

УДК 541.138.3

О.С.Крупенникова, Ю.К.Пирский, А.В.Гайдин, И.Н.Иваненко, Т.А.Донцова

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ**

Синтезированы композиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе окисленных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), модифицированных оксидами кобальта и никеля. Установлено, что во время синтеза с УНТ образуется углеродсодержащая фаза с наночастицами Co_3O_4 , при этом наблюдается разрушение УНТ. Показано, что композиционный материал, содержащий УНТ и наночастицы NiO , образует наноразмерные гетероструктуры, связанные между собой. Кобальтсодержащие композиционные электрокатализаторы проявляют более высокую активность по сравнению с никельсодержащими.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из условий широкого использования топливных элементов является наличие недорогих электрокатализаторов. В качестве электрокатализаторов восстановления кислорода в основном применяются металлы платиновой группы, которые имеют высокую стоимость [1, 2]. Использование в качестве подложек-носителей углеродных материалов [3], таких как активированные угли, углеродные сажи, графит, углеродные нанотрубки [4, 5], графитизированные материалы может уменьшить стоимость электрокатализаторов, но не решить вопрос широкого применения. Поэтому разработки в области создания новых электрокатализаторов, которые не будут содержать платину, перспективны и актуальны.

Развитие нанотехнологий способствует получению высокоэффективных электрокатализаторов на основе углеродных нанотрубок (УНТ), промотированных наночастицами некоторых переходных металлов или их оксидов [6]. Оксиды *3d*-металлов со структурой шпинели являются эффективными электрокатализаторами процесса восстановления молекулярного кислорода [7—10]. Катоды, в состав которых входят шпинели, в химических источниках тока с воздушным (кислородным) электродом, топливных элементах и сенсорах со щелочным электролитом, могут обеспечить высокие электрохимические характеристики. Однако низкая электрическая проводимость шпинелей не позволяет эффекти-

вно их использовать в электрохимических устройствах. Нанесение шпинели на углеродную матрицу и создание на их основе активных наноструктурных центров на углеродной поверхности позволит улучшить электрохимические характеристики и решить некоторые проблемы с их проводимостью.

В данной работе синтезированы наногетероструктурные композиционные электрокатализаторы на основе окисленных многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных оксидами кобальта и никеля, исследована их природа и каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для получения электрокатализаторов в качестве углеродного носителя использовали порошок многослойных углеродных нанотрубок. Синтез наноконпозиционных электрокатализаторов восстановления кислорода на основе УНТ, оксидов кобальта и никеля проводили по двум методикам.

По первой методике растворяли 0.3 мг поверхностно-активного вещества (SLES) в дистиллированной воде. В полученный раствор вносили 0.3 г предварительно окисленных азотной кислотой УНТ и обрабатывали полученную суспензию ультразвуком в течение 1 ч. Затем в суспензию добавляли 0.3 г хлорида кобальта или хлорида никеля с карбамидом, перемешивали и нагревали до 100 °С. Далее суспензию отфильт-

ровывали, сушили и термообработывали при 105 °С в течение 4 ч и 1 ч при 400 °С на воздухе. Полученные образцы нанокomпозиций по этой методике обозначали с кобальтом {Co₃O₄+УНТ} (1) и с никелем {NiO+УНТ} (1).

По второй методике в дистиллированную воду добавляли 1 г предварительно окисленных азотной кислотой углеродных нанотрубок и 0.5 г ацетатов металлов с последующей обработкой полученной суспензии в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Затем в суспензию добавляли аммиачный раствор, которым доводили рН до 9.5, и перемешивали в течение 20 мин. Затем суспензию фильтровали, а полученный осадок сушили при 105 °С в течение 4 ч и прокаливали при 400 °С 1 ч на воздухе. По второй методике синтезированные нанокomпозиции обозначали с кобальтом {Co₃O₄+УНТ} (2) и с никелем {NiO+УНТ} (2).

Для определения фазового состава нанокomпозиций проводили рентгенофазовый анализ с помощью рентгеновской дифракции с диапазоном угла 2θ=10—80° при длине волны 1.54148 Å. Морфологию и структурные характеристики исследуемых образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50 VP при увеличенном напряжении 5 кВ, путем анализа ПЭМ-изображений.

