

1996-05-28

## Electrocatalytic Reduction of Nitrite in The Presence of Complex of Cobalt(II) and 1,10 Phenanthroline

Jian Tong

Xiaojun Dang

Hulin Li

---

### Recommended Citation

Jian Tong, Xiaojun Dang, Hulin Li. Electrocatalytic Reduction of Nitrite in The Presence of Complex of Cobalt(II) and 1,10 Phenanthroline[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(2): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.3073

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss2/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 亚硝酸根在钴(II)-邻菲罗啉络合物存在下的电催化还原

同 健 党晓军 力虎林\*

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

**摘要** 研究钴(II)-邻菲罗啉络合物  $\text{Co}(\text{Phen})_3^{2+}$  在玻碳电极上的伏安行为和对亚硝酸根电催化还原的催化作用以及影响催化作用的因素

**关键词** 亚硝酸根, 邻菲罗啉, 电化学催化

过渡金属, 特别是铁、钴、镍的四配位含氮络合物常作为许多电化学反应的催化剂<sup>[1-3]</sup>。这些络合物的中心离子具有未配位的空轨道, 易使被催化的物质接近, 从而产生电子转移, 起到催化作用。许多酶的活性中心与这些络合物有类似的结构, 因此研究这一类络合物的催化机理及络合物结构与催化作用的关系有着重要意义。亚硝酸根在电极上的还原速度十分缓慢, 在许多电极上其发生还原反应的电位很靠近水的分解电位。我们选用了钴(II)-邻菲罗啉络合物  $\text{Co}(\text{Phen})_3^{2+}$  作为亚硝酸根电催化还原的催化剂, 并应用电化学方法对其电催化作用和影响因素进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

BAS-100B 型电分析系统(美国生物分析系统公司); Model-161 型旋转圆盘电极(美国 EG&G 公司); 玻碳(面积  $0.12 \text{ cm}^2$ ), 或金电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极; 邻菲罗啉(上海试剂三厂)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KCl}$  均为分析纯。溶液用二次蒸馏水配制。

### 1.2 实验方法

络合物  $\text{Co}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{Phen})_3\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  按文献合成<sup>[4]</sup>。玻碳电极和金电极使用前用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (粒度  $0.2 \mu\text{m}$ ) 抛光, 超声波清洗, 二次蒸馏水洗涤。实验前电解质溶液通高纯氮气除氧, 实验过程中维持氮气氛。在控制电位电解中, 由循环伏安图的催化峰电流值确定溶液中亚硝酸根浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 络合物的伏安行为

有关钴(II)-邻菲罗啉络合物在滴汞电极<sup>[5]</sup>、玻碳电极<sup>[6]</sup>、悬汞电极<sup>[7]</sup>上的伏安行为已有研究,但大多数限于  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$ , 未涉及其有关的电化学催化行为。本文首先就  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  在玻碳电极上的伏安行为进行研究。图 1a 是络合物在  $-0.20\text{ V} \sim +0.40\text{ V}$  (vs SCE) 间的循环伏安图。图中的阴极峰和阳极峰对应于  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{3+}/\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  氧化还原电对, 峰电流随扫描速度的增加而增加, 并与扫描速度的平方根 ( $v^{1/2}$ ) 成正比, 证明该过程由扩散控制。阴极峰电流和阳极峰电流比值为 0.89, 峰电位差值  $\Delta E = 75\text{ mV}$ , 反应为准可逆反应。使用旋转圆盘电极测量了不同旋转速度下的极限扩散电流, 该电流与旋转速度的平方根成正比, 并根据斜率求得  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  在  $0.1\text{ mol/L}$  KCl 介质中的扩散系数为  $1.29 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。图 1b 为络合物在  $-0.90\text{ V} \sim -1.30\text{ V}$  间的循环伏安图。在阴极过程中, 分别在  $-1.15\text{ V}$  和  $-1.25\text{ V}$  出现两

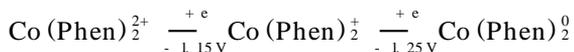
图 1  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  络合物循环伏安图

