

---

## Синтез бесплатинового композиционного материала на основе НКУСТ-1 и исследование его каталитической активности в реакции восстановления кислорода

Т.А.Ластовина<sup>1</sup>, Т.Ю.Клочко<sup>1</sup>, А.П.Будник<sup>1</sup>, Ю.А.Пимонова<sup>1</sup>,  
Е.А.Кудрявцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Международный исследовательский центр «Интеллектуальные материалы»,  
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup> *Центр коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств  
наноматериалов», Белгородский национальный исследовательский университет, Белгород*

**Аннотация:** В статье описана методика получения композиционного материала на основе металлоорганической каркасной (МОК) структуры, содержащей магнитные частицы. Приведен анализ физико-химических свойств, а также оценена электрокаталитическая активность композита в реакции восстановления кислорода.

**Ключевые слова:** магнитные частицы, металлоорганические каркасные структуры, бесплатиновые катализаторы, топливные элементы, реакция восстановления кислорода.

Низкотемпературные топливные элементы (ТЭ) являются перспективными источниками энергии, в которых химическая энергия топлива и окислителя непосредственно превращается в электрическую энергию [1]. Существенным недостатком низкотемпературных ТЭ является замедленность катодной реакции – реакции восстановления кислорода (РВК) [2]. Поэтому для функционирования данного типа ТЭ необходимо использование катализаторов. Наибольшее распространение на сегодняшний день получили катализаторы на основе платины и ее сплавов [3]. Однако высокая стоимость платины, деградация катализатора в процессе циклирования препятствуют массовой коммерциализации ТЭ. Основными способами снижения стоимости катализаторов и повышения их каталитической активности является попытка легирования платины [4] d-элементами (Ni, Cu, Ag, Co), а также формирование структур «оболочка-ядро» [5]. Альтернативным подходом является получение бесплатиновых катализаторов [6]. Одними из наиболее используемых бесплатиновых

электрокатализаторов РВК являются Me-N-C материалы, где Me – Fe, Co и т.д. [7]. В ряде исследований отмечается, что Fe -N-C могут проявлять более высокую чем Pt/C материалы каталитическую активность в РВК как в щелочной и кислой средах [8], так и в нейтральной [9], а также характеризоваться большей стабильностью в процессе длительного циклирования [8]. Менее изученными являются металлорганические каркасные структуры (МОК). Однако отмечается, что МОК могут выступать как самостоятельные катализаторы [10], так и в качестве промежуточного материала для последующей высокотемпературной обработки с целью получения Me-N-C материалов [10, 11]. Ранее было показано, что МОК HKUST-1 может выступать в качестве катализатора РВК в нейтральной среде [12]. Кроме того, МОК, содержащие в своей структуре ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , могут быть использованы для получения  $\text{Cu@N-C}$  катализаторов, в которых наночастицы меди покрыты углеродом, допированным атомами азота [13]. Ввиду того, что магнитные наночастицы (МЧ) со структурой шпинели могут демонстрировать каталитическую активность в щелочных средах [14], сборка композита магнитные частицы-МОК может представляться перспективным с точки зрения увеличения каталитических свойств по сравнению с отдельными компонентами, так и для последующей термической обработки.

В данной работе представлена методика синтеза композиционного материала, содержащего магнитные частицы и МОК HKUST-1, а также его последующая характеристика.

Магнитные частицы со структурой шпинели были получены микроволновым методом. Раствор, содержащий 8 мл олеиламина, 4 мл олеиновой кислоты и 0,7 г ацетилацетоната железа (III), при постоянном перемешивании нагревался в микроволновой печи Discover SP (CEM, США) при 120 °C в течение 15 минут, а затем при 175 °C в течение 1 часа. Затем полученная суспензия была охлаждена до комнатной температуры. Осадок

---

был отделен от раствора при помощи магнитного поля, многократно промыт этанолом и высушен в вакуумной сушильной печи Vaciotem-TV (JP SELECTA S.A., Испания) при 40 °С.

