

УДК 541.138.3

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ М/Мn(II) (M= Co(III), Cu(II)) ОКСАЛАТНО-АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

*В. С. Кублановский, Ю. К. Пирский, А. В. Березовская*

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,  
просп. академика Палладина, 32-34, 03680, г.Киев-142, Украина, kublanovsky@ionc.kar.net

### Аннотация

#### ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ М/Мn(II) (M= Co(III), Cu(II)) ОКСАЛАТНО-АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

*В. С. Кублановский, Ю. К. Пирский, А. В. Березовская*

Синтезированы электрокатализаторы восстановления кислорода на основе активированного угля СИТ-1, промотированного продуктами пиролиза гетерометаллического комплекса  $[\text{CoL}][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , где L = три-(2-аминоэтилметиленамин)-амин и  $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Методом термогравиметрического анализа и масс-спектрометрией ионизирующих частиц определены продукты пиролиза и установлен механизм разложения комплекса. Установлены оптимальные условия синтеза катализаторов, влияющие на эффективность электровосстановления кислорода.

**Ключевые слова:** электрокатализаторы, электрокатализ, электровосстановление кислорода, сенсоры, гетерометаллические комплексы

### Анотація

#### ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ КИСНЕВИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ М/Мn(II) (M= Co(III), Cu(II)) ОКСАЛАТНО-АМІННИХ КОМПЛЕКСІВ

*В. С. Кублановський, Ю. К. Пірський, А. В. Березовська*

Синтезовані електрокаталізатори відновлення кисню на основі активованого вугілля СИТ-1, промотованого піролізованим гетерометалічним комплексом  $[\text{CoL}][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , де L = три-(2-аміноетилметиленамін)-амін та  $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Методом термогравіметричного аналізу та мас-спектрометрією іонізуючих частин виявлені продукти піролізу та встановлений механізм розкладу комплексу. Встановлені оптимальні умови синтезу каталізаторів, що впливають на ефективність електровідновлення кисню.

**Ключові слова:** електрокаталізатори, електрокатализ, електровідновлення кисню, сенсоры, гетерометалічні комплекси

## Summary

## ELECTROCATALYSTS FOR OXYGEN SENSORS BASED ON HETEROMETALLIC M/Mn(II) (M= Co(III), Cu(II)) OXALATE-AMINE COMPLEXES

V. S. Kublanovsky, Yu. K. Pirsky, A. V. Berezovska

Oxygen reduction electrocatalysts based on activated carbon SIT-1, promoted with pyrolyzed heterometallic complex  $[\text{CoL}][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , where L= tri-(2-aminoethylmethyleamine)-amine and  $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , have been synthesized. Pyrolysis products and the mechanism of complex decomposition have been determined by thermogravimetric analysis and mass-spectrometry of the desorbed species. The optimal conditions of synthesis of catalysts, which affect the efficiency of oxygen electroreduction have been determined.

**Keywords:** electrocatalysts, electrocatalysis, electroreduction of oxygen, sensors, heterometallic complexes

Гетерометаллические комплексы, как было показано ранее, могут быть перспективными для использования их в качестве прекурсоров для электрокатализаторов восстановления кислорода в электродах сенсоров и химических источниках тока [1]. Присутствие в таких гетерометаллических комплексах азот- и кислородсодержащих лигандов дает основание предполагать, что их пиролиз на поверхности углеродного носителя может привести к образованию наноструктур, связывающих атомы металлов с углеродной поверхностью через атомы кислорода или азота, электроактивных в реакции восстановления кислорода [2].

Цель данного исследования — изучение влияния природы металлов в гетерометаллических Co/Mn и Cu/Mn комплексах на электрокаталитические свойства катализаторов, полученных термическим способом, в реакции восстановления кислорода.

Для исследования брали гетерометаллические оксалатно-аминные комплексы  $[\text{CoL}][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $[\text{CuEn}_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (где L — три-(2-аминоэтилметиленамин)-амин, En — этилендиамин), полученные методом прямого темплатного синтеза аналогично [3].

