

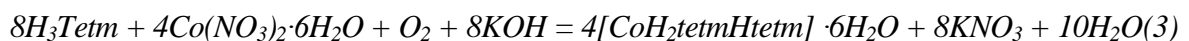
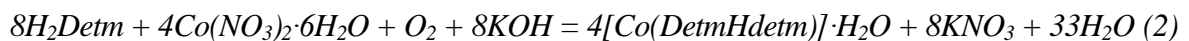
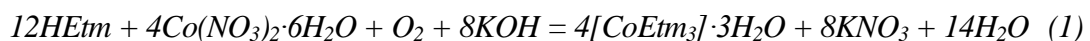
СТАБІЛЬНІСТЬ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Co(III)-Ni(II) З АМІНОСПИРТАМИ В МЕТАНОЛЬНИХ РОЗЧИНАХ, ЯКІ ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ В ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРАХ

І. С. КУЗЕВАНОВА, А. О. ЗУЛЬФІГАРОВ, О. О. АНДРІЙКО,
Н. Є. ВЛАСЕНКО, І. В. КОВАЛЕНКО, В. А. ПОТАСКАЛОВ

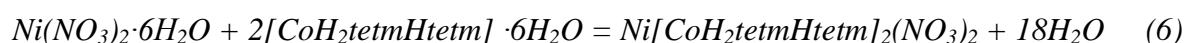
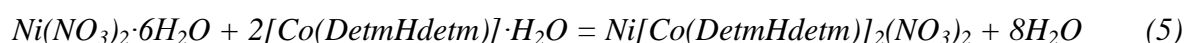
Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут
імені Ігоря Сікорського», Проспект Берестейський 37, м. Київ, 03056,
kuzevanova2009@ukr.net

Гетерометалічні поліядерні комплекси 3d-металів на основі аміноспиртових комплексів кобальту (III) розглядаються як перспективні модифікатори поверхні графіту та вуглецевих матеріалів у зв'язку з можливістю їх використання в якості прекурсорів для отримання каталізаторів деяких електрохімічних процесів. Зокрема, встановлено, що продукти піролізу поліядерних комплексних сполук Co(III) та Ni(II) з моно- ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Hetm), ди- ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, H_2detm) та триетаноламіном ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, H_3tetm), нанесені на вуглецевий субстрат, є ефективними електрокаталізаторами реакцій відновлення кисню у водних розчинах та інтеркаляції літію в графіт з органічних апротонних електролітів.

Синтез триядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з моно-, ди- та триетаноламінами проводили у 2 етапи: на першому отримували в метаноловому розчині внутрішньокмплексну сполуку кобальту (III) з відповідним аміноспиртом (реакції 1, 2, 3):



На другому етапі синтезували поліядерний комплекс з нікелем(II), в якому ВКС кобальту (III) виступає в якості екзо ліганду (реакції 4, 5, 6):



Таким чином, процес синтезу гетерометалічних комплексів можна описати загальним виразом $\{Ni[L]_2\}(NO_3)_2$ (де $L = Co(Etm)_3, Co(DetmHdetm)$ та $Co(H_2tetmHtetm)$). Для подальшого нанесення вищевказаних гетероядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з аміноспиртами на вуглецеві підложки, використовувалися їх метанольні розчини.

Рівновага гетерометалічних комплексних сполук у метанольних розчинах було досліджено методом електронних спектрів поглинання (EAS) на UV/VIS спектрофотометрі Spereord 210 при довжині хвилі від 250 до 750 нм в кварцовій кюветі товщиною $l = 1$ см.

Зразки для електрохімічних досліджень готували наступним чином. Порошок з графіту акумуляторної якості Hohsen (10-28) контактував з надлишком метанольного розчину відповідної комплексної сполуки протягом 24 годин при кімнатній температурі. Рідку фазу відфільтровували, а отриманий порошок вуглецевого матеріалу сушили при $100^\circ C$, а потім термічно обробляли при $500^\circ C$ в атмосфері чистого аргону.

Зразки були протестовані в макетних гудзикових елементах розміром 2016 порівняно з Li в якості протиелектроду загальною схемою джерела струму:

Літій/електроліт (Merck LP-30)/зразок графіту на мідній фользі.

