

УДК 541.138.3

А.А. Андрийко, Е.А. Крюкова, Л.Г. Рейтер, В.А. Потаскалов

О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРАФИТА ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co—Ni С ДИЭТАНОЛАМИНОМ *

Изучен эффект улучшения электрохимических характеристик графита вследствие модифицирования его поверхности продуктами пиролиза полиядерных комплексов Co—Ni с диэтаноломином. Установлено, что этот эффект имеет кинетическую природу и практически не проявляется при медленном разряде или заряде. Показано, что в состав каталитических центров на поверхности, кроме металлов, входят и остатки лигандов, образующихся после пиролиза. Модифицированный таким образом графит может быть рекомендован для использования как анодный материал для аккумуляторов, которые предназначены для работы при высоких скоростях разряда.

Известно, что комплексы *d*-металлов с органическими лигандами часто являются эффективными катализаторами процессов, связанных с переносом электрона. Классическим примером являются N_4 -комплексы, встречающиеся в живой природе, а также их многочисленные синтетические аналоги, описанные в литературе [1, 2].

Кроме N_4 -комплексов, каталитически активными в процессе электровосстановления кислорода являются продукты пиролиза полиядерных биметаллических аминокислотных комплексов, в которых атомы металлов связаны мостиковым атомом кислорода аминокислоты, например, $Me(NO_3)_2 \cdot 2[Co(Etm)_3]_2$ ($Me = Zn, Mn, Cu, Ni, Co$) [3—5]. Структура одного из таких комплексов описана в литературе [6, 7]. Кроме депротонированного моноэтанолamina (Etm), лигандами в таких соединениях могут быть частично или полностью депротонированный ди- (H_2Detm) и триэтанолamin (H_3Tetm), а внешнесферными анионами, кроме нитрата, — ацетат или хлорид [8—11].

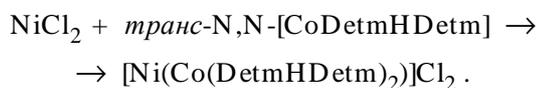
В работе [12] впервые установлено, что обработка графита раствором комплекса $Ni(NO_3)_2 \cdot 2[Co(Etm)_3]$ с последующей термообработкой в атмосфере аргона при 500 °C улучшает удельную емкость графитового электрода литий-ионного аккумулятора. Впоследствии было показано, что продукты пиролиза аналогичных комплексов с ди- (H_2Detm) и триэтаноламином (H_3Tetm) также оказывают аналогичное действие [13, 14]. Этот эффект увеличивался при росте токовой нагрузки

ки, а следовательно, можно предположить, что он обусловлен каталитическим действием продуктов пиролиза, а не эффектом восстановления добавки. Лучшие результаты были достигнуты с использованием комплексов Ni (II) — 2Co (II) с диэтаноламиновыми лигандами.

В настоящей работе продолжено исследование каталитических свойств графитов, модифицированных продуктами пиролиза таких комплексов.

Целью работы было, в частности, выяснить, что является действующим началом наблюдаемого эффекта — продукты пиролиза на поверхности с остатками лиганда или дисперсные металлы, образовавшиеся при восстановлении исходного соединения. Кроме того, представляло интерес установить природу данного явления (имеет ли эффект увеличения емкости материала термодинамическую составляющую или же это в чистом виде электрокатализ реакции интеркаляции лития в матрицу графита).

Аминокислоты кобальта синтезировали по методикам, приведенным в работах [10, 11]. Полиядерные комплексы с остатками диэтанолamina получали согласно реакции:



Путем адсорбции из метанольного раствора комплексы наносили на поверхность графитов. Обработанные комплексами графиты подверга-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и фонда УНТЦ, проект 2045.

© А.А. Андрийко, Е.А. Крюкова, Л.Г. Рейтер, В.А. Потаскалов, 2007

лись пиролизу в инертной атмосфере аргона при температурах 300 и 500 °С в течение 1 ч.

Электрохимические испытания полученных материалов проводили в макетных образцах электрохимических элементов дисковой конструкции типоразмера 2016 относительно литиевого электрода. Элементы собирали по стандартной технологии в сухой атмосфере перчаточного бокса. Собранные элементы тестировали при помощи 32-канального испытательного стенда с компьютерным управлением. Исследования проводились на графитах компании Superior Graphite (США) марок: LBG-73, SLA-1025, SL-20. Проведен также контрольный (“холостой”) опыт, в котором графит марки LBG-73 обработали раствором нитратов никеля и кобальта в мольном соотношении 1:2 с последующей термообработкой в аналогичных условиях. Электрохимические испытания выполняли при разных токовых нагрузках.

