

Ю.К. Пирский, Ю.М. Давиденко, А.В. Ткаченко, В.А. Павленко, И.О. Фрицкий

ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Синтезированы электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе полиядерных пиразолсодержащих координационных соединений меди (II) с различным содержанием меди в комплексе. Установлено, что во время высокотемпературного синтеза на углеродном носителе в инертной атмосфере в таких комплексах происходит восстановление меди. Активность полученных электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода незначительно выше по сравнению с таковой чистого углеродного носителя.

Полиядерные координационные соединения [1, 2] представляют интерес как для различных областей координационной, неорганической и супрамолекулярной химии, так и для электрокатализа в качестве прекурсоров электрокатализаторов химических источников тока, топливных элементов, сенсоров. Как было показано ранее [3], пиролиз комплексов на углеродном носителе позволяет образовывать каталитически активные центры в виде металлов, оксидов и продуктов неполного разложения координационных соединений путем частичного или полного встраивания координационных полиэдров в поверхность углеродного носителя при высоких температурах в инертной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В данной работе исследована возможность получения электрокатализаторов восстановления кислорода пиролитическим разложением нанесенных на углеродную матрицу пиразолсодержащих координационных соединений меди с различным содержанием меди в комплексе.

Пиразольные лиганды содержат два химических неэквивалентных атома азота: пиррольного и пиридинового типов, что обуславливает их различное поведение в зависимости от условий синтеза комплексов. В пиразолсодержащих координационных соединениях меди благодаря координации пиразольных циклов возможна ассоциация пиразольных лигандов в цепи и циклы с образованием структур высокой ядерности [4].

В настоящей работе были использованы моноядерный и многоядерные пиразолсодержащие комплексы: $\text{Cu}(3,5\text{-DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (1), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (2), $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{+}[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})(\text{NCS})_3(\text{OH})\text{I}]^{-}$ (3), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (4), где DMPZ — 3,5-диметил-1*H*-пиразол. По данным рентгено-

структурного анализа, в составе всех полиядерных комплексов присутствуют трехъядерные фрагменты с мостиково-координированными пиразольными лигандами, которые соединяют три атома меди между собой, формируя треугольные трехъядерные мотивы $[\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$, где L — пиразолсодержащий лиганд. Центром координации таких трехъядерных фрагментов выступает инкапсулированная мостиково-координированная гидроксогруппа [5]. В качестве примера на рис. 1 (с учетом данных рентгеноструктурного исследования) представлено строение моноядерного комплекса (1) [6] и шестиядерного комплекса (3), основным фрагментом которого является трехъядерный мотив $[\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})]^{2+}$.

Моно- и полиядерные комплексы получали методом окислительного растворения [7], который предусматривает применение металлических порошков или оксидов металлов как исходных веществ, взаимодействием металлической меди с 3,5-диметил-1*H*-пиразолом в неводных растворах (диметилформамида, диметилсульфоксида или ацетонитрила) в присутствии солей аммония (NH_4SCN , $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$) в условиях свободного доступа кислорода воздуха [5].

Электрокатализаторы восстановления кислорода готовили следующим образом. К 1 г угля СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм, удельной поверхностью (измеренной методом БЭТ) 850 м²/г добавляли 5 мл раствора комплекса меди (II) в диметилформамиде в количестве, рассчитанном на 10 %-е содержание меди в углеродном носителе. Раствор оставляли на 24 ч для адсорбции и высушивали содержащее до постоянной массы.

