

PACS numbers: 82.30.Lp, 82.45.Jn, 82.45.Yz, 82.47.-a, 82.65.+r

## Термодеструкция гомо- и гетеробиядерных гексаметилендиаминтетраацетатов Co(II) и Ni(II)

А. В. Березовская, Ю. К. Пирский, В. С. Кублановский, Т. А. Сывак\*,  
Е. Э. Марцинко\*, И. И. Сейфуллина\*

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,  
просп. Палладина, 32/34,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

*\*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2,  
65026 Одесса, Украина*

Изучены продукты термодеструкции гомо- и гетеробиядерных гексаметилендиаминтетраацетатов ( $\text{Hmdta}^{4-}$ ) Co(II) и Ni(II) как электрокатализаторы восстановления кислорода. Установлено, что максимальную активность в реакции электровосстановления кислорода проявляет электрокатализатор, содержащий продукты пиролиза комплекса с кобальтом, полученный при температуре 600°C. Показано, что активность электрокатализаторов увеличивается за счет образования активных центров — нановключений на поверхности пористой углеродной матрицы. Активность электрокатализаторов в зависимости от соотношения металлов в гомо- и гетеробиядерных комплексах с  $\text{H}_4\text{Hmdta}$  уменьшается в ряду: {Co–Co} > {Co–Ni} > {Ni–Ni}.

Вивчено продукти термодеструкції гомо- та гетеробиядерних гексаметилендиаминтетраацетатів ( $\text{Hmdta}^{4-}$ ) Co(II) та Ni(II) як електрокатализатори відновлення кисню. Встановлено, що максимальну активність у реакції електровідновлення кисню виявляє електрокатализатор, який містить продукти піролізу комплексу з кобальтом, одержаний за температури 600°C. Показано, що активність електрокатализаторів збільшується за рахунок утворення активних центрів — нановключень на поверхні пористої вуглецевої матриці. Активність електрокатализаторів в залежності від співвідношення металів у гомо- та гетеробиядерних комплексах з  $\text{H}_4\text{Hmdta}$  зменшується в ряду: {Co–Co} > {Co–Ni} > {Ni–Ni}.

The products of thermodestruction of homo- and heterobinuclear Co(II) and Ni(II) hexamethylenediaminetetraacetates as electrocatalysts for oxygen reduction are studied. As revealed, the maximum activity in oxygen electroreduction is manifested by electrocatalysts containing pyrolysis products of cobalt complex obtained at 600°C. As shown, the activity of electrocatalysts

increases due to formation of active centres (nanoinclusions) on the surface of carbon matrix. Electrocatalyst activity depending on the ratio of metals in homo- and heterobinuclear complexes with  $H_4Hmdta$  decreases in the series:  $\{Co-Co\} > \{Co-Ni\} > \{Ni-Ni\}$ .

**Ключевые слова:** биядерные комплексы, электрокатализ, электрокатализатор, гексаметилендиаминтетраацетат, восстановление кислорода.

*(Получено 7 октября 2008 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в химических источниках тока (ХИТ) и топливных элементах (ТЭ) с кислородным катодом используют электрокатализаторы на основе платины [1, 2] или продуктов пиролиза металлорганических комплексов  $d$ -металлов с фталоцианинами и порфиринами [3]. Однако такие электрокатализаторы имеют ограниченное применение из-за их большой стоимости. Разработка новых электрокатализаторов восстановления кислорода для ХИТ, ТЭ и сенсоров связана с получением материалов, представляющих собой пористые углеродные матрицы с нанесенными на их поверхность наночастицами [4]. Такие наночастицы представляют собой каталитически активные центры в электрокатализаторах [5]. Одним из способов получения активных наночастиц на поверхности углеродного носителя является термообработка солей или комплексов, предварительно адсорбированных из растворов и внедренных в пористую структуру углеродной матрицы. Как было показано ранее [6], применение координационных соединений  $3d$ -металлов по сравнению с солями как прекурсоров для получения электрокатализаторов более перспективно в связи с их многообразием и получением меньших по размеру активных центров. В зависимости от среды (восстановительная, окислительная или инертная) в которой проводится термодеструкция комплексов возможно получение активных центров в виде металлов, оксидов или металлорганических остатков на поверхности углеродного носителя. Определить природу активных центров в электрокатализаторах важно для создания эффективных и дешевых электрокатализаторов, что в будущем позволит заменить дорогостоящие благородные металлы, обычно применяемые в ХИТ и ТЭ.

