

УДК 541.138.3

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФОНОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ВО ФТАЛОЦИАНИНОВОМ КОЛЬЦЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2007 В.С. Кублановский¹, Ю.К. Пирский¹, А.В. Березовская¹

Изучена реакция электровосстановления кислорода на электрокатализаторах из активированного угля СИТ-1 промотированного пиролизованными металлофталоцианинами Ni²⁺, Cu²⁺. Определены условия синтеза электрокатализаторов, влияющие на их эффективность электровосстановления кислорода. Установлена зависимость влияния сульфоновых заместителей фталоцианинового кольца и центрального атома на электрокаталитические процессы восстановления кислорода.

Фталоцианиновые и порфириновые комплексы [1-3] d-элементов, несмотря на их высокую стоимость, остаются одними из перспективных электрокатализаторов ввиду их стабильности и высоких характеристик в реакции восстановления кислорода [4-5], и представляют значительный интерес для электрокатализа. Пиролиз таких N₄-комплексов позволяет получить катализаторы более активные и стабильные. Однако, не всегда бывает известно какую роль играют заместители фталоцианинового кольца на активность катализаторов электровосстановления кислорода. Поэтому в данной работе представлен синтез электрокатализаторов и изучено влияние сульфоновых заместителей фталоцианинового кольца на активность катализаторов и их электрокаталитические свойства.

Экспериментальная часть

Для исследования брали фталоцианиновые N₄-комплексы PcCu, PcNi, (SO₃Na)₄PcCu, (SO₃Na)₄PcNi производства Aldrich Chemical Company, Inc. В качестве углеродного носителя использовали активированный уголь СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм, удельной поверхностью 850 м²/г (измеренной методом БЭТ).

Электрокатализаторы готовили следующим образом: количество фталоцианиновых комплексов брали из расчета 10%-го содержания металла по отношению к активированному углю СИТ-1. После адсорбции комплекса на поверхности носителя растворитель диметилформамид (ДМФА) удаляли путем сушки на воздухе в течение суток. Таким образом, комплекс количественно оставался на угле. Затем навеску угля 200 мг с адсорбированным комплексом помещали в трубчатую кварцевую печь специальной конструкции, через которую пропускали аргон, постепенно нагревали до температур соответственно 200, 400, 600 и 800°C, при которых выдерживали в течение одного часа, затем температуру снижали до комнатной.

Электрокаталитическую активность оценивали по стационарным поляризационным кривым электровосстановления кислорода, снятых на "плавающем" газодиффузионном электроде [6] в 1М КОН и атмосфере кислорода, при температуре 20°C, в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. "Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой конструкцию в виде таблетки диаметром 10 мм, плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30% политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную при давлении 50–70 кгс/см², в которую был впрессован никелевый проволочный токоотвод. На поверхность электрода наносили слой исследуемого электрокатализатора с размером частиц менее 20 мкм в количестве ~1 мг/см², который подпрессовывали давлением 50-60 кгс/см². Такое количество электрокатализатора обеспечивало кинетический режим проведения реакции [6]. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Количество исследуемого каталитически активного материала определяли за счет привеса подложки до и после подпрессовки порошка. Стационарные поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50–1.1 с шагом 10 мВ. Изменение тока регистрировали миллиамперметром М 2020.

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Украина

Результаты и их обсуждение

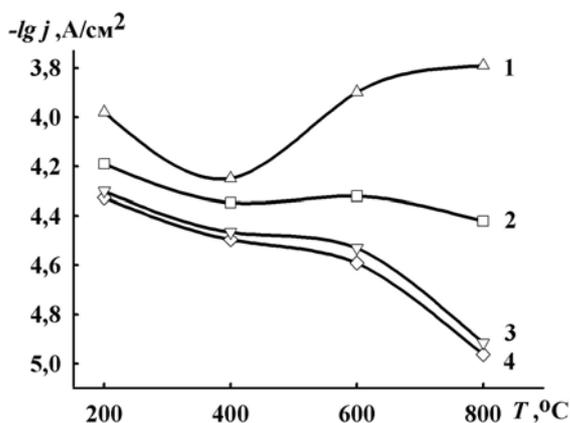


Рис. 1. Зависимость логарифма плотности тока электровосстановления кислорода от температуры пиролиза фталоцианиновых комплексов на СИТ-1, в 1М КОН при 20°C и $E=-0.1В$: PcCu (1); PcNi(2); $(SO_3Na)_4PcCu$ (3); $(SO_3Na)_4PcNi$ (4).

