

В.А. ПОТАСКАЛОВ, канд. хим. наук,

А.О. ЗУЛЬФИГАРОВ, НТУУ «КПИ», г. Киев

Н.И. ГЛОБА, канд. хим. наук, МВЭЭ НАН Украины, г.Киев

А.А. АНДРИЙКО, докт. хим. наук, НТУУ «КПИ», г.Киев

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ИХ ПИРОЛИЗА КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С АМИНОСПИРТАМИ

В обох випадках встановлено ефект покращення характеристик модифікованих матеріалів в порівнянні з вихідними. Показано, що для модифікування графіту необхідно піролізувати нанесенні на поверхню вуглецевого матеріалу комплексні сполуки, в той час, як при модифікуванні нанотрубок термообробка непотрібна.

The method of preparation and properties of the carbon materials modified by polynuclear complex compounds 2Co-Ni with aminoalcohols have been studied/ Such materials are intended to be used in the two electrochemical processes: 1) intercalation of Li into the structure of graphite (material of the Li-ion battery negative electrode) and 2) hydrogen discharge ionisation in carbon nanotubes (material for electrochemical hydrogen storage). It was established that the modified materials demonstrated better electrochemical performance in comparison with the initial samples in both cases.

1. Введение.

Биметаллические комплексы 3d металлов с аминспиртами, подобные представленным на рис. 1 [1, 2] представляют значительный интерес для получения новых высокоэффективных катализаторов ряда процессов, связанных с переносом электрона.

Такая возможность впервые была показана для реакции электровосстановления кислорода [3 – 6].

Было показано, что пиролизом аминоэтилатных комплексов на углеродном носителе возможно образование каталитически активных центров, предположительно в виде оксидов 3-d металлов со структурой шпинели, причем активные центры образуются при 500 – 600 °С

Позже было установлено, что этот механизм катализа может работать и в другой электрохимической реакции, обратимого внедрения лития из апротонных электролитов в отрицательный углеродный электрод литий-ионного аккумулятора.

В работах [7 – 11] показано, что модифицирование графитовых материалов продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моно-, ди и триэтаноломином при 500 – 700 °С существенно улучшает электрохимические характеристики графита как материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

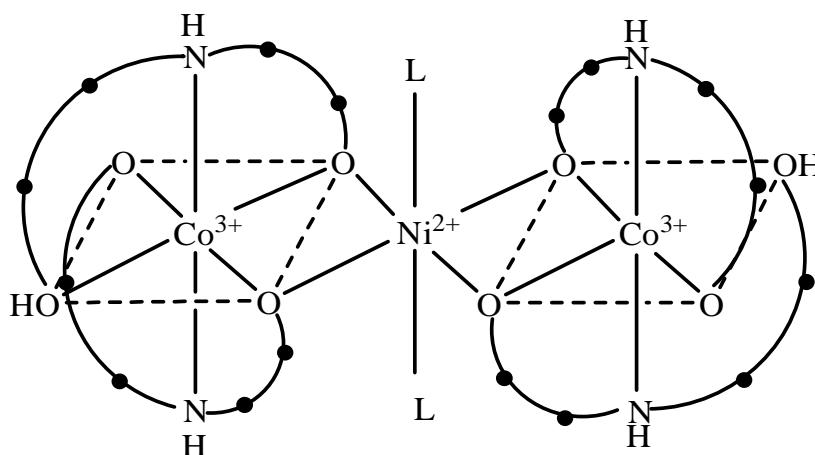


Рис. 1. Схема комплекса с диэтаноломином $[Ni(CoDetmHdetm)_2]L_2$ ($L=Cl^-, NO_3^-$)

Можно предположить, что электрокатализ продуктами пиролиза полиядерных комплексов металлов с этаноламинами не исчерпывается приведенными выше двумя примерами – возможно, что он будет эффективным и для других подобных процессов, связанных с переносом электрона через межфазную границу.

Одним из таких практически важных процессов могла бы быть реакция обратимого электрохимического выделения водорода в устройствах для его накопления.