Навеску угля 200 мг с адсорбированным пиразолсодержащим комплексом меди помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон, постепенно нагревали до нуж-

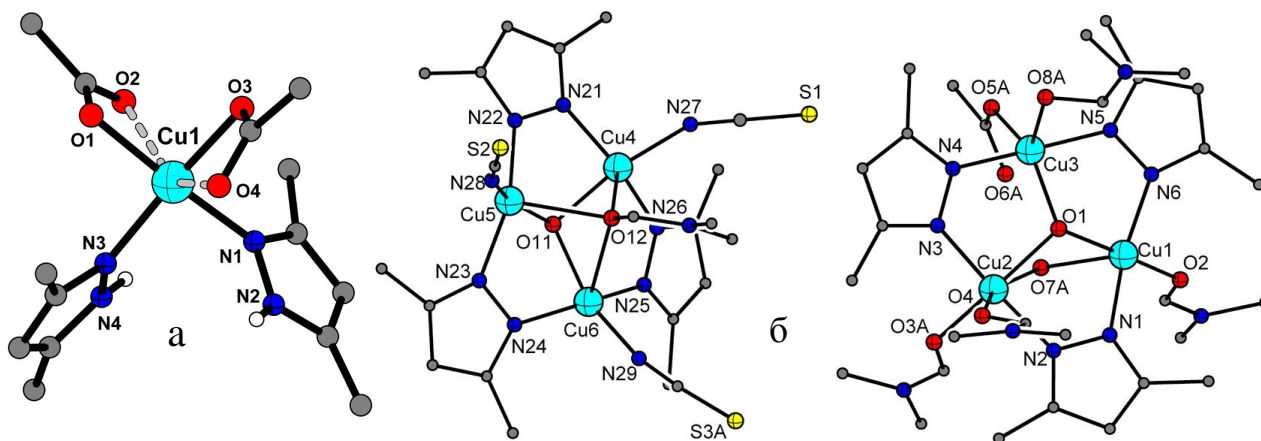


Рис. 1. Структура комплексов $\text{Cu}(\text{3,5-DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (1) (а) и $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ - $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})(\text{NCS})_3(\text{OH})]^{-}$ (3) (б).

ной температуры и выдерживали в течение одного часа, затем температуру снижали до комнатной. Образцы подвергали термообработке в интервале 200—800 °С с шагом 200 °С, после чего их исследовали на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

Электрохимические измерения в реакции восстановления кислорода проводили на "плавающем" газодиффузионном электроде [8] в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ–50–1.1 в 1 М растворе КОН. Ток регистрировали миллиамперметром М 2020, электрод сравнения — хлорсеребряный.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку диаметром 10.13 мм плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную при давлении 5—7 МПа, с никелевым проволочным токоотводом. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц диаметром 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более 1 мг/см², который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равноступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

С целью определения продуктов пиролиза комплексов на поверхности углеродного носителя про-

водили термический анализ комплексов и композиций комплексов с углеродным носителем. Термический анализ исследуемых веществ выполняли на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500D MOM Будапешт. Условия при измерении: навеска 650 мг, чувствительность гальванометра TG-500, фазовые превращения фиксировали в температурном интервале 16—800 °С как в атмосфере воздуха, так и аргона при скорости нагревания 10 °С/мин. В качестве эталонного образца использовали свежeproкаленный Al_2O_3 .

Из данных термического анализа следует, что для комплекса 1 масса остатка после пиролиза составляет 58.7 % (вычислено 57.2 %), для 2 — 63.3 % (вычислено 65 %), для 3 — 66.7 % (вычислено 66.0 %) и для 4 — 72.0 % (вычислено 71.1 %). Таким образом, для комплексов 1, 2 и 4, термообработанных в атмосфере аргона, в конце разложения образуется металлическая медь, причем уголь в результате пиролиза имеет убыль ~10 % массы. Комплекс 3 образует сульфид меди (I), так как сера присутствует в тиоцианатном лиганде. Все комплексы термически неустойчивы, их разложение начинается при температуре 160—200 °С.

Для комплексов, термообработанных в атмосфере кислорода, конечным продуктом является оксид меди (I), который формируется из оксида меди (II) при 800 °С, за исключением комплекса 3, из которого образуется сульфид меди.