Электрокатализаторы восстановления кислорода получали следующим образом: комплексы из раствора диметилформамида наносили механохимически на высокопористый уголь СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью  $850 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  (измеренной по БЭТ), затем сушили при комнатной температуре и проводили термообработку углеродных материалов с нанесенными комплексными

соединениями при различных температурах в атмосфере аргона. Термообработке подвергали образцы при фиксированных температурах 200, 400, 600 и  $800^\circ\text{C}$ . Для этого навеску угля СИТ-1 массой 200 мг с адсорбированным комплексом помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон и постепенно нагревали до нужной температуры и выдерживали в течение одного часа.

Термическую устойчивость гетерометаллических комплексов в атмосфере аргона исследовали на дериватографе Паулик–Эрдей (навеска 17 мг, скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Для анализа продуктов пиролиза в интервале температур  $20\text{--}800^\circ\text{C}$  был использован метод термодесорбции с масс-спектрометрическим анализом десорбируемых частиц на масс-спектрометре МХ-1302М (скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; вакуум  $10^{-6}$  Па; навеска комплекса 1 мг).

Каталитическую активность исследовали в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами в 1 М КОН при температуре  $20^\circ\text{C}$  методом "плавающего" газодиффузионного электрода [4]. "Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 мас. % политетрафторэтилена ацетиленовой сажи массой 300 мг, удельной плотностью  $0,95 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , спрессованную под давлением  $50\text{--}70 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$  с никелевым проволочным токоотводом. На поверхность электрода наносили слой исследуемого электрокатализатора с размером частиц менее 20 мкм в количестве  $\sim 1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  и спрессовали под давлением  $50\text{--}60 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Такое количество

катализатора обеспечивало кинетический режим электрохимической реакции [5]. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50–1.1 с шагом 10 мВ. Изменение тока регистрировали миллиамперметром М 2020.

Как показали исследования пиролиз комплекса  $[\text{CoL}][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  согласно дериватограмм протекает в 4 стадии. В начале при низких температурах до  $190^\circ\text{C}$  из комплекса отщепляются две  $\text{H}_2\text{O}$ , а третья  $\text{H}_2\text{O}$  удаляется при более высоких температурах до  $330^\circ\text{C}$ , что указывает на то что кристаллизационная вода находится во внешней сфере комплекса. Также при низких температурах начинается разложение органического лиганда L с выделением  $\text{NH}_3$  и частично с удалением наиболее легких частиц суммарно входящих в формулу  $\text{CH}_2\text{N}$ . На первой стадии происходит удаление 13,5% по сравнению с теоретически посчитанной 13,24%.

Далее на второй стадии разложения в диапазоне температур  $190\text{--}330^\circ\text{C}$  кроме выделения одной молекулы воды продолжается разложение органического лиганда с удалением частиц  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , что составляет суммарно 21,6% (вычислено 21,89%). В третьей стадии разложения с  $330$  до  $600^\circ\text{C}$  заканчивается разложение органического лиганда и начинается разложение термически устойчивого оксалата с образованием летучих продуктов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , что составляет в этой стадии потерю массы 31,8% (вычислено 31,68%). Идентификация продуктов пиролиза при этих температурах показывает, что образуются различные оксалатно-карбонатные и оксидно-карбонатные промежуточные соединения кобальта и марганца, а также хлорид марганца. На последней четвертой стадии разложения как показывают результаты расчета при температуре до  $840^\circ\text{C}$  по гравиметрической кривой комплекс теряет 3,6% массы в виде  $0,5\text{CO}_2$ , что приводит к образованию  $0,5\text{MnCl}_2 + 0,5(\text{MnO} + \text{Co}_2\text{O}_3)$  в количестве 29,5% (теоретически рассчитанная величина остатка 29,6%).

