

УДК 544.653.3

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ И МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С КОБАЛЬТОМ****А. В. Петров, М. И. Базанов, Е. С. Юрина***Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия*

E-mail: avp75@inbox.ru

Поступила в редакцию 29.06.10 г.

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства полимерных фталоцианинов и макрогетероциклических соединений с кобальтом. Изучены редокс-превращения катализаторов в области от 0,5 до -1,4 В при скоростях сканирования от 10 до 100 мВ/с.

Ключевые слова: электрохимические и электрокаталитические свойства, цикловольтамперометрия, окислительно-восстановительный потенциал, электрокаталитическая активность, электровосстановление молекулярного кислорода.

By cyclic voltammetry in alkaline solution investigated electrochemical and electrocatalytic properties of polymeric phthalocyanines and Macroheterocyclic compounds with cobalt. Influence of change of potentials in area from 0,5 to -1,4 V and speeds of scanning from 5 to 100 mV/s on cyclic I-E-curves and redox-transformations of catalysts is studied.

Key words: electrochemical and electrocatalitical properties, cyclicvoltammetry, redox potential, electrocatalytic activity, molecular oxygen electroreduction.

ВВЕДЕНИЕ

Использование новых классов полимерных фталоцианиновых и макрогетероциклических комплексов для разработки активных масс воздушно-цинковых гальванических элементов и других источников тока с кислородной (воздушной) деполаризацией является перспективным направлением научных и прикладных исследований в области электрохимической энергетики [1–7]. В связи с этим исследование электрохимических и электрокаталитических свойств ранее не изученных макроциклических соединений представляется актуальным.

В качестве объектов исследования были использованы 2 группы соединений. Первая — полимерные фталоцианины кобальта (ФцСо)_n. Синтез соединений выполнен на кафедре технологии тонкого органического синтеза Ивановского государственного химико-технологического университета под руководством кандидата химических наук М. А. Жарниковой по методикам, приведённым в [8–10]. Вторая группа соединений представляла полимерные макрогетероциклические комплексы — полученные в институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) доктором химических наук С. А. Силинг [11]. Структура синтезированных соединений представлена на рис. 1.

Получение соединений второй группы на основе парафенилендиамина осуществлялось двумя способами.

1. Гомогенная конденсация. К раствору полимера в N-метилпирролидоне добавляли раствор со-

ли в мольном отношении 1:1. Реакцию проводили при 393 К в течение 4-х часов. Осадок металлополимера отфильтровывали, переосаждали из диметилформамида в ацетон или экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета. Окончательно образцы сушили при 333–373 К в вакууме.

2. Метод пропитки. Порошок полимера обрабатывался раствором соли кобальта с последующим выпариванием растворителя и прогревом смеси в течение 2-х часов при температурах от 443 до 1123 К. Строение полимера подтверждено данными ИК — и ЯМР-спектроскопии и элементного анализа [11].

Для исследования влияния количества металла, введённого в полимер, на электрохимическую и электрокаталитическую активность соединений был осуществлён синтез с введением в реакционную массу от 1 до 5 молей хлорида кобальта из расчёта на одно элементарное звено [11].

Полученные указанными способами порошки полимерных макроциклических комплексов были подвергнуты дополнительной термообработке при 923 и 1123 К в вакууме $\leq (0.13 \text{ Па})$ в динамическом режиме со скоростью подъёма температуры 5°/мин. Принятые в работе условные обозначения полимерных макрогетероциклических комплексов в зависимости от способа введения металла при комплексобразовании, соотношения реагентов и температуры предобработки представлены в табл. 1.

Методика приготовления активной массы рабочего электрода описана в [7]. Активная масса состояла из катализатора, носителя и гидрофобизатора в весовом соотношении 1 : 7 : 2. В качестве

