УДК 544.65 + 546.26 + 541.644

ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ Co-N-C ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ОСНОВІ ПОЛІ(м-ФЕНІЛЕНДІАМІНУ)

Студ. П.О. Мовчун, гр. БТЕ-1-14
Науковий керівник доцент Ю.В. Борисенко[1]
Науковий керівник Я.І. Курись[2]
[1]Київський національний університет технологій та дизайну
[2]Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

Мета і завдання. Встановлення впливу умов одержання, природи та вмісту d-металу на активність у реакції відновлення кисню (РВК) карбонізованих Me-N-C (Me = Co, Fe) електрокаталізаторів, одержаних із застосуванням полі(м-фенілендіаміну) (ПМФДА) як джерела азоту. Для досягнення мети вирішувались такі основні завдання:

− одержання Co-N-C та Fe-N-C композитів із застосуванням як безпосередньо ПМФДА, так і відповідного мономеру в суміші з окисником;

− встановлення впливу умов одержання, природи та вмісту d-металу на характеристики зазначених Me-N-C композитів як електрокаталізаторів РВК у кислому електроліті.

Об'єкт та предмет дослідження. *Об'єкти дослідження* – Co-N-C та Fe-N-C електрокаталізатори РВК, що одержані із застосуванням ПМФДА та нанорозмірних вуглецевих матеріалів. *Предмет дослідження* – залежність активності у РВК зазначених Me-N-C електрокаталізаторів від умов їх одержання, природи та вмісту d-металу.

Методи та засоби дослідження. Дослідження електрохімічних властивостей гібридних Me-N-C нанокомпозитів у РВК та стабільності їх функціонування проводили методами циклічної вольтамперометрії та хроноамперометрії з використанням комп'ютеризованого електрохімічного комплексу на базі потенціостату ПІ-50-1.1. Розрахунок електрохімічно активної площі поверхні електродів, модифікованих Me-N-C електрокаталізаторами здійснювали шляхом визначення ємності подвійного електричного шару немодифікованого та модифікованих електродів за допомогою потенціостату AUTOLAB PGSTAT302N.

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Вперше встановлено, що використання при одержанні гібридних Me-N-C нанокомпозитів замість попередньо синтезованого ПМФДА суміші мономеру з окисником не знижує, а навіть призводить до деякого покращення активності електрокаталізатору в РВК, що дозволяє спростити методику одержання такого типу матеріалів.

Результати дослідження. Co-N-C та Fe-N-C композити отримували шляхом високотемпературної обробки відповідної суміші, що містила у різних співвідношеннях попередньо синтезований ПМФДА або м-фенілендіамін з $(NH_4)_2S_2O_8$ (джерело азоту), нанорозмірний вуглецевий матеріал (ацетиленову сажу, оксид графену – ОГ, або електрохіміно одержаний багатошаровий графен – БШГ) як джерело вуглецю, а також $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$ або $FeCl_3$. Піроліз проводили у трубчатій печі в потоці аргону (800ºС, 2 год – у випадку Co-вмісних та 900ºС, 3 год – Fe-вмісних композитів).

В результаті проведених електрохімічних досліджень було встановлено, що для наноелектрокаталізаторів, одержаних із застосуванням попередньо синтезованого полімеру – Co-$N_{(пол)}$-C – найбільш ефективним у РВК виявився композит, при формуванні якого у вихідній реакційній суміші масове співвідношення ПМФДА/ацетиленова сажа дорівнювало 1:0,2. Даний факт можна пояснити тим, що під

час піролізу відбувається значна руйнація полімеру, тому для адекватної кількості азоту, який бере участь у формуванні каталітично активних центрів, необхідний надлишок ПМФДА у реакційній суміші.

Нами було показано, що застосування при одержанні Co-N-C нанокомпозиту замість ПМФДА суміші відповідного мономеру з окисником (за однакового співвідношення компонент – 1:0,2) не знижує, а навіть призводить до деякого покращення активності електрокаталізатору Co-N($_{мон}$)-0,2C в РВК – анодного зсуву E_{onset} та E_{max} на ~20-30 мВ, а також збільшення струму на 80 мкА. На підставі цього зроблено висновок про можливість використання як джерела азоту при формуванні зазначених електрокаталізаторів суміші мономер-окисник, що дає змогу спростити методику одержання такого типу матеріалів.

З метою встановлення впливу природи d-металу на прояв електрокаталітичної активності відповідних Me-N-C нанокомпозитів у РВК, нами були досліджені електрохімічні властивості одержаних за однакових умов нанокомпозитів Co-N($_{мон}$)-0,2C та Fe-N$_{(мон)}$-0,2C в насиченій киснем 0,05 М H_2SO_4. При цьому було встановлено, що заміна кобальта на залізо у складі композитного каталізатора призводить до зміщення значень E_{onset} та E_{max} в область більш позитивних потенціалів (на 100 та 50 мВ, відповідно), що свідчить про вищу активність у зазначеному процесі Fe-вмісного електрокаталізатору. Відомо, що в одержаних піролізом гібридних Me-N-C електрокаталізаторах відповідальними за активність у РВК є C/MeN_x або C/N_x-центри, на яких відбувається адсорбція, активація і каталітичні перетворення кисню. Враховуючи це, підвищення активності розглянутих електрокаталізаторів при заміні в них в процесі формування Co на Fe може бути пов'язано з відмінностями в каталітично активних центрах, обумовлених природою d-металу, який безпосередньо бере участь в них (C/MeN_x), або сприяє їх формуванню (C/N_x).

Для встановлення впливу типу вуглецевого компоненту на активність Co-N-C електрокаталізаторів на основі ПМФДА, нами були одержані карбонізовані композити Co-N($_{мон}$)-0,2ОГ (із застосуванням ОГ), Co-N($_{мон}$)-0,2БШГ (із застосуванням БШГ) та проведені їх електрохімічні дослідження в деаерованій та насиченій киснем 0,05М H_2SO_4. Зокрема, було виявлено, що заміна ацетиленової сажі на ОГ при формуванні Co-N-C нанокомпозиту призводить до збільшення каталітичних струмів у 7 разів, що може бути наслідком збільшення електрохімічно активної площі поверхні у випадку Co-N($_{мон}$)-0,2ОГ.

Методом хроноамперометрії встановлено достатньо високу стабільність розроблених гібридних електрокаталізаторів в процесі їх функціонування.

Висновки. Із застосуванням ПМФДА як джерела азоту отримані карбонізовані Co-N-C та Fe-N-C-електрокаталізатори РВК, найкращі з яких характеризуються у 0,05 М H_2SO_4 значеннями E_{onset} ~ 530-600 мВ та E_{max} ~ 440-490 мВ (відн. Ag/AgCl) та виявляють достатньо високу стабільність в процесі функціонування. З'ясовано вплив умов одержання, співвідношення між компонентами, типу d-металу та вуглецевого матеріалу на ефективність прояву активності одержаних електрокаталізаторів у РВК.

Показано, що використання при формуванні електрокаталізаторів суміші м-фенілендіаміну з окисником (замість полімеру) не знижує, а навіть призводить до деякого покращення їх активності у РВК, що дозволяє уникнути зайвої стадії при одержанні такого типу матеріалів.

Ключові слова: *реакція відновлення кисню, Co-N-C та Fe-N-C-електрокаталізатори, полі(м-фенілендіамін), нанорозмірні вуглецеві матеріали.*