Термодесорбционные масс-спектры достаточно сложные, поэтому нами выборочно приводятся проанализированные данные только для наиболее сильных сигналов, отвечающих частицам  $m/z$  (где  $m/z$  — отношение массы десорбируемых частиц к заряду) равным 18, 28

и 44. Масс-спектры показывают температурные интервалы, в которых наиболее активно протекает пиролиз исследуемых комплексов. При температуре  $50\text{--}190^\circ\text{C}$  на масс-спектрах, в основном присутствуют легкие частицы  $m/z$  равные 16, 17, 18, и 28. В начале происходит частичное удаление воды и начинается разложение органического лиганда, что характеризуется максимум пиков для частиц  $m/z$  равным 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3^+$ ) и 28 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ). Затем, в интервале  $190\text{--}330^\circ\text{C}$  заканчивается удаление воды 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и параллельно идет разложение L-лиганда из комплекса, что характерно появлением пиков на термодесорбционных масс-спектрах для следующих частиц:  $m/z = 28, 44$  ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2^+$ ,  $\text{CH-NH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ,  $\text{C-NH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2^+$  и др). На третьей стадии пиролиза ( $330\text{--}600^\circ\text{C}$ ) заканчивается разложение лиганда и начинается разложение оксалата, что проявляется на термодесорбционных спектрах пиками для частиц  $m/z = 28$  и 44 характерными для  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . На последней стадии процесс разложения протекает преимущественно с выделением  $\text{CO}_2$ .

Анализируя полученные данные разложения комплекса при  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  можно считать, что в результате пиролиза образуется в твердой фазе оксиды кобальта и марганца стехиометрически отвечающей шпинели  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnCl}_2$  с примесью частично оксидно-карбонатных промежуточных соединений кобальта и марганца. При нагревании до  $800^\circ\text{C}$  конечный продукт разложения имеет следующий состав  $0,5(\text{MnO} + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnCl}_2)$ .

Термограммы пиролиза комплекса  $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  показывают также как и  $\text{Mn/Co}$  комплекс 4 основные стадии разложения. На первой стадии ( $50\text{--}250^\circ\text{C}$ ) происходит отщепление 3-х молекул воды (потеря массы — 8%, по сравнению с расчетной — 8,2%). Остальные три молекулы воды отщепляются на второй стадии ( $250\text{--}330^\circ\text{C}$ ). На этой же стадии отщепляются две молекулы этилендиамина (общая потеря массы — 26,0%, рассчитанная — 26,5%). На третьей стадии ( $330\text{--}480^\circ\text{C}$ ) начинается разложение оксалатных групп с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , соответствующее потере массы, равной 18,5% (рассчитанная равна 19,4%), которое заканчивается на четвертой стадии ( $480\text{--}850^\circ\text{C}$ ). На этой же стадии выше  $800^\circ\text{C}$  происходит разложение оксида меди (II) (общая потеря массы — 11,5%, рассчитанная — 12,1%):



Таким образом, твердый остаток, полученный при нагревании комплекса до температуры 850 °С, представляет собой смесь оксидов  $0,5\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  с выходом 36 % (теоретически рассчитанная масса твердого остатка — 34,9%).

На масс-спектрах комплекса  $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  отчетливо видны температурные интервалы, в которых наиболее активно протекает пиролиз исследуемого комплекса. Так, при температуре 50-250 °С происходит удаление основной массы воды, что характеризуется максимумами пиков для частиц с  $m/z$ , равным 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Затем, в интервале 250-330 °С заканчивается удаление воды и параллельно идет разложение этилендиамина, что характеризуется появлением пиков на термодесорбционных масс-спектрах для частиц с  $m/z = 28$  и 44 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{CH-NH-}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N-}$ ,  $\text{C-NH}_2\text{-}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\text{-}$  и др.). На третьей стадии пиролиза (330-480 °С) разлагаются оксалатные группы, что приводит к появлению пиков частиц с  $m/z = 28$  и 44, характерных для  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . На последней стадии продолжается выделение  $\text{CO}$ , а затем процесс протекает преимущественно с выделением  $\text{CO}_2$ .

Анализируя полученные данные термического разложения  $\text{Mn/Cu}$  комплекса при температуре 500 — 700 °С также можно сделать вывод, что в результате пиролиза образуется смесь оксидов  $\text{CuO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ , стехиометрически соответствующая шпинели  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Нагревание до температуры 800 °С и выше приводит к разложению  $\text{CuO}$ .