ных катализаторов на основе фталоцианиновых комплексов. Можно предположить, что и в нашем случае фталоцианиновые комплексы разлагаются в инертной атмосфере на углеродной поверхности с образованием металл-азотсодержащих продуктов пиролиза, связанных с углеродной поверхностью. Причем из комплексов с медью получают наиболее активные электрокатализаторы восстановления кислорода. Фталоцианиновые комплексы термически стабильны до температур 280-300°C [7-8]. Однако при температуре 400°C наблюдается некоторое уменьшение активности, что связано с началом термического разложения фталоцианиновых комплексов. В результате происходит оплавление комплекса, что приводит к экранированию активных центров. Дальнейший нагрев увеличивает активность катализаторов, ввиду деструкции комплексов и образования активных центров на поверхности носителя. Видно, что фталоцианиновые комплексы меди и никеля, содержащие сульфозамещенные группы, не проявляют каталитических свойств и их активность с увеличением температуры падает. Вероятно, это связано с наличием серы в продуктах пиролиза, которая отравляет катализатор.

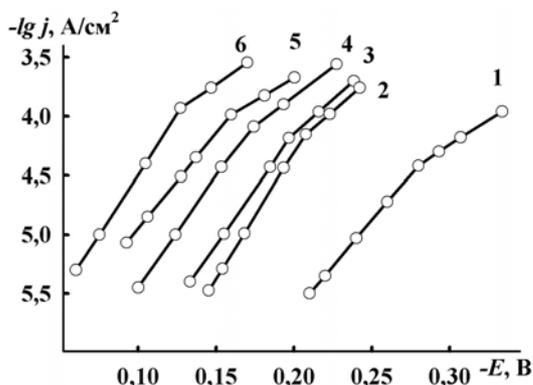


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1М КОН при 20°C на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (5), электрокатализаторы полученные при 800°C $\{(SO_3Na)_4PcNi + СИТ-1\}$ (2), $\{(SO_3Na)_4PcCu + СИТ-1\}$ (3), $\{PcNi + СИТ-1\}$ (4), $\{PcCu + СИТ-1\}$ (6).

ские углы наклонов у полученных катализаторов на основе фталоцианиновых комплексов близки к углам наклона для активированного угля СИТ-1, что свидетельствует о схожем механизме электровосстановления кислорода. Исходя из величин наклонов кривых $\lg j=f(E)$, можно

Полученные зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов на основе фталоцианиновых комплексов, при постоянном потенциале $E=-0.1В$, представлены на рис.1. Видно, что для катализаторов, полученных при 800°C без заместителей во фталоцианиновом кольце, наблюдается наибольшая токоотдача, а присутствие сульфоновых заместителей заметно ухудшает активность электрокатализаторов. Известно, что электрокатализаторы, полученные из порфириновых и фталоцианиновых комплексов при температуре 800°C – 900°C, образуют активные центры со структурой металлорганических фрагментов пиролизованных комплексов [4]. Данная температура вероятно является оптимальной для получения актив-

ных катализаторов на основе фталоцианиновых комплексов. Можно предположить, что и в нашем случае фталоцианиновые комплексы разлагаются в инертной атмосфере на углеродной поверхности с образованием металл-азотсодержащих продуктов пиролиза, связанных с углеродной поверхностью. Причем из комплексов с медью получают наиболее активные электрокатализаторы восстановления кислорода. Фталоцианиновые комплексы термически стабильны до температур 280-300°C [7-8]. Однако при температуре 400°C наблюдается некоторое уменьшение активности, что связано с началом термического разложения фталоцианиновых комплексов. В результате происходит оплавление комплекса, что приводит к экранированию активных центров. Дальнейший нагрев увеличивает активность катализаторов, ввиду деструкции комплексов и образования активных центров на поверхности носителя. Видно, что фталоцианиновые комплексы меди и никеля, содержащие сульфозамещенные группы, не проявляют каталитических свойств и их активность с увеличением температуры падает. Вероятно, это связано с наличием серы в продуктах пиролиза, которая отравляет катализатор.

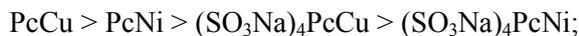
На рис.2. представлены стационарные поляризационные кривые электровосстановления кислорода. Из рисунка видно, что изменение стационарного потенциала синтезированных катализаторов на основе фталоцианина меди относительно подложки составляет примерно 0.17В. Сдвиг стационарных поляризационных кривых по сравнению с СИТ-1 в положительную сторону для катализаторов с Cu^{2+} составил 0.03В, с Ni^{2+} в отрицательную сторону сдвиг составил 0.02В. Для катализаторов, синтезированных на основе комплексов фталоцианина меди и никеля с сульфо-заместителями, сдвиг также наблюдается в отрицательную сторону относительно СИТ-1 на 0.04В и 0.05В соответственно, что говорит об отсутствии существенной активности в реакции восстановления кислорода. Кинетиче-

предположить, что для всех случаев, характерно электровосстановление кислорода, протекающее по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через образование пероксида водорода, что характерно для активированных углей [9]. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на катализаторах, полученных из фталоцианиновых комплексов, сведены в таблицу, из которой следует, что наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для электрокатализатора, полученного из комплекса меди при 800°C. Наклоны стационарных поляризационных кривых лежат в пределах: $b_1 = 0.04 - 0.06$ В, $b_2 = 0.08 - 0.11$.

