

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

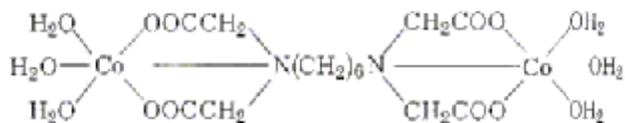
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВЫЕ ГОМОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Синтезированы катализаторы электровосстановления кислорода на основе комплексов 3d-металлов с гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой. Показано, что при температуре пиролиза 600 °С получают электрокатализаторы с наиболее высокой активностью в реакции восстановления кислорода. Установлен ряд активности катализаторов в зависимости от 3d-металла в комплексах. Полученные электрокатализаторы можно использовать в топливных элементах, металловоздушных химических источниках тока и сенсорах.

Как было показано ранее [1—3] электрокатализаторы восстановления кислорода на основе биметаллических комплексов могут представлять интерес в области создания химических источников тока, топливных элементов и сенсоров. В настоящее время в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода используется платина или пирополимеры N₄-комплексов, нанесенные на углеродные носители [4]. Такие катализаторы обладают стабильными и высокими электрокаталитическими характеристиками. Однако стоимость их достаточно велика, что сдерживает широкое применение топливных элементов. Модифицированием углеродных материалов металлами, оксидами, координационными соединениями или продуктами их пиролиза можно получать более дешевые электрокатализаторы, чем на основе благородных металлов.

Для синтеза комплексов и катализаторов на их основе нами выбран комплексон в виде гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (H₄Gmdta), которая, являясь аналогом этилендиаминтетрауксусной кислоты, отличается от последней более длинной углеводородной цепочкой, а следовательно, и своей комплексообразующей способностью по отношению к различным ионам металлов [5]. С комплексом H₄Gmdta в литературе имеются сведения о существовании некоторых биядерных комплексов Co²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ [6—10].

Строение гомобиядерного комплекса приведено ниже, в качестве примера взят Co₂Gmdta·6H₂O:



Благодаря своей длинной цепочке, состоящей из шести метильных групп, молекулу комплексона связывают два равноценных атома металла, каж-

дый из которых достраивает свою координационную сферу до вытянутой тетрагональной бипирамиды тремя молекулами воды [6].

Электрокатализаторы готовили следующим образом: комплексы в расчете на 10 %-е содержание металла к активированному углю СИТ-1 адсорбировали на его поверхность из водных растворов солей соответствующих ионов металлов с Gmdta⁴⁻ в мольном соотношении Me:Gmdta⁴⁻=2:1 при температуре 50 °С, где Me = Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺. После этого их сушили при комнатной температуре на воздухе в течение суток. Затем навеску 200 мг угля с адсорбированным комплексом помещали в трубчатый кварцевый реактор, через который пропускали аргон, постепенно нагревали до необходимой температуры, выдерживали в течение одного часа и снижали температуру до комнатной. Термообработке подвергали образцы в интервале 200—800 °С с шагом 200 °С.

Электрохимические измерения проводили на "плавающем" газодиффузионном электроде [11] в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1 М растворе КОН. Ток регистрировали миллиамперметром М-2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку диаметром 10 мм плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную при давлении 5—7 МПа, в которую был впрессован никелевый проволочный токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более 1 мг/см², который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. Такое количество электрокатализатора обеспечивало кинетический режим

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М КОН при 20 °С на катализаторах — продуктах пиролиза гомобиядерных комплексов с Gmdta⁴⁻ и 3d-металлами