Кинетические параметры электрокатализаторов электровосстановления кислорода на основе пирозолсодержащих комплексов приведены в таблице.

Из данных таблицы прослеживаются некото-

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах — продуктах пиролиза комплексов меди с 3,5-диметил-1*H*-пиразолом в атмосфере аргона

Катализатор	$t_{\text{пиролиз}}, ^\circ\text{C}$	$-E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E/\partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/г}$
			b_1	b_2	
Сажа П-803	—	0.120	0.065	0.130	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Уголь СИТ1	—	0.036	0.068	0.120	$3.9 \cdot 10^{-3}$
1+СИТ1	800	0.006	0.061	0.125	$4.2 \cdot 10^{-3}$
2+СИТ1	800	0.013	0.065	0.125	$1.7 \cdot 10^{-3}$
3+СИТ1	800	0.049	0.068	0.130	$0.3 \cdot 10^{-3}$
4+СИТ1	800	0.020	0.065	0.120	$1.6 \cdot 10^{-3}$

рые закономерности, связанные с температурной обработкой исследуемых комплексов. Наиболее высокая величина тока обмена наблюдается для катализатора, полученного из моноядерного комплекса при температуре пиролиза 800°C , что связано с температурой образования активных центров. Из таблицы видно, что с увеличением количества ядер меди в комплексе активность падает из-за образования, вероятно, более крупных частиц меди. Наименьший ток обмена имеет электрокатализатор, полученный из комплекса 3, из-за наличия в нем серы. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых для всех электрокатализаторов лежат в пределах: $b_1=0.061\text{—}0.068 \text{ В}$, $b_2=0.120\text{—}0.130 \text{ В}$.

На рис. 2 представлены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов. Как видно из рисунка, вначале активность электрокатализаторов падает и достигает минимума в связи с разложением и отщеплением большей части комплекса при 400°C . Далее активность начинает расти в связи с образованием активных центров на поверхности углеродного носителя до 800°C , что соответствует максимуму токоотдачи. Наименее активным является электрокатализатор, полученный из комплекса 3 (кривая 4), в котором присутствовала сера в составе тиоцианата.

На рис. 3 приведены потенциостатические поляризационные кривые катализаторов, полученных при 800°C . Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает для исследуемых катализаторов по схожему механизму [9]. Также можно считать, что электровосстановление кислоро-

да осуществляется по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через стадию образования пероксида водорода, что характерно для активированных углей [10]. Для электрокатализаторов, полученных на основе комплексов Cu(II) с диметилпиразолом, более активным является катализатор на основе моноядерного комплекса (кривая б), стационарная поляризационная зависимость которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на 0.04 В .

Активность электрокатализаторов, получен-

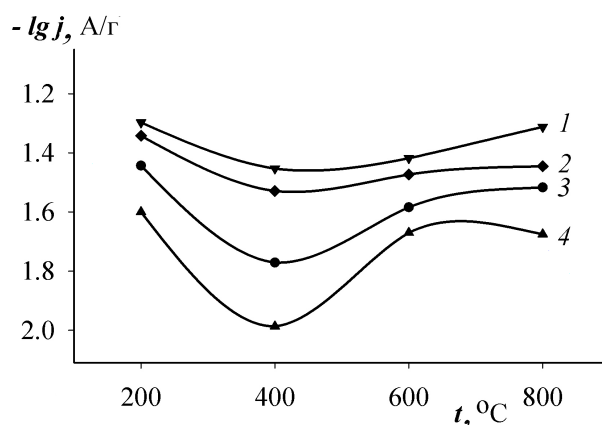


Рис. 2. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза пиразолсодержащих комплексов меди на СИТ-1 при потенциале $E = -0.15 \text{ В}$ в 1 М КОН при 20°C . Катализаторы: 1 — комплекс 1+СИТ1; 2 — 2+СИТ1; 3 — 4+СИТ1; 4 — комплекс 3+СИТ1.

