

УДК 541.138.3

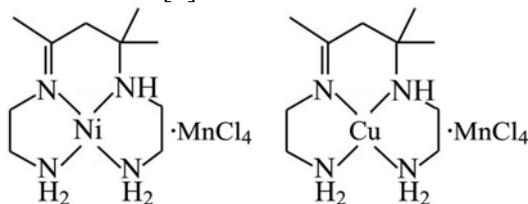
**ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Cu/Mn И Ni/Mn КОМПЛЕКСОВ КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**© 2008 Кублановский В. С.<sup>1</sup>, Пирский Ю. К.<sup>1</sup>,  
Кокозей В. Н.<sup>2</sup>, Шевченко Д. В.<sup>2</sup>, Ищенко Е. В.<sup>2</sup>

Изучена каталитическая активность электрокатализаторов восстановления кислорода, синтезированных на основе активированного угля СИТ-1, промотированного продуктами пиролиза гетеробиметаллических комплексов  $\text{Cu(L)MnCl}_4$  (1),  $\text{Ni(L)MnCl}_4$  (2), ( $\text{L} = 4,6,6$ -триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен). Определены оптимальные условия синтеза катализаторов, влияющие на эффективность электровосстановления кислорода. Электрокатализаторы, полученные на основе гетеробиметаллического Cu-Mn комплекса активнее чем из Ni-Mn комплекса.

Электровосстановление кислорода является одной из важнейших реакций электрокатализа, так как ее применение связано с неограниченными запасами кислорода и с постоянным расширением спектра разработок по топливным элементам, сенсорам, металловоздушным химическим источникам тока, использующих кислородный электрод [1]. Получение и применение электрокатализаторов напрямую ограничено их стоимостью и электрохимическими характеристиками. Поэтому проблема синтеза новых, дешевых и эффективных электрокатализаторов в настоящее время остается весьма актуальной. Хорошо известны катализаторы на основе монометаллических комплексов  $d$ -металлов с фталоцианинами, порфиринами [2,3], однако их стоимость велика и сравнима с платиновыми металлами. Используя гетеробиметаллические комплексы для синтеза электрокатализаторов, можно получать новые активные катализаторы восстановления кислорода [4,5]. Такие гетеробиметаллические комплексы, содержащие лиганды, координированные к центральному атому через атомы азота, позволяют имитировать пиррополимеры, полученные из  $\text{N}_4$ -комплексов, и по электроактивности приближаются к ним, однако будут более дешевыми в производстве по сравнению с известными порфириновыми и фталоцианиновыми комплексами  $d$ -металлов или платины. При этом, применение гетеробиметаллических комплексов открывает большие возможности поиска оптимального сочетания металлов с целью замены дорогостоящих благородных металлов.

**Экспериментальная часть**

В продолжение работ по использованию гетерометаллических соединений для получения электрокатализаторов восстановления кислорода [6] мы изучили в качестве прекурсоров комплексы  $\text{Cu(L)MnCl}_4$  (1),  $\text{Ni(L)MnCl}_4$  (2), ( $\text{L} = 4,6,6$ -триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен), полученные прямым темплатным синтезом [7].



Электрокатализаторы из указанных комплексов получали аналогично [8] при термообработке в инертной атмосфере и фиксированных температурах (200, 400, 600, 800 °С). После этого исследовали их на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода при температуре 20 °С методом "плавающего" газодиффузионного электрода [9] в трехэлектродной электрохимической ячейке с 1 М раствором КОН и разделенными катодным и анодным пространствами. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 с шагом 10 мВ, ток регистрировали с помощью миллиамперметра М 2020.

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

<sup>2</sup> Национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

Процесс пиролиза комплексов исследовали методом термического анализа в интервале 20–900 °С в атмосфере аргона на дериватографе системы Паулик–Эрдей Q–1500D MOM Будапешт (навеска ~ 140 мг, TG = 500, скорость нагрева 10 °С·мин<sup>-1</sup>, эталон - свежепрокаленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также методом термодесорбции с масс-спектроскопическим анализом десорбируемых частиц в интервале температур 20–800 °С при скорости нагрева 10 °С·мин<sup>-1</sup> (масс-спектрометр МХ-1302М, вакуум 10<sup>-6</sup> Па; навеска комплекса ~ 1 мг).