В последнее время в качестве перспективного материала для хранения водорода рассматриваются углеродные нанотрубки, которые химически стабильны, имеют большую площадь поверхности, незначительную массу и сравнительно недороги [12 – 14].

Большинство экспериментов по заполнению углеродных наноструктур водородом проводится при высоких давлениях газа [14, 15].

Однако более привлекательным выглядит применение электрохимических процессов, когда внедрение водорода может осуществляться при давлениях, незначительно превышающих атмосферное.

В этом случае процесс происходит путем разряда-ионизации водорода, и для снижения перенапряжения этого процесса необходимо применение элект-

трокатализаторов, лучшими из которых являются металлы платиновой группы.

Представляло интерес изучить возможность замены таких катализаторов на продукты пиролиза комплексов с этаноламинами, что было бы значительно более выгодным экономически.

Это было одной из целей настоящей работы.

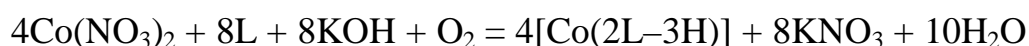
Второй целью работы было исследование возможности улучшения электрохимических характеристик отечественных графитов природного происхождения с целью их использования в качестве активных материалов в литий-ионных аккумуляторах.

Такие графиты значительно более дешевые и доступные по сравнению с обычно применяемыми синтетическими «батарейными» графитами производства зарубежных фирм, однако их удельная емкость и стабильность циклирования значительно хуже.

2. Экспериментальная часть.

В качестве исходных компонентов использовались $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки хч; КОН марки ч; моно-, ди- и триэтаноламины марки ч; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки хч, а в качестве растворителя использовался изопропиловый спирт марки хч.

Синтез полиядерных комплексов 2Co-Ni с моно-, ди- и триэтаноламинами проводили в два этапа. На первом этапе получали внутрикомплексное соединение кобальта (III) с аминспиртом по схеме:



(где L: моноэтаноламин Hetm ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$), диэтаноламин H_2detm ($\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$), триэтаноламин H_3tetm ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$)).

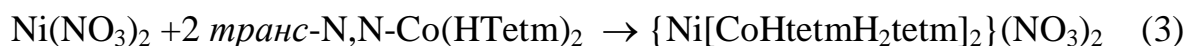
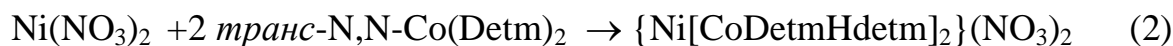
На втором этапе проводили синтез полиядерного комплекса 2Co-Ni с аминспиртами.

Для этого соль никеля Ni^{2+} в спиртовой среде добавляли его к раствору ранее приготовленного внутрикомплексного соединения.

Полученную смесь оставляли для формирования полиядерного комплекса на 3 дня.

Ниже приведены соответствующие реакции синтеза полиядерных ко-

мплексов с моно- (1), ди- (2) и триэтаноломином (3):



Модифицирование поверхности углеродных материалов, которые были представлены графитом марки GP-1 (Завальевское месторождения, Украина), и синтетическими углеродными нанотрубками, проводилось методом адсорбции с последующим пиролизом в инертной атмосфере высокочистого аргона (высший сорт). Адсорбцию проводили в спиртовом растворе полиядерного комплекса из расчета 0,05 моль соединения на 1 г углеродного материала. Время адсорбции составляло 2 дня, после чего материал отфильтровывали на бумажном фильтре и сушили при комнатной температуре.

Пиролиз образцов углеродных материалов проводили в трубчатой печи на протяжении 1 часа при температурах 500 °С (для моноэтаноломинового комплекса), 550 °С (для диэтаноломинового комплекса) и 650 °С (для триэтаноломинового комплекса).

Исследование электрохимических свойств графитового материала проводили в макетном элементе типоразмера 2016 относительно литиевого электрода.

