

Ю. К. Пирский

Модифицирование углей продуктами пиролиза гетеробиметаллических Mn^{II}/M^{II} и Zn^{II}/M^{II} ($M = Cu, Ni$) комплексов для электровосстановления кислорода

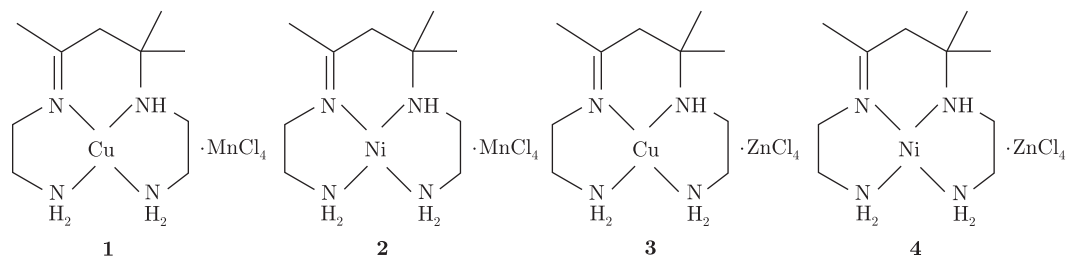
(Представлено академиком НАН Украины С. В. Волковым)

Catalytic activity of oxygen reduction electrocatalysts based on SIT-1 activated carbon, modified by pyrolysis products of heterobimetallic complexes $Cu(L)MnCl_4$, $Ni(L)MnCl_4$, $Cu(L)ZnCl_4$, and $Ni(L)ZnCl_4$ ($L = 4,6,6$ -trimethyl-1,9-diamino-3,7-diazanon-3-ene) is studied. The optimal catalyst synthesis conditions, which affect the efficiency of oxygen electroreduction, are determined. Electrocatalysts prepared from heterobimetallic copper complexes are more active than those prepared from nickel complexes.

Углеродные материалы применяются на протяжении многих лет в химической промышленности для изготовления электродов химических источников тока. Физико-химические свойства, электронная структура и развитая поверхность активированных углей указывают на перспективность их использования в электрокатализе как матриц-носителей различного класса соединений (металлов, оксидов и комплексных соединений, ферментов и др.) для создания эффективных электрокатализаторов [1]. Получение и применение электрокатализаторов для топливных элементов и химических источников тока напрямую ограничено их стоимостью и электрохимическими характеристиками. Хорошо известны катализаторы для электровосстановления кислорода на основе комплексов d-металлов с фталоцианинами, порфиринами [2, 3] (N_4 -комплексы), однако их стоимость велика и сравнима с платиновыми металлами.

Обычно катализаторы получают адсорбцией комплексов на поверхности углеродного носителя с последующей его термообработкой в инертной атмосфере. Используя гетеробиметаллические комплексы, содержащие лиганды, координированные к центральному атому через атомы азота, можно имитировать пирополимеры, полученные пиролизом из N_4 -комплексов, и по электроактивности приблизиться к ним. Такие катализаторы будут более дешевыми в производстве, по сравнению с известными порфириновыми и фталоцианиновыми комплексами d-металлов или платины. Применение различных гетеробиметаллических комплексов открывает большие возможности поиска оптимального сочетания металлов с целью замены дорогостоящей платины.

В продолжение работ по использованию гетеробиметаллических соединений для получения электрокатализаторов восстановления кислорода [4] в качестве прекурсоров были взяты следующие комплексы: $Cu(L)MnCl_4$ (**1**), $Ni(L)MnCl_4$ (**2**), $Cu(L)ZnCl_4$ (**3**), $Ni(L)ZnCl_4$ (**4**), ($L = 4,6,6$ -триметил-1,9-диамино-3,7-дизанона-3-ен), полученные прямым темплатным синтезом [5]:



