

УДК 541.138.3

Ю.К. Пирский, В.А. Потаскалов, Л.Г. Рейтер, А.А. Андрийко, В.С. Кублановский

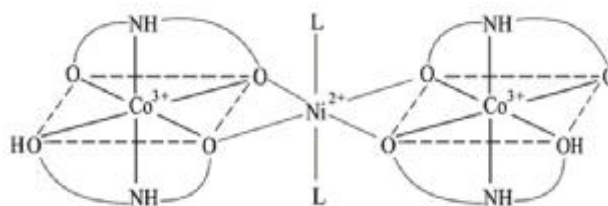
## КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (III) И НИКЕЛЯ (II) \*

Синтезированы электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе биметаллических диэтаноламиновых комплексов с различным содержанием кобальта и никеля  $m(\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm})\cdot n(\text{NiCl}_2)$ , где  $\text{detm}$  —  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$ . Установлено, что оптимальное соотношение  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$  в биметаллических комплексах для получения активных катализаторов составляет 2:1. Полученные катализаторы могут быть использованы в металловоздушных ХИТ, электрохимических генераторах и сенсорах.

Биметаллические комплексы [1] представляют значительный интерес для получения новых высокоэффективных электрокатализаторов восстановления кислорода. Как было показано ранее [2, 3], с помощью пиролиза аминоэтилатных комплексов на углеродном носителе можно формировать каталитически активные центры в виде оксидов  $3d$ -металлов, причем активные центры образуются при температурах 500—600 °С. Несмотря на то, что одними из лучших катализаторов являются оксиды  $3d$ -металлов со структурой шпинели [4], они обладают низкой электропроводностью, а модифицировать углеродные носители ими с целью увеличения электропроводности и привязки их к поверхности углеродной матрицы достаточно сложно. В то же время известно, что электрокаталитическая активность оксидов зависит в основном от природы катионов на поверхности и дефектности структуры [5, 6]. В данной работе исследована возможность получения электрокатализаторов восстановления кислорода, содержащих каталитически активные оксиды со структурой шпинели, пиролизом биметаллических диэтаноламиновых комплексов с различным содержанием кобальта (III) и никеля (II), нанесенных на углеродную матрицу.

Аминоспирты являются полифункциональными O,N-лигандами и могут присоединяться к ионам металлов как нейтральные молекулы или в депротонированной форме в виде аминоалкоголятов. В последнем случае атомы разных ме-

таллов соединяются мостиками через атомы кислорода, вследствие чего возникают гетерометаллические полиядерные комплексы [7—9]. В настоящей работе были использованы гетерополиядерные комплексы, образующиеся при взаимодействии  $\text{NiCl}_2$  с внутрикислородным диэтаноламиновым соединением  $[\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{detm}$  и  $\text{Hdetm}$  — депротонированные остатки диэтанолamina  $\text{H}_2\text{detm}$  —  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ . В качестве примера предполагаемое строение одного из таких исследованных гетерополиядерных комплексов с соотношением  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$  представлено на приведенной ниже схеме, в которой учтены данные рентгеноструктурного исследования [10] и работ [11, 12] исходного  $[\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , согласно которым атомы азота находятся в транс-положении (дужками на схеме обозначены  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{L} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  или диметилформамид).



Известно, что деструкция такого типа соединений на углеродной матрице начинается с отщепления концевых групп [13], а образующиеся фрагменты закрепляются и входят в структуру углеродной матрицы, поэтому есть основания предпо-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

© Ю.К. Пирский, В.А. Потаскалов, Л.Г. Рейтер, А.А. Андрийко, В.С. Кублановский, 2006

**Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах — продуктах пиролиза в атмосфере аргона биметаллических комплексов Co (III) и Ni (II) с диэтаноломином**

Катализатор	T, °C	-E <sub>стан</sub> , В	J <sub>0</sub> , А/см <sup>2</sup>	∂E/∂lgj, В	
				b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>
СИТ-1		0.007	2.40·10 <sup>-7</sup>	0.063	0.125
{2(Co·Detm·Hdetm)·NiCl <sub>2</sub> + СИТ-1} (Co : Ni = 2:1)	200	0.069	5.01·10 <sup>-7</sup>	0.062	0.097
	400	0.073	2.29·10 <sup>-6</sup>	0.065	0.103
	600	0.034	2.63·10 <sup>-6</sup>	0.066	0.100
	800	0.064	2.00·10 <sup>-6</sup>	0.066	0.105
{(Co·Detm·Hdetm)·2NiCl <sub>2</sub> + СИТ-1} (Co : Ni = 1:2)	200	0.091	1.00·10 <sup>-6</sup>	0.068	0.103
	400	0.068	1.63·10 <sup>-6</sup>	0.065	0.108
	600	0.037	1.72·10 <sup>-6</sup>	0.062	0.990
	800	0.026	1.51·10 <sup>-6</sup>	0.070	0.101
{(Co·Detm·Hdetm)·NiCl <sub>2</sub> + СИТ-1} (Co : Ni = 1:1)	200	0.067	6.03·10 <sup>-7</sup>	0.070	0.107
	400	0.081	2.29·10 <sup>-6</sup>	0.065	0.103
	600	0.057	1.86·10 <sup>-6</sup>	0.065	0.098
	800	0.045	1.58·10 <sup>-6</sup>	0.058	0.111
{Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + СИТ-1} (Co : Ni = 1:1)	200	0.091	1.26·10 <sup>-6</sup>	0.063	0.105
	400	0.070	8.51·10 <sup>-7</sup>	0.065	0.120
	600	0.090	2.51·10 <sup>-6</sup>	0.066	0.095
	800	0.100	6.30·10 <sup>-7</sup>	0.049	0.100