Использовали макетные элементы Li/ЭК, ДМК, LiPF₆ (электролит Merck LP-30)/(испытуемый материал)Cu, собранные по стандартной технологии, с использованием в качестве связующего PVDF, растворенного в N-метил пирролидоне. Масса наносилась на медную фольгу равномерным слоем толщиной 10 мкм и сушилась при 120 °С в течении 2-х часов. Собранные элементы тестировали при помощи 16-канального испытательного стенда с компьютерным управлением.

Потенциодинамические и гальваностатические исследования углеродных нанотрубок проводили с использованием потенциостата Р-30 в 3-х электродной ячейке при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в диапазоне потенциалов 400 – 600 мВ.

Электрод сравнения хлорсеребряный, вспомогательный электрод платиновый, электролит 1н Н₃РO₄.

Катодная масса для исследований готовилась смешиванием углеродных нанотрубок (60 %), связующего Solef P (Vdf-HFP) (30 %) растворенного в N,N-диметилацетамиде и пластификатора – сажи (10 %).

Масса наносилась на платиновый сетчатый электрод.

3. Результаты и обсуждение.

3.1 Графитовые материалы.

Результаты гальваностатического циклирования макетных элементов при токовой нагрузке 0,1 мА/г для графитового материала GP-1 представлены на рис. 2.

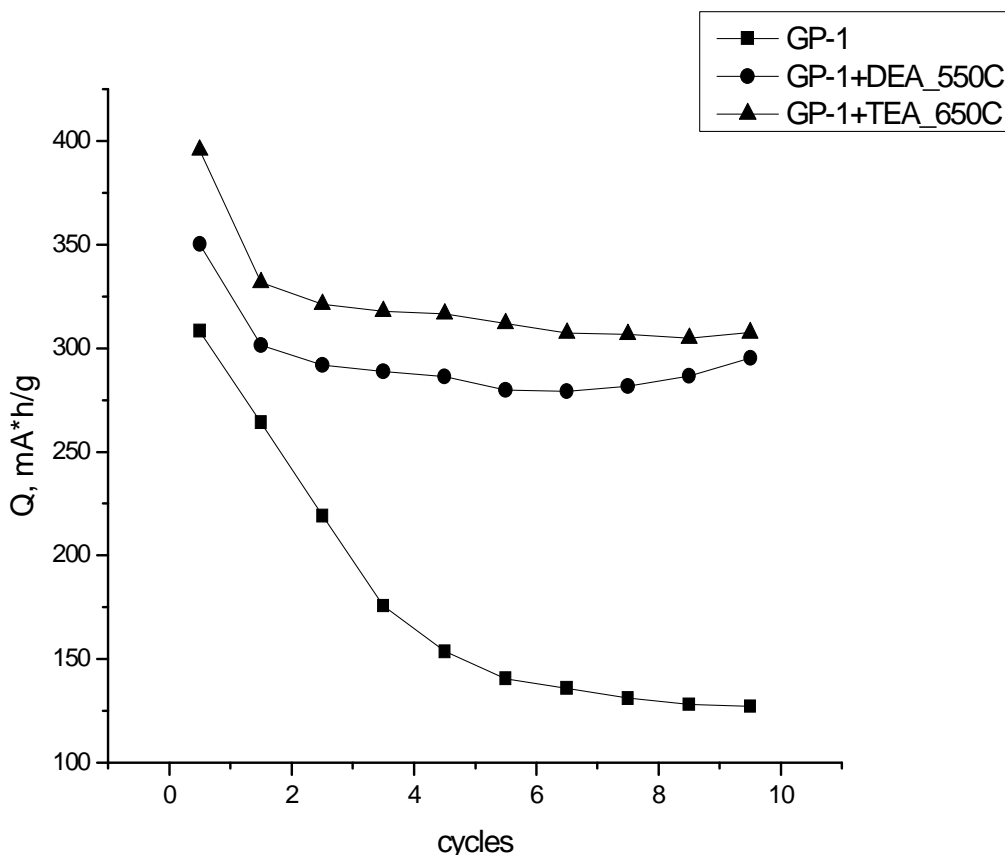


Рис. 2. Изменение удельной емкости углеродного электрода на основе графита GP-1 при циклировании, электролит ЭК, ДМК, LiPF₆, ток заряда = току разряда = 20 мА/г

Для сравнения, на рис. 3 показаны полученные в аналогичных условиях данные для синтетического батарейного графита LBG-73 производства Superior Graphite Co, США.