В данной работе нами рассмотрен механизм образования активных центров и определена их природа при термическом разложении в атмосфере аргона гомо- и гетеробиядерных комплексных прекурсоров, содержащих  $Co(II)$  и  $Ni(II)$  и гексаметилендиаминтетраацетат ( $Hmdta^{4-}$ ). Наличие в таких гомо- и гетеробиядерных комплексах донорных центров  $Co(II)$  и  $Ni(II)$  пространственно разделенных длинной гексаметиленовой цепочкой  $Hmdta^{4-}$  позволит по-

лучить электрокатализаторы восстановления кислорода с новыми электрокаталитическими свойствами.

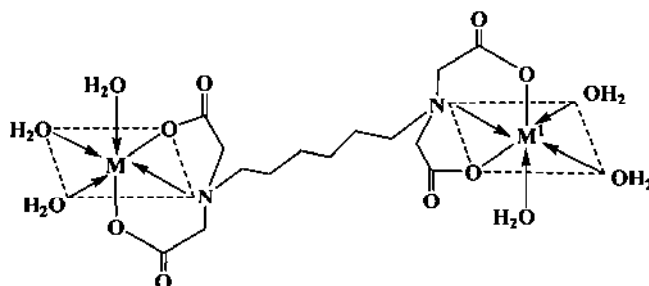
## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза гомо- и гетеробиядерных комплексов *3d*-металлов с  $\text{Hmdta}^{4-}$  предварительно готовили исходные водные растворы гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты, ацетатов  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Затем к раствору  $\text{H}_4\text{Hmdta}$  добавляли растворы ацетатов при мольном соотношении  $\text{Hmdta}^{4-}:M^I = 1:2$  (где  $M^I$  — ионы металлов кобальта или никеля) и получали гомобиядерные комплексы, а для гетеробиядерных брали растворы с соотношением  $\text{Hmdta}^{4-}:M:M^I = 1:1:1$  (где  $M = \text{Co}^{2+}$  и  $M^I = \text{Ni}^{2+}$ ). Через  $\cong 12$  часов из растворов выпадали кристаллические осадки  $[\text{Co}_2\text{Hmdta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (комплекс 1) розового,  $[\text{Ni}_2\text{Hmdta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (комплекс 2) ярко-голубого и  $[\text{NiCoHmdta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (комплекс 3) серого цвета.

Практический выход продуктов составлял 90% и был обеспечен за счёт образования слабой уксусной кислоты.

На основании анализа продуктов синтеза гексаметилендиаминтетраацетатов *3d*-металлов было установлено, что во всех случаях образуются биядерные комплексы, с соотношением  $\text{Hmdta}^{4-}$  к ионам металлов как 1:2.

Строение одного из таких комплексов (3) представлено ниже:



Методика приготовления электрокатализаторов была следующая: гомо- (1, 2) и гетеробиядерные (3) комплексы в расчете на 10% -е содержание металлов к активированному углю СИТ-1 наносили из водных растворов методом адсорбции на поверхность активированного угля дисперсностью менее 50 мкм и удельной поверхностью 850 м<sup>2</sup>/г (по БЭТ), при температуре 20°C. Уголь с адсорбированным комплексом сушили при комнатной температуре в течение суток. Затем навеску 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 и термообработывали в диапазоне температур 200–800°C с шагом 200°C.

Разложение комплексов было исследовано термогравиметрически путем снятия DTA, DTG и TG кривых на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (массой  $\approx 150$  мг) проводили со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20–1000°C. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия. Для анализа продуктов пиролиза применяли метод термодесорбции с масс-спектроскопическим анализом десорбируемых частиц в интервале температур 20–800°C при скорости нагрева 10°C·мин<sup>-1</sup> (масс-спектрометр МХ-1302М, вакуум 10<sup>-6</sup> Па; навеска комплекса  $\approx 1$  мг).