лагать, что такие фрагменты металлов с кислородом при пиролизе в определенном интервале температур закрепляются на углеродной поверхности в виде шпинели или двойных оксидов нестехиометрического состава в зависимости от соотношения кобальта и никеля в комплексе.

Электрокатализаторы восстановления кислорода получали следующим образом. К 1 г угля СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм, удельной поверхностью (измеренной методом БЭТ) 850 м<sup>2</sup>/г добавляли 5 мл раствора, содержащего [Co(Detm)·Hdetm]·H<sub>2</sub>O и NiCl<sub>2</sub> в диметилформамиде, рассчитанное на 10 %-е содержание кобальта в углеродном носителе. Для исследования брали соотношения Co<sup>3+</sup>:Ni<sup>2+</sup> как 2:1; 1:1; 1:2, затем раствор оставляли на 12 ч для адсорбции и высушивали содержимое до постоянной массы.

Каталитическую активность данных катализаторов сопоставляли с активностью аналогичных катализаторов, полученных адсорбцией нитратов никеля (II) и кобальта (II) из водных растворов. Соотношение Co и Ni в этом случае составляло 1:1. Соли наносили на подложку из расчета 10 %-го содержания кобальта по отношению к СИТ-1. Затем высушивали при комнатной температуре в течение суток с последующим пиролизом, описанным ниже.

Навеску угля 200 мг с адсорбированным би-

металлическим диэтаноломиновым комплексом или никель-кобальтовой композицией помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон, постепенно нагревали до нужной температуры и выдерживали в течение 1 ч, затем температуру снижали до комнатной. Термообработке подвергали образцы в интервале 200—800 °C с шагом 200 °C, которые исследовали на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

Электрохимические измерения проводили на "плавающем" газодиффузионном электроде [14] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °C, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1 М растворе KOH. Ток регистрировали миллиамперметром М 2020. Электрод сравнения — хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку диаметром 10 мм плотностью 0.95 г/см<sup>3</sup> и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную при давлении 5—7 МПа, в которую был впрыснут никелевый проволочный токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц диаметром 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого матери-

ала в количестве не более  $1 \text{ мг/см}^2$ , который подпрессовывали давлением  $5\text{--}6 \text{ МПа}$ . На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученных электрокатализаторах приведены в таблице, по данным которой видны некоторые закономерности, связанные с температурной обработкой исследуемых комплексов. Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для катализаторов, полученных из биметаллических комплексов при соотношении  $\text{Co}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 2:1$  и температуре пиролиза  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . При соотношении  $\text{Co}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 1:1$  или  $1:2$  также наблюдаются высокие токи обмена при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , что, вероятно, связано с температурой образования активных центров. С повышением температуры до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  токи обмена уменьшаются вследствие разрушения активных центров и образования неактивных структур. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых лежат в пределах:  $b_1 = 0.058 - 0.070 \text{ В}$ ,  $b_2 = 0.097 - 0.111 \text{ В}$ .

На рис. 1 представлены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов. Как видно из рисунка, наиболее активные электрокатализа-

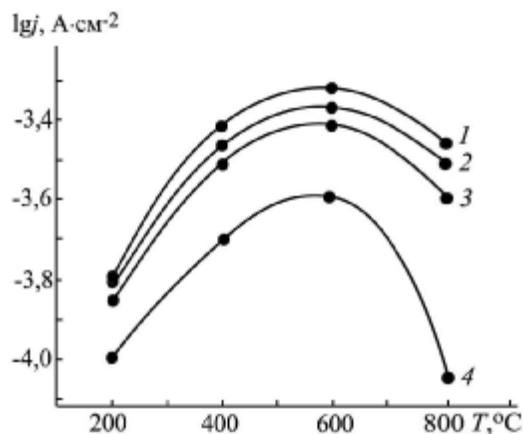


Рис. 1. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза биметаллических диэтанолминовых комплексов на СИТ-1 с различным соотношением  $\text{Co}$  (III) и  $\text{Ni}$  (II)) от температуры пиролиза при потенциале  $E = -0.15 \text{ В}$  в  $1 \text{ М KOH}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Катализаторы: 1 —  $\{\text{Co}:\text{Ni}=2:1\}$ ; 2 —  $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:1\}$ ; 3 —  $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:2\}$ ; 4 —  $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{СИТ-1}\}$ .