Как видно из приведенных данных, эффект модифицирования проявляется в виде повышения удельной емкости для всех модифицированных об-

разцов и зависит от типа модификатора и температуры пиролиза.

Полученные характеристики для природного графита несколько хуже, чем для синтетического, однако, учитывая значительную разницу в стоимости, могут быть вполне приемлемыми для практического использования.

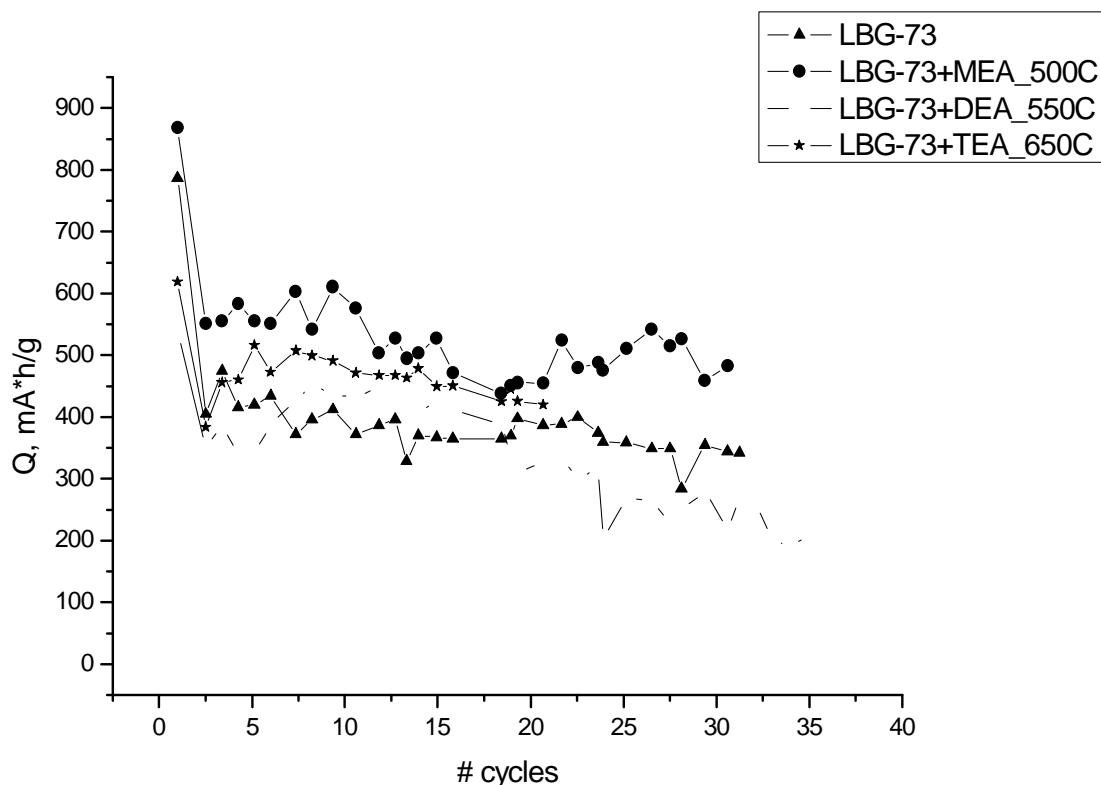


Рис. 3. Изменение удельной емкости углеродного электрода на основе графита LBG-73 при циклировании, электролит ЭК, ДМК, LiPF₆, ток заряда = току разряда = 20 мА/г

3.2 Углеродные нанотрубки для хранения водорода.

Проведены потенциодинамические и гальваностатические исследования углеродных нанотрубок, модифицированных продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моноэтаноламином (температура пиролиза 500 °С), диэтаноламином (температура пиролиза 550 °С) и триэтаноламином (температура пиролиза 650 °С), а также чистые нанотрубки пиролизованные при 500 °С и нанотрубки обработанные моноэтаноламиновым комплексом без последующего пиролиза.