При гальваностатических испытаниях полученных образцов графитов уже на первом заряд-разрядном цикле четко проявляется эффект модифицирования. Как видно из рис. 1, наблюдается увеличение емкости, особенно зарядной.

В дальнейших экспериментах было установлено, что влияние модифицирования проявляется в увеличении обратимой емкости при длительном циклировании макетных элементов. На рис. 2 приведены результаты циклирования графита LBG-73. Графиты марок SLA-1025 и SL-20 ведут себя аналогично.

Таким образом, нанесение на поверхность гра-

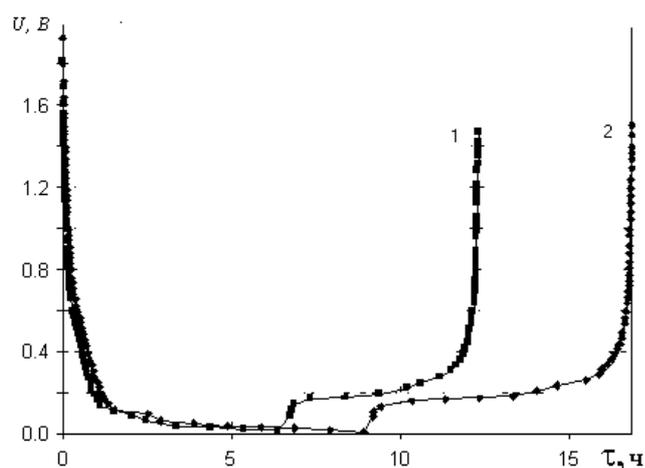


Рис. 1. Заряд-разрядная характеристика элемента на основе графита LBG-73: 1 — исходный; 2 — модифицированный.

фита гетероядерных 2Co—Ni комплексов с последующим пиролизом приводит к улучшению электрохимических свойств анодных материалов.

Данные этих и предыдущих [13, 14] экспериментов позволяют сделать вывод о том, что основным действующим фактором эффекта модифицирования выступают каталитические центры, которые образуются при пиролизе комплекса. Очевидно, что присутствие остатков лигандов есть обязательным условием для образования таких центров. Подтверждением этого является определенная оптимальная температура пиролиза, которая зависит от природы лиганда.

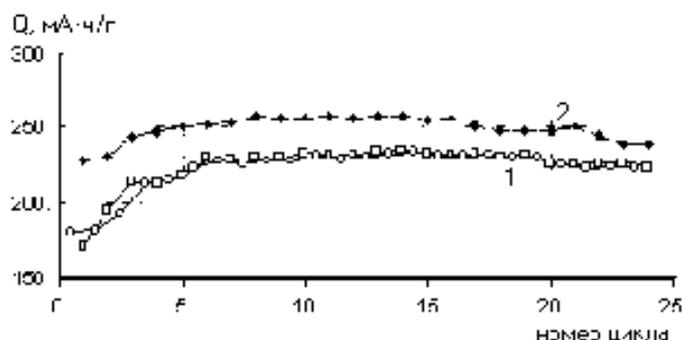


Рис. 2. Изменение заряд-разрядной емкости графита LBG-73 при длительном циклировании током 25 мА/г: 1 — исходный; 2 — модифицированный.

Этот вывод однозначно подтверждает контрольный опыт, в котором графит LBG-73 был обработан раствором, содержащим соли никеля и кобальта в соотношении $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 1:2$, с последующей термообработкой в инертной атмосфере при 300 и 500 °С. Результаты тестирования этих образцов приведены на рис. 3.

Как видно из диаграммы, нанесенные на графит металлы из нитратных растворов не только не улучшают, а даже несколько ухудшают свойства анодного материала. Это является прямым свидетельством наличия остатков лигандов после пиролиза, играющих решающую роль при формировании активных центров на поверхности графита.