Электрохимические характеристики получали из стационарных поляризационных кривых электровосстановления кислорода, снятых на «плавающем» газодиффузионном электроде [7] в 1М КОН при температуре 20°C в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. «Плавающий» газодиффузионный электрод готовили и наносили катализатор, так же как и в работе [6]. Стационарные поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме по точкам на потенциостате ПИ-50-1.1 с шагом 10 мВ. Изменение тока регистрировали миллиамперметром М2020.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании анализов термогравиметрии и масс-спектрометрии десорбируемых частиц показано, что термическое разложение всех комплексов протекает однотипно: начинается с дегидратации в две стадии и затем заканчивается окислительной деструкцией молекул комплексов с образованием конечных продуктов глубокого распада в

**ТАБЛИЦА 1.** Результаты термического разложения комплексов с Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Hmdta<sup>4-</sup>.

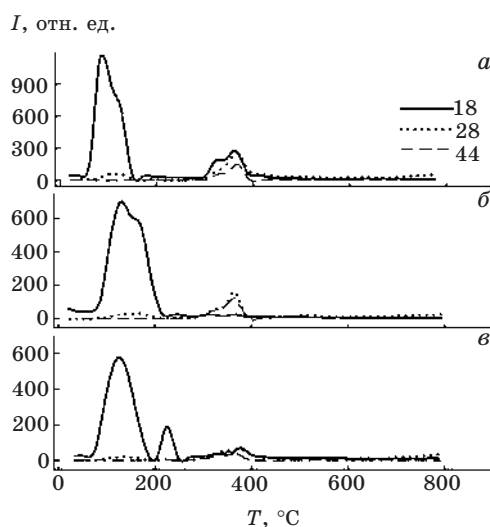
Комплекс	Стадии	t, °C	Убыль массы, %		Суммарная потеря частиц	Десорбируемые частицы на масс-спектрах
			получено	вычислено		
1	I	50–80	6,2	6,3	2 H <sub>2</sub> O	(18) H <sub>2</sub> O
	II	80–140	11,7	12,6	4 H <sub>2</sub> O	(18) H <sub>2</sub> O
	III	140–550	55	53,4	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub>	(28) CH <sub>2</sub> N, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , (44) CH <sub>2</sub> NO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
2	I	100–150	6,0	6,3	2 H <sub>2</sub> O	(18) H <sub>2</sub> O
	II	150–250	11,7	12,6	4 H <sub>2</sub> O	(18) H <sub>2</sub> O
	III	250–500	58,3	54,8	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	(28) CH <sub>2</sub> N, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , (44) CH <sub>2</sub> NO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
3	I	100–170	6,2	6,3	2 H <sub>2</sub> O	(18) H <sub>2</sub> O
	II	170–270	11,7	12,6	4 H <sub>2</sub> O	(18) H <sub>2</sub> O
	III	250–550	55,3	54,1	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5,75</sub>	(28) CH <sub>2</sub> N, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , (44) CH <sub>2</sub> NO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O

виде оксидных соединений соответствующих металлов. В таблице 1 приводятся данные термических исследований.

Как видно из табл. 1, все комплексы разлагаются в три стадии. Начало термолиза комплексов сопровождается эндотермическим эффектом (в интервале температур 50–170°C), при котором происходит отщепление двух молекул кристаллизационной воды из комплексов, причем гомобиядерный комплекс с кобальтом термически менее стабильный (температура отщепления двух молекул воды составляла 50–80°C), тогда как для комплексов с никелем температура составляла от 100 до 170°C.

В результате следующего эндоэффекта (80–250°C) из комплексов удаляется еще 4 молекулы H<sub>2</sub>O. Причем для менее устойчивого комплекса 1 последующие четыре молекулы воды удаляются до 140°C в отличие от комплексов 2 и 3, в которых молекулы отщепляются при температурах от 150 до 270°C.

В масс-спектрах десорбируемых частиц продуктов термолиза наблюдается большой пик для H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ), что хорошо видно из рис. 1. В зависимости от температуры, при которой происходит отщепление воды из комплексов, наблюдаемый пик для комплексов также разный и согласуется с данными термогравиметрического анализа. Для комплекса 1 максимальная его величина наблюдается в интервале температур 50–140°C (рис. 1, а), а для комплексов 2, 3 — 100–270°C (рис. 1, б, в). Пики десорбции 2-х и 4-х молекул воды для гомо-



**Рис. 1.** Термодесорбционные масс-спектры разрушения гомо- и гетеробиядерных комплексов 1 (а), 2 (б), 3 (в), где  $T$  — температура нагрева (°C),  $I$  — интенсивность ионного тока (отн. ед.), отношение массы к заряду частицы  $m/z = 18, 28$  и  $44$ .

