

Таким чином, згідно з результатами досліджень доведено, що ПІР, іммобілізований на полімері, пролонговано вивільнився в оточуючі тканини експериментальних тварин протягом 90 діб. При цьому понад 50% введеного ПІР вивільнюється вже до 14-ї доби, що має важливе значення для подальшого перебігу запального процесу в місці імплантації та детально описано в роботах [5, 6].

1. Макаров К. А., Кибардин С. А. Иммуобилизованные биопрепараты в медицине. – Москва: Медицина, 1980. – 128 с.
2. *European Pharmacopoeia*. 4-th ed. – Strasbourg: CIVEX I, 2002. – P. 1771–1773.
3. Липатова Т. Э. Физико-химические проблемы применения полимеров в медицине // Полимеры в медицине. – Киев: Наук. думка, 1976. – С. 3–15.
4. Пхакадзе Г. А. Биодеструктурируемые полимеры. – Киев: Наук. думка, 1990. – 160 с.
5. Кулеш Д. В., Савицкая Е. С., Галатенко Н. А. Сравнительное изучение местных тканевых реакций на полимерный носитель с различным содержанием пироксикама // Доп. НАН України. – 2005. – № 6. – С. 160–164.
6. Кулеш Д. В., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А. Морфологические особенности протекания тканевых реакций при имплантации биологически активных полимерных систем экспериментальным животным // Вісн. морфології. – 2007. – № 13. – С. 4–9.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 27.11.2007

УДК 541.138.3

© 2008

Ю. К. Пирский, В. С. Кублановский, А. В. Березовская,
А. А. Безнищенко, В. Н. Кокозей, В. Г. Маханькова

Гетерометаллический оксалатный Cu(II)/Mn(II) комплекс с этилендиамином как прекурсор электрокатализаторов восстановления кислорода

(Представлено академиком НАН Украины С. В. Волковым)

The catalytic activity of products of the thermal decomposition of the heterometallic complex $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ applied to the surface of activated carbon SIT-1 in the oxygen electroreduction reaction has been investigated at various temperatures. The optimal conditions of the synthesis of catalysts which affect the efficiency of oxygen electroreduction have been determined.

Електрокатализаторы восстановления кислорода, полученные из гетерометаллических комплексов, могут быть перспективными для замены драгоценных металлов в химических источниках тока [1–3]. Ранее было показано [4], что аминокарбоксилатные Cu(II)/Mn(II) комплексы в полимерных композитах проявляют электрооптический эффект и могут быть

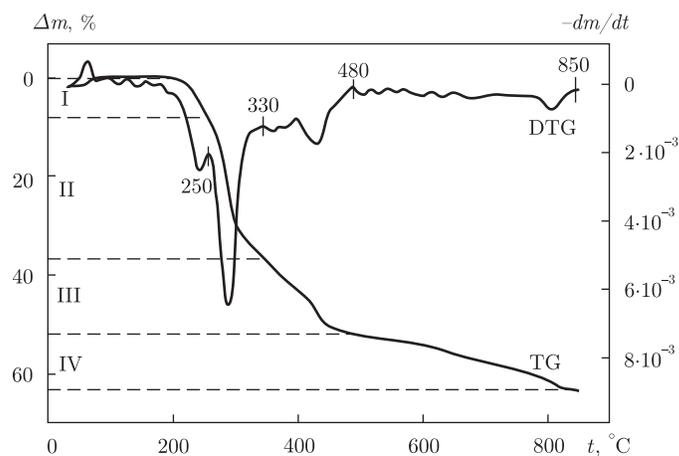


Рис. 1. Дериватограмма комплекса $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

использованы при разработке новых материалов для оптоэлектроники. Присутствие в гетерометаллических комплексах азот- и кислородсодержащих лигандов дает основание предполагать, что их пиролиз на поверхности углеродного носителя может привести к образованию наноструктур, связанных с поверхностью углерода через атомы кислорода или азота, электроактивных в процессе восстановления кислорода.

Целью данной работы было показать возможность использования гетерометаллических $\text{Cu}(\text{II})/\text{Mn}(\text{II})$ комплексов для получения электрокатализаторов восстановления кислорода.

