

УДК 541.138.3

**ЭТАНОЛАМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3-D МЕТАЛЛОВ
КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ СЕНСОРОВ
(За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)**

В. С. Кублановский, Ю. К. Пирский, А. В. Березовская

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32-34, 03680, г. Киев-142, Украина, kublanovsky@ionc.kar.net

Аннотация

**ЭТАНОЛАМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3-D МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ СЕНСОРОВ**

В. С. Кублановский, Ю. К. Пирский, А. В. Березовская

Синтезированы оксидные электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе гетерополиядерных три-, ди- и моноэтанолминовых комплексов с различным содержанием кобальта и никеля. Установлено, что оптимальное соотношение в гетерополиядерных комплексах кобальта(III) к никелю(II) для получения активных катализаторов составляет 2:1, температура пиролиза 600°C.

Ключевые слова: электрокатализаторы, электрокатализ, электровосстановление кислорода, сенсоры, этаноламиновые комплексы.

Анотація

**ЭТАНОЛАМИНОВІ КОМПЛЕКСИ 3-D МЕТАЛІВ ЯК ПРЕКУРСОРИ
ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ КИСНЕВИХ СЕНСОРІВ**

В. С. Кублановський, Ю. К. Пірський, А. В. Березовська

Синтезовані оксидні електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі гетерополіядерних три-, ді- та моноетаноламінових комплексів з різним вмістом кобальту та нікелю. Встановлено, що оптимальне співвідношення в гетерополіядерних комплексах кобальту(III) до нікелю(II) для отримання активних каталізаторів складає 2:1, температура піролізу 600°C.

Ключові слова: електрокаталізатори, електрокаталіз, електровідновлення кисню, сенсоры, етаноламінові комплекси.

Summary

ETHANOLAMINE COMPLEXES OF 3-D METALS AS PRECURSORS OF ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN SENSORS

V. S. Kublanovsky, Yu. K. Pirsky, A. V. Berezovska

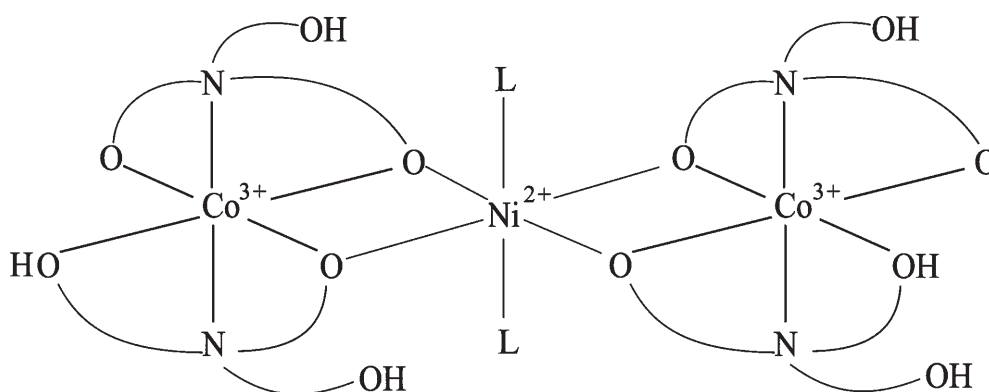
Oxide electrocatalysts, based on heteropolynuclear tri-, di- and monoethanolamine complexes with different cobalt and nickel content, for the reduction of molecular oxygen have been synthesized. It has been found that the optimum ratio of cobalt(III) to nickel(II) in heteropolynuclear complexes for the production of active catalysts is 2:1, and that the pyrolysis temperature is 600°C.

Keywords: electrocatalysts, electrocatalysis, electroreduction of oxygen, sensors, ethanolamine complexes.

Известно, что некоторые оксиды 3d металлов со структурой шпинели являются эффективными электрокатализаторами процесса восстановления молекулярного кислорода [1-3], а одним из лучших оксидных катализаторов — никель-кобальтовая шпинель [4]. Электроды, изготовленные из этой шпинели могут обеспечивать необходимые электрохимические характеристики для кислородных сенсоров. Нанесение шпинели на углеродную матрицу позволяет улучшить ее электрохимические характеристики, однако сам процесс нанесения является достаточно сложной технологической задачей. Как было показано [5], такая задача может быть решена путем создания так называемого “шпинельного” наноструктурного центра на поверхности углеродной матрицы, полу-

чаемого адсорбцией из растворов гетерометаллических этаноламиновых комплексов с дальнейшим их пиролизом при определенных температурах [5].