Катализатор	$T_{\text{пиролиза}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E / \partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/см}^2$
			b_1	b_2	
Сажа П-803	—	-0.120	0.060	0.117	$1.00 \cdot 10^{-7}$
СИТ-1	—	-0.036	0.068	0.128	$3.90 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 + Cr ₂ Gmdta	200	-0.118	0.057	0.107	$2.30 \cdot 10^{-7}$
	400	-0.103	0.058	0.110	$1.60 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.113	0.066	0.113	$6.00 \cdot 10^{-7}$
	800	-0.115	0.067	0.120	$4.30 \cdot 10^{-7}$
СИТ-1 + Mn ₂ Gmdta	200	0.104	0.061	0.108	$0.39 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.086	0.065	0.111	$1.36 \cdot 10^{-6}$
	600	0.076	0.061	0.117	$2.62 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.055	0.058	0.121	$1.00 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 + Fe ₂ Gmdta	200	-0.114	0.065	0.109	$0.86 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.079	0.065	0.100	$1.83 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.005	0.062	0.100	$5.08 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.010	0.060	0.111	$2.38 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 + Co ₂ Gmdta	200	-0.087	0.062	0.110	$1.00 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.063	0.054	0.120	$1.12 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.068	0.059	0.113	$7.01 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.055	0.062	0.119	$5.94 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 + Ni ₂ Gmdta	200	-0.089	0.063	0.111	$3.02 \cdot 10^{-7}$
	400	-0.080	0.066	0.114	$2.94 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.099	0.060	0.117	$2.22 \cdot 10^{-7}$
	800	-0.110	0.060	0.114	$5.02 \cdot 10^{-7}$
СИТ-1 + Cu ₂ Gmdta	200	-0.065	0.061	0.125	$1.16 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.060	0.060	0.124	$1.90 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.065	0.058	0.113	$5.12 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.076	0.055	0.121	$2.99 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 + Zn ₂ Gmdta	200	-0.103	0.057	0.120	$0.50 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.100	0.056	0.124	$1.25 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.080	0.063	0.120	$1.76 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.043	0.068	0.128	$0.94 \cdot 10^{-6}$

проведения реакции [12]. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживается за счет сил адгезии. Количество исследуемого каталитически активного материала определяли по при весу подложки до и после подпрессовки порошка.

Кинетические характеристики исследованных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода приведены в таблице, из данных которой видны некоторые закономерности, связанные с температурной обработкой исследуемых комплексов. Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для катализаторов, полученных при температуре пиролиза 600 °С, что, вероятно,

связано с температурой образования максимального количества активных центров. С повышением температуры до 800 °С токи обмена уменьшаются вследствие разрушения активных центров и образования неактивных структур. Кинетические углы наклонов кривых лежат в пределах $b_1=54-68$ мВ, $b_2=100-128$ мВ, а токи обмена для электрокатализаторов находятся в интервале от $2.30 \cdot 10^{-7}$ до $7.01 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻².

Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода на электрокатализаторах с 3d-металлами и Gmdta⁴⁻, полученные при 600 °С, показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, электрокатализаторы на основе комплексов с Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ и Mn²⁺ имеют более высокие характеристики, чем полученные на угле СИТ-1. Сдвиг стационарных поляризационных кривых по сравнению с углем составлял в этом случае для Co²⁺ 0.076 В, Cu²⁺ 0.048 В, Fe²⁺ 0.033 В и Mn²⁺ 0.012 В. Комплексы Zn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ с Gmdta⁴⁻, нанесенные на уголь, ухудшают его характеристики, что проявляется сдвигом кривой в отрицательную сторону.

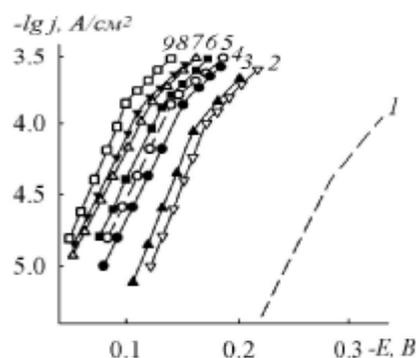


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые электрокатализаторов на основе гомобиядерных комплексов с Gmdta⁴⁻ и 3d-металлами, синтезированных при 600 °С, снятые в 1 М КОН при 20 °С: 1 — сажа П-803; 2 — Cr³⁺; 3 — Ni²⁺; 4 — Zn²⁺; 5 — СИТ-1; 6 — Mn²⁺; 7 — Fe²⁺; 8 — Cu²⁺; 9 — Co²⁺.

