

УДК 541.138.3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПАРАФЕНИЛЕНДИАМИНА**А. В. Петров, М. И. Базанов, Е. С. Юрина, С. А. Силинг¹***Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия*¹*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

E-mail: avp75@inbox.ru

Поступила в редакцию 31.08.09 г.

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства металлокомплексов на основе парафенилендиамин. Установлены редокс-потенциалы, связанные с превращением иона металла и органического лиганда. Дана оценка каталитической активности соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

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

The electrochemical and electrocatalitical properties complexes on the parafenilendiamine basis investigating in alkaline solution by cyclicvoltammetry method. Was determined redox potentials connected with the transformation the compounds-making ion and organic ligand. Stating the value of electrocatalytic activity in molecular oxygen electroreduction.

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химия макроциклических соединений и металлополимеров активно развивается, что подтверждает опубликование ряда монографий, посвященных макроциклам, порфиринам и фталоцианинам [1–4]. Макроциклические комплексы получили широкое применение как биологически активные вещества, катализаторы окислительно-восстановительных реакций, красители, пигменты, катализаторы в химических источниках тока. За последние годы синтезировано значительное количество соединений разнообразного строения и получен большой объем научных данных по их структуре и физико-химическим свойствам.

Большой научный и практический интерес имеет применение макроциклических соединений в качестве катодных материалов для химических источников тока с кислородной и воздушной деплярризацией. Для решения этой проблемы необходимо не только разработать теоретические основы подбора катализаторов, изучить механизм и кинетику электрохимических процессов, но и провести широкий круг исследований электрохимических и электрокаталитических свойств макроциклических соединений.

Перспективными катализаторами процесса электровосстановления молекулярного кислорода,

на наш взгляд, могут служить комплексы полимерных макрогетероциклических лигандов, которые способны обеспечить протекание многоэлектронных реакций окисления-восстановления. В настоящей работе приведены данные по исследованию электрохимических и электрокаталитических свойств макрогетероциклических комплексов (МГЦК) кобальта, железа, меди и марганца, полученных на основе макроцикла с фрагментами парафенилендиамин.

Комплексные соединения, структура которых изображена на рис. 1, синтезировали из полимерного лиганда, полученного по методике, приведенной в [5]. К раствору полимера в N-метилпирролидоне добавляли раствор соли металла 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. Строение комплексов полимеров подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Активные массы готовили механическим смешением компонентов. Массы включали катализатор, углеродистый носитель и гидрофобизатор. Приготовление активной массы путем механического смешения компонентов осуществляли, как описано в [2].

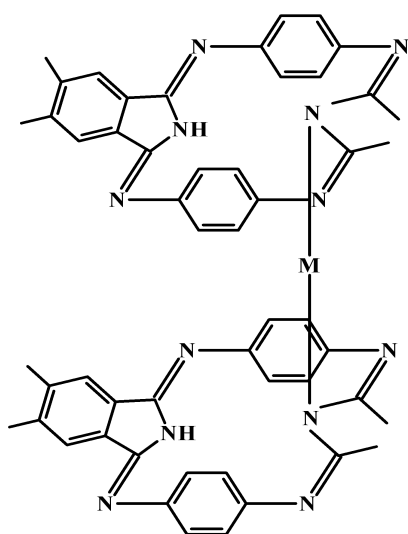


Рис. 1. Комплексные соединений полимерного макрогетероцикла: M = Co, Mn, Cu, Fe

Измерение циклических I - E -кривых в диапазоне потенциалов $0.5 \div -1.4$ В проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве поляризирующего электрода использовали платиновый, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный. Рабочий электрод — углеграфитовый стержень, боковая и верхняя часть которого была изолирована эпоксидной смолой. На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы, включающий углерод технический (ТУ-14-7-24-80) с зольностью 0.2% (УТЭ), 6%-ную суспензию фторопласта марки ФП-4Д и катализатор в массовом соотношении 1 : 2 : 7. После завершения эксперимента слой активной массы мог быть удален и операция нанесения нового слоя могла повторяться многократно. Электрохимические исследования проводили в 0.1М водном растворе КОН квалификации «х. ч.», пропуская через электролит аргон или кислород.