Электрокатализаторы готовили следующим образом: гетеробиметаллические комплексы растворяли в диметилформамиде и адсорбировали их на высокопористую углеродную матрицу (СИТ-1) дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью 1050 м²/г (методом БЭТ). Затем, после сушки, проводили термообработку полученных углеродных матриц с нанесенными комплексными соединениями при различных температурах (в интервале 200–800 °С) с шагом 200 °С в атмосфере аргона. Для этого навеску угля СИТ-1 массой 100 мг с нанесенным комплексом помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон и постепенно нагревали до нужной температуры, выдерживали в течение одного часа, а затем температуру снижали до комнатной. Полученные таким образом электрокатализаторы исследовали на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода с помощью “плавающего” газодиффузионного электрода [6] при 20 °С в трехэлектродной электрохимической ячейке в 1 М растворе КОН с разделенными катодным и анодным пространствами. Электродом сравнения служил хлоросеребряный электрод. Поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50–1.1 с шагом 10 мВ, ток регистрировали с помощью миллиамперметра М 2020. “Плавающий” газодиффузионный электрод представлял собой конструкцию в виде таблетки диаметром 10 мм, удельной плотностью 0,95 г/см³ и толщиной 2 мм, изготовленной из гидрофобизированной 30% политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную под давлением 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 [7]. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Количество исследуемого каталитически активного материала определяли с помощью привеса подложки до и после подпрессовки порошка.

Пиролиз комплексов исследовали методом термического анализа при 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⁻¹, эталон — свежепрокаленный Al₂O₃), а также методом термодесорбции масс-спектроскопическим анализом десорбируемых частиц в интервале температур от 20 до 800 °С при скорости нагрева 10 °С · мин⁻¹ (масс-спектрометр MX-1302 M, вакуум 10⁻⁶ Па; навеска комплекса ~1 мг).

По данным термогравиметрического анализа, процесс пиролиза комплекса **1** можно условно разделить на три стадии. На первой стадии (100–220 °С) потеря массы составляет 6,5%. В масс-спектрах десорбированных продуктов термолиза присутствуют три частицы (NH₃⁺, CNH₂⁺ и (CH)₂NH₂⁺) (рис. 1, а). На второй стадии (220–330 °С, потеря массы 14,5%) частицы NH₃⁺ и CNH₂⁺ выделяются с меньшей интенсивностью, а около 300 °С выделение частицы (CH)₂NH₂⁺ вообще прекращается. Третья стадия (330–900 °С, потеря массы 32,2%) характеризуется началом интенсивного выделения частицы CNH₂⁺ и разложением комп-