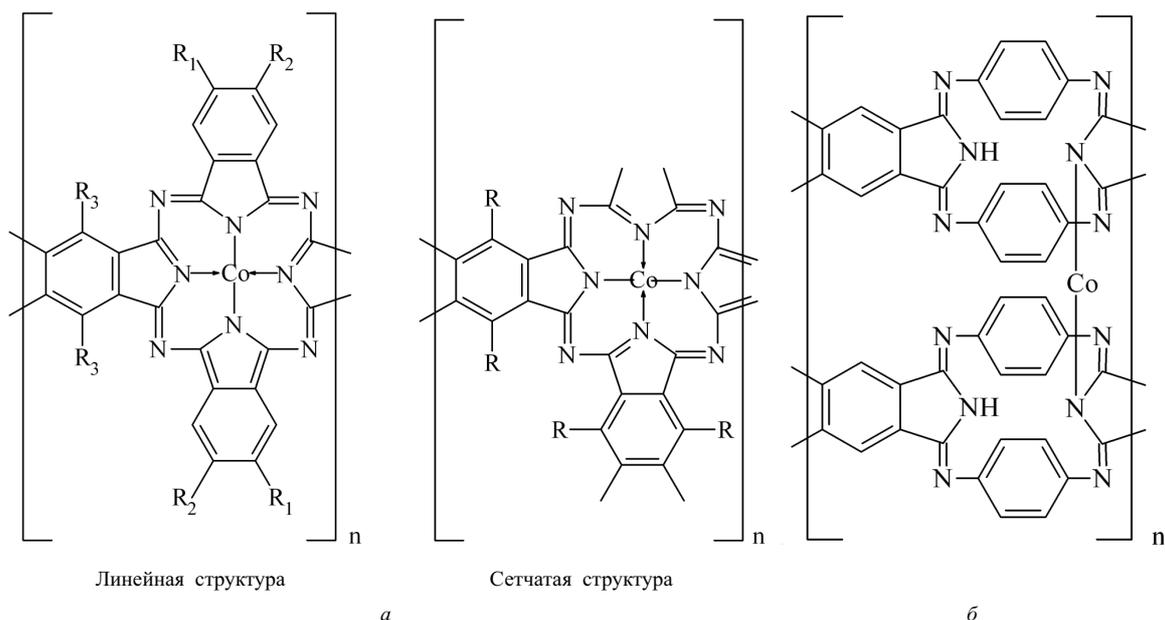


Рис. 1. Структура исследованных соединений: *a* – полимерные металлфталочиаины кобальта, где для: $(\text{ФцCo})_{n-1}$ $R = \text{H}$; $(\text{ФцCo})_{n-2}$ $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R_3 = \text{H}$; $(\text{ФцCo})_{n-3}$ $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$; $(\text{ФцCo})_{n-4}$ $R_1 = R_2 = \text{CONH}_2$; $R_3 = \text{H}$; $(\text{ФцCo})_{n-5}$ $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{COOH}$; $(\text{ФцCo})_{n-6}$ $R = \text{COOH}$; *б* – макрогетероциклические комплексы кобальта на основе парафенилендиамина

Таблица 1

Условные обозначения полимерных макрогетероциклических комплексов в зависимости от способа введения металла при комплексообразовании, соотношения реагентов и температуры предобработки

Условное обозначение	Условия получения		
	Температура предобработки, К	Соотношения реагентов L: M	Метод получения
$(\text{ПГЦ-Co})_n - 1$	1123	1 : 1	Конденсация (механическое смешение)
$(\text{ПГЦ-Co})_n - 2$	1123	1 : 5	/—/
$(\text{ПГЦ-Co})_n - 3$	923	1 : 1	/—/
$(\text{ПГЦ-Co})_n - 4$	923	1 : 1.7	/—/
$(\text{ПГЦ-Co})_n - 5$	923	1 : 5	/—/
$(\text{ПГЦ-Co})_n - 6$	923	1 : 1	Пропитка (механическое смешение)
$(\text{ПГЦ-Co})_n - 7$	Без термообработки	1 : 1	Конденсация (механическое смешение)

носителя использовался углерод технический элементный (УТЭ), на котором в области потенциалов 0.5 ÷ -1.4 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода на *I-E*-кривых отсутствовали максимумы, отвечающие каким-либо окислительно-восстановительным превращениям.

Циклические *I-E* кривые снимались на установке, схема которой дана в [7].

Снятие *I-E* кривых в диапазоне потенциалов 0.5 ÷ -1.4 В. проводилось в следующей последовательности:

1. Циклирование в атмосфере аргона до установления стационарного состояния (40 мин).
2. Снятие *I-E*-кривых для различных скоростей сканирования (100, 50, 20, 10 мВ/с).
3. Ввод в электролит кислорода до полного насыщения и обратная отдувка аргоном.