Дифрактограммы электрокатализаторов с кобальтом и никелем приведены на рис. 1. Их анализ показал, что электрокатализатор, содержащий кобальт, представляет собой аморфный углеродсодержащий порошок с включениями фазы (Co₃O₄) кобальтовой шпинели 2θ=36.9 (100 %), 31.3 (35 %), 59.4 (30 %); 65.3 (34 %) и параметром кубической решетки *a*=8.083 нм, причем дифракций УНТ не наблюдалось. Электрокатализатор, содержащий никель, представляет собой углеродсодержащий порошок с фазой углеродных нанотрубок и величиной 2θ=26.62 град и фазой (NiO) оксида никеля с 2θ=43.32 (100 %), 37.28 (60 %), 62.91 (30 %) и параметрами гексагональной решетки *a*=2.955, *c*=7.227 нм.

На ПЭМ-изображениях электрокатализаторов и углеродных нанотру-

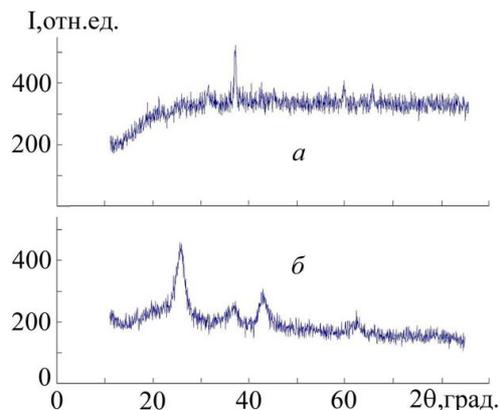


Рис. 1. Дифрактограммы композиционных электрокатализаторов, полученных на многослойных УНТ: *a* — с кобальтом {Co₃O₄+УНТ}(1); *б* — с никелем {NiO+УНТ}(1).

бок, которые представлены на рис. 2, видно, что кобальтовая шпинель (рис. 2, *a*) образует наночастицы размером порядка 10 нм, при этом УНТ на этом изображении отсутствуют. Наночастицы оксида никеля в отличие от кобальтовой шпинели осаждаются на окисленных нанотрубках в виде наночастиц размером 10—20 нм (рис. 2, *б*). Немодифицированные многостенные углеродные нанотрубки на рис. 2, *в* имеют внешний диаметр 20—30 нм. Таким образом, на основании

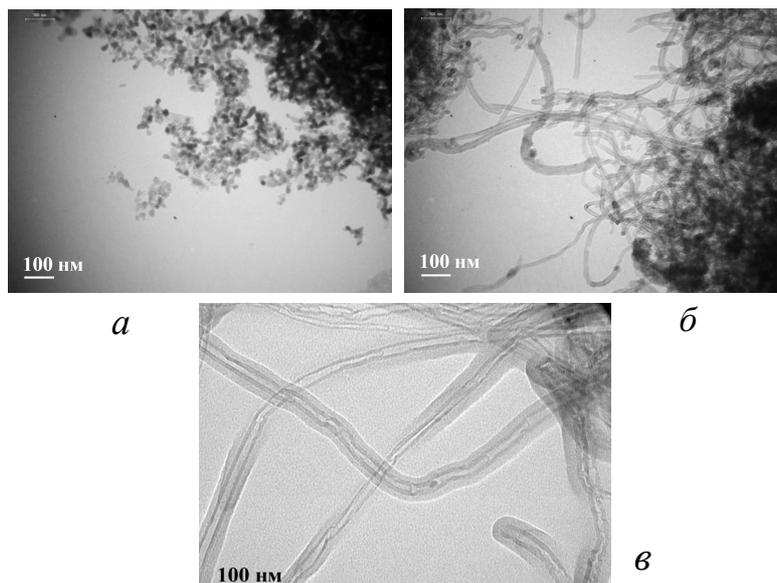


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов нанокomпозиционных электрокатализаторов: *a* — {Co₃O₄+УНТ}(1); *б* — {NiO+УНТ}(1); *в* — УНТ.