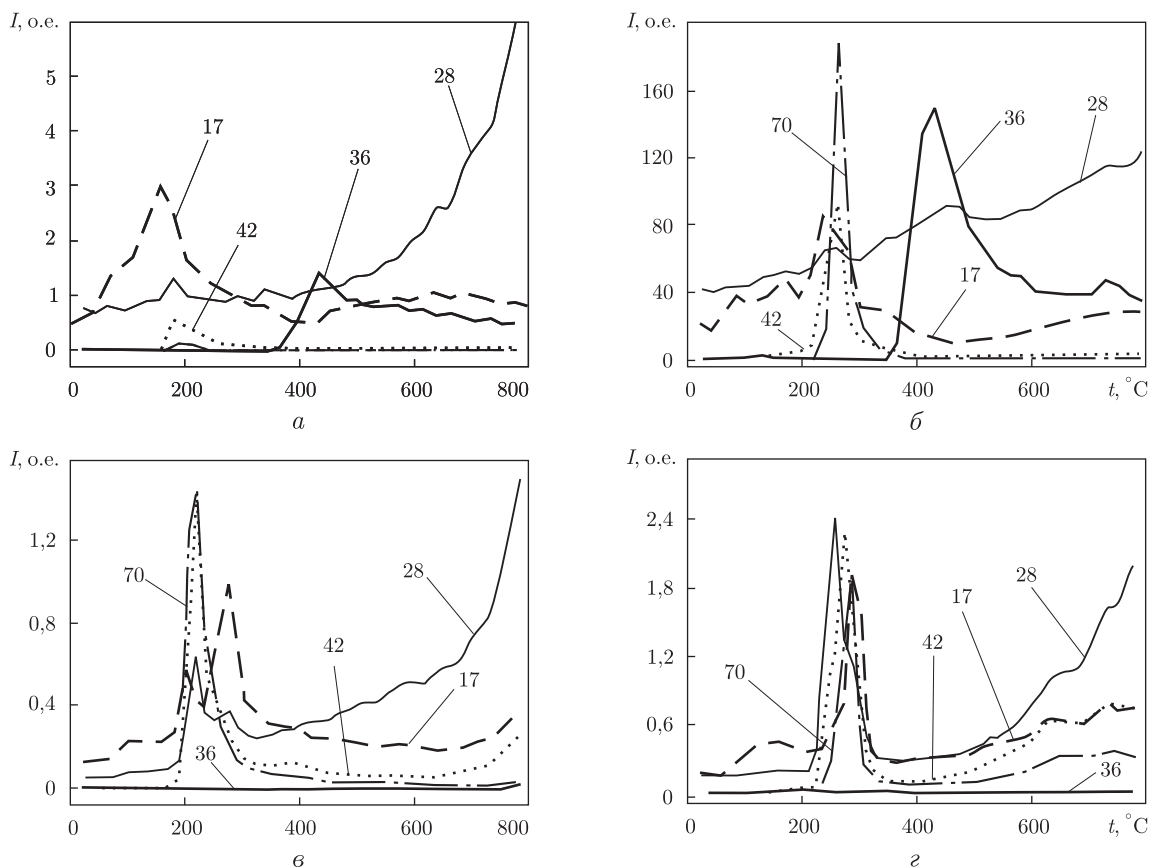


Рис. 1. Термодесорбционные масс-спектры деградации комплексов **1** (а), **2** (б), **3** (в) и **4** (г): NH_3^+ (отношение массы десорбирующих частиц к заряду — $m/z = 17$); CNH_2^+ ($m/z = 28$); HCl^+ ($m/z = 36$); $(\text{CH})_2\text{NH}_2^+$ ($m/z = 42$); Cl_2^+ ($m/z = 70$)

лексного аниона MnCl_4^{2-} с отщеплением хлора в виде HCl . Однако и при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ разложение комплекса не заканчивается. Масса образовавшегося остатка составляет $46,8\%$ (вычислено $46,7\%$) от исходной и, вероятно, представляет собой смесь MnCl_2 с продуктами неполного разложения комплекса **1**, содержащими медь, азот и углерод.

Комплекс **2**, по данным термогравиметрического анализа, более устойчив, по сравнению с комплексом **1**, и в процессе его термолиза также можно выделить три основные стадии. На первой стадии ($130\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, потеря массы $11,2\%$) начинается выделение только двух частиц (NH_3^+ и CNH_2^+) (см. рис. 1, б). На второй ($200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$, потеря массы $31,5\%$) наблюдается интенсивное выделение сразу четырех частиц (NH_3^+ , CNH_2^+ , $(\text{CH})_2\text{NH}_2^+$ и Cl_2^+). Третья стадия ($350\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $900\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается практически полностью с образованием смеси MnCl_2 и металлического никеля. Масса полученного остатка составляет $41,0\%$ (вычислено $40,5\%$) от исходной массы комплекса **2**.

Термическое разложение комплекса **3** начинается с разложения органического лиганда. В интервале температур от 100 до $240\text{ }^\circ\text{C}$ масс-спектрометром (см. рис. 1, в) регистрировали такие десорбирующие продукты пиролиза, как NH_3^+ , CNH_2^+ , $(\text{CH})_2\text{NH}_2^+$ и Cl_2^+ (потеря составляла $15,1\%$ от общей массы комплекса). Затем при $240\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ продолжается

разложение органического лиганда (37,6%) с образованием продуктов пиролиза, содержащего $ZnCl_2$, и соединения меди с азотом и углеродом.

Комплекс **4** термически более стабилен. Однако его разложение также начинается с разложения лиганда, но в интервале температур от 130 до 320 °С (15,1%). Летучие продукты разложения для приведенных выше комплексов и никель-цинкового комплекса (см. рис. 1, *з*) с общим лигандом 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанона-3-ен аналогичны. В интервале температур от 320 до 710 °С завершается разложение органического лиганда (43,1%) с образованием продуктов пиролиза в виде смеси металлического Ni и $ZnCl_2$.