При введении в активную массу электродов полимерных комплексов на катодных и анодных участках потенциодинамической кривой наблюдается ряд максимумов, связанных с превращением центрального иона металла и органического лиганда. В зависимости от строения полимерных комплексов (сетчатая и линейная структуры), способа получения, режимов термообработки количество и положение максимумов могло быть различным. В связи с этим рассмотрению электрохимического поведения исследованных полимерных соединений было проведено в определённой последовательности с последующим групповым анализом.

На рис. 2 приведены I - E -кривые, полученные для электродов, содержащих в активной массе полимерный фталоцианин кобальта, синтезированный на основе тетрацианбензола — $(\text{ФцCo})_n$ - 1. Видно, что для этого типа комплекса на I - E -кривых наблюдались 4 катодных и анодных максимума.

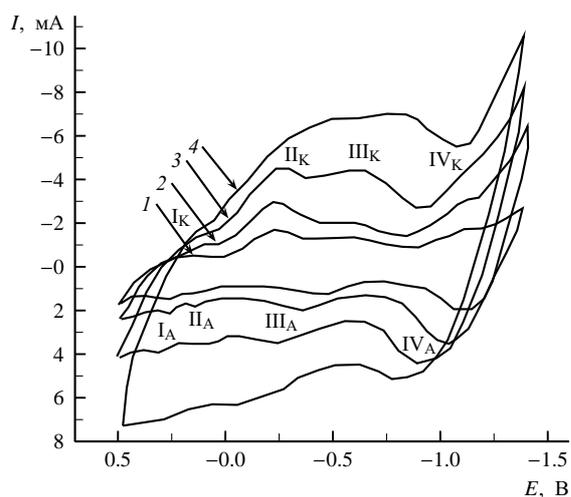


Рис. 2. Влияние скорости сканирования на I - E -кривые для электрода с полимерным фталоцианином кобальта, полученным на основе тетрацианбензола. V , мВ/с: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 50, 4 — 100

Наблюдаемые на I - E -кривых катодные и анодные максимумы отнесены к определённым электрохимическим процессам на основании данных, приведённых в литературе для комплексов, близких по химическому строению [4–7, 12–17].

В зависимости от скорости сканирования положение и величина тока для наблюдаемых максимумов существенно изменялись. При увеличении скорости изменения потенциала наблюдалось закономерное смещение положения катодных максимумов в область отрицательных значений потенциалов, а анодных максимумов — в область положительных значений. Полученные значения катодных ($E_{\text{кат}}$) и анодных ($E_{\text{ан}}$) максимумов, отвечающих каждому их окислительно-восстановительных процессов, позволили рассчитать величины соответствующих редокс-потенциалов (табл. 2).

Анализ полученных данных показывает, что первая пара катодных и анодных максимумов отвечает переходу $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$. Третий катодный и анодный максимумы отвечают присоединению (отрыву) электрона к (от) нейтральной молекуле полимерного комплекса, переходу его в моноанионную форму с локализацией электрона на центральном ионе металла. Четвёртая пара максимумов отвечает последующему процессу присоединения (отрыву) электрона к (от) π -электронной системе органического лиганда и образованию дианиона. Наряду с процессами, связанными с окислением-восстановлением центрального иона металла и органического лиганда, при снятии I - E -кривых в атмосфере аргона для данного типа комплекса наблюдалась также пара максимумов, связанная с процессами электровосстановления диоксида и его ионизации (см. рис. 2, процесс II). Расчёт окислительно-восстановительных потенциалов для наблюдаемых процессов показал (см. табл. 2), что значения редокс-потенциалов в пределах точности измерения от скорости сканирования изменяются

Таблица 2

Электрохимические параметры процессов, протекающих на электродах с полимерным фталоцианином кобальта, полученным на основе тетрацианбензола

V мВ/с	$\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ Процесс I			$\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{1+}$ Процесс III			$L \leftrightarrow L^{1-}$ Процесс IV	$E_{1/2}^{\text{O}_2}$, В
	$E_{\text{кат}}$, В	$E_{\text{ан}}$, В	$E_{\text{Red/Ox}}$, В	$E_{\text{кат}}$, В	$E_{\text{ан}}$, В	$E_{\text{Red/Ox}}$, В	$E_{\text{Red/Ox}}$, В	
10	0.17	0.27	0.22	-0.52	-0.4	-0.46	-1.09	-0.14
20	0.16	0.32	0.24	-0.58	-0.31	-0.45	-1.07	-0.13
50	0.14	0.41	0.28	-0.65	-0.23	-0.44	-1.06	-0.14
100	0.12	-	-	-0.76	-0.14	-0.45	-	-0.15

Примечание. Доверительный интервал при определении указанных значений потенциалов для серии из 8-ми опытов при $P = 0.95$ составил ± 0.005 В.