этих данных можно предположить, что во время синтеза кобальтсодержащей наноконпозиции при повышенных температурах происходит разрушение УНТ из-за кобальта, который при образовании Co_3O_4 участвует в процессе этого разрушения с образованием углеродсодержащей наноконпозиции $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов сопоставляли с активностью немодифицированных углеродных нанотрубок. Электрохимические свойства полученных наноконпозитов исследовали на "плавающем" газодиффузионном электроде [11] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с раздельными катодным и анодным пространствами при температуре 20°C , на потенциостате ПИ-50-1.1 в растворе 1 М КОН. Ток регистрировали милливольтмиллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку, спрессованную под давлением 5–7 МПа, из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом (ПТФЭ) сажи {П-803+ПТФЭ} массой 300 мг, диаметром 10 мм, плотностью $0.95 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и толщиной 2 мм. В таблетку впрессовывали никелевый токоотвод. Сажу использовали марки П-803 (ГОСТ 7885-86) и фторопластовую эмульсию ФП-4Д (ТУ 6-05-12-46-76). На поверхность газодиффузионного электрода наносили тонкий слой (монослой частиц) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более $1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, 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 которой видны некоторые зависимости. Наиболее высокие величины токов обмена ($j_0 = 2.50 \cdot 10^{-3} \text{ А/г}$) наблюдаются для катализаторов с кобальтовой шпинелью, полученных по первому методу. Для катализаторов с оксидом никеля, полученных по этому же методу, токи обмена ниже ($j_0 = 1.58 \cdot 10^{-3} \text{ А/г}$), однако они выше, чем токи обмена у катализаторов, по-

Кинетические параметры электрокатализаторов реакции восстановления кислорода на плавающем газодиффузионном электроде в 1 М КОН

Исследуемая система	$-E_{\text{ст}}$	b_1	b_2	$j_0, \text{ А/г}$
	В			
{П-803 + ПТФЭ}	0.120	0.060	0.120	$1.00 \cdot 10^{-4}$
УНТ неокисленные	0.125	0.035	0.080	$1.0 \cdot 10^{-3}$
УНТ окисленные	0.135	0.035	0.075	$7.9 \cdot 10^{-4}$
{ Co_3O_4 + УНТ}(1)	0.060	0.045	0.120	$2.50 \cdot 10^{-3}$
{ Co_3O_4 + УНТ}(2)	0.020	0.050	0.120	$7.90 \cdot 10^{-4}$
{NiO + УНТ}(1)	0.110	0.050	0.110	$1.58 \cdot 10^{-3}$
{NiO + УНТ}(2)	0.070	0.050	0.110	$3.98 \cdot 10^{-4}$

лученных по второму методу. Из таблицы также видно, что токи обмена для неокисленных нанотрубок выше по сравнению с их окисленной формой. В электрокатализаторах, полученных на окисленных многослойных УНТ, могут образовываться фазы металлов или оксидов на их поверхности, тогда как на неокисленных УНТ каталитически активные фазы на поверхности не образуются. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых на электрокатализаторах с УНТ лежат в пределах: $b_1 = 0.035\text{—}0.050 \text{ В}$, $b_2 = 0.080\text{—}0.120 \text{ В}$.

На рис. 3. представлены стационарные поляризационные кривые скорости электровосста-

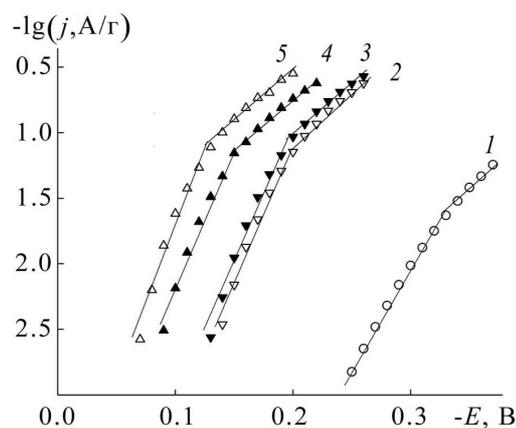


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20°C на подложке {П-803+ПТФЭ} (1) для катализаторов: {NiO + УНТ}(1) (2); {NiO + УНТ}(2) (3); $\{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{УНТ}\}$ (2) (4); $\{\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{УНТ}\}$ (1) (5).