На основании термогравиметрических исследований видны некоторые закономерности. Комплексы **2** и **4**, содержащие никель, термически более устойчивы, их разложение начинается при 130 °С. В конечных продуктах пиролиза этих комплексов присутствует смесь: металлический никель и хлорид марганца для комплекса **2**, металлический никель и хлорид цинка для комплекса **4**.

Комплексы **1** и **3**, содержащие медь, менее устойчивы. Их разложение начинается при температуре 100 °С, однако конечные продукты пиролиза, в отличие от комплексов с никелем, содержат соединения меди с азотом и углеродом, а также хлорид марганца для комплекса **1**, и хлорид цинка для комплекса **3**. Продукты пиролиза, содержащие металл, азот и углерод, были получены в работах [8, 9] как высокоэффективные электрокатализаторы, причем была показана их высокая активность в реакции восстановления кислорода.

Для комплекса **1**, содержащего медь и марганец, в процессе пиролиза наблюдается выделение HCl. Комплекс **2**, содержащий никель и марганец, разлагается как с выделением молекулярного хлора, так и HCl, а у комплексов **3** и **4**, содержащих цинк, идет разложение только с выделением хлора и небольших количеств хлорсодержащих частиц. Такое поведение комплексов под воздействием температуры, вероятно, связано с их структурой. Как было показано в работе [5], для комплексов с никелем существуют определенные структурные отличия. Симметрия комплексных анионов — искривленный тетраэдр (значения валентных углов изменяются в пределах 104,9–114,9° для цинка и 102,9–115,4° для марганца). Максимальная разница между длинами связи Zn–Cl равно 0,007 нм, а Mn–Cl — 0,005 нм. Такая разница в значениях связей обусловлена разной степенью участия атомов хлора в образовании водородных связей в комплексе, что, вероятно, и приводит к разным механизмам разложения комплексов.

Активность полученных катализаторов оценивали по значению наблюдаемого тока восстановления кислорода при потенциале $-0,10$ 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** и **4**, обладают меньшей активностью в реакции электровосстановления кислорода. Это можно объяснить образованием каталитически неактивного никеля в продуктах пиролиза этих комплексов. В отличие от комплекса **2** и **4**, комплекс **1** и **3** образует при пиролизе продукты, содержащие металлорганические фрагменты, связанные с углеродной поверхностью, что обеспечивает их высокую активность при электровосстановлении кислорода.

Основные кинетические характеристики процесса электровосстановления кислорода приведены в табл. 1, из которой видно, что наибольший ток восстановления кислорода при $-0,10$ В имеют электрокатализаторы, полученные при 700–800 °С для комплексов с медью. При этом плотности токи 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⁻², $b_1 = 0,063$ В, $b_2 = 0,118$ В (комплекс **1**),

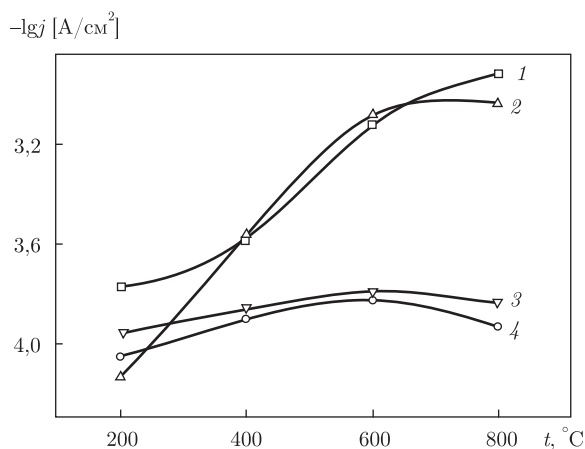


Рис. 2. Зависимости скорости электровосстановления кислорода в 1 М растворе КОН при 20 °С ($E = -0,1$ В) от температуры пиролиза на катализаторах, полученных из комплексов **1** – (1), **2** – (3), **3** – (2), **4** – (4)

$j_0 = 4,4 \cdot 10^{-6}$ А · см⁻², $b_1 = 0,060$ В, $b_2 = 0,098$ В (комплекс **3**), $j_0 = 5,5 \cdot 10^{-7}$ А · см⁻², $b_1 = 0,063$ В, $b_2 = 0,120$ В (комплекс **2**) и $3,2 \cdot 10^{-7}$ А · см⁻², $b_1 = 0,047$ В, $b_2 = 0,118$ В (комплекс **4**).

