

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

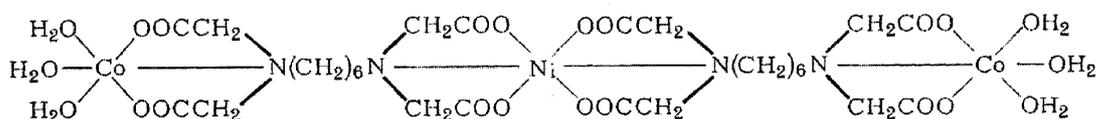
ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II)/Ni(II) С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Синтезированы электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатовых ($Gmdta^{4-}$) комплексов с различным содержанием кобальта, никеля и $Gmdta^{4-}$ ($Co^{2+}: Ni^{2+}: Gmdta^{4-}$ как 2:1:2, 1:1:1 или 1:2:2). Установлено, что оптимальное соотношение в гетерополиядерных комплексах кобальта (II) к никелю (II) и $Gmdta^{4-}$ для получения активных катализаторов составляет 2:1:2 при температуре пиролиза 600 °С.

Оксиды, шпинели и перовскиты 3d-металлов могут быть эффективными электрокатализаторами процесса восстановления молекулярного кислорода [1—3]. Известно, что одним из лучших оксидных катализаторов является никель-кобальтовая шпинель [4]. Как было показано нами ранее [5—7], пиролизом гетерополиядерных Co(III)/Ni(II) этаноламиновых комплексов, распределенных на углеродной поверхности, можно получить катализаторы, содержащие активные центры в виде оксидных соединений. Такие комплексы имеют структуру, в которой центральные атомы металлов близко расположены и соединены между собой мостиковыми атомами кислорода аминспиртов [5], что способствует при термообработке образованию шпинелей или оксидов нестехиометрического состава, активных в реакции восстановления кислорода.

В данной работе синтезированы катализаторы на основе пиролизованных комплексов Co(II)/Ni(II) с различным содержанием кобальта, никеля и гексаметилендиаминтетраацетата, которые в отличие от этаноламиновых комплексов содержат длинные углеводородные цепочки. В таких комплексах центральные атомы находятся друг от друга на большом расстоянии и не связаны между собой кислородом. Цель данной работы — определить влияние данного лиганда на активность синтезированных электрокатализаторов.

Гетерополиядерные комплексы получали при взаимодействии водных растворов Ni^{2+} и Co^{2+} с комплексоном H_4Gmdta . В качестве примера предпологаемое строение одного из исследованных гетерополиядерных комплексов с соотношением $Co^{2+}: Ni^{2+}: Gmdta^{4-} = 2:1:2$ представлено на схеме:



© Ю.К. Пирский, А.В. Березовская, В.С. Кублановский, 2008

Есть основания предполагать, что фрагменты комплекса, содержащие атомы кобальта, никеля и кислорода, при пиролизе в определенном интервале температур могут закрепляться на углеродной поверхности в виде оксидов или двойных оксидов нестехиометрического состава в зависимости от отношения кобальта и никеля в нем.

Для получения электрокатализаторов в качестве углеродного носителя использовали уголь СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью (измеренной методом БЭТ) 850 м²/г. К водному раствору комплекса, получаемого взаимодействием солей Ni^{2+} и Co^{2+} с комплексоном H_4Gmdta при соотношении $Co^{2+}: Ni^{2+}: Gmdta^{4-}$ как 2:1:2, 1:1:1 или 1:2:2, добавляли уголь, который рассчитывался на 10 %-е содержание кобальта в комплексе. Полученный раствор оставляли на сутки для адсорбции комплекса на уголь, затем высушивали содержимое до постоянной массы.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов сопоставляли с активностью оксидных катализаторов, полученных стандартным способом, описанным выше, адсорбцией нитратов кобальта (II) и никеля (II) в соотношении $Co^{2+}: Ni^{2+} = 1:1$ на углеродный носитель из водного раствора, которое также рассчитывалось на 10 %-е содержание кобальта к СИТ-1. Затем высушивали при комнатной температуре в течение суток и проводили пиролиз в инертной атмосфере.