Для формирования композита МОК-магнитные частицы к раствору, содержащему нитрат меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,8712 г) в 12 мл бидистиллированной воды, приливали раствор тримезиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$  (0,5 г) в 12 мл этанола, а затем 0,02 г синтезированных магнитных частиц. Полученная смесь обрабатывалась ультразвуковым гомогенизатором VCX-750 (Sonics & Materials, США) при  $t \approx 100$  °С в течение 6 часов. Осадок был отделен центрифугированием (15 000 оборотов в минуту по 10 минут), многократно промыт водой и спиртом, а затем высушен при 120 °С в сушильном шкафу. Синтезированный композит был обозначен как МЧ@МОК.

Порошки полученных образцов были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции в области углов  $2\theta$  от 5 до 95° на дифрактометре Bruker D2 Phaser (Cu  $k_\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406$  нм). Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Площадь поверхности МОК была измерена при помощи анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics Corp., США) и оценена по изотермам адсорбции/десорбции азота при -196 °С по методу БЭТ. ИК спектры сняты на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 (Инфраспек, Россия) с шагом 2 см<sup>-1</sup>, образцы смешивались с KBr.

Для проведения электрохимических исследований использовался потенциостат Parstat 4000 и установка для вращающегося дискового электрода (Princeton Applied Research). Для оценки каталитической активности синтезированных материалов готовились каталитические чернила по приведенной ниже методике. Суспензия, содержащая 0,0030 г

---

полученного композита, 0,0030 г углеродного материала Vulcan XC-72, 900 мкл изопропанола и 100 мкл 0,5 %-го раствора Nafion, подвергалась ультразвуковому диспергированию в течение 15 минут, а затем перемешивалась на магнитной мешалке в течение 40 минут. Затем аликвоту чернил объемом 7 мкл наносили на торец стеклографита и сушили при комнатной температуре. Измерения каталитической активности и стабильности проводились в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым противэлектродом. В качестве электролита использовался натрий-фосфатный буфер (pH = 6).

На рис.1 приведены дифрактограммы для магнитных частиц (А) и для композита, содержащего магнитные частицы и МОК (В). Для магнитных частиц (Рис.1А) положения максимумов  $2\theta$  свидетельствуют о формировании оксида железа со структурой типа шпинели. Известно, что структура шпинели характерна для двух оксидов железа: магнетита  $Fe_3O_4$  и маггемита  $\gamma-Fe_2O_3$  [15]; определить тип оксида на основании данных дифракции представляет трудную задачу [16]. Однако, условия синтеза не позволяют, при которых были получены магнитные частицы, формирование магнетита не происходит. Поэтому можно предположить об образовании  $\gamma-Fe_2O_3$ . Размер кристаллитов был рассчитан по формуле Дебая-Шеррера и составил 3,5 нм. Для композита МЧ@МОК (Рис.1В) наблюдаются как пики, характерные для МОК НКУСТ-1 [17, 18], так и сохранение структуры шпинели.