Для приготовления электрокатализаторов брали следующие полиядерные этаноламиновые комплексы 3d-металлов $[\text{Co}(\text{2Tetm-3H})_m \cdot n \text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{2Detm-3H})_m \cdot n \text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{3Etm-3H})_m \cdot n \text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ ($m=1,2$ а $n=1,2$, Detm — диэтаноламин, Tetm — триэтаноламин Etm — моноэтаноламин). Предполагаемое строение одного из исследованных гетерополиядерных комплексов с триэтаноламином и соотношением $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}=2:1$ представлено на нижеприведенной схеме (дужками обозначено C_2H_4 , $\text{L} = \text{NO}_3^-$, H_2O или диметилформамид).



В этой схеме учтены данные рентгеноструктурного исследования [6] исходного $[\text{Co}(\text{2Tetm-3H})] 5\text{H}_2\text{O}$.

Есть основания предполагать, что фрагменты содержащие атомы кобальта, никеля и кислорода при пиролизе в определенном ин-

тервале температур закрепляются на углеродной поверхности в виде шпинели или двойных оксидов нестехиометрического состава в зависимости от соотношения кобальта и никеля в комплексе. Это предположение согласуется с данными [7], согласно которым деструкция та-

кого типа соединений на углеродной матрице начинается с отщепления концевых групп, а образующиеся фрагменты закрепляются и входят в структуру углеродной матрицы.

Электрокатализаторы готовили следующим способом: к 1г угля АГ-3, дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью (измеренной методом БЭТ) 850 м²/г, добавляли 5мл раствора комплекса в диметилформамиде, получаемого взаимодействием этаноламиновых комплексов [Co(2Tetm-3H)]·5H₂O, [Co(2Detm-3H)]·H₂O или fac-[Co(3Etm-3H)] и Ni(NO₃)₂ при соотношении Co³⁺:Ni²⁺=2:1, 1:1 или 1:2, которое рассчитывалось на 10%-ное содержание кобальта к АГ-3.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов сопоставляли с активностью оксидных катализаторов, полученных адсорбцией нитратов кобальта(III) и никеля(II) в соотношении Co³⁺:Ni²⁺ = 1:1 на углеродный носитель из водного раствора, которое также рассчитывалось на 10%-ное содержание кобальта к АГ-3. Полученные растворы оставляли на сутки для адсорбции комплексов на

уголь, затем высушивали содержимое до постоянной массы и проводили пиролиз в инертной атмосфере.

Навеску угля 200 мг с адсорбированными комплексами или нитратами никеля и кобальта помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую пропускали аргон, постепенно нагревали до нужной температуры и выдерживали в течение одного часа. Термообработке подвергали образцы при температуре 200, 400, 600 и 800°C.

Электрохимические свойства полученных электрокатализаторов исследовали на "плавающем" газодиффузионном электроде [8] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20°C, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М растворе КОН. Ток регистрировали миллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах приведены в таблице.

Таблица
Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах продуктах пиролиза при 600°C в атмосфере аргона гетерополиядерных этаноламиновых комплексов Co(III) и Ni(II).

Катализатор	E _{стан} , В	J ₀ , А/см ²	∂E/∂I _г , В	
			b ₁	b ₂
АГ-3	-0.007	2.40 · 10 ⁻⁷	0.063	0.125
{2[Co(2Tetm-3H)]·Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.049	3.80 · 10 ⁻⁶	0.066	0.103
{[Co(2Tetm-3H)]·2Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.064	1.26 · 10 ⁻⁶	0.060	0.106
{[Co(2Tetm-3H)]·Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.076	2.88 · 10 ⁻⁶	0.065	0.116
{2[Co(2Detm-3H)]·Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.034	2.63 · 10 ⁻⁶	0.066	0.100
{[Co(2Detm-3H)]·2Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.037	1.72 · 10 ⁻⁶	0.062	0.099
{[Co(2Detm-3H)]·Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.057	1.86 · 10 ⁻⁶	0.065	0.098
{2[Co(3Etm-3H)]·Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.076	3.30 · 10 ⁻⁶	0.056	0.118
{[Co(3Etm-3H)]·2Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.088	1.63 · 10 ⁻⁶	0.055	0.113
{[Co(3Etm-3H)]·Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3}	-0.077	2.13 · 10 ⁻⁶	0.053	0.108
{[Co(NO ₃) ₂ +Ni(NO ₃) ₂ + АГ-3]}	-0.090	2.51 · 10 ⁻⁶	0.066	0.095

Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для катализаторов полученных из гетерополиядерных триэтаноламиновых комплексов при соотношении Co³⁺:Ni²⁺=2:1, пиролизированных при 600°C. Для катализаторов полученных из комплексов при соотношении кобальта(III) и никеля(II) 1:1 и 1:2 также наблюдаются высокие токи обмена после термообработки при 600°C, что соответствует образованию активных каталитических цент-

ров. С повышением температуры до 800°C токи обмена уменьшаются, вследствие разрушения активных центров и образования неактивных структур. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых лежат в пределах: b₁ = 0,049 — 0,069В, b₂ = 0,095 — 0,131В.