Циклические I - E кривые измеряли в интервале $0.5 \div -1.4$ В в следующей последовательности:

- в атмосфере аргона (99.99%) до установления постоянного хода потенциодинамической кривой;
- с изменением скорости сканирования (v) от 5 до 100 мВ/с;
- для различных граничных катодных и анодных значений потенциала;
- после насыщения электролита молекулярным кислородом и последующей отдувки аргоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены циклические I - E -кривые для электрода, содержащего в активной

массе МГЦК-Со в количестве 9.7%, при различных скоростях сканирования (v). Как видно из полученных данных, на I - E -кривых, снятых в интервале $0.5 \div -1.4$ В, наблюдается три катодных ($E_{кат}^*$) и анодных ($E_{ан}^*$) максимума, связанных с процессами превращения исследованного соединения.

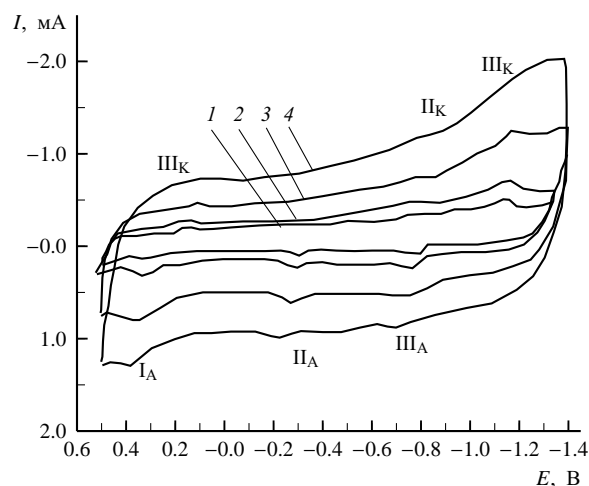


Рис. 2. Влияние скорости сканирования на I - E -кривые электрода, содержащего МГЦК-Со, мВ/с: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100

Идентификация наблюдаемых процессов проведена на основании литературных данных по электрохимическим свойствам родственных соединений [1, 3, 6]. Первый катодный и анодный максимумы лежат в области потенциалов от 0.1 до 0.4 В, отвечающих процессу $Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+}$. Видно (см. рис. 2), что по количеству электричества, затрачиваемому на катодный и анодный процесс в данных условиях, он характеризуется высокой степенью необратимости. Равновесие превращения $Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+}$ заметно смещено в сторону образования окисленной формы. Вторая пара катодных и анодных максимумов лежит в области потенциалов от -0.3 до -0.8 В, соответствующих дальнейшему электровосстановлению полимерного комплекса с локализацией электрона на центральном ионе металла. Другими словами, второй максимум отвечает превращению $Co^{2+} \rightleftharpoons Co^+$. Третья пара максимумов отвечает восстановлению органического лиганда и переходу комплекса в дианионную форму.

Следует заметить, что на I - E -кривых для электродов с исследованными соединениями в щелочном растворе наблюдаются катодные и анодные максимумы, интенсивность и положение которых существенным образом зависит от скорости наложения потенциала. Из рис. 2 видно, что с увеличением скорости сканирования (v) снижается возможность точной фиксации максимумов на

катодном и анодном участках кривых. При этом наблюдаемые электронные переходы вблизи крайних катодных и анодных значений с ростом ν нередко выходят за пределы выбранной области измерения потенциала.

Измерение I - E -кривых позволяет качественно оценить обратимость окислительно-восстановительных превращений в исследуемой области потенциалов, установить последовательность протекания электрохимических процессов, связанных с превращениями иона комплексообразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода. Изучение влияния скорости сканирования на характер циклических I - E -кривых позволяет также проследить изменения в протекании электрохимических процессов в широкой области потенциалов и выделить более узкие области для исследования отдельных электрохимических стадий процессов.

Из данных, представленных на рис. 2, получены численные значения потенциалов максимумов наблюдаемых электрохимических процессов. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, изменение скорости сканирования приводит к закономерному смещению катодных максимумов в область отрицательных, а анодных — в область положительных значений потенциалов. Величину окислительно-восстановительного потенциала ($E_{red/ox}$) определяли как полусумму катодных и анодных максимумов соответствующих процессов. Значения $E_{red/ox}$ незначительно меняются с изменением скорости сканирования, что является очень важным для анализа электрохимических свойств полимерных комплексов. В дальнейшем значения $E_{red/ox}$ определяли путем линейной экстраполяции на нулевое значение скорости сканирования. Полученные значения позволяют оценить окислительно-восстановительную способность как по иону металла, так и по лиганду. Кроме того, значение $E_{red/ox}$ для первой стадии

восстановления комплекса от нейтрального до моноанионного состояния, позволяет рассчитать величину сродства к электрону (A_c), которое является важным параметром, используемым в квантово-химических расчетах органических комплексов металлов [7].