биядерных комплексов с кобальтом и никелем перекрываются друг другом, а для гетеробиядерного кобальт-никелевого комплекса они разделены.

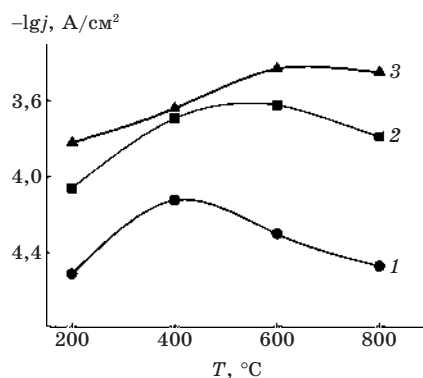
Следует отметить, что достаточно высокая температура дегидратации объясняется, видимо, особым способом упаковки молекул воды за счет образования сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей, что характерно для различных комплексонатов с металлами [8].

Дальнейшее термическое разложение комплексов (после 140°C для комплекса 1 и 250°C для комплексов 2 и 3) сопровождается рядом экзоэффектов с убылью массы. На этом этапе происходит декарбоксилирование, разрыв связей лиганда с комплексообразователями, дальнейшее выгорание органической части молекул. На масс-спектрах видно появление пиков таких частиц  $\text{CNH}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  (28) и  $\text{CH}_2\text{NO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$  (44). Конечными продуктами в результате пиролиза при 600°C, исходя из структуры комплексов с  $\text{Hmdta}^{4-}$ , образуются активные центры в виде оксидов металлов не связанных между собой, в соответствии с общей потерей массы это оксиды *d*-металлов или их смеси:  $2\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$  (комплекс 1),  $2\text{NiO}$  (комплекс 2) и  $4\text{NiO}\cdot 2\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$  (комплекс 3).

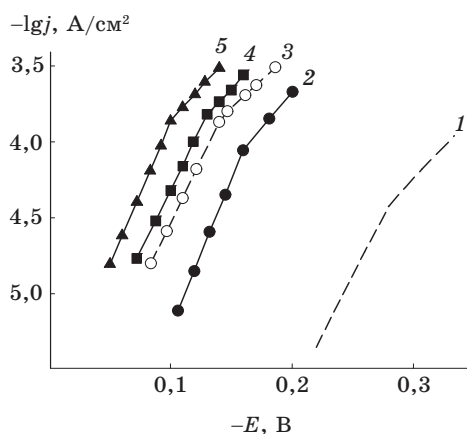
Такие активные центры, вероятно, получаемые на поверхности углеродного носителя, обладают более высокой электропроводностью по сравнению с оксидами, используемыми в качестве катализаторов, что приводит к повышению электрокаталитических свойств.

На рисунке 2 представлены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры пиролиза для гомо- и гетеробиядерных комплексов с  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ .

Как видно из рисунка, при возрастании температуры для комплексов 1, 3, скорость электровосстановления увеличивается, а оп-



**Рис. 2.** Зависимости скорости электровосстановления кислорода в 1 М растворе  $\text{KOH}$  при 20°C ( $E = -0,15$  В) от температуры пиролиза на катализаторах, полученных из комплексов: 1 — (3), 2 — (1), 3 — (2).



**Рис. 3.** Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода снятые в 1 М растворе КОН при 20°C: гидрофобизированная сажа — 1, СИТ-1 — 3, и электрокатализаторы полученные при 600°C из комплекса 1 — 5, комплекса 2 — 3 и из комплекса 3 — 4.

**ТАБЛИЦА 2.** Кинетические характеристики электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах в 1 М КОН при 20°C.