Как видно из рис.1. наиболее активные электрокатализаторы получаются при 600°C, что соответствует наиболее высокой токоотдаче.

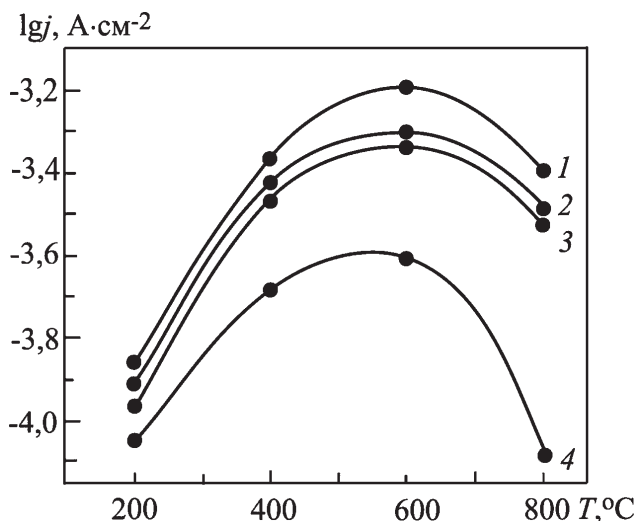


Рис. 1. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза гетерополиядерных этаноламиновых комплексов на АГ-3 с соотношением $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$) от температуры пиролиза при потенциале $E = -0,15$ В в 1 М КОН при 20°C. Катализаторы на основе комплексов с: 1- триэтаноламином, 2- диэтаноламином, 3- моноэтаноламином, 4- $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{АГ-3}\}$

Сравнивая величины углов наклона потенциостатических поляризационных кривых на рис.2., можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает для исследуемых катализаторов по схожему механизму через образование пероксида водорода, что характерно для углеродных материалов. Для электрокатализаторов, полученных на основе гетерополиядерных этаноламиновых комплексов Co^{3+} и Ni^{2+} , более активным является катализатор на основе гетерополиядерных комплексов при соотношении $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ стационарная поляризационная кривая которых сдвигается в положительную сторону относительно углеродного носителя АГ-3 до 0,09В. Для стационарной поляризационной кривой катализатора на основе гетерополиядерных комплексов при соотношении $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 1:1$ наблюдается сдвиг кривой в положительную сторону до 0,08В относительно АГ-3, а на основе комплексов с соотношением $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 1:2$ соответственно до 0,06В. Таким образом, из проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что соотношение кобальта(III) к никелю(II) для получения активных катализаторов электровосстановления кислорода составляет 2:1. Учитывая, что в координационном окружении Со и Ni исходных комплексов преобладают ато-

мы кислорода, при термообработке образуются смешанные никель-кобальтовые оксиды, которые являются основой каталитических центров. При соотношении $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ возможно образование смешанных оксидов стехиометрически отвечающим никель-кобальтовой шпинели.

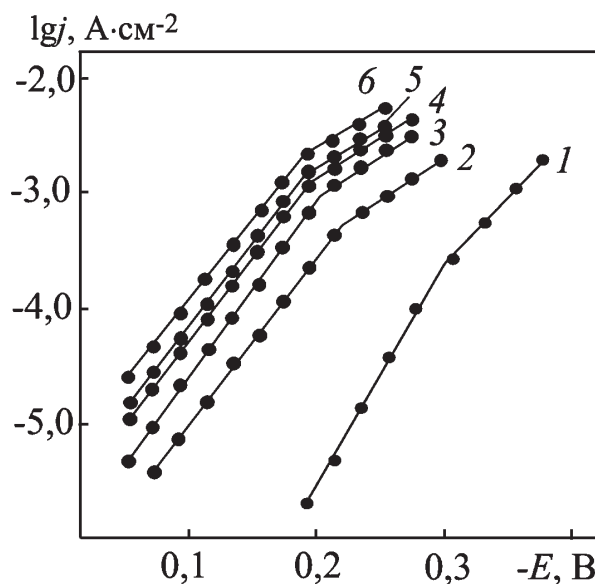


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1М КОН при 20°C на подложке (1) из гидрофобизированной сажи, АГ-3 (2), электрокатализаторы полученные при 600°C $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{АГ-3}\}$ (3) и на основе комплексов при соотношении $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ с моноэтаноламином (4), с диэтаноламином (5), триэтаноламином (6)

Электровосстановление кислорода на углеродном носителе АГ-3 с адсорбированными и пиролизованными нитратами кобальта и никеля протекает по механизму характерному для катализаторов полученных на основе гетерополиядерных комплексов кобальта(III) и никеля(II), что подтверждает образование каталитически активных центров в виде оксидов или шпинелей в результате пиролиза исследованных комплексов. Однако активность таких катализаторов меньше, чем у катализатора полученных из гетерополиядерных комплексов.