Зависимость скорости электровосстановления кислорода от температуры пиролиза представлена на рис. 2. Как видно, при возрастании температуры для комплексов с Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ скорость электровосстановления увеличивается, а оптимальной температурой пиролиза является 600 °С. Для комплексов с Ni²⁺ и Cr³⁺ наиболее высокие характеристики получены при 400 °С. С увеличением температуры активность катализаторов падает и уменьшается к 800 °С, что связано с разрушением активных центров. Можно предположить,

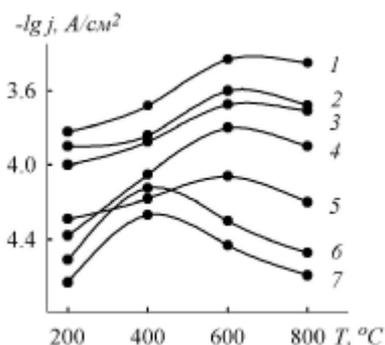


Рис. 2. Зависимости активности электрокатализаторов восстановления кислорода от 3d-металла и температуры пиролиза в 1 М КОН при 20 °С и потенциале $E = -0.1$ В: 1 — Co^{2+} ; 2 — Cu^{2+} ; 3 — Fe^{2+} ; 4 — Mn^{2+} ; 5 — Zn^{2+} ; 6 — Ni^{2+} ; 7 — Cr^{3+} .

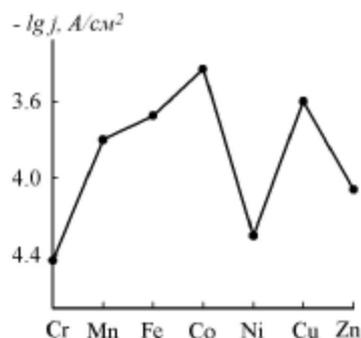


Рис. 3. Зависимость активности электрокатализаторов восстановления кислорода на основе гомобиядерных комплексов с Gmdta^{4-} от переходного металла.

исходя из строения комплекса, что атомы металлов окружены атомами кислорода, поэтому в результате пиролиза могут образовываться активные структуры в виде оксидов на поверхности углеродного носителя СИТ-1.

На рис. 3 представлена зависимость активности гомобиядерных комплексов от положения образующего их металла в периодической системе элементов. Как видно, активность Cr^{3+} мала и быстро возрастает при переходе к Mn^{2+} . Похожая зависимость прослеживается и при переходе от Fe^{2+} к Co^{2+} . Активность Ni^{2+} значительно ниже, чем активность Co^{2+} . Переход к Cu^{2+} вновь приводит к повышению активности. Таким образом, после обработки в атмосфере аргона при 600 °С наиболее активны те металлы, у которых заполнение 4s и 3d-электронных оболочек превышает половину возможного числа электронов, но не заполнено. Эти данные хорошо согласуются с закономерностями Борескова для оксидов переходных 3d-металлов [13].

Таким образом, из проведенных электрохи-

мических исследований можно сделать следующие выводы:

- наиболее высокие характеристики имеют катализаторы, полученные на основе гомобиядерных комплексов Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} с Gmdta^{4-} при оптимальной температуре пиролиза 600 °С, что предполагает их использование в топливных элементах, металлвоздушных химических источниках тока и сенсорах;

- электрокатализаторы на основе хрома и никеля имеют меньшую активность, а при температуре обработки более 400 °С она становится еще меньше;

- каталитическую активность полученных при пиролизе гомобиядерных комплексов с Gmdta^{4-} и 3d-металлами в зависимости от центрального атома исходного комплекса можно расположить в ряду: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr}$.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокатализатори відновлення кисню на основі комплексів 3d-металів з гексаметилендіамінтетраоцтовою кислотою. При температурі піролізу 600 °С отримано електрокатализатори з найбільш високою активністю в реакції відновлення кисню. Встановлено ряд активності катализаторів в залежності від 3d-метала в комплексі. Отримані електрокатализатори можна використовувати в паливних елементах, металповітряних джерелах струму та сенсорах.

SUMMARY. Electrocatalysts for oxygen reduction based on complexes of 3d-metals with hexamethylenediaminetetraacetic acid have been synthesized. It has been shown that electrocatalysts with high activity in the oxygen reduction reaction are obtained at a pyrolysis temperature of 600 °C. Catalyst activity series depending on the 3d-metal in complexes have been established. The obtained electrocatalysts can be used in fuel cells, air-metal electrochemical cells and sensors.

1. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Шевченко Д.В., Козлей В.Н. // Журн. прикл. химии РАН. -2006. -79, № 12. -С. 1988—1992.
2. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Потаскалов В.А., Андрийко А.А. // Доп. НАН України. -2006. № 11. -С. 152—158.
3. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. № 1. -С. 141—146.
4. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Жутаева Г.В. // Электрохимия. -2004. -40, № 11. -С. 1369—1383.
5. Ободовская А.Е., Школьникова Л.М., Цирульникова Н.В., Темкина В.Я. // Координац. химия. -1986. -12, № 10. -С. 1426—1433.
6. Хворых Г.В., Мартыненко Л.И. // Там же. -1994. -20, № 8. -С. 624—629.
7. Корнев В.И., Алексеева Л.Г., Муканов И.П. // Журн.

- физ. химии. -1975. -**49**, № 1. -С. 81—83.
8. Корнев В.И., Кардаполова В.И., Муканов И.П. // Журн. неорган. химии. -1977. -**22**, № 1. -С. 146—149.
9. Корнев В.И., Валяева В.А., Векишин В.В. // Координац. химия. -1980. -**6**, № 4. -С. 559—562.
10. Корнев В.И., Валяева В.А. // Там же. -1987. -**13**, № 11. -С. 1470—1474.

11. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
12. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. // Макрокинетика процессов в пористых средах. -М.: Химия, 1971.
13. Боресков Г.К. // Катализ. Вопросы теории и практики. Избр. тр. -Новосибирск: Наука, 1987.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.11.2007

УДК 544.6+546.73+546.77

В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановский, А.И. Дикусар

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Со—Мо ИЗ ЦИТРАТНО-ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА *

Исследована зависимость количественного состава и выхода по току сплава Со—Мо, электроосажденного из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита. Показано, что увеличение плотности тока в диапазоне 1.0—10.0 А·дм⁻² приводит к уменьшению содержания в сплаве тугоплавкого металла от 45.6 до 33.8 % мас. Повышение температуры в диапазоне 25—70 °С приводит к увеличению содержания молибдена от 37.6 до 42.2 % мас. Добавление в электролит пирофосфат-иона в качестве второго лиганда увеличивает выход по току сплава по сравнению с аналогичными цитратным и цитратно-аммиачным электролитами, а также способствует образованию плотных блестящих покрытий в слабощелочном растворе при рН 8.5. На основании проведенных вольт-амперометрических исследований рассчитаны кинетические параметры восстановления металлов в сплав.

Гальванические сплавы Со—Мо являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в микроэлектронике и технологии микроэлектромеханических устройств [1—3]. В зависимости от соотношения компонентов свойства таких сплавов могут в значительной степени меняться: сплавы с высоким содержанием кобальта проявляют магнитные свойства и могут быть использованы в устройствах записи и сохранения информации, сплавы с высоким содержанием молибдена обладают высокой твердостью, химической стойкостью и хорошими антикоррозионными свойствами, такие сплавы можно использовать для повышения износостойкости деталей машин, работающих при повышенной температуре или в агрессивных средах [4].

Для электроосаждения пленок Со—Мо с высоким содержанием молибдена наибольшее применение нашли цитратные и цитратно-аммонийные электролиты [1—3]. Цитратный электролит интересен тем, что при соотношении концентраций

$[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 1:8$ в сплав выделяется достаточно большое количество молибдена (до 25 % мас.). При увеличении концентрации молибдата в растворе, с целью осадить из таких электролитов покрытия с высоким содержанием тугоплавкого металла, происходит резкое уменьшение выхода по току, то есть скорости осаждения сплава [1, 2]. В цитратно-аммиачном электролите соотношение концентраций $[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 2:1$ присутствие в растворе аммиака позволяет получить осадки, содержащие до 50 % тугоплавкого металла, однако выход по току сплава, осаждаемого из таких электролитов, не превышает 20 % в кислой среде, а с увеличением рН падает [3]. Для получения покрытий с более высоким содержанием молибдена — до 60 % был предложен пирофосфатный электролит [5] с соотношением $[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 33:1$. Преимуществом такого электролита является высокий выход по току, однако полученные из него осадки содержат большое количество неметаллических примесей, которые повышают напряженность

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Collaborative Call with Moldova 2005 INTAS Ref. Nr 15-104-7540.