Известно, что электрокатализаторы, полученные из порфириновых и фталоцианиновых N₄-комплексов при 800 °С, образуют активные центры химически связанные с углеродным носителем в металлорганических фрагментах пиролизованых комплексов [2, 3, 10]. В нашем случае температурный интервал от 700 до 800 °С является оптимальным для получения наиболее активных катализаторов из комплекса **1** и **3**, который, разлагаясь на

Таблица 1. Кинетические параметры* электродокаталитического восстановления кислорода на катализаторах продуктах пиролиза гетеробиметаллических Zn^{II}/M^{II} и Mn^{II}/M^{II} комплексов (M = Cu, Ni) в 1 М растворе КОН при 20 °С

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{ст}, \text{В}$	$j_0, \text{А/см}^2$	$\partial E/\partial \lg j, \text{В}$	
				b_1	b_2
СИТ-1	—	-0,036	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,045	0,110
{ 1 + СИТ-1}	200	-0,105	$2,8 \cdot 10^{-8}$	0,056	0,125
	400	-0,118	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,060	0,115
	600	-0,074	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,062	0,121
	800	-0,099	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,063	0,118
	200	-0,086	$2,7 \cdot 10^{-7}$	0,052	0,111
{ 2 + СИТ-1}	400	-0,086	$5,5 \cdot 10^{-7}$	0,062	0,114
	600	-0,063	$3,3 \cdot 10^{-7}$	0,062	0,118
	800	-0,065	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,063	0,120
	200	-0,105	$5,6 \cdot 10^{-8}$	0,049	0,114
{ 3 + СИТ-1}	400	-0,049	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,049	0,115
	700	-0,045	$7,5 \cdot 10^{-6}$	0,060	0,098
	800	-0,046	$4,4 \cdot 10^{-6}$	0,060	0,098
	200	-0,110	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,050	0,117
	400	-0,052	$8,1 \cdot 10^{-7}$	0,049	0,108
{ 4 + СИТ-1}	700	-0,084	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,049	0,115
	800	-0,075	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,047	0,118

* j_0 — плотность тока обмена; b_1, b_2 — углы наклона стационарных поляризационных кривых.

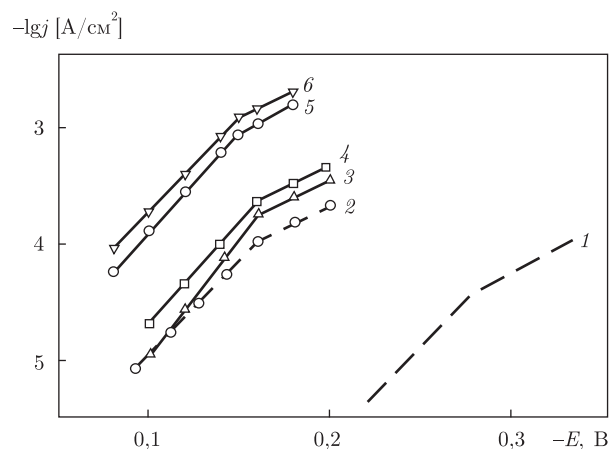


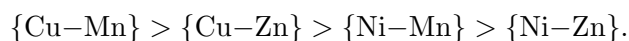
Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М растворе КОН при 20 °С на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2) и для электрокатализаторов, полученных при температуре 800 °С: {4 + (СИТ-1)} (3), {2 + (СИТ-1)} (4), {3 + (СИТ-1)} (5), {1 + (СИТ-1)} (6)

углеродном носителе, также может образовывать продукты пиролиза, связанные с его поверхностью.

Стационарные поляризационные кривые восстановления кислорода для катализаторов, полученных при 800 °С в атмосфере аргона, приведены на рис. 3, из которого видно, что изменение стационарного потенциала электрокатализаторов относительно подложки составляет примерно 0,15 В. Сдвиг стационарных поляризационных кривых, по сравнению с углем СИТ-1, в положительную сторону составил 0,08 В (комплекс 1), 0,07 В (комплекс 3), 0,02 В (комплекс 2) и 0,01 В (комплекс 4), 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 [1].