С целью определения состава пиролизованной фазы проводили термический анализ исходных компонентов катализаторов, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ как на углеродном носителе так и без него.

Термический анализ исследуемых веществ выполняли на дериватографе системы Паулик — Эрдей Q — 1500 D MOM Будапешт. Ус-

ловия измерения: навеска 650 мг, чувствительность гальванометра ТГ — 500, фазовые превращения фиксировали в температурном интервале 16 — 800 °С, при скорости нагревания 10°С/мин. В качестве эталонного образца использовали свежeproкаленный Al_2O_3 .

Термический анализ полученных нами комплексов показал, что уже при температуре 220 — 240°С они разлагаются с большим экзотермическим эффектом. Однако после адсорбции этих комплексов на углеродном носителе происходит их стабилизация на поверхности и увеличивается термическая устойчивость. Конечными продуктами разложения являются оксидные соединения кобальта и никеля.

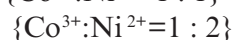
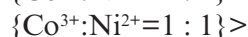
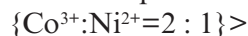
На основании проведенного термического анализа можно предположить, что в катализаторе образуются активные центры в виде оксидов металлов Со и Ni диспергированные в активированном угле АГ-3.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученных катализаторах на основе нитратов Co^{3+} и Ni^{2+} показывают, что температура образования активных катализаторов оксидной Ni-Co композиции лежит в интервале 550 — 650°С. Однако активность таких катализаторов меньшая, в отличие от катализаторов, полученных на основе гетерополиядерных комплексов.

Сравнивая ранее полученные зависимости скорости электровосстановления кислорода на катализаторах, можно сделать вывод, что применение комплексов для получения электрокатализаторов оказалось более эффективным, чем при использовании нитратов для получения оксидных композиций этих металлов в реакции восстановления кислорода.

Таким образом в результате исследования установлено, что температура пиролиза этаноламиновых гетерополиядерных комплексов никеля(II) и кобальта(III) в атмосфере аргона составляет 600°С. На основании электрохимических измерений и результатов термического анализа предполагается, что активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода являются шпинели или оксиды нестехиометрического состава, а оптимальное соотношение $Co^{3+} : Ni^{2+}$ для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2:1. Каталитическую активность в реакции восстановления кислорода в катализаторах на основе этаноламиновых

комплексов с различным соотношением кобальта и никеля можно расположить в ряду:



Увеличение содержания кобальта в катализаторе на основе моно-, ди- и триэтаноламиновых гетерополиядерных комплексов с различным соотношением Co^{3+} и Ni^{2+} улучшает их электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода, а увеличение содержания никеля ухудшает.

Синтезированные электрокатализаторы могут быть использованы для создания кислородных сенсоров.

Список литературы

1. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р., Электрокатализ на шпинелях // Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. — Киев: Наукова думка. — 1986. — с. 44 — 71.
2. Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В., Зависимость электрокаталитических свойств никель-кобальтовой шпинели от температуры синтеза // Укр. химич. журн. — 2005.—71, №5. — С.46-49
3. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Колесникова И.П., Макордей Р.И., Колесников А.В. Синтез и исследование электрофизических свойств оксидов кобальта и марганца // Укр. химич. журн. — 2005.—71, №1. — С.57-60
4. А.с. 458324 СССР. Способ получения катализатора для воздушного электрода / Коцера А.И., Преснов В.А., Трунов А.М., Уминский М.В. // Открытия. Изобретения. — 1975. — №4.
5. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г., Катализаторы на основе биметаллических комплексов кобальта с d-металлами в реакции восстановления молекулярного кислорода // Вопросы химии и хим. технологии. Специальный выпуск. Электрохимия.— 1999.— № 1. С. 206-208.
6. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Лисовская И.В., Пацкова Т.В., Строение внутрикомплексного соединения кобальта с триэтаноламином // Укр. химич. журн. — 2004. — 70, №4. — С.88-90.
7. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. // Катализ и электрокатализ металопорфиринами. — М.: Наука, 1982.
8. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р., Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах // Электрохимия. — 1979. — 15. №4. — С 527 — 532.