电位范围: (a)  $-0.20\text{ V} \sim +0.40\text{ V}$ ; (b)  $-0.90\text{ V} \sim -1.30\text{ V}$

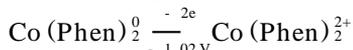
络合物浓度:  $2.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ ;  $0.1\text{ mol/L}$  KCl, 扫描速度:  $100\text{ mV/s}$

Fig 1 Cyclic voltammograms of complex  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$

个阴极峰。两阴极峰电流也随扫描速度的增加而增加, 并与  $v^{1/2}$  成正比(图 2), 亦为扩散控制电流。阳极过程中, 仅在  $-1.02\text{ V}$  出现一个较大的阳极峰。对循环伏安图中的阴极峰和阳极峰分别进行电量积分, 两阴极峰的电量积分之和 ( $3.67\text{ }\mu\text{C}$ ) 与阳极峰的电量积分 ( $3.55\text{ }\mu\text{C}$ ) 很接近, 可以推断  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  的还原过程当是分两步进行的:



而氧化过程则是一步完成的:



对上述  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  溶液, 分别在  $-1.15\text{ V}$  和  $-1.25\text{ V}$  进行本体电解, 测得的每摩尔络合物的电子转移数分别为 0.83 和 1.85, 即约为 1 和 2, 可符合上述推测。

## 2.2 络合物的电催化行为

图 3 示出, 对仅含亚硝酸根的 KCl 溶液, 其循环伏安曲线于 -1.0 V 以后电流有所增加,

图 2 峰电流与扫描速度平方根 ( $v^{1/2}$ ) 的关系曲线

1.  $E_p = -1.15$  V; 2.  $E_p = -1.25$  V, 其余条件同图 1

Fig 2 Relationship of the peak current and square root of scan rate

图 3 亚硝酸根在玻碳电极上催化还原的循环伏安图

曲线 1.  $0.1 \text{ mol/L KCl}$ ; 2.  $0.1 \text{ mol/L KCl} + 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaNO}_2$ ; 3.  $0.1 \text{ mol/L KCl} + 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaNO}_2 + 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L Co(Phen)}_2^{2+}$   
扫描速度:  $50 \text{ mV/s}$

Fig 3 Cyclic voltammograms of catalytic reduction of nitrite at a glass carbon electrode

但亚硝酸根的还原速度十分缓慢, 故无明显的还原峰出现。当溶液中加入  $\text{Co(Phen)}_2^{2+}$  络合物后, 于 -1.36 V 出现一个不可逆还原峰, 峰电流与亚硝酸根浓度在  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  范围内成正比(图 4), 但络合物在 -1.02 V 的氧化峰却随之而消失。改用金电极, 于  $0.1 \text{ mol/L NaOH}$  溶液中  $\text{Co(Phen)}_2^{2+}$  也能催化亚硝酸根的电化学还原(图 5), 但只有当络合物浓度较大时才能出现明显的催化峰。

## 2.3 影响催化电流的因素

在 pH 5~14 的范围内, 上述峰电流与峰电位未见有大的改变, 说明该还原峰并非由析氢而引起的。又当电位扫描速度低于  $500 \text{ mV/s}$  时, 峰电流随扫描速度的增加而增加, 但峰电位不发生改变。扫描速度超过  $500 \text{ mV/s}$ , 峰电位随扫描速度的增加而负移。这是因为在较低扫描速度下, 催化峰主要受动力学因素, 即亚硝酸根与低价络合物反应速度的影响, 而扫描速度较大时, 则同时受络合物的扩散和动力学因素两方面的影响。在一定范围内峰电流与亚硝酸根浓度成正比, 但当亚硝酸根的浓度超过  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时, 催化峰电位负移, 峰变宽, 这主要是由于亚硝酸根在电极上直接还原的电流叠加在催化电流上所引起。在低浓度的络合物范围内, 催化峰电流随络合物浓度的增加而加大, 当络合物浓度超过  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 催化峰电流不再变化(图 6)。