Таким образом, наибольшей активностью обладают электрокатализаторы, полученные в результате термодеструкции гетеробиметаллических комплексов в атмосфере аргона при 700–800 °С. Причем их активность выше при использовании комплексов с медью, а при одинаковых металлах, например, с медью или никелем, катализаторы, получаемые с марганцем, более активны, чем по сравнению с цинком.

Каталитическая активность, синтезированных катализаторов восстановления кислорода зависит от природы металлов и уменьшается в ряду гетеробиметаллических комплексов:



1. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. – Москва: Наука, 1984. – 253 с.
2. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А., Жутаева Г. В. Электрокатализ кислородной реакции пирополимерами N₄-комплексов // Электрохимия. – 2004. – 40, № 11. – С. 1369–1383.
3. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А., Богдановская В. А. Электрохимия порфиринов. – Москва: Наука, 1991. – 312 с.
4. Пирский Ю. К. Координационные соединения переходных 3d-металлов как прекурсоры для электрокатализаторов восстановления кислорода // Вісн. Харків. ун-ту. – 2005. – № 648. – С. 55–58.

5. Shevchenko D. V., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Skelton B. W. First heterobimetallic Mn^{II}/M^{II} (M=Cu, Ni) complexes with open-chain aliphatic Schiff-base ligands obtained by direct template synthesis // J. Coord. Chem. – 2004. – **57**, No 15. – P. 1287–1298.
6. Штейнберг Г. В., Кукушкина И. А., Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах // Электрохимия. – 1979. – **15**, № 4. – С. 527–532.
7. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. – Москва: Наука, 1971. – 364 с.
8. Jaouen F., Dodelet J.-P. Average turn-over frequency of O₂ electro-reduction for Fe/N/C and Co/N/C catalysts in PEMFCs // Electrochim. Acta. – 2007. – **52**. – P. 5975–5984.
9. Liu G., Zhang H. M., Wang M. R. et al. Preparation, characterization of ZrO_xN_y/C and its application in PEMFC as an electrocatalyst for oxygen reduction // J. Power Sources. – 2007. – **172**. – P. 503–510.
10. Тарасевич М. Р., Бекетаева Л. А., Ефремов Б. Н. и др. Электрохимические свойства сажи АД-100 и АД-100, промотированной пирополимером тетра(*n*-метоксифенил)порфирина кобальта // Электрохимия. – 2004. – **40**, № 5. – С. 612–622.

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

Поступило в редакцию 26.03.2008

УДК 544.478

© 2008

И. В. Романова, И. А. Фарбун, С. А. Хайнаков, С. А. Кириллов,
член-корреспондент НАН Украины **В. А. Зажигалов**

Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия

It is found that, among mixtures of transition metal (Cu, Mn, Ni, Zn) oxides and cerium oxide, MO_x–CeO₂ compositions reveal the maximal activity in the processes of oxidation of CO. They overwhelm both similar samples prepared by means of other procedures and expensive catalysts based on noble metals. The most successful catalysts have been checked out in the processes of purifying hydrogen from CO admixtures and oxidation of typical volatile organic compounds. It is shown that, in these materials, a part of cupric oxide remains amorphous, and active centers of a catalyst are formed due to the electron density transfer both from cerium and copper ions to oxygen.

Среди веществ, загрязняющих атмосферу, наиболее токсичны оксид углерода и летучие органические соединения (ЛОС), главным образом, парафиновые и ароматические углеводороды [1]. Для их окисления обычно используют катализаторы, содержащие драгоценные металлы [2]. В последнее время интерес исследователей сместился к композициям на основе оксидов переходных металлов. Развитие методов синтеза последних, в том числе использование принципов золь-гель технологии, позволило получить более дешевые образцы, которые по активности практически не уступают катализаторам с драгоценными металлами [3]. При этом к числу наиболее эффективных катализаторов относятся материалы, содержащие оксид церия, что связывают с его способностью к переносу активного кислорода, участвующего в процессе окисления [3–6].