Таблица. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на катализаторах, продуктах пиролиза фталоцианиновых комплексов на СИТ-1, в 1М КОН при 20°C

№ п/п	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{стан.}}, \text{В}$	$b_1, \text{В}$	$b_2, \text{В}$	$j_0, \text{А/см}^2$
1	СИТ-1		-0.07	0.063	0.125	$2.4 \cdot 10^{-7}$
2	PcCu	200	-0.06	0.051	0.110	$2.0 \cdot 10^{-6}$
		400	-0.06	0.055	0.114	$2.5 \cdot 10^{-6}$
		600	-0.02	0.050	0.116	$6.3 \cdot 10^{-6}$
		800	-0.05	0.052	0.108	$2.5 \cdot 10^{-6}$
3	PcNi	200	-0.06	0.055	0.115	$1.6 \cdot 10^{-6}$
		400	-0.07	0.057	0.110	$2.2 \cdot 10^{-6}$
		600	-0.08	0.054	0.106	$2.1 \cdot 10^{-6}$
		800	-0.09	0.053	0.095	$2.2 \cdot 10^{-6}$
4	$(\text{SO}_3\text{Na})_4\text{PcCu}$	200	-0.04	0.049	0.083	$2.0 \cdot 10^{-7}$
		400	-0.05	0.049	0.083	$1.0 \cdot 10^{-7}$
		600	-0.06	0.052	0.089	$8.9 \cdot 10^{-8}$
		800	-0.07	0.050	0.086	$4.0 \cdot 10^{-8}$
5	$(\text{SO}_3\text{Na})_4\text{PcNi}$	200	-0.04	0.049	0.088	$2.5 \cdot 10^{-7}$
		400	-0.04	0.050	0.087	$1.1 \cdot 10^{-7}$
		600	-0.06	0.046	0.087	$4.0 \cdot 10^{-8}$
		800	-0.09	0.045	0.086	$1.1 \cdot 10^{-8}$

Таким образом, электрохимические исследования показали, что наиболее активными являлись катализаторы, полученные при 800°C из фталоцианиновых комплексов меди, а активными центрами в таких катализаторах предположительно были продукты пиролиза комплексов, содержащие металл и азот, которые согласно работе [4] связаны с поверхностными атомами углерода. Электрокатализаторы, синтезированные из комплекса меди, более электроактивны, по сравнению с никелевыми комплексами. Сульфоновые заместители во фталоцианиновом кольце из-за наличия серы, также как и в работе [11], в продуктах пиролиза ухудшают каталитические свойства полученного катализатора. Каталитическая активность, синтезированных электрокатализаторов восстановления кислорода, зависит от центрального атома и присутствия серы в ряду фталоцианиновых комплексов:



Литература

1. Тарасевич М.Р., Радюшкина К. А., Жутаева Г.В. // Электрохимия. 2004. Т.40, №11. С.1369-1383
2. Shibata M. and Furuya N. // Electrochimica Acta. 2003. V.48, №25-26. P.3953-3958 .
3. Isaacs M., Aguirre M. J., Toro-Labbé A. and al. // Electrochimica Acta. 1998. V.43, №12-13. P.1821-1827.
4. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металопорфиринами. М.: Наука, 1982. 168 с.
5. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Богдановская В.А. Электрохимия порфиринов. – М.: Наука, 1991. 312 с.
6. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р.// Электрохимия. 1979. Т.15, №4. С.527-532.
7. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // Журн. Общей химии. 2000. Т.70, №1. С.137-139

8. J.F. van der. Pol, Neeleman E., Zwikker J.W. and al. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1988. V.107, №11. P.615-620.
9. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. 253 с.
10. Рудченко А.В., Пирский Ю.К., Нестерова О.В., Кокозей В.Н. // Укр.Хим.Журн. 2004. Т.70, №9-10. С.61-63.

Поступила в редакцию 9 октября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). V. S. Kublanovsky, Yu. K. Pirsky, A. V. Berezovska. The influence of sulphonic substituents in the phthalocyanine ring of copper and nickel complexes on the activity of oxygen reduction electrocatalysts.

Oxygen electroreduction reaction at electrocatalysts made of activated SIT-1 carbon promoted by pyrolyzed Cu^{2+} , Ni^{2+} metal phthalocyanines has been studied. The conditions of the synthesis of electrocatalysts, which influence the efficiency of oxygen electroreduction, have been determined. The effect of sulphonic substituents and the central atom of phthalocyanine ring on the electrocatalytic processes of oxygen reduction has been established.