### Результаты и их обсуждение

По данным термогравиметрического анализа процесс пиролиза комплекса **1** можно условно разделить на три основные стадии (табл. 1). На первой стадии (100–220 °С) потеря массы составляет 6,5 %. В масс-спектрах десорбированных продуктов термолитиза присутствуют три частицы (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> и (CH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) (рис. 1). На второй стадии (220–330 °С, потеря массы 14,5 %) частицы NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> выделяются с меньшей интенсивностью, а около 300 °С выделение частицы (CH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> вообще прекращается. Третья стадия (330–900 °С, потеря массы 32,2 %) характеризуется началом интенсивного выделения частицы CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> и разложением комплексного аниона MnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> с отщеплением хлора в виде HCl. Однако и при температуре 900 °С разложение комплекса не заканчивается. Масса образовавшегося остатка составляет 46,8% (вычислено 46,7 %) от исходной и, вероятно, представляет собой смесь MnCl<sub>2</sub> с продуктами неполного разложения комплекса **1**, содержащими медь, азот и углерод.

Таблица 1. Результаты термолитиза исследованных комплексов

Комплекс	Стадия	t, °С	Потеря массы, %	Частицы, идентифицированные в масс-спектре десорбированных продуктов термолитиза
<b>1</b>	I	100–220	6,5	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (CH) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	II	220–330	14,5	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (CH) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	III	330–900	32,2	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HCl <sup>+</sup>
<b>2</b>	I	130–200	11,2	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	II	200–350	31,5	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (CH) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	III	350–900	16,3	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HCl <sup>+</sup>

Комплекс **2**, по данным термогравиметрического анализа, более устойчив, по сравнению с комплексом **1**, и в процессе его термолитиза также можно выделить три основные стадии (табл. 1). На первой стадии (130–200 °С, потеря массы 11,2 %) начинается выделение только двух частиц (NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и CNH<sub>2</sub><sup>+</sup>) (рис. 2). Зато на второй (200–350 °С, потеря массы 31,5 %) наблюдается интенсивное выделение сразу трех частиц (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> и (CH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>). Третья стадия (350–900 °С, потеря массы 16,3 %), как и в случае комплекса **1**, характеризуется удалением хлора в виде HCl. Однако в отличие от комплекса **1**, комплекс **2** до температуры 900 °С разлагается практически полностью с образованием смеси MnCl<sub>2</sub> и металлического никеля. Масса полученного остатка составляет 41,0 % (вычислено 40,5 %) от исходной массы комплекса **2**.

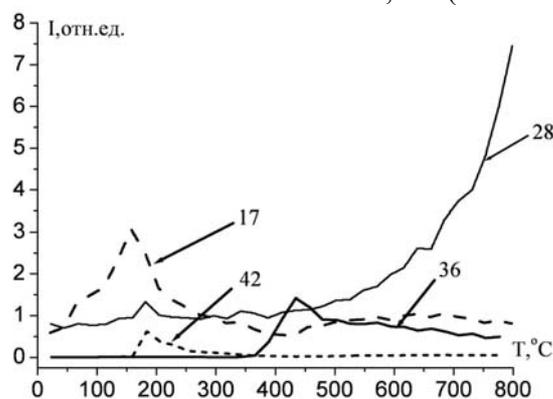


Рис. 1. Термодесорбционные масс-спектры деструкции комплекса Cu(L)MnCl<sub>4</sub>: NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (m/z= 17); CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z= 28); HCl<sup>+</sup> (m/z= 36); (CH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z =42).

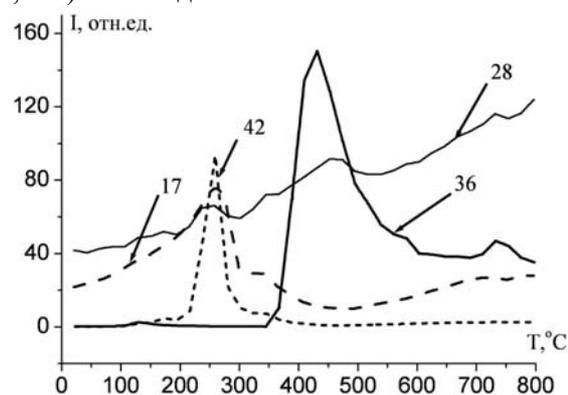


Рис. 2. Термодесорбционные масс-спектры деструкции комплекса Ni(L)MnCl<sub>4</sub>: NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (m/z= 17); CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z= 28); HCl<sup>+</sup> (m/z= 36); (CH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z =42).