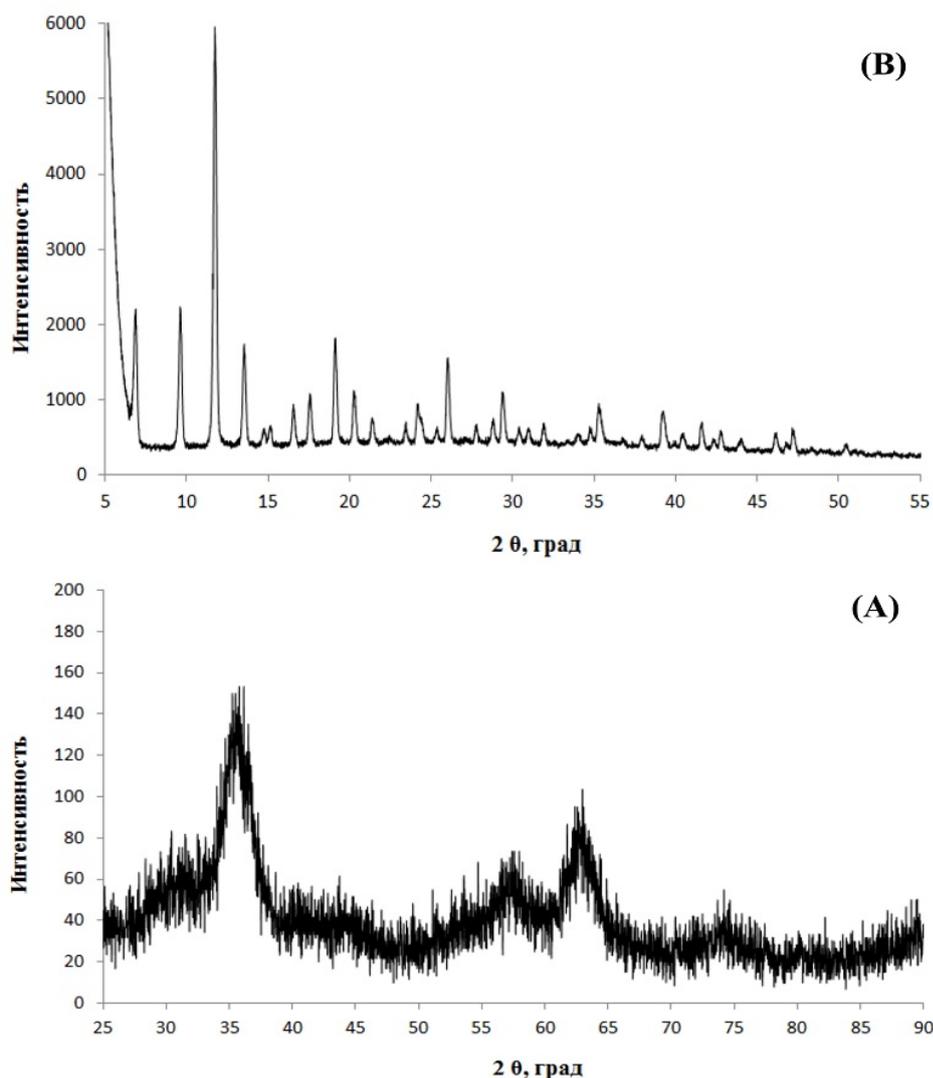


Рис. 1. - Дифрактограммы магнитных частиц (А) и композита МЧ@МОК (В)

На Рисунке 2 приведены изображения просвечивающей электронной микроскопии. Размер магнитных частиц, рассчитанный по данным просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 2А), составил 3,5 нм, что совпадает с данными дифракции. Для синтезированных магнитных частиц наблюдалось монодисперсное распределение. Композит характеризуется наличием как областей с низким содержанием магнитных частиц (В), так и участков с их высокой концентрацией. Также стоит отметить, что даже на

участках с высокой концентрацией магнитных частиц не наблюдалось агрегации наночастиц.

