kudo K. e. a. J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, p. 4024–4033.
58. Hagiwara R., Ito Y. J. Fluorine Chemistry, 2000, v. 105, p. 221–227.
59. Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T. J. Electroanalytical Chemistry, 1998, v. 459, p. 29–34.
60. Minic D.M., Marcovich C.R. Mater. Chem. Phys., 1997, v. 48, № 2, p. 174–177.
61. Ito K., Nishina N., Ohno H. Electrochim. Acta, 2000, v. 45, p. 1295–1298.
62. de Souza R.F., Padilha J.C., Gonzalves R.S., Dupont J. Electrochem. Commun., 2003, v. 5, p. 728–731.
63. Seddon K.R., Stark A., Torres M.J. Pure Appl. Chem., 2000, v. 72, p. 2275.
64. Культин Д.Ю., Иванов А.В., Лебедева О.К., Кустов Л.М. Вестник МГУ, сер. 2 Химия, 2002, v. 43, p. 178–179.
65. Robinson J., Osteryoung R.A. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 2, p. 323–327.
66. Химическая энциклопедия. Т. 5. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998, с. 425.
67. Мильтон Д.А. Электродные процессы в органической химии. Пер. с англ. Ред. В.И. Данилкин. Л.: Госхимиздат, 1961, 180 с.
68. Compton D.L., Laszo J.A. J. Electroanal. Chem., 2002, v. 520, p. 71–78; Ding G., Price W.E., Ralph S.F., Wallace G.G. Synth. Metals, 2002, v. 129, p. 67–71.
69. Bond A.M., Lay P.A. J. Electroanal. Chem., 1986, v. 199, p. 285–295.
70. Costa D.A. Proc. Electrochem. Soc., 1998, v. 98, № 11, p. 266–277.
71. Wadhawan J.D. e. a. J. Electroanal. Chem., 2000, v. 493, p. 75–83.
72. Compton D.L., Laszo J.A. Ibid., 2002, v. 520, p. 71–78.
73. Gailon L., Bedioui F. Chem. Commun., 2001, p. 1458–1459.
74. Yang H., Gu Y., Deng Y., Shi F. Ibid., 2002, p. 274–275.
75. Kawano R., Watanabe M. Ibid., 2003, p. 330–331.
76. Momota K., Mukai K., Kato K., Morita M. Electrochim. Acta, 1998, v. 43, p. 2503–2514; Momota K., Yonezawa T., Kato K., Morita M. J. Fluorine Chemistry, 1998, v. 87, p. 173–178.
77. Arnautov S.A. Synthetic Metals, 1997, v. 84, p. 295–296.
78. Mazurkiewich J.H., Innis P.C., Wallance G.G. e. a. Ibid., 2003, v. 135–136, p. 31–32.
79. Kustov L.M., Kultin D.Y., Lebedeva O.K. e. a. Proc. 6-th Eur. Congr. on Catalysis (EuropaCat-VI) Innsbruck, Austria, 2003, Paper № 3, p. 182.
80. Zein El Abedin S., Borissenko N., Enders F. Ibid., 2004, v. 6, p. 422–426.
81. Trivedi D.C. Chem. Commun., 1989, p. 544–545.
82. Goldenberg L.M., Osteryoung R.A. Synthetic Metals, 1994, v. 64, p. 63–68.
83. Damlin P., Kvarnstrm C., Ivaska A. Electrochim. Acta, 1999, v. 44, p. 1919–1931.
84. Sekiguchi K., Atobe M., Fuchigami T. J. Electroanal. Chem., 2003, v. 557, p. 1–7.
85. Naudin E., Hoang A.H. e. a. J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 10585–10583.
86. Kabasakaloglu M., Kiyak T. e. a. Appl. Surf. Sci., 1999, v. 152, p. 115–125.
87. Sekiguchi K., Atobe M., Fuchigami T. Electrochem. Comm., 2002, v. 4, p. 881–885.
88. Pringl J.M. e. a. Polymer, 2004, v. 45, p. 1447–1453.
89. Heinze J., John H., Dietrich M., Tshuncky P. Synthetic Metals, 2001, v. 119, p. 49–52.
90. Lere-Porte J.P., Radi M.P., Chorro C. e. a. Synthetic Metals, 1993, v. 59, p. 141–149.