торы получаются при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует максимуму токоотдачи. С увеличением температуры пиролиза активность получаемых катализаторов падает, что связано с упорядочением оксидной структуры и разрушением активных центров.

На рис. 2 приведены потенциостатические поляризационные кривые катализаторов, полученные при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает для исследуемых

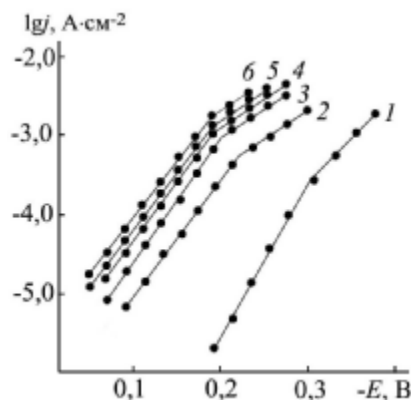


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в  $1 \text{ М KOH}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  на подложке (1) из гидрофобизированной сажи, СИТ-1 (2); электрокатализаторы, полученные при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  —  $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{СИТ-1}\}$  (3) и комплексы с различным соотношением  $\text{Co}$  (III) и  $\text{Ni}$  (II):  $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:2\}$  (4),  $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:1\}$  (5),  $\{\text{Co}:\text{Ni}=2:1\}$  (6).

катализаторов по схожему механизму. Для электрокатализаторов, полученных на основе биметаллических диэтанолминовых комплексов  $\text{Co}$  (III) и  $\text{Ni}$  (II), более активным является катализатор на основе биметаллического комплекса ( $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ ), стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на  $0,08 \text{ В}$ . Учитывая, что в состав такого комплекса входит кислород, а соотношение  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ , можно предположить, что образуется оксид металла, стехиометрически отвечающий никель-кобальтовой шпинели или нестехиометрическому смешанному оксиду. Каталитически активные центры в таком катализаторе образуются на поверхности углеродного носителя благодаря дефектным структурам, которые способствуют образованию катионных вакансий, повышению электрической проводимости. Это приводит в целом к улучшению электрохимических характеристик. Для стационарной поляризационной кривой катализатора

на основе биметаллического комплекса при соотношении  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 1:1$  наблюдается сдвиг кривой в положительную сторону на 0.07 В относительно СИТ-1, а при соотношении  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 1:2$ , соответственно, на 0.05. Таким образом, на основании проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что оптимальное соотношение  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$  для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2:1.

С целью определения продуктов пиролиза никель-кобальтовой композиции на поверхности углеродного носителя проводили термический анализ образцов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также никель-кобальтовой композиции как с угольным носителем, так и без него.

Термический анализ исследуемых веществ выполняли на дериватографе системы Паулик-Эрдей Q-1500 D MOM Будапешт. Условия при измерении: навеска 650 мг, чувствительность гальванометра TG-500, фазовые превращения фиксировали в температурном интервале 16—800 °С в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 °С/мин. Как эталонный образец использовался свежeproкаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Из данных термического анализа следует, что у  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  термическое разложение начинается с отщепления кристаллизационной воды ( $3\text{H}_2\text{O}$ ) до 170 °С, затем в температурном интервале 170—288 °С происходит дальнейшее отщепление воды и разложение нитрат-иона, конечным продуктом разложения нитрата кобальта является смешанный оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Для  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  разложение также начинается с отщепления кристаллизационной воды до 200 °С, а затем происходит разложение нитрат-иона в температурном интервале 200—250 °С и протекает через образование нитритов до оксидов  $\text{NiO}_x$ , где  $x = 1—1.5$ .

Термический анализ полученной нами Ni-Co-композиции показал ее термическую нестабильность. Уже при температуре 220—240 °С она полностью разлагается с большим экзотермическим эффектом. Однако после адсорбции этой композиции на углеродном носителе происходит ее стабилизация на поверхности и увеличивается термическая устойчивость.

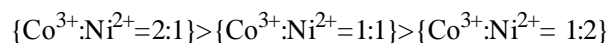
На основании проведенного термического анализа можно предположить, что в катализаторе образуются активные центры в виде оксидов металлов Co и Ni, диспергированные в активированном угле СИТ-1.