Активность катализатора оценивали по значению наблюдаемого тока восстановления кислорода при потенциале  $-0,150$  В и по наклонам поляризационной кривой  $\partial E/\partial \lg j$  ( $b_1$ ;  $b_2$ ). Зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализатора представлены на рис. 2, из которого видно, что катализаторы, полученные из комплекса **2** обладают меньшей активностью в реакции электровосстановления кислорода. Это можно объяснить образованием каталитически неактивного никеля в продуктах пиролиза комплекса **2**. В отличие от комплекса **2**, комплекс **1** образует при пиролизе продукты, содержащие металлоорганические фрагменты, связанные с углеродной поверхностью, что обеспечивает их высокую активность при электровосстановлении кислорода.

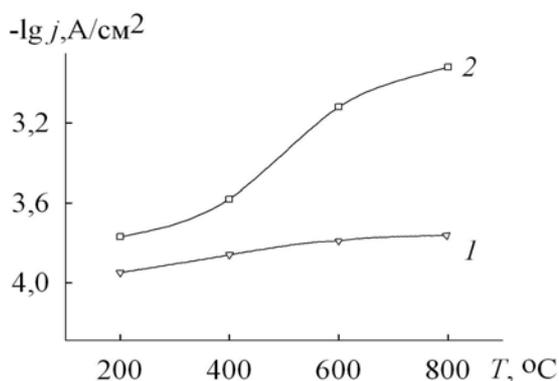
Основные кинетические характеристики процесса электровосстановления кислорода приведены в табл. 2., из которой видно, что наибольший ток восстановления кислорода при  $-0,15$  В имеют электрокатализаторы, полученные при температуре  $700-800$  °С. При этом плотности тока обмена  $j_0$  и углы наклона стационарных поляризационных кривых ( $b_1$ ,  $b_2$ ) для них равны:  $j_0 = 5,9 \cdot 10^{-6}$  А·см<sup>-2</sup>,  $b_1 = 0,063$  В,  $b_2 = 0,118$  В (комплекс **1**) и  $j_0 = 5,5 \cdot 10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>,  $b_1 = 0,063$  В,  $b_2 = 0,120$  В (комплекс **2**).

**Таблица 2.** Кинетические характеристики\* электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М растворе КОН при 20 °С на катализаторах - продуктах пиролиза гетеробиметаллических комплексов

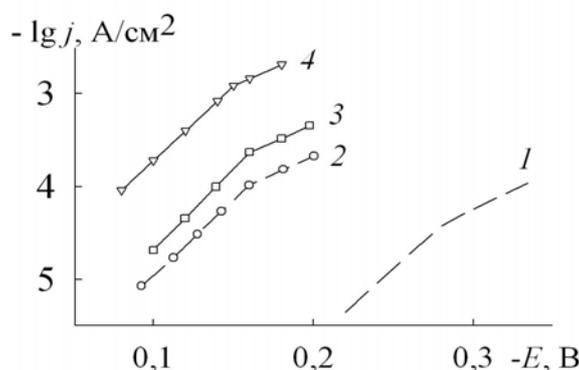
Катализатор	T, °С	E <sub>ст</sub> , В	j <sub>0</sub> , А/см <sup>2</sup>	∂E/∂lgj, В	
				b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>
СИТ-1	-	-0,036	1,2·10 <sup>-9</sup>	0,045	0,110
{Cu(L)MnCl <sub>4</sub> + СИТ-1}	200	-0,105	2,8·10 <sup>-8</sup>	0,056	0,125
	400	-0,118	3,5·10 <sup>-6</sup>	0,060	0,115
	600	-0,074	5,6·10 <sup>-6</sup>	0,062	0,121
	800	-0,099	5,9·10 <sup>-6</sup>	0,063	0,118
{Ni(L)MnCl <sub>4</sub> + СИТ-1}	200	-0,086	2,7·10 <sup>-7</sup>	0,052	0,111
	400	-0,086	2,5·10 <sup>-7</sup>	0,062	0,114
	600	-0,063	3,3·10 <sup>-7</sup>	0,062	0,118
	800	-0,065	5,5·10 <sup>-7</sup>	0,063	0,120