图 4 催化峰电流与亚硝酸根浓度的关系  
络合物浓度:  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $0.1 \text{ mol/L}$  KCl, 玻碳电极, 扫描速度:  $50 \text{ mV/s}$

Fig 4 Relationship of the peak current and concentration of nitrite

图 5 亚硝酸根在金电极上催化还原的循环伏安图

曲线 1.  $0.1 \text{ mol/L NaOH} + 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaNO}_2$ ; 2.  $0.1 \text{ mol/L NaOH} + 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaNO}_2 + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L Co(Phen)}_2^{2+}$ , 扫描速度:  $50 \text{ mV/s}$

Fig 5 Cyclic voltammograms of catalytic reduction of nitrite at a gold electrode

## 2.4 络合物的组成对催化亚硝酸根电化学还原的影响

我们比较了两种不同组成的络合物  $\text{Co(Phen)}_2^{2+}$  和  $\text{Co(Phen)}_3^{2+}$  的催化作用, 发现六配位的络合物  $\text{Co(Phen)}_2^{2+}$  对亚硝酸根的电化学还原没有催化作用。这与络合物的配位状态和空间结构有关。从已研究过的四氮杂环络合物催化硝酸根和亚硝酸根电化学还原的机理<sup>[3]</sup>看, 硝酸根或亚硝酸根与低价的中心离子发生反应时, 首先要取代中心离子的配位水分子, 并与中心离子形成配位键, 导致 N-O 键减弱, 发生氧转移, 从而发生氧化还原反应。如果是六配位的络合物, 因配位轨道已被占满, 且为八面体结构, 其空间位阻较四配位络合物的大, 亚硝酸根离子很难接近中心离子形成配位键, 从而还原后的低价络合物不能很快与亚硝酸根反应, 失去催化作用。

图 6 催化峰电流与络合物浓度的关系  
亚硝酸根浓度:  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $0.1 \text{ mol/L}$  KCl, 玻碳电极, 扫描速度:  $50 \text{ mV/s}$

Fig 6 Relationship of the peak current and concentration of complex

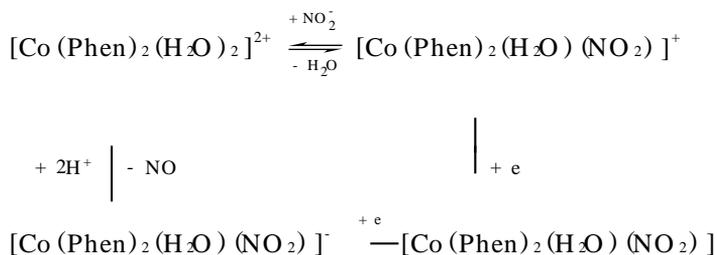
## 2.5 控制电位电解

将电位控制在- 1.40 V 进行电解实验 开始阶

段有较大电流通过电解池,但达到一定的电量之后,按理论计算亚硝酸根消耗不多,而电解电流下降很多.取出电极发现电极表面有沉积物,经定性分析为钴.将电极重新处理之后再行电解,电解电流又增大.此现象说明在电解过程中被还原的络合物一部分与亚硝酸根反应,另一部分分解成单质钴沉积在电极表面,改变了电极表面的性质.为提高电解速度,采用活化电位法进行电解.在- 1.40 V 电解 2 min,将电位改变至- 0.90 V 电解 50 s,之后再在- 1.40 V 电解,依此重复进行.过程当中,电解电流下降的速度减缓,而且电解一段时间后,电极表面未观察到有沉积物,说明本方法可使催化剂再生.测量电解前和电解池通一定电量后催化峰电流的值,从电量与消耗的亚硝酸根的摩尔数关系,可确定  $\text{NO}_2^-$  在电解过程中的电子转移数.得转移数为 1.65,说明亚硝酸根的还原产物不止一种,有可能是  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}$  的混合物.