Результаты потенциодинамических измерений приведены на рис. 4 и рис. 5.

Полученные данные показывают, что применение модифицирования продуктами пиролиза (рис. 4) увеличивает скорость процесса, что проявляет-

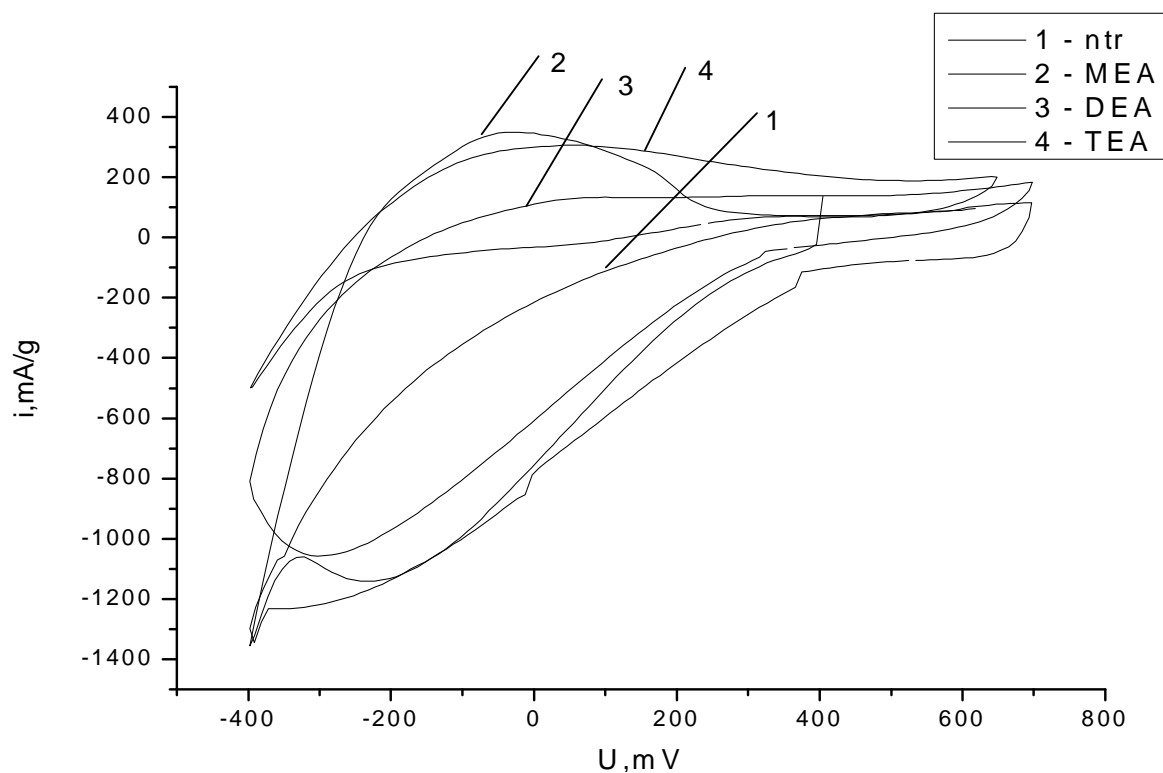


Рис. 4. Потенциодинамические кривые для чистых нанотрубок и материалов модифицированных продуктами пиролиза разнолигандных комплексов