Навеску угля 200 мг с адсорбированным комплексом или никель-кобальтовой композицией помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую пропускали аргон, постепенно нагревали до нужной температуры и выдерживали в течение од-

ного часа. Термообработке подвергали образцы при температуре 200, 400, 600 и 800 °С.

Электрохимические свойства полученных электрокатализаторов исследовали на "плавающем" газодиффузионном электроде [8] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с раздельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М растворе КОН, обычно применяемом в щелочном топливном элементе. Ток регистрировали милливольтмиллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку, спрессованную под давлением 5—7 МПа, из гидрофобизированной ацетиленовой сажи массой 300 мг, диаметром 10 мм, плотностью 0.95 г·см⁻³ и толщиной 2 мм. Сажу гидрофобизировали добавлением 30 % политетрафторэтилена. В таблетку впрессовывали никелевый токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц, диаметр которых не превышал 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более 1 мг·см⁻², который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученных электрокатализаторах приведены в таблице.

Из таблицы следует, что углы наклонов стационарных поляризационных кривых для всех катализаторов лежат в пределах: $b_1 = 0.050—0.065$ В, $b_2 = 0.100—0.120$ В. Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для катализаторов, синтезированных из гетерополиядерных комплексов при соотношении $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 2:1:2$. Для катализаторов, полученных из комплексов при различных соотношениях кобальта (II) к никелю (II) и Gmdta^{4-} , наблюдаются высокие токи обмена после термообработки при 600 °С, что соответствует образованию активных каталитических центров. С повышением температуры до 800 °С токи обмена уменьшаются вследствие разрушения активных центров

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М КОН при 20 °С на исследуемых катализаторах

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E/\partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/см}^2$
			b_1	b_2	
Сажа П-308	—	-0.120	0.060	0.117	$1.00 \cdot 10^{-7}$
СИТ-1	—	-0.036	0.068	0.128	$3.90 \cdot 10^{-7}$
$\{\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 1:1:1\} + \text{СИТ-1}\}$	200	-0.075	0.061	0.105	$4.82 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.090	0.059	0.111	$7.37 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.060	0.060	0.105	$8.10 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.073	0.051	0.106	$7.92 \cdot 10^{-6}$
$\{\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 1:2:2\} + \text{СИТ-1}\}$	200	-0.091	0.053	0.106	$1.40 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.098	0.059	0.104	$3.12 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.064	0.062	0.104	$5.89 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.075	0.051	0.101	$3.46 \cdot 10^{-6}$
$\{\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 2:1:2\} + \text{СИТ-1}\}$	200	-0.088	0.050	0.107	$5.02 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.084	0.050	0.101	$7.58 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.070	0.054	0.104	$9.24 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.079	0.052	0.102	$8.13 \cdot 10^{-6}$
$\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2\} + \text{СИТ-1}\}$	200	-0.091	0.063	0.105	$1.26 \cdot 10^{-6}$
	400	-0.070	0.065	0.120	$8.51 \cdot 10^{-7}$
	600	-0.090	0.066	0.095	$2.51 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.100	0.049	0.100	$6.30 \cdot 10^{-7}$

и образования неактивных структур.

На рис. 1 представлены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатовых комплексов кобальта и никеля при потенциале $E =$

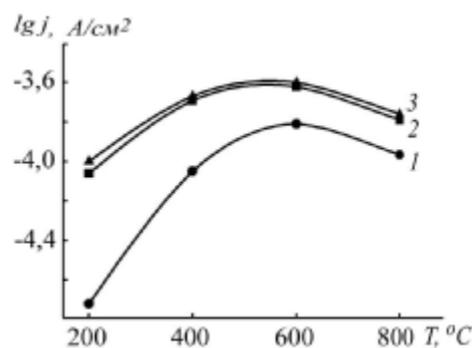


Рис. 1. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза гетерополиядерных комплексов на СИТ-1 с различным соотношением Co^{2+} , Ni^{2+} и Gmdta^{4-}) от температуры пиролиза при потенциале $E = -0.15$ В в 1 М КОН при 20 °С. Катализаторы: 1 — $\{\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 1:2:2\}$; 2 — $\{\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 1:1:1\}$; 3 — $\{\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Gmdta}^{4-} = 2:1:2\}$.