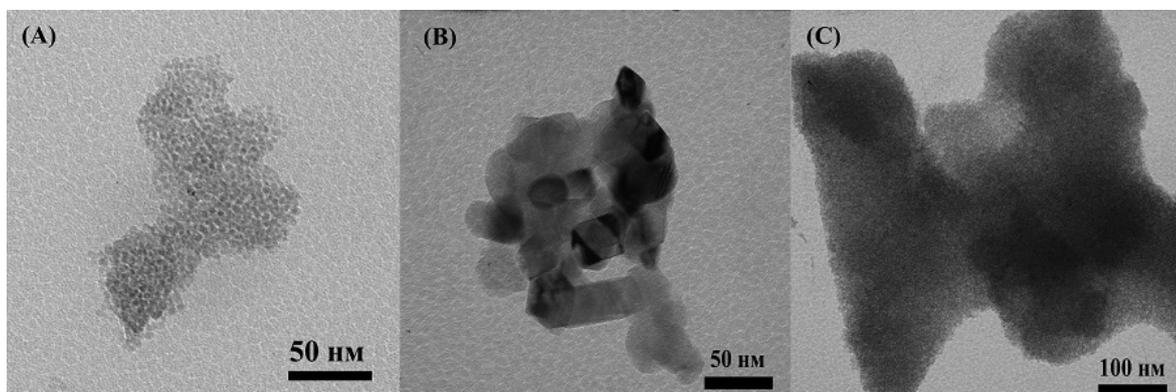


Рис. 2. - Фотография просвечивающей электронной микроскопии для магнитных частиц (А), композита МЧ@МОК с участками с низким (В) и высоким (С) содержанием магнитных частиц

На Рис. 3А представлены изотермы адсорбции/десорбции азота на образце МЧ@МОК в сравнении с НКУСТ-1. Ветки адсорбции (заполненные квадраты) имеют схожую динамику до  $p/p_0 = 0,2$ , после чего адсорбция на МЧ@МОК плавно снижается на  $\sim 100 \text{ м}^3/\text{г}$  с повышением относительного давления, что связывают с наличием металлического ядра [19]. Форма адсорбции на НКУСТ-1 характерна для изотермы типа I по классификации IUPAC [20]. Ветка десорбции на НКУСТ-1 полностью совпадает с профилем адсорбции, в то время как для МЧ@МОК наблюдается гистерезис с максимальным отклонением на  $p/p_0 = 0,5$ . Такой профиль является смешанным типом между I и IV (IUPAC) и приписывается появлению мезопор наряду с макропорами [19]. Рассчитанная по БЭТ удельная площадь поверхности составила  $1653 \text{ м}^2/\text{г}$  для НКУСТ-1 и  $1592 \text{ м}^2/\text{г}$  для МЧ@МОК, что больше, чем в других подобных системах [21].

Результаты ИК спектрометрии для МЧ@МОК и НКУСТ-1 представлены на Рис. 3В; эти кривые практически идентичны и совпадают с литературными данными [21].