Насыщение электролита молекулярным кислородом приводит к существенному изменению хода катодной части I - E -кривой (рис. 3). Наибольшие изменения наблюдаются в области потенциалов от -0.1 до -0.4 В, здесь появляется новый максимум, связанный с превращением молекулярного кислорода. Интенсивность максимума данного процесса заметно увеличивается в процессе насыщения электролита газообразным кислородом.

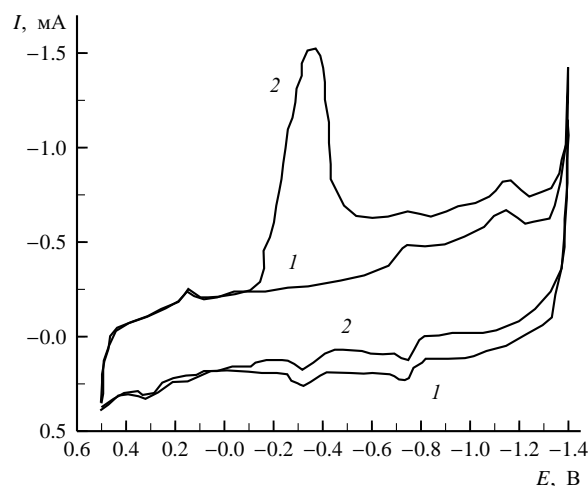


Рис. 3. Влияние насыщения электролита кислородом на I - E -кривые: 1 — Ag, 2 — предельное насыщение электролита кислородом. катализатор — МГЦК-Со, $\nu = 20$ мВ/с

Из данных, представленных на рис. 3, определено значение $E_{1/2}^{O_2}$, которое составляет величину -0.25 В при $\nu = 20$ мВ/с. Это значение в дальнейшем и берется для оценки электрокаталитической

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений МГЦК-Со

ν , мВ/с	$Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+}$			$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^+$			$L \rightleftharpoons L^-$			A_c , эВ	$E_{1/2}^{O_2}$, В
	$E_{кат}^I$, В	$E_{ан}^I$, В	$E_{red/ox}^I$, В	$E_{кат}^{II}$, В	$E_{ан}^{II}$, В	$E_{red/ox}^{II}$, В	$E_{кат}^{III}$, В	$E_{ан}^{III}$, В	$E_{red/ox}^{III}$, В		
0			0.23			-0.51			-0.97	3,79	-0,25
10	0.15	0.31	0.23	-0.73	-0.31	-0.52	-1.17	-0.77	-0.97		
20	0.14	0.32	0.23	-0.75	-0.30	-0.53	-1.18	-0.75	-0.97		
50	0.12	0.33	0.23	-0.79	-0.27	-0.53	-1.19	-0.75	-0.98		
100	0.09	0.36	0.24	-0.83	-0.23	-0.53	-1.30	-0.70	-1.00		

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

активности соединения. Сдвиг потенциала $E_{1/2}^{O_2}$ в область положительных значений указывает на то, что в процессе работы кислородного электрода он улучшает свои электрохимические характеристики. Это является важным фактором для создания реальных пористых катодов на основе исследованных катализаторов.

Анализ данных, полученных при снятии циклических I - E -кривых в широком диапазоне потенциалов (+0.5 ÷ -1.4 В), показал, что подобного типа измерения дают большую информацию о наличии и последовательности электрохимических процессов, протекающих на электроде в присутствии полимерных комплексов. Для достижения большей обратимости электрохимических процессов и дальнейшего проведения расчета эффективного числа электронов измерения были выполнены в узком диапазоне потенциалов, где протекает только один процесс.

Однако при этом могут происходить глубокие процессы окисления в области положительных потенциалов и восстановления в области отрицательных, что, в конечном счете, может исказить реальную картину обратимости процессов. Для предотвращения этого выполнен эксперимент по сужению диапазона изменения потенциала до области протекания только одного из процессов. По этим данным определено количество электричества в области максимумов ($Q_{кат}$, $Q_{ан}$) для различных скоростей сканирования.