Елементи були зібрані за стандартною технологією в сухому рукавичному боксі.

Спочатку було одержано три серії електронних спектрів поглинання для ізомольарних розчинів $Ni(NO_3)_2 - ВКС$, де ВКС – $Co(Etm)_3, Co(Detm)(HDetm), Co(H_2Tetm)(HTetm)$. Потім, використовуючи закон Ламберта-Бера, відхилення оптичної густини від адитивності розраховувалися за рівняння (7) :

$$\Delta D = D_{exp.} - (\varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l) \quad (7)$$

де D_{exp} - експериментальні значення оптичної густини, c_1 і c_2 – концентрації аміноспиртових комплексів кобальту та іони Ni^{2+} , ϵ_1 і ϵ_2 – молярні коефіцієнти екстинкції компонентів розчину. Сума c_1+c_2 дорівнювала 0,01 моль/л для всіх систем, результати наведені на рисунку 1[1]:

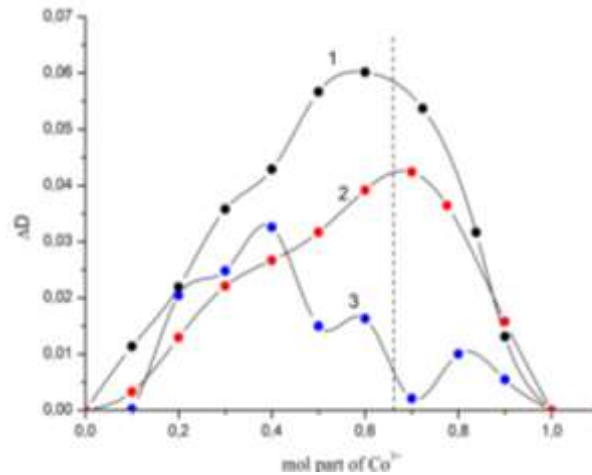


Рисунок 1 – Відхилення від адитивності оптичної густини в ізомолярних рядах розчинів для систем $\text{Ni}^{2+}[\text{Co}(\text{Etm})_3]$ (1), $\text{Ni}^{2+}[\text{Co}(\text{DetmHDetm})]$ (2) та $\text{Ni}^{2+}[\text{Co}(\text{H}_2\text{TetmHTetm})]$ (3); $\text{CNi}^{2+} + \text{CCo} = 1.10 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $\lambda = 450$ nm

У найпростіших випадках, коли утворюється лише одна комплексна сполука, залежність повинна мати максимальне значення при співвідношенні $\text{Co}:\text{Ni}$, яке відповідає складу комплексу. Цей випадок спостерігається у системах з моно- і діаміноетанолом (рис. 1, криві 1 і 2), що свідчить про утворення триядерного комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{L})_2]$, як показано у реакції (2). Цікавіша ситуація спостерігається в системі з триаміноетанолом (рис. 1, крива 3). Характер кривої вказує на утворення двох типів комплексних сполук різного складу [1].

Результати електрохімічних випробувань зразків графіту, модифікованих метанольним розчином комплексів $2\text{Co}-\text{Ni}$, вказує, що усі три типи комплексів покращують електрохімічну поведінку графіту в реакції оборотної інтеркаляції Li . Проте ефект максимальний для діаміноетанольних комплексів, проміжний для моноаміноетанолу і мінімальний для триаміноетанольних комплексів. Очевидно, це корелює зі стійкістю триядерних комплексів $2\text{Co}-\text{Ni}$ в розчинах, що

використовуються для нанесення їх на поверхню графіту. Ця спостережувана залежність корелює із стабільністю триядерних комплексів 2Co-Ni в розчинах.

Головним висновком з отриманих результатів є те, що утворення саме триядерних комплексів 2Co-Ni в розчинах органічних розчинників має важливий вплив на каталітичну активність в реакції інтеркаляції\деінтеркаляції Літію в графіт, і ця активність найвища для діаміноетанольних комплексних сполук.

Література

1. A.O. Zulfigarov, A.V. Pidgornui, I.S. Kuzevanova, A.A. Andriiko. New Materials, Compounds and Applications Vol.3, No.1, 2019, pp.29-37