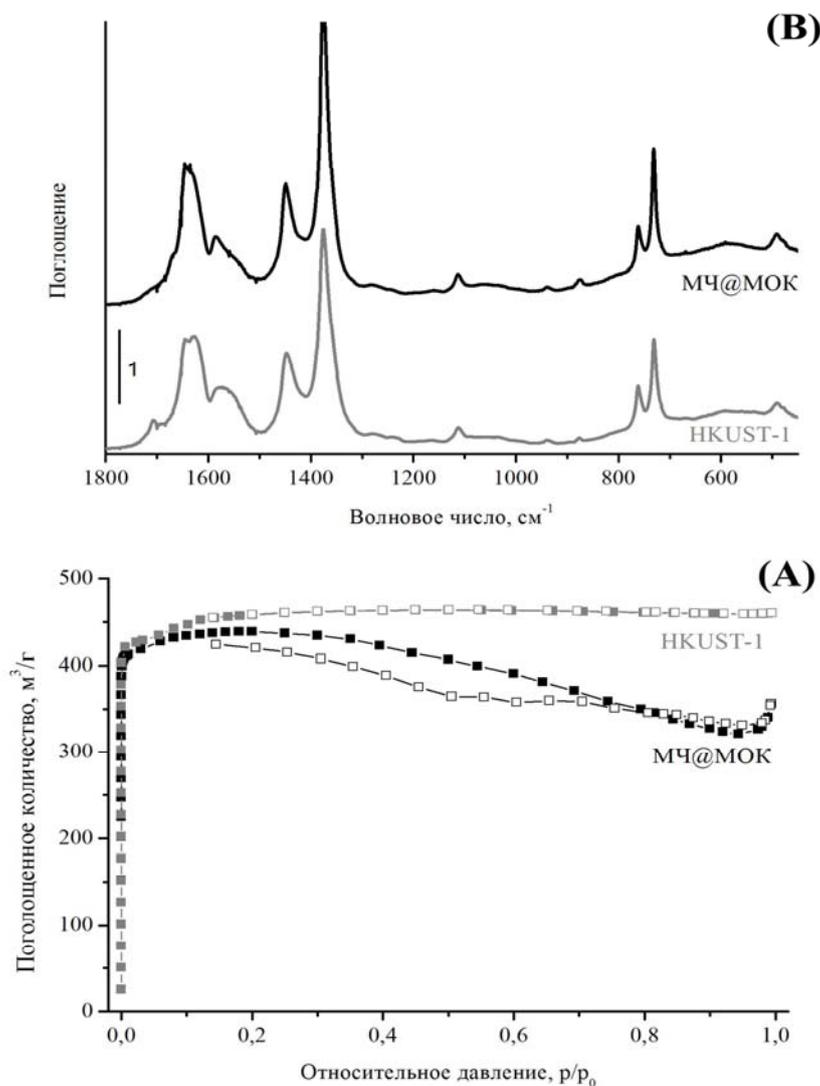


Рис. 3. - (А) Изотермы сорбции азота на МЧ@МОК (черным) и НКУСТ-1 (серым), и (В) ИК спектры МЧ@МОК и НКУСТ-1

Результаты циклической вольтамперометрии для образца МЧ@МОК в атмосфере аргона и кислорода приведены на Рисунке 4.