новления кислорода композиционных электрокатализаторов на основе УНТ и оксидов никеля и кобальта. Как видно из рисунка, наиболее активны электрокатализаторы с кобальтовой шпинелью, причем характеристики образца, полученного по первому методу, выше, чем характеристики нанокмползита по второму методу. Стационарная поляризационная кривая для кобальтовой шпинели сдвинута в положительную сторону относительно углеродных нанотрубок на 0.09 В. Из рис. 3. следует, что электрокатализаторы, полученные с оксидом никеля на УНТ, показывают активность, сравнимую с углеродными нанотрубками.

Таким образом, из проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что электрокатализаторы с кобальтом и никелем на УНТ образуют нанокмпозиционный материал, активный в реакции восстановления кислорода. Электрокатализаторы, полученные с кобальтом, содержат наноразмерные фазы кобальтовой шпинели с углеродом ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$), а с никелем — фазу нанокластеров оксида никеля (II), закрепленных на УНТ ($\text{NiO}/\text{УНТ}$). Электрокатализаторы, содержащие кобальтовую шпинель, как и предполагалось, имеют более высокую активность по сравнению с катализатором, содержащим оксид никеля. Каталитически активные центры в таком катализаторе образуются на поверхности углеродного носителя благодаря дефектным структурам шпинели, которые способствуют образованию катионных вакансий, повышению электрической проводимости и, как следствие, приводят к улучшению электрохимических характеристик. Проведенное исследование показало перспективность работ по получению электрокатализаторов, содержащих в качестве матрицы-носителя окисленные многослойные углеродные нанотрубки, модифицированные оксидными соединениями переходных металлов.

Синтезированные электрокатализаторы могут быть использованы в топливных элементах, металловоздушных химических источниках тока и сенсорах со щелочным электролитом.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано композиційні електрокатализатори відновлення кисню на основі окислених багатотрубових вуглецевих нанотрубок (ВНТ), модифікованих оксидами кобальту та нікелю. Встановлено, що під час синтезу з ВНТ утворюється вуглецьвмісна фаза з наночастинками Co_3O_4 , при цьому спостерігається руйнування ВНТ. Показано, що композиційний матеріал, що містить ВНТ і наночастки NiO , утворює нанорозмірні гетероструктури, що пов'язані між собою. Кобальтвмісні композиційні електрокатализатори проявляють більш високу активність у порівнянні з нікельвмісними.

SUMMARY. Composite electrocatalysts for oxygen reduction based on oxidized multi-walled carbon nanotubes (CNT) modified with oxides of cobalt and nickel have been synthesized. It has been found that during the synthesis with CNTs a carbon phase with Co_3O_4 nanoparticles, destruction of CNTs being observed. It has been shown that the composite material containing carbon nanotubes and nanoparticles of NiO forms nanoscale heterostructures bonded to one another. Cobalt-containing composite electrocatalysts exhibit higher activity than the nickel-containing ones.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ye S. // J. Power Sourc. -2007. -**172**. -P. 133—144.
2. Yu X., Ye S. // Ibid. -2007. -**172**. -P. 145—154.
3. Rodriguez-Reinoso F. // Carbon. -1998, -**36**, № 3. -P. 159—175.
4. Lee J.Y., Liang K., Hyeok K. // Synth. Metals. -2005. -**150**, № 2. -P. 153—157.
5. Fang H.T., Sun X., Qian L. et al. // J. Phys. Chem. C. -2008. -**112**, № 15. -P. 5790—5794.
6. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 3. -С. 191—220.
7. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р. Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. - Киев: Наук. думка. -1986. -С. 44—71.
8. Уминский М.В., Колесникова И.П., Колесников А.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 5. -С. 46—49.
9. Уминский М.В., Макордей Ф.В., Колесникова И.П. и др. // Там же. -2005. -**71**, №5. -С. 57—60
10. А.с. 458324 СССР. // Открытия. Изобрет. -1975. -№ 4.
11. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.