

УДК 541.138.3

Ю.К.Пирский, О.С.Крупенникова, Т.Н.Панчишин, И.Н.Иваненко, Т.А.Донцова
КАТОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
И Ni-Co ШПИНЕЛИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ

Синтезированы композиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе никель-кобальтовой шпинели, модифицированной серебром, и окисленных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) для электрохимических систем со щелочным электролитом. Установлено, что добавки серебра положительно влияют на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода только в том случае, если серебро встраивается в структуру шпинели. Наиболее активные катализаторы получены с соотношением металлов Co:Ni как 2:1 или Co:Ni:Ag как 2:1:1.

ВВЕДЕНИЕ. Разработка новых эффективных электрокатализаторов восстановления кислорода для химических источников тока с воздушным (кислородным) электродом, сенсоров и низкотемпературных топливных элементов является актуальной задачей, несмотря на большое количество выполненных работ в данной области. Благородные металлы и их оксиды долгое время были и сейчас остаются типичными электрокатализаторами реакции восстановления кислорода. Необходимость использования дешевых электрокатализаторов, более стойких к примесям и загрязнениям в растворе, привела в итоге к рассмотрению следующего типа катализаторов, таких как, например, оксиды переходных металлов в чистой и в смешанной формах.

Смешанные оксиды переходных металлов d -элементов со структурой шпинели MM_2O_4 представляют группу материалов, показывающих хорошие электрокаталитические свойства для кислородного электрода [1, 2]. Достоинством этих систем являются высокая активность, дешевизна, достаточные запасы в природе, а также удовлетворительная термодинамическая стабильность. К недостаткам шпинелей, как, впрочем, и других оксидных полупроводниковых систем, относится низкая удельная поверхность и относительно высокое электрическое сопротивление. В более ранних наших работах [3, 4] были изучены сложные шпинели типа $M^mM'_xM_{2-x}O_4$ на основе металлов Co, Mn и Fe, нанесенных на активированные угли. Такие катализаторы, ввиду присут-

ствия неоднородных и крупных частиц углеродного носителя, можно использовать для систем с пористыми газодиффузионными электродами и щелочными электролитами.

В электрохимических системах с протонпроводящими мембранами для синтеза электрокатализаторов необходимо применять в качестве подложки не активированные угли, а сажи и углеродные нанотрубки, что позволит получать более однородные нанодисперсные порошки при изготовлении каталитического чернила для нанесения его на мембрану. Изучение серебра как потенциального металла для замены платины показало, что оно может обладать достаточно высокой активностью в реакции восстановления кислорода и при этом иметь меньшую стоимость [5]. Реакция электровосстановления кислорода на серебре может протекать как по двух-, так и по четырехэлектронному механизму, что зависит от состояния поверхности серебра, в частности от ее степени окисленности и электродного потенциала [6–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Электрокатализаторы готовили, применяя две методики синтеза, с разным соотношением Ni к Co, углеродных нанотрубок и серебра. Отличие первого метода заключалось в том, что синтез проводили без лимонной кислоты.

Согласно первому методу приготовления электрокатализаторов, брали растворы $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в необходимом количестве и вносили их в керамическую чашу, затем

© Ю.К.Пирский, О.С.Крупенникова, Т.Н.Панчишин, И.Н.Иваненко, Т.А.Донцова, 2014

добавляли порошок предварительно очищенных и окисленных многослойных углеродных нанотрубок. Полученную смесь выпаривали на водяной бане досуха на протяжении 6 ч. Осадок прогревали на воздухе при 300 °С в течение 2 ч. Образцы, содержащие Ni и Co в соотношении 1:1 и 40 % углеродных нанотрубок, обозначили как {УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)}, а при соотношении Ni и Co 1:2, без добавления УНТ — как {2Co:1Ni}. Аналогичным образом были приняты обозначения катализаторов {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)} и {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)}, в которых содержание УНТ составляло 80 %. В случае использования серебра, при котором предполагается его внедрение в структуру шпинели путем совместного выпаривания растворов нитратов кобальта, никеля и серебра, образцы обозначаются с Ag(s), а если серебро наносится на поверхность катализатора путем пропитывания уже приготовленного катализатора — с Ag(i) соответственно.