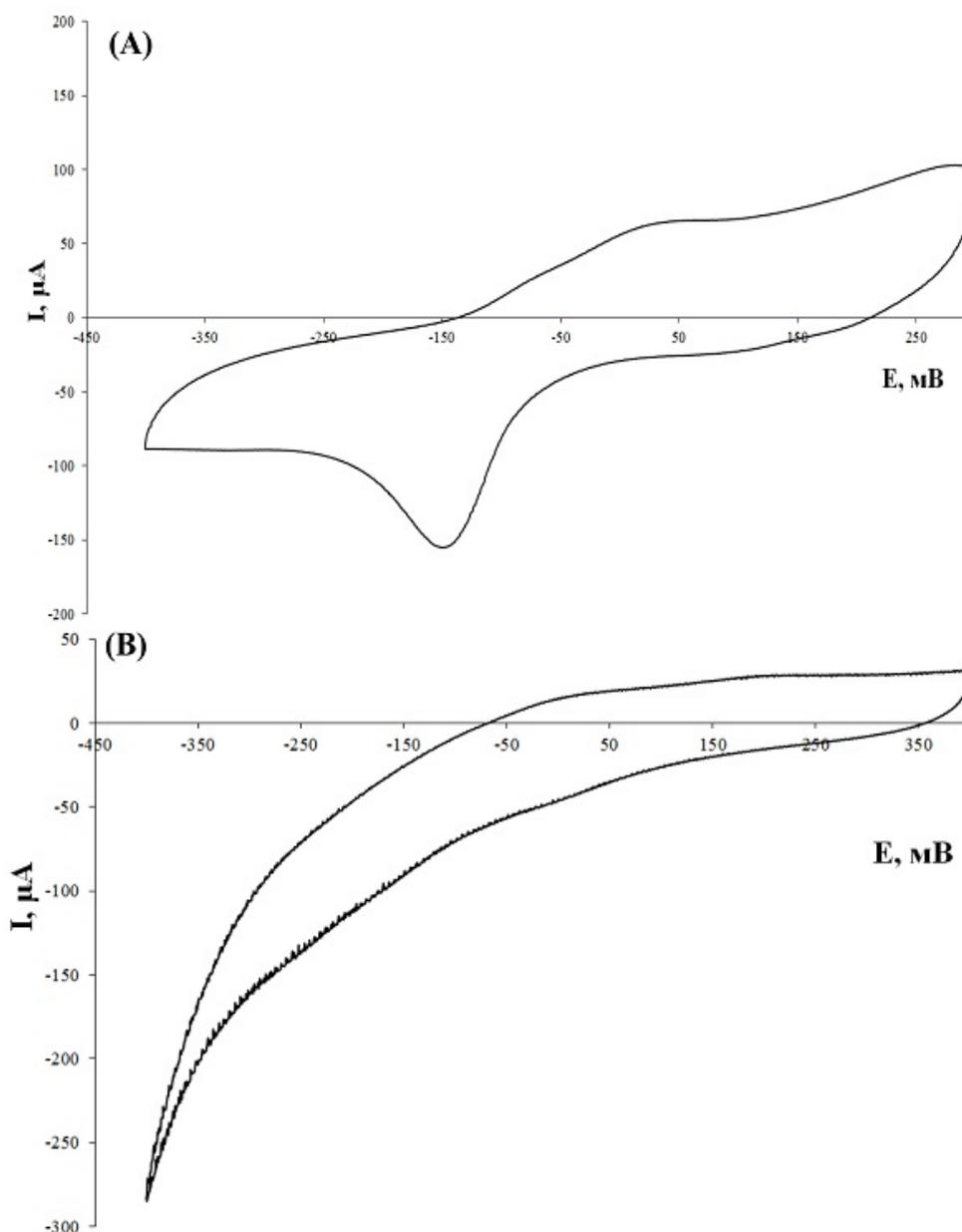


Рис. 4. - Циклические вольтамперограммы образца МЧ@МОК. Скорость развертки потенциала – 50 мВ/с;  $t=25$  °С. Электролит - натрий-фосфатный буфер ( $\text{pH} = 6$ ), насыщенный (А) аргоном, (В) кислородом. Скорость вращения электрода – 1600 об/мин. Потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода.

Значения токов для синтезированного композита значительно выше, чем для описанных в литературе материалов не содержащих магнитных частиц [12, 22]. Следует отметить, что вклад в каталитическую активность композита входящего в состав каталитических чернил углерода незначителен. Материал был стабильным при длительном циклировании.

Таким образом, формирование композита, содержащего как магнитные частицы, так и МОК НКУСТ-1, является перспективным с точки зрения создания бесплатиновых катализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00854 («Получение и исследование бесплатиновых катализаторов для низкотемпературных топливных элементов»).

### Литература

1. Коровин Н.В. Топливные элементы // Соросовский образовательный журнал. 2008. № 10. С. 55-59.
2. Becknell N., Kang Y., Chen C, Resasco J., Kornienko N., Guo J., Markovic N. M, Somorjai G. A., Stamenkovic V. R., Yang P. Atomic Structure of Pt<sub>3</sub>Ni Nanoframe Electrocatalysts by in Situ X-ray Absorption Spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. 2015. № 137. pp. 15817–15824.
3. Беленов С.В., Гебретсадик В.И., Гутерман В.Е., Скибина Л.М, Лянгузов Н.В. Формирование массива наночастиц при электроосаждении платины на стеклоуглерод и дисперсный углеродный носитель // Инженерный вестник Дона, 2014, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2461.
4. Беленов С.В., Гутерман В.Е. Сравнительное исследование каталитической активности Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C материалов в реакции

электровосстановления кислорода // Инженерный вестник Дона, 2013, № 4.  
URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2239.

5. Ластовина Т.А., Гутерман В.Е., Манохин С.С., Влияние постобработки на состав, микроструктуру и площадь электрохимически активную площадь поверхности  $(\text{CuPt}_{0,1})_2@Pt/C$  электрокатализаторов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2011. № 9. С. 111-115.