Эффективное число электронов (n) рассчитали по уравнению

$$n = \frac{4 \cdot R \cdot T \cdot \operatorname{tg} \alpha}{F \cdot Q}$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямой в координатах I^* - V (I^* -ток в области максимума наблюдаемого процесса), F — число Фарадея, Q — количество электричества, Кл[8]. Для МГЦК-Со полученные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения числа электронов для МГЦК-Со

Катодная часть I - E -кривой			Анодная часть I - E -кривой		
$\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^+$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^-$	$\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^+$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^-$
0.92±0.10	1.01±0.10	0.96±0.10	1.07±0.10	0.93±0.10	0.98±0.10

Анализ полученных данных показывает, что для всех анализируемых катодных и анодных процессов не наблюдается полной обратимости по количеству электричества, однако эффективное число электронов для них составляет величину, близкую к единице. Это свидетельствует о том, что для исследованного катализатора процесс восстановления (окисления) металлополимеров осуществляется через ряд последовательных одноэлектронных стадий.

Для металлополимеров, содержащих ионы марганца, меди и железа, комплекс электрохимических исследований аналогичен соединению МГЦК-Со. Анализ полученных данных показал (табл. 3), что для МГЦК-Mn наблюдается четыре электронных перехода, связанных с превращением иона металла и органического лиганда.

Для полимера с медью в данных экспериментальных условиях зафиксировано всего два электронных перехода, связанных с восстановлением металла ($\text{Cu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$) и органической части молекулы ($\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^-$).

Анализ значения потенциалов полуволны процесса электровосстановления молекулярного кислорода ($E_{1/2}^{O_2}$) при скорости сканирования 20 мВ/с (см. табл. 3), показал, что наиболее высокой электрокаталитической активностью обладает полимер с железом, далее располагаются соединения с марганцем, медью и кобальтом.

Таким образом, изучение электрохимических и электрокаталитических свойств металлополимеров на основе макрогетероцикла с фрагментом

Таблица 3

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений полимеров марганца, железа и меди

Катализатор	$E_{red/ox}$, В				A_c , эВ	$E_{1/2}^{O_2}$, В
	$\text{M}^{4+} \rightleftharpoons \text{M}^{3+}$	$\text{M}^{3+} \rightleftharpoons \text{M}^{2+}$	$\text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{M}^+$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^-$		
МГЦК-Со	–	0.23	–0.51	–0.97	3.79	–0.25
МГЦК-Mn	0.32	0,04	–0.68	–1.08	3.62	–0.24
МГЦК-Cu	–	–	0.10	–0.83	2.47	–0.24
МГЦК-Fe	–	0.07	–0.44	–0.80	3.86	–0.21

парафенилендиамина позволило установить значения области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращением как иона-комплексобразователя, так и органического лиганда. Наибольшей каталитической активностью в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе обладают полимерные комплексы с железом. Комплексы с кобальтом, медью и марганцем обеспечивают примерно одинаковую электрокаталитическую активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов К. А., Березин Б. Д., Быстрицкая Е. В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. 384 с.
2. Успехи химии порфиринов: В 5 т. / Под ред. О. А. Голубчикова // НИИ Химии СПбГУ. СПб., 1997–2007. Т.1–5.
3. Kadish K. M., Coemelbecke E. Von, Royal G. Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media/ The Porphyrin Handbook 2000, Vol 8, Chart. 55.
4. Базанов М. И., Петров А. В. Органические комплексы с металлами: электрохимия, электрокатализ, термохимия. Иваново, 2007. 174 с.
5. Siling S.A., Vinogradova S.V., Korshak V.V., Solovjov V.N. // J. Pol. Sci. 1984. Vol.22. P.1043.
6. Базанов М. И., Улитина О. Е., Тиана Ж. // Электрохимия. 1999. Т.35. №2. С. 212.
7. Loutfy R.O., Sharp J.H. // J. Appl. Electrochem. 1977. Vol.7, №4. P.315–321.
8. Zagel J., Sen R.K., Yeager E. // J. Electroanal. Chem. 1977. Vol.83. P.207–213.