Гетерометаллический оксалатный комплекс $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (en — этилендиамин) механохимически в растворе диметилформамида наносили на высокопористый уголь СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью, измеренной по методу БЭТ, равной $850 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Высушенные при комнатной температуре образцы углеродных материалов подвергали термической обработке в атмосфере аргона при фиксированных температурах, $^\circ\text{C}$: 200, 400, 600 и 800. Для этого навеску угля СИТ-1 массой 200 мг с нанесенным комплексом помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали поток аргона, постепенно нагревали до нужной температуры и выдерживали в течение одного часа. Для полученных таким образом образцов исследовали каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

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

В процессе термического разложения исследуемого комплекса (рис. 1) можно выделить четыре основные стадии. На первой — ($50\text{--}250^\circ\text{C}$) происходит отщепление 3 молекул воды (потеря массы — 8%, рассчитанная — 8,2%). Остальные 3 молекулы воды отщепляются на второй стадии ($250\text{--}330^\circ\text{C}$). На этой же стадии отщепляются 2 молекулы этилендиамина (общая потеря массы — 26,0%, рассчитанная — 26,5%). На третьей — ($330\text{--}480^\circ\text{C}$) начинается разложение оксалатных групп с образованием CO и CO_2 , соответствующее потере массы, равной 18,5% (рассчитанная — 19,4%), которое заканчивается на четвертой стадии

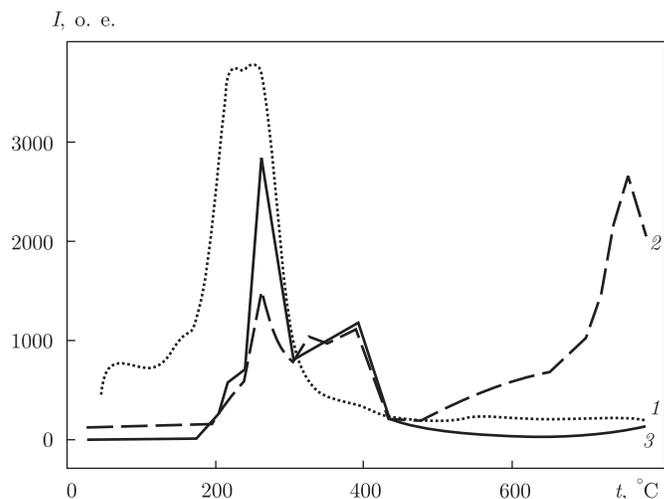
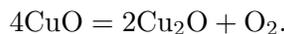


Рис. 2. Термодесорбционные масс-спектры комплекса $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в вакууме 10^{-6} Па при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ для m/z : 18 (1); 44 (2); 28 (3)

($480\text{--}850^\circ\text{C}$). На этой же стадии выше 800°C происходит разложение оксида меди (II) (общая потеря массы — $11,5\%$, рассчитанная — $12,1\%$):



Таким образом, твердый остаток, полученный при нагревании комплекса до 850°C , 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 — $34,9\%$).

Термодесорбционные масс-спектры комплекса приведены на рис. 2, где t — температура нагрева, $^\circ\text{C}$, I — интенсивность ионного тока (о. е.), m/z — отношение массы десорбируемой частицы к ее заряду. Учитывая сложность спектров, на рис. 2 приведены данные только для наиболее сильных пиков, соответствующих частицам с m/z , равным 18 (кривая 1), 28 (кривая 3) и 44 (кривая 2). На масс-спектрах отчетливо видны температурные интервалы, в которых наиболее активно протекает пиролиз исследуемого комплекса. Так, при $50\text{--}250^\circ\text{C}$ происходит удаление основной массы воды, что характеризуется максимумами пиков для частиц с m/z , равным 18 (H_2O). Затем, в интервале от 250 до 330°C заканчивается удаление воды и параллельно идет разложение этилендиамина, обусловленное появлением пиков на термодесорбционных масс-спектрах для частиц с $m/z = 28$ и $m/z = 44$ ($\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$, 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 ($330\text{--}480^\circ\text{C}$) разлагаются оксалатные группы, что приводит к появлению пиков частиц с $m/z = 28$ и $m/z = 44$, характерных для CO и CO_2 . На последней стадии продолжается выделение CO , а затем процесс протекает преимущественно с выделением CO_2 .

Анализируя полученные данные термического разложения комплекса при $500\text{--}700^\circ\text{C}$, можно сделать вывод, что в результате пиролиза образуется смесь оксидов $\text{CuO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, стехиометрически соответствующая шпинели CuMn_2O_4 . Нагревание до 800°C и выше приводит к разложению CuO .