6. Serova A., Artyushkova K., Niangar E., Wang C., Dale N., Jaouen F., Sougrati M.-T., Jia Q., Mukerjee S., Atanassov P. Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application // Nano Energy. 2015. № 16. pp. 293-300.

7. Xiao H., Shao Z.-G., Zhang G., Gao Y., Lu W., Yi B. Fe–N–carbon black for the oxygen reduction reaction in sulfuric acid // Carbon. 2013. № 57. pp. 443-451.

8. Lin L., Zhu Q., and Xu An-Wu Noble-Metal-Free Fe–N/C Catalyst for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction under Both Alkaline and Acidic Conditions // J. Am. Chem. Soc. 2014. № 136. pp. 11027–11033.

9. Zhi-Yu Yang, Yu-Xia Zhang, Lin Jing, Yu-Fei Zhao, Yi-Ming Yan and Ke-Ning Sun Beanpod-shaped Fe–C–N composite as promising ORR catalyst for fuel cells operated in neutral media // J. Mater. Chem. A. 2014. № 2. pp. 2623–2627.

10. Yuqian Ren, Guo Hui Chia, Zhiqiang Gao Metal–organic frameworks in fuel cell technologies // Nano Today. 2013. № 8, pp. 577—597.

11. Afsahi F., Kaliaguine S. Non-precious electrocatalysts synthesized from metal–organic frameworks // J. Mater. Chem. A. 2014. № 2. pp. 12270–12279.

12. Mao J., Yang L., Yu P., Wei X., Mao L. Electrocatalytic four-electron reduction of oxygen with Copper (II)-based metal-organic frameworks // Electrochemistry Communications. 2012. № 19. pp. 29–31.

---

13. Du C., Gao X., Chen W. Recent developments in copper-based, non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction // Chinese Journal of Catalysis. 2016. № 37. pp. 1049–1061.
  14. Zhu H., Zhang S., Yu-Xi Huang, Wu L., and Sun S. Monodisperse  $M_xFe_{3-x}O_4$  ( $M = Fe, Cu, Co, Mn$ ) Nanoparticles and Their Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction // Nano Lett. 2013. № 13. pp. 2947–2951.
  15. Haneda K., Morrish A. H. Magnetite to Maghemite Transformation in Ultrafine Particles // Le Journal de Physique Colloques. 1977. № C1. pp. C1-321-C1-323.
  16. Sang Won Lee, Kyoung Ja Woo and Chul Sung Kim Crystallographic and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles for Applications in Biomedicine // Journal of Magnetism. 2004. № 9. pp. 83-85
  17. Hao Chen, Lifeng Wang, Jun Yang, and Ralph T. Yang Investigation on Hydrogenation of Metal–Organic Frameworks HKUST-1, MIL-53, and ZIF-8 by Hydrogen Spillover // J. Phys. Chem. C. 2013. № 117. pp. 7565–7576
  18. Toyao T., Liang K., Okada K., Ricco R., Styles M. J., Tokudome Y., Yu Horiuchi, Hill A.J., Takahashi M., Matsuoka M. and Falcaro P. Positioning of the HKUST-1 metal–organic framework ( $Cu_3(BTC)_2$ ) through conversion from insoluble Cu-based precursors // Inorg. Chem. Front. 2015. № 2. pp. 434–441.
  19. Liu Y., Zhang W., Li S., Cui C., Wu J., Chen H., Huo F. Designable Yolk–Shell Nanoparticle@MOF Petalous Heterostructures // Chem. Mater. 2014. N26. pp. 1119–1125
  20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // М.: Мир. 1984. 306 С.
  21. Zhao X., Liu S., Tang Z., Niu H., Cai Y., Meng W., Wu F., Giesy J.P. Synthesis of magnetic metalorganic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water // Scientific Reports. 2015. N5. P. 11849 (10 pages)
-

22. Kumar R. S., Kumar S. S., Kulandainathan M. A. Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst // *Electrochemistry Communications*. 2012. № 25. pp. 70–73.