№ п/п	Катализатор	Температура пиролиза, °С	$E_{ст}, В$	$\partial E / \partial \lg j, В$		$j_0, А/см^2$
				$b_1$	$b_2$	
1	сажа П-803	—	-0,120	0,060	0,117	$1,00 \cdot 10^{-7}$
2	СИТ-1	—	-0,036	0,068	0,128	$3,90 \cdot 10^{-6}$
3	[Co <sub>2</sub> Hmdta·6H <sub>2</sub> O] + СИТ-1	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	$5,94 \cdot 10^{-6}$
4	[Ni <sub>2</sub> Hmdta·6H <sub>2</sub> O] + СИТ-1	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	$5,02 \cdot 10^{-7}$
5	[NiCoHmdta·6H <sub>2</sub> O] + 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	$7,92 \cdot 10^{-6}$

тимальной температурой пиролиза является 550–650°C — для комплекса 1, 500–600°C — для комплекса 3.

Для комплекса 2 наиболее высокие характеристики получены при 350–450°C, с увеличением температуры активность катализатора на основе этого комплекса с никелем падает и уменьшается к 800°C, что также подтверждается данными кинетических характе-

ристик реакции электровосстановления кислорода, приведенными в табл. 2, на исследуемых катализаторах.

Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются при температуре пиролиза 600°C для комплексов 1 и 3, а для комплекса 2 — при 400°C. Кинетические углы наклонов стационарных поляризационных кривых лежат в пределах  $b_1 = 0,054-0,066$  В,  $b_2 = 0,10-0,12$  В, а токи обмена для электрокатализаторов восстановления кислорода находятся в интервале от  $2,20 \cdot 10^{-7}$  до  $7,01 \cdot 10^{-6}$  А·см<sup>-2</sup>, что соответствует процессу восстановления кислорода с замедленным присоединением первого электрона [3].

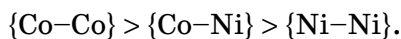
Стационарные поляризационные кривые восстановления кислорода для катализаторов, полученных при 600°C в атмосфере аргона, приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, сдвиг стационарных поляризационных кривых по сравнению с углом составлял для катализаторов, полученных из комплекса 1, 0,08 В, а из комплекса 3 — 0,04 В. Катализаторы, полученные из комплекса 2 нанесенного на уголь, ухудшали его характеристики, что проявляется сдвигом кривой в отрицательную сторону относительно активированного угля СИТ-1.

#### 4. ВЫВОДЫ

Термодеструкция гомо- и гетеробиядерных комплексов с Со(II) и Ni(II) протекает с отщепления кристаллизационных молекул воды и заканчивается с образованием оксидов соответствующих металлов.

Показано, что наиболее активны электрокатализаторы, которые в своем составе содержат активные центры в виде оксидных соединений кобальта. При этом катализаторы с более высоким содержанием кобальта имеют большую активность по сравнению с катализаторами, в которых активные центры содержат оксиды никеля, которые проявляют меньшую активность в реакции электровосстановления кислорода.

Установлено, что наиболее активные электрокатализаторы получены при температуре 600°C из гомобиядерного комплекса с кобальтом, причем активные центры, в которых представляют собой оксиды кобальта. Активность электрокатализаторов в зависимости от типа металлов в гомо- и гетеробиядерных комплексах с Hmdta<sup>4-</sup> уменьшается в ряду:



#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. Xingwen and Ye. Siyu, *J. of Power Sources*, **172**, No. 1: 133 (2007).



2. Y. Verde, G. Alonso, V. Ramos et al., *Applied Catalysis A: General*, **277**, No. 1–2: 201 (2004).
3. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Г. В. Жутаева, *Электрохимия*, **40**, № 11: 1369 (2004).
4. L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson et al., *J. of Power Sources*, **156**, No. 2: 171 (2006).
5. В. А. Гринберг, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин и др., *Электрохимия*, **43**, № 1: 72 (2007).
6. Ю. К. Пирский, А. В. Березовская, Е. А. Шульженко, В. С. Кублановский, *Вопросы химии и хим. технологии*, № 1: 141 (2007).
7. Г. В. Штейнберг, И. А. Кукушкина, В. С. Багоцкий, М. Р. Тарасевич, *Электрохимия*, **15**, № 4: 527 (1979).
8. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов, *Комплексы и комплексоны металлов* (Москва: Химия: 1988).