## 2.6 反应机理探讨

关于以钴为中心的含氮杂环络合物催化硝酸根和亚硝酸根电化学还原机理中<sup>[3]</sup>,硝酸根和亚硝酸根都作为中心离子的配位体,随着中心离子的价态变化而发生相应的氧化还原反应.本文 2.4 节观察到的络合物结构与催化性能的关系,也说明亚硝酸根能够与中心金属离子配位是发生催化反应的必要条件.根据  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  分步还原的电位和催化峰的电位,初步推断若假定产物为  $\text{NO}$ ,则其催化过程的可能机理为:



## 3 结 论

络合物  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  可以作为催化剂,使亚硝酸根在玻碳电极上于- 1.36 V (vs SCE) 产生一个很大电流的催化峰,峰电流与亚硝酸根的浓度在  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  范围内成正比.在  $0.1 \text{ mol/L NaOH}$  溶液中于金电极上也可以观察到同样的催化现象.比较两种不同配位数的钴(II)-邻菲罗啉络合物的催化行为,发现六配位的络合物  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  没有催化作用,这与中心离子的配位状态和络合物的空间结构有关.由于被还原的络合物部分分解并沉积在电极上,电解电流降低很快.利用活化电位法可以使催化剂再生,保持高的电解速度.通过控制电位电解测得亚硝酸根在电解过程中的电子转移数为 1.65,还原产物有可能是  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}$  的混合物.有关还原产物将采用电子质谱及旋转环盘电极进一步的进行研究.

由于络合物的存在,使亚硝酸根在电极上还原的电流增大很多,有希望利用该催化作用发展一种亚硝酸根的电分析方法.同时采用活化电位法电解,络合物也可以作为电解法除去工业废水中亚硝酸盐的催化剂.

# Electrocatalytic Reduction of Nitrite in The Presence of Complex of Cobalt(II) and 1, 10-Phenanthroline

Tong Jian    Dang Xiaojun    Li Hulin

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract** The electrochemistry of cobalt(II)-1, 10-phenanthroline  $\text{Co}(\text{Phen})_2^{2+}$  complex and its ability to electrocatalyze the reduction of nitrite were studied, we found that this complex could act as a catalyst in alkaline or neutral solution for nitrite reduction. We have investigated the effect of the complex composition on electrocatalytic ability. The effects of pH value, complex concentration, regeneration and activation of electrocatalyst on the catalytic current have been studied and discussed.

**Key words** Nitrite, Phenanthroline, Electrocatalytic

## References

- 1 Taniguchi I, Nakashima N, Matsushita K, Yasukouchi K. Electrocatalytic reduction of nitrate and nitrite to hydroxylamine and ammonia using metal cyclams. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 224: 199~ 209
- 2 Beker J Y, Kerr J B, Pletcher D, Rosas D. The electrochemistry of square planar macrocyclic nickel complexes and the reaction of  $\text{Ni}(\text{I})$  with alkyl bromides: Tetraamine complexes. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 117(1): 87
- 3 Li H L, Anderson W C, Chambers J Q, Hobbs D. Electrocatalytic reduction of nitrate in sodium hydroxide solution in the presence of low-valent cobalt-cyclam species. *Inorg. Chem.*, 1989, 28(5): 863~ 868
- 4 Pfeiffer Von P, Werdelmann B. Phenanthrolinhaltige komplexsalze mit ein- und zweiwertigen zentralatomen. *Z. Anorg. Chem.*, 1950, 261: 197~ 208
- 5 Maki N, Hirano T, Musha S. The polarography of o-phenanthroline cobalt(III) and cobalt(II) complexes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1963, 36(6): 756~ 757
- 6 Cakrt M, Bercik J, Hladky Z. Voltammetric determination of cobalt(II) using a glassy carbon working electrode. *Z. Anal. Chem.*, 1981, 309(5): 397~ 398
- 7 胡涛, 高小霞. 钴(II)、镍(II)-邻菲罗啉极谱催化前波的机理研究. *高等学校化学学报*, 1990, 11(6): 574