Ранее было показано, что относительный эффект модифицирования увеличивается при возрастании скоростей заряда-разряда. Это позволяет сделать вывод о кинетической природе этого эффекта. Однако остается еще один вопрос — имеет ли эффект увеличения емкости материала также и термодинамическую составляющую за счет электрохимического внедрения лития в остатки пиролизованного комплекса? Для изучения этого вопроса нами были проведены систематические исследования электрохимического поведения модифици-

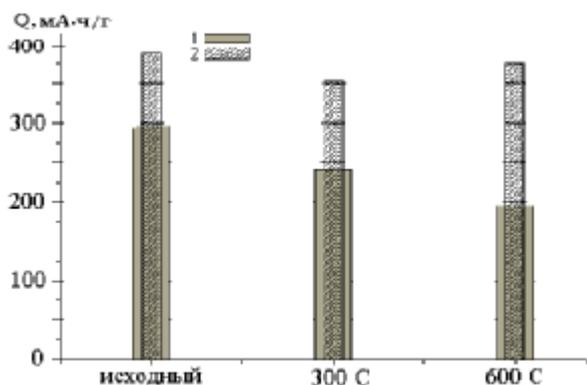


Рис. 3. Обратимая емкость графита LBG-73, обработанного раствором солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ (1:2). Данные, полученные для двух токовых нагрузок: 1 — 32; 2 — 16 мА/г.

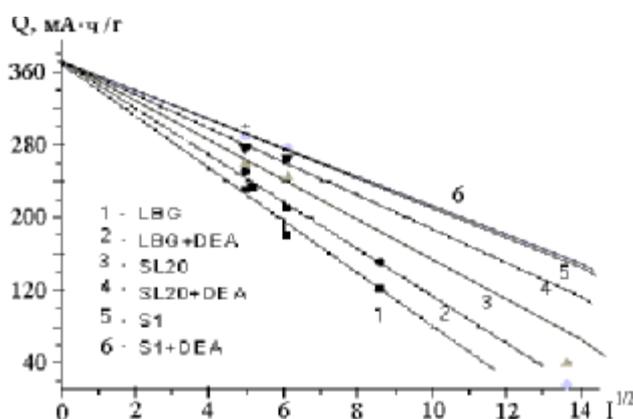


Рис. 4. Зависимость емкости от корня квадратного из удельного рабочего тока для разных типов анодных материалов производства фирмы Superior Graphite Co (США): 1, 3, 5 — исходные, 2, 4, 6 — модифицированные образцы марок LBG-73, SL-20 и S1 соответственно.

рованных материалов в зависимости от тока заряда-разряда. Результаты исследований разных марок графитов представлены на рис. 4.

Как следует из приведенных данных, выигрыш в емкости для модифицированных материалов тем больше, чем выше рабочий ток. При уменьшении тока эффект постепенно уменьшается и совсем исчезает при бесконечно медленном проведении процесса. Экстраполяция зависимостей рис. 4 на нулевой ток дает величину предельной емкости $Q_0 \approx 372$ мА·ч/г, что практически соответствует теоретическому значению емкости графита (LiC_6). Следовательно, положительный эффект от модифицирования графита продуктами пиролиза комплексов имеет не термодинамическую, а кинетическую природу.

Таким образом, положительный эффект модифицирования графита продуктами пиролиза комплексов имеет не термодинамическую, а исключительно кинетическую природу. Остатки комплексов выступают как катализаторы в электрохимической реакции интеркаляции лития. С практической точки зрения, модифицирование анодных материалов может быть рекомендовано для использования в аккумуляторах, которые предполагается эксплуатировать в жестких режимах при высоких скоростях разряда.

РЕЗЮМЕ. Вивчено ефект покращення електрохімічних характеристик графіту внаслідок модифікування його поверхні продуктами піролізу поліядерних комплексів Co—Ni з діетаноламіном. Встановлено, що цей ефект має кінетичну природу і практично не проявля-

ється при повільному розряді або заряді. Показано, що до складу каталітичних центрів на поверхні, окрім металів, входять і залишки лігандів, що утворюються після піролізу. Модифікований таким чином графіт може бути рекомендований для використання в якості анодного матеріалу для акумуляторів, що застосовуються для роботи при високих швидкостях розряду.

SUMMARY. Improvement of electrochemical behaviour of graphite materials by means of the surface modifying with pyrolyzed Co-Ni trinuclear complexes with diethanolamine has been studied. This effect was established to be of pure kinetic nature and disappear at low rates of charge and discharge. The catalytic centers on the surface were shown to include not only the metals but the fragments of ligands as well. Thus modified, the graphite material can be recommended for the use in the anodes of batteries intended for operation at higher rates conditions.

1. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982.
2. Gupta S., Tryk D., Bae J. et al. // J. Appl. Electrochem. -1989. -**19**, № 1. -Р. 19.
3. Кублановский В.С., Пирский Ю.К. // Журн. прикл. химии. -2001. -**27**. -С. 1116.
4. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**. -С. 77.
5. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Вопросы химии и хим. технол. Спец. вып. Электрохимия. -1999. -№ 1. -С. 206.
6. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047.
7. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Трачевский В.В. // Координац. химия. -2001. -**27**, № 1. -С. 57.
8. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Журн. неорганической химии. -1974. -**19**. -С. 2178.

9. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Там же. -1967. -12. -С. 2106.
10. Удовенко В.В., Танчик В.М. // Укр. хим. журн. -1972. -38. -С. 534.
11. Удовенко В.В., Степаненко О.Н., Ерошок В.Г. // Журн. неорган. химии. -1974. -19. -С. 2455.
12. Reiter L.G., Potaskalov V.A., Andriiko A.A. et al. NATO-CARWC (Carbon Advanced Research Workshop and Conf.) New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems. -Argonne National Laboratory, Oct 19–24, 2003.
13. Андрійко О.О., Потаскалов В.А., Крюкова О.А. та ін. // Тези доп. XVI Укр. конф., з неорган. хімії. -Ужгород, вересень 2004. -ВПЦ “Київський університет”, 2004.
14. Андрійко А.А., Потаскалов В.А., Крюкова Е.А. та ін. // Електрохим. енергетика. -2005. -№ 3. -С. 37–42.

Национальный технический университет Украины
 “Киевский политехнический институт”
 Киевский национальный университет технологий и дизайна

Поступила 27.02.2006

УДК 541.135

Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко

ЕМКОСТЬ ИЗОТРОПНОГО ПИРОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ЦИНКА ИЗ ЦИНКАТНОГО РАСТВОРА

Показано, что процесс заряжения изотропного пироуглеродного электрода в цинкатном растворе в области положительных потенциалов E относительно равновесного потенциала цинка E_p определяется адсорбционной псевдоемкостью, обусловленной восстановлением ионов цинка. Образование адатомов цинка не связано с их глубоким взаимодействием с пироуглеродом (эффект "underpotential deposition"), а вызвано катодной составляющей тока, реализующейся в интервале $E > E_p$. Термодинамически нестабильное состояние образующихся адатомов приводит к их окислению и снижению величин псевдоемкости по сравнению со значениями в растворе фона.

Углеродные материалы вследствие относительной инертности часто используются в качестве электродов при различных электрохимических исследованиях [1–3], в частности, процессов фазообразования [4]. Поверхность таких электродов содержит различные типы кислородсодержащих соединений углерода [1], которые проявляют электрохимическую активность в широкой области потенциалов, поэтому их емкость отличается от двойнослойной ($C_{дв.с}$) и классифицируется как поляризованная (C_p). В условиях образования зародышей металла на углеродных электродах значения C_p , помимо слагаемых $C_{дв.с}$ и псевдоемкости $C_{пс}$, связанной с восстановлением кислородсодержащих соединений углерода и доноров протона, включают псевдоемкость $C_{ад}$, обусловленную накоплением адсорбированных атомов металла. Именно величина $C_{ад}$ и ее зависимость от условий электролиза служит важным источником информации о стадии кристаллизации. Поэтому определение природы емкости электрода, реализующейся экспериментально, является принципиально необходимым этапом исследования фазообразования.

Подход к определению природы емкости рассмотрен на примере образования зародышей цинка на изотропном пироуглеродном электроде (плотность 1.87 г/см^3) из цинкатного раствора. Доказательство определяющей роли адсорбционной псевдоемкости $C_{ад}$ в этом процессе было получено сравнением гальваностатических кривых заряжения электрода в растворе щелочи (6 М NaOH) и цинкатном электролите (0.5 М ZnO, 6 М NaOH). В качестве рабочего электрода использовался торец запрессованного в тефлон пироуглеродного стержня (поверхность $6.15 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$). Перед измерениями электрод полировался на фетре, смоченном суспензией MgO (при увеличении в 1000 раз дефекты поверхности не наблюдались) и последовательно промывался концентрированной серной кислотой, водой и рабочим раствором. Использовались щелочь квалификации ос.ч. и цинкатный электролит, приготовленный растворением цинка чистотой 99.999 % с последующей очисткой предэлектролизом на платиновых электродах в течение суток. Измерения выполнены в атмосфере аргона при 25°C .

© Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко, 2007