Электровосстановление кислорода на углерод-

ном носителе СИТ-1 с Ni-Co-оксидной композицией протекает также по механизму, характерному для катализаторов, полученных на основе биметаллических комплексов никеля (II) и кобальта (III), что позволяет сделать вывод об образовании каталитически активных центров в виде оксидов или шпинелей в результате пиролиза исследованных комплексов. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученной композиции показывают, что оптимальная температура образования активных катализаторов оксидной Ni-Co композиции лежит в интервале 550—650 °С (рис. 2, кривая 4). Однако активность катализаторов, полученных из никель-кобальтовой композиции на углеродном носителе, меньше в отличие от катализаторов, полученных из биметаллических комплексов.

Сравнивая ранее полученные зависимости скорости электровосстановления кислорода на катализаторах, на основе биметаллических диэтанол-аминовых комплексов с  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в реакции восстановления кислорода и данными оксидной Ni-Co композиции (рис. 1, кривая 3, 4) 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 оптимальная температура пиролиза диэтанол-аминовых биметаллических 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 соотношение  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$  для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2:1. Каталитическая активность в реакции восстановления кислорода электрокатализаторов на основе диэтанол-аминовых комплексов с различным соотношением кобальта и никеля можно расположить в ряду:



Полученные катализаторы могут быть использованы в металловоздушных ХИТ, электрохимических генераторах и сенсорах.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі біметалічних діетаноламінових комплексів з різним вмістом ко-

бальту та нікелю  $m(\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm})\cdot n(\text{NiCl}_2)$ , де  $\text{detm}$  —  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$ . Встановлено, що оптимальне співвідношення  $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$  в біметалічних комплексах для отримання активних каталізаторів складає 2:1. Отримані каталізатори можуть бути використані в металоповітряних ХДС, електрохімічних генераторах та сенсорах.

**SUMMARY.** Oxide electrocatalysts, based on bimetallic diethanolamine complexes with different cobalt and nickel content,  $m(\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm})\cdot n(\text{NiCl}_2)$  (where  $\text{detm}$  —  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$ ), for the reduction of molecular oxygen have been synthesized. It has been found that the optimum ratio of  $\text{Co}^{3+}$  to  $\text{Ni}^{2+}$  in bimetallic complexes for the production of active catalysts is 2:1. The catalysts obtained can be used in air-metal electrochemical cells, electrochemical generators and sensors.

1. *Soriaga M.P.* // Chem. Rev. -1990. -**90**, № 5. -Р. 771—793.
2. *Пирский Ю.К., Прокопчук А.Л.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 72—75.
3. *Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г., Кублановский В.С.* // Там же. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.

4. *Разина Н.Ф.* // Окисные электроды в водных растворах. -Алма-Ата: Наука, 1982.
5. *Проблемы электрокатализа* / Под ред. В.С. Багоцкого. -М.: Наука, 1980.
6. *Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р.* // Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1986. -С. 44—71.
7. *Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. -2002. -№ 8. -Р. 2163—2169.
8. *Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -Р. 4253—4259.
9. *Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г.* // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047—1053.
10. *Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Русанов Э.Б.* // Там же. -2001. -**67**, № 9. -С. 9—11.
11. *Мазус М.Д., Коваленко А.Л., Поляков В.Н. и др.* // Журн. неорганической химии. -1986. -**31**, № 3. -С. 716—719.
12. *Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 78—80.
13. *Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.* // Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982.
14. *Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р.* // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 12.08.2005

УДК541.64+541.13

**Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, М.В Гончар**

## **СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛАТФОРМ ДЛЯ БІОСЕНСОРІВ**

Досліджено вплив природи електропровідних полімерів, електрохімічно осаджених на поверхні платиногого електрода, на їхню здатність адсорбувати на своїй поверхні ферменти глюкозооксидазу, алкогольоксидазу або біферментну систему алкогольоксидаза+пероксидаза (АО+ПО). Імобілізація ферментів на поверхні електродів, модифікованих електропровідними полімерами, дозволяє застосувати одержані ферментні електроди в ролі амперометричних біосенсорів.

Електропровідні органічні полімери (ЕПП) із системою спряжених  $\pi$ -зв'язків у макроланцюгу знайшли застосування у багатьох областях науки та техніки [1—3] і продовжують привертати до себе увагу дослідників, оскільки поєднують електричну провідність металів і неорганічних напівпровідників та можуть служити платформою для інкорпорації ферментів, що при використанні електрохімічних методів осадження дає можливість локалізувати біологічно активні молекули на електродах будь-якого розміру чи форми [4].

Сьогодні існує велика потреба у виготовленні електродів, які є сумісними із біологічними компонентами, що служить умовою забезпечення швидкого переносу електрона на поверхні. Провідні полімери розглядаються як перспективний матеріал для такого застосування, тому ключовою проблемою при використанні ЕПП для створення амперометричних біосенсорів є стабільна імобілізація макромолекулярних ферментів на провідній мікропористій поверхні із повним збереженням їхніх біологічних властивостей [5].

© Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, М.В Гончар, 2006