Катализаторы исследовали при 20°C в реакции электрохимического восстановления кислорода в трехэлектродной электрохимической ячейке с 1 M раствором KOH и разделенными катодным и анодным пространствами методом “плавающего” газодиффузионного

электрода [6]. “Плавающий” газодиффузионный электрод представлял собой таблетку из гидрофобизированной ацетиленовой сажи весом 300 мг, содержащую 30% по массе политетрафторэтилена, плотность которой $0,95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, диаметр 10 мм и толщина 2 мм, спрессованную под давлением $50\text{--}70 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, в которую был впрессован никелевый проволочный токоотвод. На поверхность электрода наносили слой изучаемого катализатора с размером частиц менее 20 мкм в количестве $\sim 1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ и прессовали под давлением $50\text{--}60 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$. Такое количество катализатора обеспечивало кинетический режим электрохимической реакции [7]. На электропроводящей 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.

Каталитическую активность оценивали по значению наблюдаемого тока восстановления кислорода при потенциале $-0,15 \text{ В}$ и наклону поляризационной кривой $\partial E / \partial \lg j(b_1; b_2)$. Кинетические характеристики процесса электровосстановления кислорода на катализаторах, полученных при различных температурах, приведены в табл. 1. Зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов на основе гетерометаллического комплекса (при постоянном потенциале $E = -0,15 \text{ В}$) представлены на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что для катализаторов, полученных из гетерометаллического комплекса при $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается наибольшая токоотдача, поэтому указанный температурный интервал является наиболее оптимальным для их синтеза. Наблюдаемый эффект можно объяснить образованием продуктов термолитиза, близких по составу к шпинели CuMn_2O_4 . При увеличении температуры активность катализатора падает, что связано с образованием оксида меди (I) и разрушением активных центров.

Стационарные поляризационные кривые восстановления кислорода для катализаторов, полученных при различных температурах, приведены на рис. 4, из которого видно, что изменение их потенциалов относительно подложки составляет примерно $0,18 \text{ В}$. Сдвиг стационарных поляризационных кривых по сравнению с СИТ-1 в положительную сторону для катализаторов, полученных при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, составил $0,060 \text{ В}$, а углы наклонов $\partial E / \partial \lg j$ у катализаторов аналогичны углам наклона для активированного угля СИТ-1, что свидетельствует о подобной природе механизма электровосстановления кислорода. Исходя из величин углов наклонов, можно предположить, что электровосстановление кислорода протекает по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого электрона через стадию образования пероксида водорода, что характерно для активированных углей [8].

Таблица 1. Кинетические характеристики* процесса электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М растворе КОН при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторах — продуктах пиролиза комплекса $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

Номер	Катализатор	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$E_{\text{ст}}, \text{ В}$	$\partial E / \partial \lg j, \text{ В}$		$j_0, \text{ А/см}^2$
				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	$-0,026$	$0,058$	$0,119$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
4	$\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{СИТ-1}\}$	400	$-0,037$	$0,055$	$0,118$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
5	$\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{СИТ-1}\}$	600	$-0,014$	$0,065$	$0,113$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
6	$\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{СИТ-1}\}$	800	$-0,016$	$0,063$	$0,120$	$2,6 \cdot 10^{-6}$

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

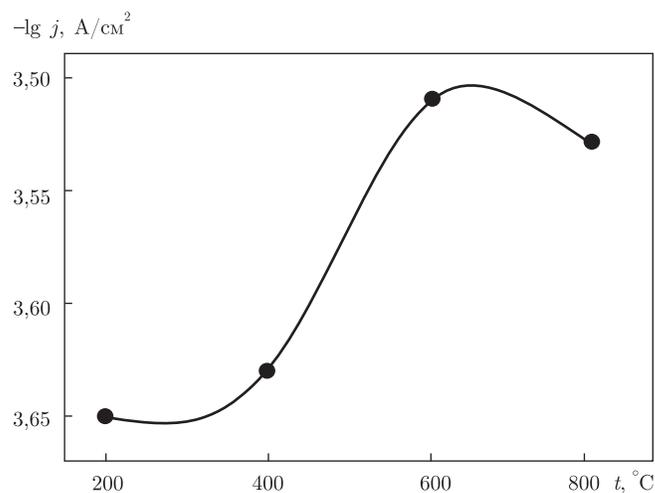


Рис. 3. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза гетерометаллического комплекса на СИТ-1) от температуры пиролиза при потенциале $E = -0,15$ В в 1 М растворе КОН при 20 °С