-0.15 В. Из рисунка также видно, что наиболее активные электрокатализаторы получаются при 600 °С и это соответствует наиболее высокой токоотдаче.

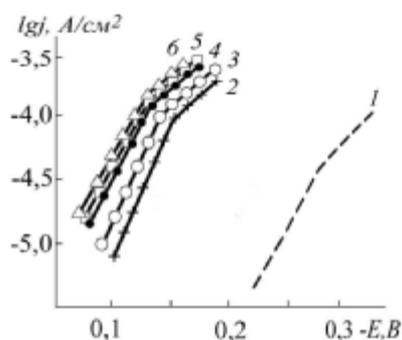


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20 °С на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2); электрокатализаторы, полученные при 600 °С: $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:2:2\}$ (3); $\{Co(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2 + СИТ-1\}$ (4); $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:1:1\}$ (5); $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 2:1:2\}$ (6).

На рис. 2 приведены потенциостатические поляризационные кривые катализаторов в реакции восстановления кислорода. Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследуемых катализаторах по схожему механизму и идет через образование пероксида водорода, что характерно для углеродных материалов [9]. Среди электрокатализаторов, полученных на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатовых комплексов $Co(II)$ и $Ni(II)$, более активным является катализатор на основе гетерополиядерного комплекса при соотношении $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 2:1:2$, стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на 0.05 В. Для стационарной поляризационной кривой катализатора на основе гетерополиядерного комплекса при соотношении $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:1:1$ наблюдается сдвиг кривой в положительную сторону на 0.04 В относительно СИТ-1, а на основе комплекса с соотношением $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:2:2$ — соответственно на 0.01 В. Таким образом, из проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что соотношение кобальта (II) к никелю (II) и $Gmdta^{4-}$ для получения активных катализаторов электровосстановления кислорода составляет 2:1:2. Учитывая, что в координационном окружении Co и Ni исходного комплекса преобладают атомы кис-

лорода, при термообработке образуются никелевые или кобальтовые оксиды, которые являются основой каталитических центров. Несмотря на то что при соотношении $Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 2:1:2$ возможно образование смешанных оксидов, стехиометрически отвечающим никель-кобальтовой шпинели, такие соединения в отличие от этанол-аминовых комплексов [5—7] не образуются. Это связано, прежде всего, со структурой получаемого комплекса, в котором гексаметилендиаминтетраацетатовый комплексон имеет длинную углеводородную цепочку, а центральные атомы находятся друг от друга на большом расстоянии и не связываются между собой кислородом. Каталитически активные центры в таком катализаторе, образуемые на поверхности углеродного носителя, можно связать с активностью преимущественно оксидов кобальта.

Электровосстановление кислорода на углеродном носителе СИТ-1 с $Co-Ni$ оксидной композицией протекает по механизму, характерному для катализаторов, полученных на основе гетерополиядерных комплексов кобальта (II), никеля (II) и $Gmdta^{4-}$, что подтверждает образование каталитически активных центров в виде нестехиометрических оксидов в результате пиролиза исследованных комплексов.

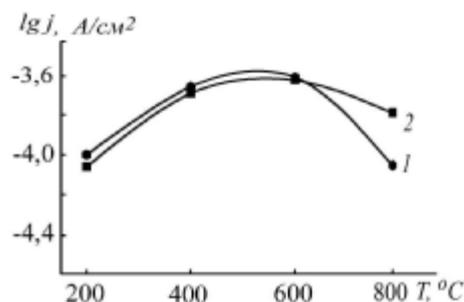


Рис. 3. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах от температуры пиролиза при потенциале $E = -0.15$ В в 1 М КОН при 20 °С. Катализаторы: 1 — $\{Co(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2 + СИТ-1\}$; 2 — $\{Co^{2+}:Ni^{2+}:Gmdta^{4-} = 1:1:1\}$.