По второму методу для приготовления катализаторов к растворам нитратов кобальта и никеля добавляли лимонную кислоту, взятую в избытке. Затем полученный раствор выпаривали досуха на водяной бане. Осадок грели на воздухе при 400 °С в течение 2 ч. В зависимости от состава композита электрокатализаторы обозначали аналогично катализаторам, полученным по первому методу и описанным выше.

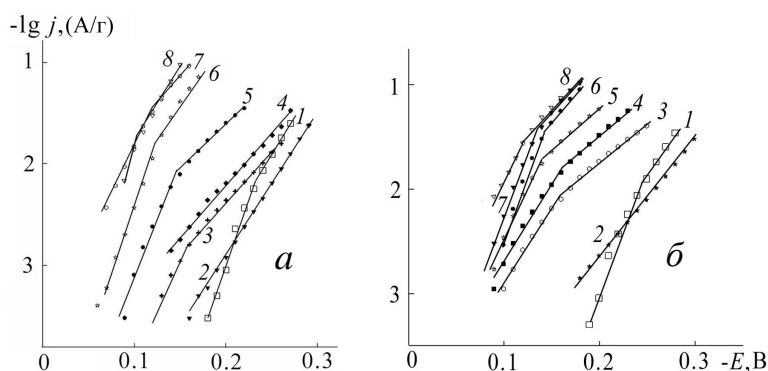
Электрохимические кинетические характеристики рассчитывали из стационарных поляризационных кривых электровосстановления кислорода, снятых на "плавающем" газодиффузионном электроде [15] в 1 М КОН и атмосфере кислорода при температуре 20 °С в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. "Плавающий" газодиффузионный электрод имел форму таблетки диаметром около 10 мм, плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 1 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом сажи П-803 {П-803 +30 % ПТФЭ} весом 300 мг, спрессованную под давлением 25 кгс/см², в которую был впрессован никелевый проволочный токоотвод. На поверхность электрода наносили очень тонкий слой частиц диаметром менее 20 мкм мелкодисперсного исследуемого катализатора в количестве не более 1 мг/см², который подпрессовывали давлением 50 кгс/см². Такое количество электрокатализатора обеспечи-

вало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора и кинетический режим проведения реакции [16]. На электропроводной пористой основе катализатор держался за счет сил адгезии. Количество исследуемого каталитически активного материала определяли за счет увеличения веса после подпрессовки порошка. Стационарные поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50–1.1 с шагом 10 мВ. Изменение тока регистрировали миллиамперметром М 2020. Потенциал измеряли по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучение потенциостатических зависимостей электрокатализаторов восстановления кислорода, полученных по методу 1 и измеренных с помощью газодиффузионного плавающего электрода в растворе 1 М КОН, показало, что катализаторы с меньшим содержанием УНТ — 40 % обладают более высокими электрокаталитическими характеристиками (рисунок а, кривая 5). Сдвиг стационарной поляризационной кривой в положительную сторону на 140 мВ наблюдается у катализаторов {2Co:1Ni:1Ag(i)} и {2Co:1Ni}. Для электрокатализаторов {УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)} — 100 и {4Co:1Ni:1Ag(s)} — 120 мВ соответственно. Также присутствует зависимость каталитической активности от соотношения содержания металлов в катализаторе Co и Ni. Наиболее активные катализаторы получены при Co:Ni = 2:1. Вероятно, что с таким соотношением образуется большее число активных центров шпинельной структуры для реакции восстановления кислорода. Наличие металла серебра в катализаторе немного увеличивает активность, а в целом мало влияет на ускорение реакции электровосстановления кислорода.

Самой слабой активностью обладала композиция {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)}, в которой образование шпинели было меньшим из-за малого количества металлов и соотношения кобальта к никелю 1:1, а также имело место образование простых оксидов, менее активных в реакции восстановления кислорода. Наличие большого количества углеродных нанотрубок приводило к уменьшению активной части катализатора, в которой могли бы формироваться оксиды со шпинельной структурой и, как следствие, наблюдалось снижение каталитических характеристик.