Полученные данные термодесорбционной масс-спектрометрии и термического анализа согласуются между собой и дополняют друг друга. Таким образом, в результате термообработки, образуются фрагменты комплексов, содержащие атомы металлов с присоединенными атомами кислорода оксалата, которые в определенном интервале температур закрепляются на углеродной поверхности в виде двойных оксидов стехиометрически отвечающей шпинели ( $\sim 600$  °С).

Каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода оценивали по значению наблюдаемого тока восстановления кислорода при потенциале  $-0,15\text{В}$  и наклону поляризационной кривой  $\partial E/\partial \lg j$  ( $b_1$ ;  $b_2$ ). Полученные кинетические характеристики электровосстановления кислорода на катализаторе приведены в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические характеристики\* процесса электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М растворе КОН при 20 °С на продуктах пиролиза  $\text{Cu(II)/Mn(II)}$  и  $\text{Co(III)/Mn(II)}$  комплексов модифицированных на угле СИТ-1 при различных температурах

№ п/п	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$E_{cm}, \text{В}$	$\partial E/\partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/см}^2$
				$b_1$	$b_2$	
1	Сажа П-308	-	-0,120	0,060	0,117	$1,0 \cdot 10^{-7}$
2	СИТ-1	-	-0,036	0,068	0,128	$3,9 \cdot 10^{-7}$
3	$\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{СИТ-1}\}$	200	-0,026	0,058	0,119	$1,7 \cdot 10^{-6}$
		400	-0,037	0,055	0,118	$3,4 \cdot 10^{-6}$
		600	-0,014	0,065	0,113	$3,8 \cdot 10^{-6}$
		800	-0,016	0,063	0,120	$2,6 \cdot 10^{-6}$
4	$\{[\text{CoL}][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{СИТ-1}\}$	200	-0,027	0,053	0,113	$1,1 \cdot 10^{-6}$
		400	-0,024	0,056	0,108	$2,9 \cdot 10^{-6}$
		600	-0,016	0,051	0,110	$4,2 \cdot 10^{-6}$
		800	-0,024	0,059	0,107	$3,5 \cdot 10^{-6}$

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

Зависимость скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов на основе гетерометаллических комплексов, при постоянном потенциале  $E = -0,15 \text{ В}$ , представлены на рис. 1.

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что для катализаторов полученных из гетерометал-

лических комплексов при 600 °С, наблюдается наибольшая токоотдача в реакции восстановления кислорода, поэтому можно предположить, что образованные активные центры имеют состав шпинели на поверхности углеродного носителя и поэтому обуславливают этот эффект, в первом случае  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , а во втором в виде

$\text{CuMn}_2\text{O}_4$  соответственно, как было показано выше согласно термогравиметрическим исследованиям. Сувеличением температуры до  $800^\circ\text{C}$  активность падает, что связано с разрушением активных центров и разрушением шпинели. Вероятно, образуются простые оксиды, которые не так активны как в виде шпинели.

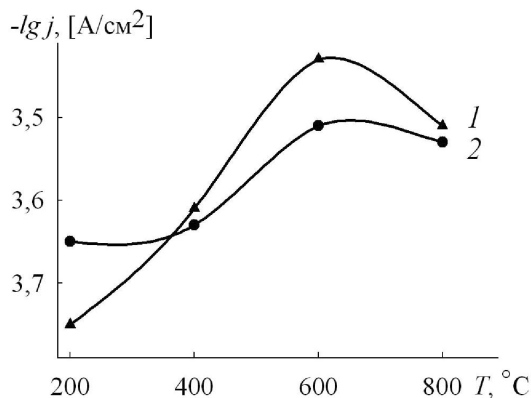


Рис. 1. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза  $\text{Co(III)/Mn(II)}$  –(1),  $\text{Cu(II)/Mn(II)}$  –(2) комплексов на СИТ-1) от температуры пиролиза при стационарном потенциале  $E = -0,15$  В в 1 М КОН при  $20^\circ\text{C}$