### References

1. Korovin N.V. *Soros Educational Journal*. 2008. V. 10. pp. 55-59.
2. Becknell N., Kang Y., Chen C, Resasco J., Kornienko N., Guo J., Markovic N. M, Somorjai G. A., Stamenkovic V. R., Yang P. J. *Am. Chem. Soc.* 2015. № 137. pp. 15817–15824.
3. Belenov S.V., Gebretsadik V.I., Guterman V.E., Skibina L.M., Lyanguzov N.V. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*. 2014. №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2461](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2461)
4. Belenov S.V., Guterman V.E. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*. 2013. № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2239](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2239)
5. Lastovina T.A., Guterman V.E., Manokhin S.S. *Meždunarodnij nauchnij žurnal "Alternativnaja energetika i ekologia"*. 2011. № 9. pp. 111-115.
6. Serova A., Artyushkova K., Niangar E., Wang C., Dale N., Jaouen F., Sougrati M.-T., Jia Q., Mukerjee S., Atanassov P. *Nano Energy*. 2015. № 16. pp. 293-300.
7. Xiao H., Shao Z.-G., Zhang G., Gao Y., Lu W., Yi B. *Carbon*. 2013. № 57. pp. 443-451.
8. Lin L., Zhu Q., and Xu An-Wu J. *Am. Chem. Soc.* 2014. № 136. pp. 11027–11033.
9. Zhi-Yu Yang, Yu-Xia Zhang, Lin Jing, Yu-Fei Zhao, Yi-Ming Yan and Ke-Ning Sun J. *Mater. Chem. A*. 2014. № 2. pp. 2623–2627.
10. Yuqian Ren, Guo Hui Chia, Zhiqiang Gao *Nano Today*. 2013. № 8, pp. 577—597.

11. Afsahi F., Kaliaguine S. J. Mater. Chem. A. 2014. № 2. pp. 12270–12279.
12. Mao J., Yang L., Yu P., Wei X., Mao L. Electrochemistry Communications. 2012. № 19. pp. 29–31.
13. Du C., Gao X., Chen W. Chinese Journal of Catalysis. 2016. № 37. pp. 1049–1061.
14. Zhu H., Zhang S., Yu-Xi Huang, Wu L., and Sun S. Nano Lett. 2013. № 13. pp. 2947–2951.
15. Haneda K., Morrish A. H. Le Journal de Physique Colloques. 1977. № C1. pp. C1-321-C1-323.
16. Sang Won Lee, Kyoung Ja Woo and Chul Sung Kim Journal of Magnetism. 2004. № 9. pp. 83-85
17. Hao Chen, Lifeng Wang, Jun Yang, and Ralph T. Yang J. Phys. Chem. C. 2013. № 117. pp. 7565–7576
18. Toyao T., Liang K., Okada K., Ricco R., Styles M. J., Tokudome Y., Yu Horiuchi, Hill A.J., Takahashi M., Matsuoka M. and Falcaro P. Inorg. Chem. Front. 2015. № 2. pp. 434–441.
19. Liu Y., Zhang W., Li S., Cui C., Wu J., Chen H., Huo F. Chem. Mater. 2014. N26. pp. 1119–1125
20. Greg S., Sing K. Adsorbtsiya, udel'naya poverhnost", poristost" [Adsorption, Specific Surface, and Porosity] (Greg S., Ed.), Moscow: Mir, 1984. 306 p. (in Russ.)
21. Zhao X., Liu S., Tang Z., Niu H., Cai Y., Meng W., Wu F., Giesy J.P. Scientific Reports. 2015. N5. P. 11849.
22. Kumar R. S., Kumar S. S., Kulandainathan M. A. Electrochemistry Communications. 2012. № 25. pp. 70–73.