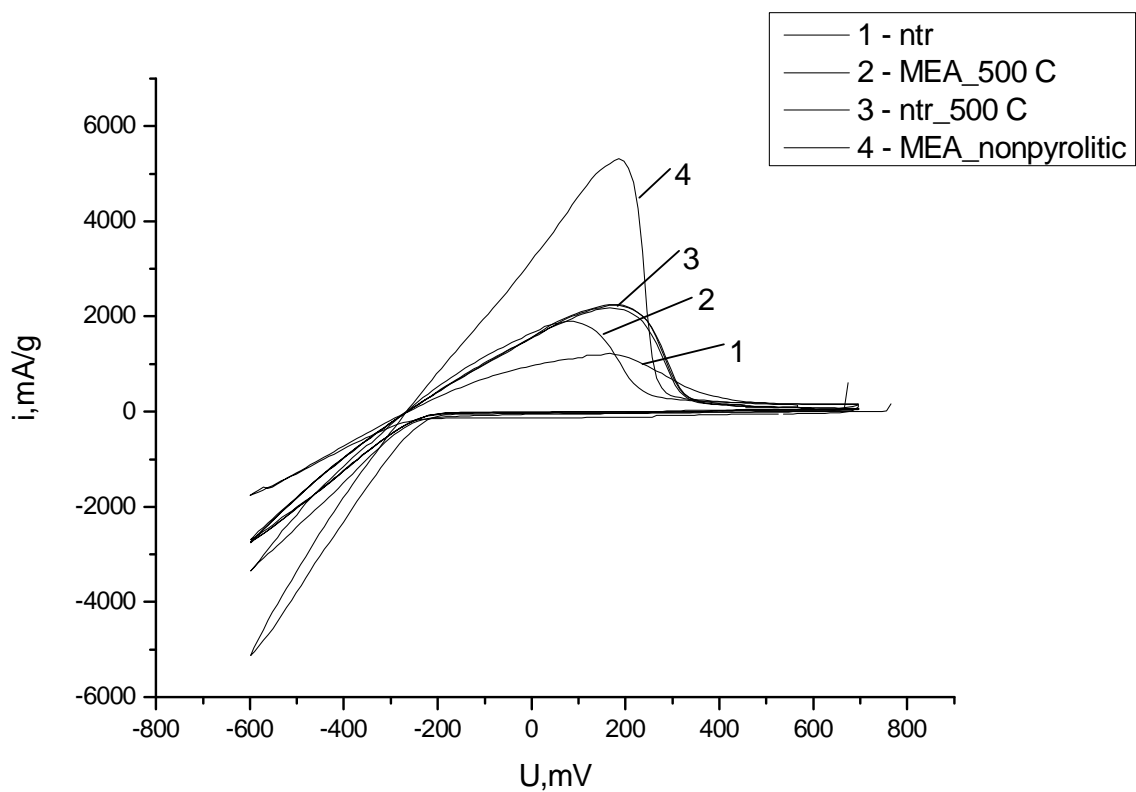


Рис. 5. Потенциодинамические кривые для чистых нанотрубок и модифицированных материалов без использования пиролиза

ся в увеличении максимумов тока на кривых.

Однако положительный эффект еще более выражен для образцов, не подвергающихся пиролизу (рис. 5)

Выводы:

1. Модифицирование поверхности графитовых материалов, используемых в качестве отрицательного электрода литиевого вторичного источника тока продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моно-, ди- и три- этаноламинами, улучшает электрохимические свойства исследуемых образцов.

Повышается удельная емкость образцов по сравнению с исходными графитами. Эффект модифицирования зависит от типа лигандов, температуры термообработки, а также токовой нагрузки.

2. Рассмотрена возможность модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, используемых в качестве сорбентов водорода, продуктами пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni с моно-, ди- и триэтанолaminaми, а также чистых нанотрубок, термообработанных при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и нанотрубок обработанных моноэтанолaminовым комплексом без последующего пиролиза.

Установлено наличие положительного эффекта обработки, что проявляется в увеличении удельного тока образцов и снижения эффекта поляризации материалов, по сравнению с исходными наноматериалами.