незначительно, но всё-таки изменяются. Поэтому сравнение этого параметра проводилось при постоянной скорости (20 мВ/с).

Для второго катодного максимума были определены ($E_{1/2}^{O_2}$) — значения потенциала полувольты первой стадии электровосстановления дикислорода. Необратимость для процесса II хорошо видна и из самих I - E -кривых (см. рис. 2). Количество электричества в области катодного максимума ($Q_{II\text{кат}}$) значительно превосходит этот параметр для анодного процесса ($Q_{II\text{ан}}$). Последнее может быть связано со сложным механизмом электровосстановления молекулярного кислорода, протекающего через промежуточное образование пероксид-иона. Полученные нами значения $E_{1/2}^{O_2}$, как для данного полимерного комплекса, так и для всех последующих соединений, описанных в настоящей работе, будут использованы нами для оценки электрокаталитической активности соединений в процессе электровосстановления молекулярного кислорода, как было сделано в работах, выполненных ранее [13, 14]. Для установления соответствия катодных и анодных максимумов одной и той же паре определённых электрохимических процессов были проведены опыты по изменению значений крайних катодных и анодных потенциалов на характер I - E -кривых.

Наблюдаемый характер потенциодинамических кривых, приведённых на рис. 2, характерен для I - E -кривых, измеренных в атмосфере аргона. Интересно было проследить, как изменится характер потенциодинамических кривых при введении в электролит молекулярного кислорода. Измерение хода I - E -кривых для этого случая приведено на рис. 3.

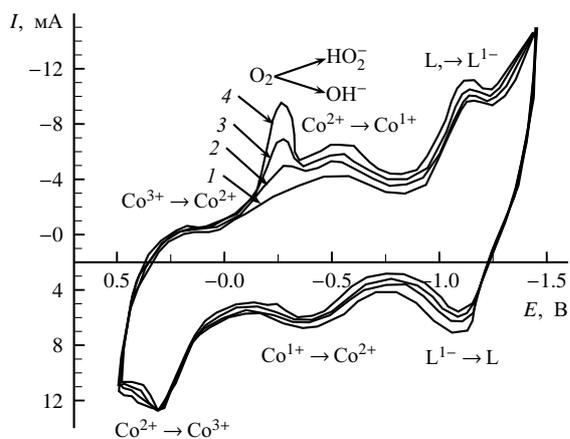


Рис. 3. I - E -кривые для электрода с полимерным фталоцианином кобальта, полученным на основе тетрацианбензола: $V = 20$ мВ/с: 1 — Ar; 2–4 — O_2

Как видно из полученных данных, общий характер кривой не меняется, т. е. на кривой сохраняются катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам восстановления (окисления) центрального иона металла и органического лиганда. Характерной особенностью I - E -кривых при введении дикислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов от -0.1 до -0.3 В. Увеличение тока в указанной области потенциалов обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода. Характерно, что с увеличением количества производимых циклов (см. рис. 3, кривые 2–4) наблюдается закономерное увеличение тока для процесса электровосстановления молекулярного кислорода. Увеличение тока при циклировании связано с процессами растворения молекулярного кислорода и диффузией его к поверхности рабочего электрода. Для данного катализатора двадцати циклов при скорости сканирования 20 мВ / с было достаточно для достижения устойчивого характера I - E -кривой (см. рис. 3, кривая 4).

Для установления более тонких изменений, наблюдаемых на I - E -кривых при введении молекулярного кислорода, был использован приём, предложенный ранее [13]. Он заключался в построении разностных характеристик изменения тока катодного хода I - E -кривой до и после введения дикислорода в электролит. Из экспериментальных зависимостей, измеренных в атмосфере аргона (см. рис. 3, кривая 1) и при полном насыщении электролита кислородом (см. рис. 3, кривая 4), определялась величина $\Delta I(O_2) = I(O_2) - I(Ar)$ для области потенциалов от 0 до -1.4 В. Анализ полученной зависимости, приведённой на рис. 4, показал, что дополнительное введение в электролит дикислорода приводит к резкому увеличению тока в области первой стадии электровосстановления кислорода, появлению максимума в области потенциалов, где происходит электровосстановление пероксид-иона (HO_2^-), а также к некоторому увеличению тока для процессов восстановления центрального иона металла и органического лиганда.