Из рис.2. видно, что изменение стационарных потенциалов электрокатализаторов относительно подложки составляет примерно  $\sim 0,18$  В. Сдвиг стационарных поляризационных кривых по сравнению с СИТ-1 в положительную сторону для катализаторов полученных при  $600^\circ\text{C}$  составил  $\sim 0,06$  В, а углы наклонов  $\partial E/\partial \lg j$  катализаторов на основе гетеробиметаллических комплексов аналогичны углам наклона для активированного угля СИТ-1, что свидетельствует о схожей природе механизма электровосстановления кислорода [6]. Исходя из их наклонов, можно предположить, что электровосстановление кислорода протекает по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона и через стадию образования пероксида водорода, что характерно для активированных углей. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на катализаторах, полученных из гетерометаллических комплексов, приведенные в таблице показывают, что наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для электрокатализатора, полученных из комплексов при  $600^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о его большей электроактивности, по сравнению катализаторами полученными при других температурах, так как

активные центры в них содержатся вероятно в виде шпинели. Наклоны стационарных поляризационных кривых лежат в пределах:  $b_1 = 0,050-0,070$  В,  $b_2 = 0,105-0,120$  В.

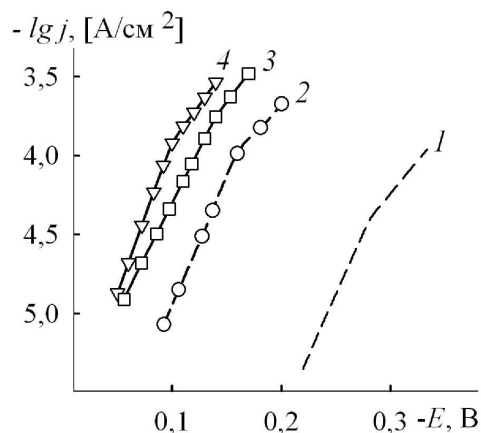


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М растворе КОН при  $20^\circ\text{C}$  на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2) и электрокатализаторах, полученных при  $600^\circ\text{C}$ ,  $\{\text{Cu(II)/Mn(II)}+\text{СИТ-1}\}$  (3),  $\{\text{Co(III)/Mn(II)}+\text{СИТ-1}\}$  (4)

Таким образом можно сделать следующие выводы:

- максимальную электроактивность имеют катализаторы, полученные пиролизом гетерометаллических оксалатноаминных комплексов при  $600^\circ\text{C}$ ;
- активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода при температуре  $600^\circ\text{C}$  являются продукты пиролиза  $\text{Co(III)/Mn(II)}$  и  $\text{Cu(II)/Mn(II)}$  комплексов в виде оксидов и близкие по составу к шпинелям;
- электрокатализаторы на основе  $\text{Co(III)/Mn(II)}$  комплексов более активные по сравнению с  $\text{Cu(II)/Mn(II)}$  комплексами;
- для полученных катализаторов в области начальных стационарных потенциалов наблюдаются линейные зависимости изменения логарифма плотности токов.

#### Список литературы

1. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Березовская А.В., Этанолминовые комплексы 3-d металлов как прекурсоры электрокатализаторов для кислородных сенсоров // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. — 2006. — №2. — С. 42-46.
2. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Шевчен-

- ко Д.В., Коззей В.Н. Электровосстановление кислорода на катализаторах — продуктах пиролиза гетеробиметаллических комплексов цинка(II) // Журн. прикл. хим. РАН. — 2006. — Т.79. — №12. — С.1988-1992.
3. Beznischenko A.O., Makhankova V.G., Kozzay V.N., Zubatyk R.I., Shishkin O.V. Novel heterobimetallic Cu/Mn coordination polymers prepared by “direct permanganate” synthesis // Inorg. Chem. Comm. — 2007. — V.10, — P. 1325-1329.
  4. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В. С., Тарасевич М.Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах // Электрохимия. — 1979. — Т.15. — №4. — С. 527-532.
  5. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г., Макрокинетика процессов в пористых средах. — М.: Наука, 1971. — 364 с.
  6. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. — М.: Наука, 1984. — 253 с.