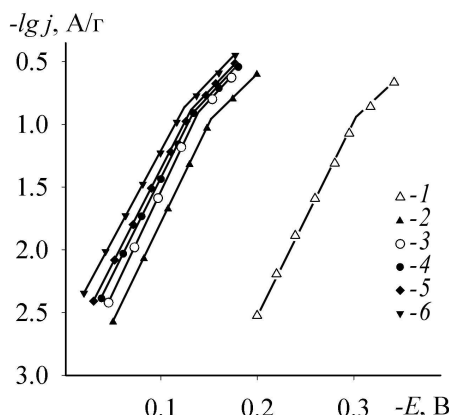


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20°C на подложке из гидрофобизированной сажи (1), на СИТ-1 (3); электрокатализаторы, полученные при 800°C в аргоне: комплекс 3+СИТ1 (2), 1+СИТ1 (6), 2+СИТ1 (5), комплекс 4+СИТ1 (4).

ных из комплексов 2 и 4, увеличивается незначительно, что соответствует сдвигу стационарной поляризационной кривой (кривые 4 и 5) примерно на 10—20 мВ. Активность электрокатализатора, в котором присутствует сера (кривая 2), уменьшается на 30 мВ относительно подложки угля СИТ-1 (кривая 3).

Сравнивая полученные зависимости скорости электровосстановления кислорода на катализаторах, полученных на основе пиразолсодержащих комплексов с медью в реакции восстановления кислорода, можно сделать вывод, что применение комплексов для получения электрокатализаторов с меньшим числом атомов меди в комплексе оказалось более эффективным, чем при использовании комплексов с большим количеством ядер.

Таким образом, в результате исследования установлено, что оптимальная температура пиролиза пиразолсодержащих комплексов меди (II) и в атмосфере аргона составляет 800 °С. На основании электрохимических измерений и результатов термического анализа можно предположить, что активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода является металлическая медь, закрепленная на поверхности углеродного носителя СИТ-1. Присутствие серы ухудшает активность полученного электрокатализатора.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі багатоядерних піразолвмісних координаційних сполук міді з різним вмістом міді в комплексі. Встановлено, що під час високо-температурного синтезу мідь у таких комплексах на вуг-

лецевому носії в інертній атмосфері відновлюється. Активність одержаних електрокаталізаторів має незначне збільшення щодо вуглецевого носія.

SUMMARY. The electrocatalysts of molecular oxygen reduction based on polynuclear pyrazol-containing coordination compounds of copper with a different copper content of complex have been synthesized. It has been found that during high temperature synthesis, copper is reduced in such complexes on a carbon support in an inert atmosphere. Activity of electrocatalysts is somewhat higher in relation to a carbon support.

1. *Elguero J.* Pyrazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* / Eds. A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriven. -Oxford: Pergamon-Elsevier, 1996. -Vol. 3. -P. 1—75.
2. *Mezei G., Baran P., Raptis R.G.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2004. -**43**. -P. 574—577.
3. *Пирський Ю.К.* // *Вісн. Харків. ун-ту.* -2005. -№ 648. -С. 55—58.
4. *Smith J.A.S., Wehrle B., Elguero J. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1989. -**111**. -P. 7304—7312.
5. *Mikhaylichenko Y.M.* // *Book of abstr. of Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-08)* (Дюссельдорф, ФРГ). -2008. -С. 292—293.
6. *Davydenko Y.M.* // *Acta Cryst.* -2009. -E65, m691—m692.
7. *Скопенко В.В., Козозей В.Н., Гарновский Д.А.* Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
8. *Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р.* // *Электрохимия.* -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
9. *Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.* // *Катализ и электрокатализ металлопорфиринами.* -М.: Наука, 1982.
10. *Тарасевич М.Р.* *Электрохимия углеродных материалов.* -М.: Наука, 1984.

Институт общей и неорганической химии
НАН Украины им. В.И.Вернадского, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 29.07.2011