Кинетические параметры электровосстанов-



Потенциостатические поляризационные кривые восстановления O_2 на катализаторах, синтезированных по методам 1 (а) и 2 (б), снятые в 1 М КОН при 20 °С. а: 1 — {П-803+30%ПТФЭ}, 2 — {УНТ(80%)+(1Co:1Ni)}, 3 — {УНТ(80%)+(2Co:1Ni)}, 4 — {УНТ(80%)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}, 5 — {УНТ(40%)+(1Co:1Ni)}, 6 — {4Co:1Ni:1Ag(s)}, 7 — {2Co:1Ni:1Ag(i)}, 8 — {2Co:1Ni}; б: 1 — {П-803+30%ПТФЭ}, 2 — {УНТ(80%)+(2Co:1Ni)}, 3 — {УНТ(80%)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}, 4 — {УНТ(80%)+(1Co:1Ni)}, 5 — {УНТ(40%)+(1Co:1Ni)}, 6 — {4Co:1Ni:1Ag(s)}, 7 — {2Co:1Ni}, 8 — {2Co:1Ni:1Ag(i)}.

ления кислорода на синтезированных электрокатализаторах по первому методу приведены в таблице, из которой видны некоторые закономерности изменения кинетических параметров электрокатализаторов восстановления кислорода. Тафелевские углы наклонов стационарных поляризационных кривых $\partial E/\partial \lg j$ для катализаторов лежат в границах: $b_1 = 0.040 - 0.058$ В, $b_2 = 0.74 - 0.120$ В. Наибольший расчетный ток обмена был получен у катализатора {2Co:1Ni}+Ag(i) с величиной $j_0 = 1.26 \cdot 10^{-2}$ А/г. Наименьшие токи обмена у катализаторов {УНТ(80%)+(1Co:1Ni)} и {УНТ(80%)+(2Co:1Ni)} без присутствия серебра. Порядок тока обмена у них составлял 10^{-7} А/г, что свидетельствует об их слабой активности в реакции восстановления кислорода.

У двух электрокатализаторов {2Co:1Ni}+Ag(i) и {УНТ(80%)+(2Co:1Ni:1Ag(s))} наблюдался только один угол наклона, что связано, вероятно, как с восстановлением кислорода на электроде, так и с электрохимической кинетикой восстановления оксида серебра. В образце катализатора {4Co:1Ni:1Ag(s)} присутствуют активные центры, такие как никель-кобальтовая шпинель, и шпинельные структу-

ры кобальта с инкорпорированным серебром, что зависит, вероятно, от количества и соотношения исходных прекурсоров.

Для электрокатализаторов, полученных по методу 1, наблюдается следующий ряд увеличения электрохимической активности в реакции электровосстановления кислорода: {УНТ(80%)+(1Co:1Ni)} < {УНТ(80%)+(2Co:1Ni)} < {УНТ(80%)+(2Co:1Ni:1Ag(s))} < {УНТ(40%)+(1Co:1Ni)} < {4Co:1Ni:1Ag(s)} < {2Co:1Ni:1Ag(i)} < {2Co:1Ni}.

Стационарные поляризационные зависимости для электрокатализаторов восстановления кислорода, полученных методом 2, как и в первом случае, показывают, что катализаторы с меньшим содержанием УНТ(40%) обладают также более высокими электрокаталитическими характеристиками (рисунок

б, кривая 5). Сдвиг стационарной поляризационной кривой в положительную сторону на 140

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на катализаторах, синтезированных по методам 1 и 2 в 1 М КОН при температуре 20 °С

Катализатор	$-E_{st}$, В	$\partial E/\partial \lg j$, В		j_0 , А/г
		b_1	b_2	
Метод 1				
{П-803+30%ПТФЭ}	0.121	0.065	0.126	$1.00 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(40%)+(1Co:1Ni)}	0.083	0.045	0.087	$1.99 \cdot 10^{-4}$
{2Co:1Ni}	0.023	0.058	0.120	$7.94 \cdot 10^{-4}$
{(2Co:1Ni)+Ag(i)}	0.099	0.113	0.113	$1.26 \cdot 10^{-2}$
{4Co:1Ni:1Ag(s)}	0.048	0.041	0.119	$2.51 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(80%)+(1Co:1Ni)}	0.036	0.041	0.074	$7.94 \cdot 10^{-7}$
{УНТ(80%)+(2Co:1Ni)}	0.033	0.040	0.115	$3.16 \cdot 10^{-7}$
{УНТ(80%)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}	0.029	0.090	0.090	$5.62 \cdot 10^{-5}$
Метод 2				
{П-803+30%ПТФЭ}	0.121	0.065	0.126	$1.00 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(40%)+(1Co:1Ni)}	0.078	0.049	0.111	$5.75 \cdot 10^{-4}$
{2Co:1Ni}	0.060	0.048	0.122	$7.94 \cdot 10^{-5}$
{(2Co:1Ni)+Ag(i)}	0.036	0.056	0.123	$2.51 \cdot 10^{-3}$
{4Co:1Ni:1Ag(s)}	0.080	0.041	0.119	$4.07 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(80%)+(1Co:1Ni)}	0.068	0.052	0.114	$1.99 \cdot 10^{-5}$
{УНТ(80%)+(2Co:1Ni)}	0.041	0.100	0.100	$3.80 \cdot 10^{-5}$
{УНТ(80%)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}	0.029	0.060	0.116	$3.16 \cdot 10^{-4}$