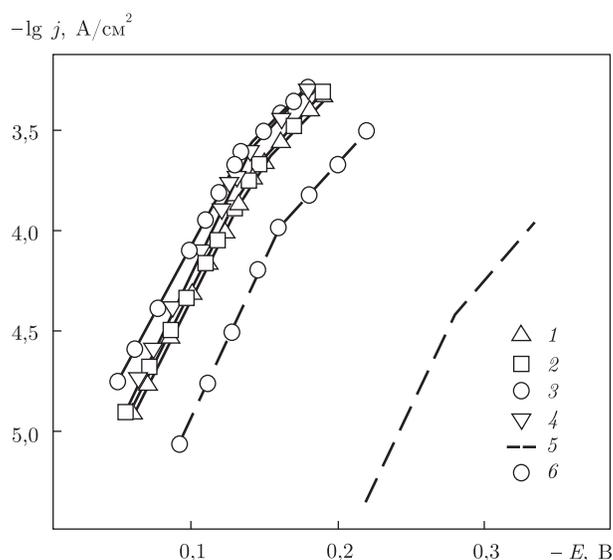


Рис. 4. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М растворе КОН при 20 °С на электрокатализаторах, полученных при 200 °С (1), 400 °С (2), 600 °С (3), 800 °С (4), подложка из гидрофобизированной сажи (5), СИТ-1 (6)

Таким образом, гетерометаллические карбоксилатные Cu(II)/Mn(II) комплексы можно использовать для получения катализаторов электровосстановления кислорода, так как при их термическом разложении на поверхности углеродного носителя могут образовываться продукты, близкие по составу к шпинели CuMn_2O_4 , которые закрепляются на поверхности углерода и образуют каталитически активные центры.

1. Пирский Ю. К., Кублановский В. С., Потаскалов В. А., Андрийко А. А. Гетерополиядерные комплексы кобальт (III)-никель (II) с триэтаноламином как прекурсоры получения оксидных электрокатализаторов восстановления кислорода // Доп. НАН України. – 2006. – № 11. – С. 152–158.

2. Пирский Ю. К., Кублановский В. С., Шевченко Д. В., Козозей В. Н. Электровосстановление кислорода на катализаторах – продуктах пиролиза гетеробиметаллических комплексов цинка (II) // Журн. прикл. химии РАН. – 2006. – 79, № 12. – С. 1988–1992.
3. Рудченко А. В., Пирский Ю. К., Нестерова О. В., Козозей В. Н. Гетерополиядерные комплексы меди и цинка с этилендиамином как прекурсоры получения электрокатализаторов восстановления кислорода // Укр. хим. журн. – 2004. – № 9./10. – С. 61–63.
4. Безнищенко А. А., Маханькова В. Г., Давиденко Н. А. и др. Электрооптический эффект в композитах, содержащих гетерометаллические Cu(II)/Mn(II) комплексы // Журн. прикл. спектроскопии. – 2007. – 74, № 4. – С. 481–484.
5. Beznischenko A. O., Makhankova V. G., Kozozay V. N. et al. Novel heterobimetallic Cu/Mn coordination polymers prepared by “direct permanganate” synthesis // Inorg. Chem. Comm. – 2007. – 10. – P. 1325–1329.
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. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. – Москва: Наука, 1984. – 253 с.

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

Поступило в редакцию 29.11.2007

УДК 546.185

© 2008

Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський, член-кореспондент
НАН України **М. С. Слободяник**

Взаємодія оксидів дво- й тривалентних металів з розплавами Cs₂O–P₂O₅

The interaction of a number of oxides (fluorides) of bi- or trivalent metals with caesium phosphate's melts is investigated. The main trends in crystallization depending on the Cs/P ratio in a starting melt are discussed. The crystallization fields of CsM^{III}P₂O₇ (M^{III}–Cr, Fe, In, Lu, Tb), M^{III}PO₄ (M^{III}–Sm, La, Bi), Cs₂M^{II}P₆O₁₈ (M^{II}–Mg, Ni), Ni₂P₂O₇, Ni₃(PO₄)₂, and CsZnPO₄ are defined. The obtained compounds have been characterized by the powder X-ray diffraction and FTIR-spectroscopy.

Фосфати та функціональні матеріали на їх основі застосовуються в найрізноманітніших галузях. Зокрема, широкий спектр корисних властивостей мають подвійні фосфати лужних та полівалентних металів, які використовують при виготовленні люмінофорів [1], іонних провідників для автономних джерел струму [2], нелінійно-оптичних кристалів у лазерній техніці [3] тощо. Даний клас сполук характеризується значною різноманітністю структурних типів, що зумовлює подальші перспективи практичного використання фосфатних сполук.

Серед подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів одними з найменш вивченими залишаються цезієвімісні фосфати. У роботі розглянуто взаємодію ряду оксидів та