Однако активность катализаторов, полученных из никель-кобальтовой композиции на углеродном носителе, в данном случае примерно одинаковая по сравнению с катализаторами, полученными из гетерополиядерных комплексов. На рис. 3 приведены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов на основе гетерополиядерного гексаметилендиаминтетраацетатового комплекса кобальта, никеля и $Gmdta^{4-}$ при соотношении 1:1:1 (кривая 2) и катализатора, полученного из никель-

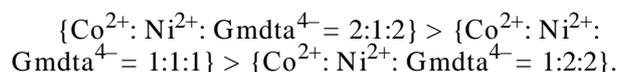
кобальтовой композиции (кривая 1), при потенциале $E = -0.15$ В. Как видно из рисунка, активности сравниваемых катализаторов примерно равны, а наиболее активные электрокатализаторы получены при 600°C .

Как было показано ранее [6], конечным продуктом разложения нитрата кобальта является кобальтовая шпинель Co_3O_4 , а для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образовывались нестехиометрические фазы оксидов NiO_x , где $x = 1-1.5$. Поэтому и в нашем случае, на основании электрохимических измерений, можно предположить, что в катализаторе образуются активные центры в виде оксидов металлов Co и Ni, диспергированные в активированном угле СИТ-1.

Сравнивая полученные ранее зависимости скорости электровосстановления кислорода для катализаторов на основе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатовых комплексов с Co^{2+} и Ni^{2+} с данными рис. 3 для оксидной Co-Ni композиции, можно сделать вывод, что применение комплексов для синтеза электрокатализаторов оказалось более эффективным, чем использование нитратов для получения оксидных композиций этих металлов в реакции восстановления кислорода.

Таким образом, в результате исследования установлено, что оптимальная температура пиролиза гетерополиядерных комплексов с никелем (II), кобальтом (II) и гексаметилендиаминтетраацетатом в атмосфере аргона составляет 600°C . На основании электрохимических измерений предполагается, что активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода являются оксиды металлов, что связано со структурой лиганда (гексаметилендиаминтетраацета), а оптимальное соотношение $\text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Gmdta}^{4-}$ для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2:1:2.

Каталитическую активность полученных электрокатализаторов при пиролизе гетерополиядерных гексаметилендиаминтетраацетатных комплексов можно расположить в ряду:



РЕЗЮМЕ. Синтезовані електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі гетерополіядерних гексаметилендіамінтетраоцетових (Gmdta^{4-}) комплексів з різним вмістом кобальту, нікелю і Gmdta^{4-} ($\text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Gmdta}^{4-}$ як 2:1:2, 1:1:1 або 1:2:2). Встановлено, що оптимальне співвідношення в гетерополіядерних комплексах кобальта (II) до нікелю (II) та Gmdta^{4-} для отримання активних каталізаторів складає 2:1:2 при температурі піролізу 600°C .

SUMMARY. Electrocatalysts based on heteropolynuclear hexamethylenediaminetetraacetate complexes with different cobalt, nickel and Gmdta^{4-} content ($\text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Gmdta}^{4-}$ as 2:1:2, 1:1:1 or 1:2:2) for the reduction of molecular oxygen have been synthesized. It has been found that the optimum ratio of cobalt (II) to nickel (II) and Gmdta^{4-} in heteropolynuclear complexes for the production of active catalysts is 2:1:2, and that the pyrolysis temperature is 600°C .

1. Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 5. -С. 46—49.
2. Уминский М.В., Макодей Ф.В., Колесникова И.П. и др. // Там же. -2005. -71, № 1. -С. 57—60.
3. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р. // Электрокатализ на шпинелях. Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1986. -С. 44—71.
4. А.с. 458324 СССР. // Открытия. Изобретения. -1975. -№ 4.
5. Кублановский В.С., Пирский Ю.К. // Журн. прикл. химии РАН. -2001. -74, № 7. -С. 1041—1044.
6. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 1. -С. 141—146.
7. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Потаскалов В.А., Андрийко А.А. // Доп. НАН України. -2006. -№ 11. -С. 152—158.
8. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 527—532.
9. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.

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

Поступила 22.10.2007