Наблюдаемый характер кривой $\Delta I(O_2)$ - E свидетельствует о многостадийности процесса электровосстановления молекулярного кислорода в присутствии исследованного комплекса, а также о возможности протекания процессов частичного окисления молекулы катализатора как по центральному иону металла, так и по органическому лиганду. Однако, как видно из рис. 4, доля этих процессов по отношению к основному (электровосстановлению дикислорода) незначительно.

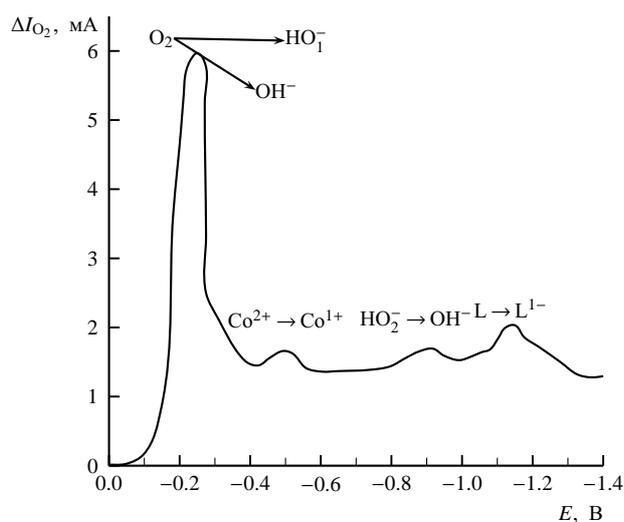


Рис. 4. Зависимость $\Delta I(O_2)$ - E для электрода с полимерным фтало-цианином кобальта, полученным на основе тетрацианбензола. $V = 20$ мВ/с

Проведённые исследования других соединений (полимерные фталоцианины кобальта, полимерные макрогетероциклы на основе парафенилендиамина) показали, что их электрохимическое поведение имеет аналогичный характер (табл. 3).

Анализ полученных данных, представленных в табл. 3, позволяет сделать следующие выводы.

1. Для всех типов комплексов возможна строгая фиксация областей потенциалов протекания редокс-процесса, связанных с превращением иона-комплексобразователя и органического лиганда.

Для процессов превращения Co^{3+}/Co^{2+} величина $E_{Red/Ox}$ находится в пределах $0.20 \div 0.28$ В, для перехода Co^{2+}/Co^{1+} — в пределах $-0.40 \div -0.60$ В, для органического лиганда — в пределах $-0.84 \div -1.17$ В. Значения редокс-потенциалов для различных комплексов определяются строением полимерных комплексов (сетчатая и линейная структуры), способом их получения, режимом термообработки.

2. Для исследованных катализаторов прослеживается одинаковая последовательность протекания электрохимических процессов. Все процессы электрохимических превращений собственно комплексов $(CoL)_n$ одноэлектронные и могут быть объединены схемой



3. Сравнительный анализ величины $E_{1/2}^{O_2}$ для всех исследованных металлополимеров позволяет расположить их по электрокаталитической активности в следующей последовательности:

Таблица 3

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений исследованных соединений. $V = 20$ мВ/с

Катализатор	$E(Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+})$, В	$E(Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{1+})$, В	$E(L \rightleftharpoons L^{1-})$, В	$E_{1/2}^{O_2}$, В
(ФцCo) _n -1	0.24	-0.45	-1.02	-0.13
(ФцCo) _n -2	0.25	-0.55	-1.11	-0.25
(ФцCo) _n -3	0.25	-0.54	-1.17	-0.26
(ФцCo) _n -4	0.25	-0.53	-1.05	-0.34
(ФцCo) _n -5	0.21	-0.49	-1.04	-0.23
(ФцCo) _n -6	0.26	-0.54	-1.12	-0.21
(ПГЦ-Co) _n - 1	0.25	-0.57	-1.10	-0.24
(ПГЦ-Co) _n - 2	0.26	-0.57	-1.11	-0.23
(ПГЦ-Co) _n - 3	0.25	-0.51	-1.08	-0.25
(ПГЦ-Co) _n - 4	0.23	-0.60	-1.00	-0.23
(ПГЦ-Co) _n - 5	0.28	-0.40	-0.84	-0.17
(ПГЦ-Co) _n - 6	0.20	-	-0.88	-0.27
(ПГЦ-Co) _n - 7	0.23	-0.53	-0.97	-0.25

Примечание. Погрешность в определении $E_{Red/Ox}$ составляет не более 3–5%.