\*  $j_0$  - плотность тока обмена,  $b_1$ ,  $b_2$  - углы наклона стационарных поляризационных кривых

Известно, что электрокатализаторы, полученные из порфириновых и фталоцианиновых N<sub>4</sub>-комплексов [2, 3] при температуре  $800$ °С, образуют активные центры, химически связанные с углеродным носителем. В нашем случае температурный интервал  $700-800$  °С также является оптимальным для получения наиболее активных катализаторов из комплекса **1**, который, разлагаясь на углеродном носителе, также может образовывать продукты пиролиза, связанные с его поверхностью.



**Рис. 3.** Зависимости скорости электровосстановления кислорода в 1 М растворе КОН при 20 °С ( $E = -0,15$  В) от температуры пиролиза на катализаторах, полученных из комплексов Ni(L)MnCl<sub>4</sub> – 1 и Cu(L)MnCl<sub>4</sub> – 2.



**Рис. 4.** Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М растворе КОН при 20 °С, на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2) и для электрокатализаторов, полученных при температуре  $800$  °С: Ni(L)MnCl<sub>4</sub> (3), Cu(L)MnCl<sub>4</sub> (4).

Стационарные поляризационные кривые восстановления кислорода для катализаторов, полученных при 800°C в атмосфере аргона, приведены на рис. 4, из которого видно, что изменение стационарного потенциала электрокатализаторов относительно подложки составляет примерно 0,15 В. Сдвиг стационарных поляризационных кривых, по сравнению с СИТ-1, в положительную сторону составил 0,080 В (комплекс 1) и 0,020 В (комплекс 2), а углы наклонов  $\partial E/\partial \lg j$  аналогичны углам наклона для активированного угля СИТ-1, что свидетельствует о подобной природе механизма электровосстановления кислорода. Исходя из величин углов наклона, можно предположить, что электровосстановление кислорода протекает по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через стадию образования пероксида водорода, что характерно для активированных углей [10].

Таким образом, наибольшей активностью обладают электрокатализаторы, полученные в результате термодеструкции исследованных гетеробиметаллических комплексов в атмосфере аргона при температуре 800 °С. При этом их активность выше при использовании комплекса Cu/Mn.

Работа выполнена при частичной поддержке ГФФИ Украины (проект № 14.3/005).

### Литература

1. Hand book of Batteries, 3rd Edition, D. Linden and T. B. Reddy, eds., McGraw-Hill, NY - 2001, 1200 p.
2. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Жутаева Г.В. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 11. -С. 1369-1383.
3. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Богдановская В.А. Электрохимия порфиринов. М.: Наука, 1991. 312 с.
4. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Шевченко Д.В., Кокозей В.Н. // Журн. прикл. химии РАН. -2006, -**79**, № 12. -С. 1988-1992.
5. Рудченко А.В., Пирский Ю.К., Нестерова О.В., Кокозей В.Н. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9-10. -С. 61-63.
6. Пирский Ю.К. // Вісник Харківського університету. -2005. -№648. -С. 55-58.
7. Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N., Skelton B.W. // J. Coord. Chem., -2004. -**57**, No. 15. -P.1287-1298.
8. Кублановский В.С., Пирский Ю.К. // Журн. прикл. химии РАН -2001, -**74**, № 7. -С. 1041-1044.
9. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527-532.
10. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.

*Поступила в редакцию 26 мая 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Kublanovsky V. S., Pirskey Yu. K., Kokozai V. N., Shevchenko D. V., Ischenko E. V. Pyrolysis products of heterobimetallic Cu/Mn and Ni/Mn complexes as electrocatalysts of oxygen reduction.

Catalytic activity of oxygen reduction electrocatalysts based on SIT-1 activated carbon, promoted by pyrolysis products of heterobimetallic complexes Cu(L)MnCl<sub>4</sub> (1), Ni(L)MnCl<sub>4</sub> (2) (L = 4,6,6-trimethyl-1,9-diamino-3,7-diazanon-3-ene) has been studied. The optimal catalyst synthesis conditions, which affect the efficiency of oxygen electroreduction, have been determined. Electrocatalysts prepared from heterobimetallic Cu-Mn complex are more active than those prepared from Ni-Mn complex.