Список литературы: 1. Степаненко О.Н. Разнолигандные комплексы кобальта (III) с триэтанолaminом и аминокислотой / О.Н. Степаненко, В.А. Потаскалов, В.В. Трачевский // Координационная химия. – 2001. – № 27(1). – С. 57. 2. Кублановский В.С. Триэтанолaminовые комплексы кобальта (III) с d-металлами как электрокатализаторы восстановления кислорода / В.С. Кублановский, Ю.К. Пирский // Журнал прикладной химии. – 2001. – № 27. – С. 1116. 3. Пирский Ю.К. Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе полиядерных аминокислотных комплексов 3d-металлов / [Ю.К. Пирский, Я.Н. Левчук, Л.Г. Рейтер та ін.] // Укр. хим. журнал. – 2003. – № 69(3 – 4). – С. 77. 4. Кублановский В.С. Катализаторы на основе биметаллических комплексов кобальта с d-металлами в реакции восстановления молекулярного кислорода / [В.С. Кублановский, Ю.К. Пирский, О.Н. Степаненко та ін.] // Вопросы химии и хим. технологии. Специальный выпуск. Электрохимия. – 1999. – № 1. – С. 206 – 208. 5. Пирский Ю.К. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе биметаллических диэтанолaminовых комплексов кобальта (III) и никеля / Ю.К. Пирский, В.А. Потаскалов, Л.Г. Рейтер // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 11. – С. 25 – 29. 6. Reiter L. G. Electrochemical activity of carbons modified by d-metal complexes with ethanolamines / [L.G. Reiter, V.A. Potaskalov, A.A. Andriiko et al.] // New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems. – 2006. – P. 333 – 344. 7. Андрийко А.А. Модификация углеродных материалов отрицательного элек-

трода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3d-металлов с этаноламинами / [А.А. Андрийко, В.А. Потаскалов, Е.А. Крюкова та ін.] // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 169 – 175. **8.** Андрийко А.А. О природе эффекта модифицирования графита продуктами пиролиза полиядерных комплексов Со-Ni с диэтаноломином / [А.А. Андрийко, Е.А. Крюкова, Л.Г. Рейтер, В.А. Потаскалов] // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 5. – С. 33 – 36. **9.** Андрийко О.О. Електрокаталітичні властивості продуктів піролізу гетеро металевих триядерних комплексів Ni -2Со з етанолінами у реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт / [О.О. Андрийко, В.А. Потаскалов, А.О. Зульфигаров, О.А. Крюкова] // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 399 – 400. – С. 80 – 82. **10.** Dillon A.C. Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics / [A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl et al.] // Nature. – 1997. – № 7. – P. 377 – 379, 386, 387. **11.** Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – № 174. – С. 1191 – 1231. **12.** Chen Y. Sorption Properties of a Single Wall Carbon Nanotube / Y. Chen // Appl. Phys. Lett. – 2001. – № 78. – P. 2128 – 2130. **13.** Kajiura H. Self-Assembled Monolayers on Gold Substrates made from Functionalized Thiols and Dithiols / H. Kajiura // Appl. Phys. Lett. – 2003. – № 82. – P. 1929 – 1931. **14.** Lombardi L. Electrochemical behaviour of titanium alloys in artificial saliva / L. Lombardi // Electrochemical Solid State Lettres. – 2004. – № 7. – P. 115 – 118.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 546.78

В.В. РЕЗНИЧЕНКО, А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук,
О.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА**, НТУ “ХП”

ВПЛИВ МЕТОДУ ШВИДКОГО НАГРІВУ / ОХОЛОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ВОЛЬФРАМВМІСНОГО СПЛАВУ ТИПУ ВНЖ-90

У статті наведено результати досліджень щодо залежності міцності зразків, а отже і ефективності помолу та ступеня вилучення невольфрамвмісних компонентів від вихідної мікротвердості вольфрамвмісної сировини типу ВНЖ-90. Експериментально встановлено, що ефективність помолу, так саме як і чистота отриманого вольфраму, не залежить від вихідної мікротвердості зразків вольфрамвмісної сировини, яка містить метали 1-го ряду перехідних елементів, а залежить від умов проведення циклу термообробки швидкий нагрів / охолодження.

The results of the research concerning dependence of samples durability, grinding efficiency and extraction extend of components that don't contain Tungsten on initial microhardness of raw materials that contain Tungsten of TNI-90 type are represented in the article. It is experimentally established that grinding