$(\text{ФцСо})_{n-1} > (\text{ПГЦ-Со})_{n-5} > (\text{ФцСо})_{n-6} >$
 $> (\text{ПГЦ-Со})_{n-2} \approx (\text{ПГЦ-Со})_{n-4} \approx (\text{ФцСо})_{n-5} > (\text{ПГЦ-}$
 $\text{Со})_{n-1} > (\text{ПГЦ-Со})_{n-3} \approx (\text{ПГЦ-Со})_{n-7} \approx (\text{ФцСо})_{n-2} >$
 $> (\text{ФцСо})_{n-3} > (\text{ПГЦ-Со})_{n-6} > (\text{ФцСо})_{n-4}$.

Наблюдаемые изменения электрокаталитической активности исследованных полимерных кобальтовых комплексов безусловно связаны с различием химического строения этих соединений. Наибольшей электрокаталитической активностью в первой группе исследованных соединений обладали комплексы с карбоксильными и карбамидными группами, в которых развитие полимерной цепи приводит к образованию полимеров сетчатого строения.

Среди второй группы соединений наибольшей эффективностью обладает металлополимер $(\text{ПГЦ-Со})_{n-5}$, полученный на основе парафенилендиаминна методом конденсации при температуре предобработки 923 К и соотношении реагентов металл:лиганд = 5: 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов К. А., Березин Б. Д., Быстрицкая Е. В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука. 1987. 384 с.
2. Базанов М. И., Жарникова М. А., Улитина О. Е., Капанова И. А., Смирнов Р. П., Самойлова Л. А., Кассюра В. П., Бычковский С. К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т.36, вып.6. С.72–75.
3. Базанов М. И., Силинг С. А., Смирнов Р. П., Жарникова М. А., Бычковский С. К., Самойлова Л. А., Кассюра В. П.,

Пилос Н. Т., Улитина О. Е., Мецзякова В. С., Петров А. В. // Электрохимия. 1996. Т. 32, №9. С.1120–1124.

4. Успехи химии порфиринов / Под ред. О. А. Голубчикова: В 5 т. СПб.: Изд-во. НИИ Химии СПбГУ. 1997–2007.

5. K. M. Kadish, E. Von Coemelbecke, G. Royal. Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media/ The Porphyrin Handbook 2000, Vol. 8, Chart. 55. P. 1–114.

6. Базанов М. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т.48, вып.7. С. 31–39.

7. Базанов М. И., Петров А. В. Органические комплексы с металлами: электрохимия, электрокатализ, термохимия. Иваново: ИИГПС МЧС России, 2007. 174 с.

8. Drinkard W. C., Bailar J. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81, № 18. P. 4795–4797.

9. Берлин А. А., Шерле А. И. // Успехи химии. 1979. Т.48, № 11. С. 2087–2110.

10. Березин Б. Д., Шорманова Л. П. // Высокомолекулярные соединения, серия А, 1968. Т. 10, № 2, С. 384–389.

11. Siling S. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V., Solovjov V. N. // J. Pol. Sci. 1984. Vol. 22, P. 1043–1053.

12. Базанов М. И., Шишкина О. В., Майзлин В. Е., Петров А. В., Шапошников Г. П., Смирнов Р. П., Гжейдзяк А. // Электрохимия. 1998. Т. 34, №8. С. 912–916.

13. Базанов М. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35, № 11–12, С. 40–45.

14. Базанов М. И., Петров А. В., Жутаева Г. В., Турчанинова И. В., Andrijewski G., Евсеев А. А. // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 11. С. 1396–1404.

15. Евсеев А. А., Базанов М. И., Галанин Н. Е., Петров А. В., Andrijewski G. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47, вып. 10. С. 24–27.

16. Петров А. В., Базанов М. И., Юрина Е. С., Силинг С.А. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 4, С. 173–176.

17. Березина Н. М., Базанов М. И., Семейкин А. С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, вып. 1. С. 32–36.