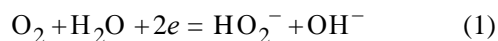
мВ наблюдается для наиболее активного катализатора {2Co:1Ni:1Ag(i)} (кривая 8).

Для электрокатализаторов {4Co:1Ni:1Ag(s)} и {2Co:1Ni} сдвиг стационарной поляризационной кривой составляет приблизительно 120 мВ, причем без серебра катализатор в реакции восстановления кислорода немного активнее.

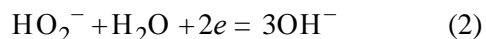
Так же, как и в первом случае, на рисунке, б присутствует зависимость каталитической активности от общего соотношения металлов в катализаторе: кобальта к металлам (Ni, Ag) как 2:1 (кривые 6–8). Наиболее активные катализаторы получены без углеродных нанотрубок с соотношением Co:Ni=2:1. Вероятно, что с таким соотношением образуется большее число центров в виде оксидов металлов шпинельной структуры, активных в реакции восстановления кислорода. Наличие серебра в катализаторе немного увеличивает активность, а в целом мало влияет на электровосстановление кислорода. В основном на активность влияет исходное соотношение компонентов, характерное для образования шпинелей во время синтеза электрокатализаторов.

Расчитанные кинетические параметры электровосстановления кислорода на синтезированных электрокатализаторах по второму методу приведены в таблице. Из этих данных следует, что тафелевские углы наклонов стационарных поляризационных кривых $\partial E/\partial \lg j$ для катализаторов лежат в границах: $b_1=0.040-0.060$ В, $b_2=0.100-0.123$ В. Наибольший ток обмена — у катализатора {2Co:1Ni+Ag(i)} с величиной $j_0=2.51 \cdot 10^{-3}$ А/г. Наименьшие токи обмена наблюдались у катализаторов {УНТ(80%)+2Co:1Ni} и {УНТ(80%)+1Co:1Ni} без серебра. Порядок тока обмена для них составлял 10^{-5} А/г, что свидетельствует об их невысокой активности в реакции восстановления кислорода.

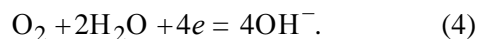
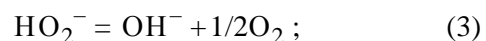
Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследованных катализаторах как по двухэлектронному механизму через образование пероксида водорода (уравнения (1) —(3)), так и частично по четырехэлектронному (уравнение (4)):



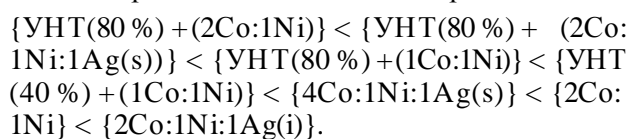
с последующей стадией электрохимического восстановления HO_2^- :



или химической реакции (3) диспропорционирования:



Для электрокатализаторов, полученных по методу 2, можно привести следующий ряд увеличения электрохимической активности в реакции электровосстановления кислорода:



ВЫВОДЫ. Таким образом, анализируя использование обоих методов для приготовления электрокатализаторов на основе нитратных солей металлов с целью получения шпинелей на поверхности углеродных нанотрубок, можно заключить, что в электрохимической активности синтезированных материалов в реакции электровосстановления кислорода имеет значение природа металлов (кобальта, никеля и серебра) и их соотношение, близкое к составу шпинелей, а также количество использованных углеродных нанотрубок.

Добавки серебра увеличивают каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода только при условии, если серебро встраивается в структуру шпинели.

Меньшее количество углеродных нанотрубок предпочтительнее для получения активных электрокатализаторов восстановления кислорода. Электрокатализаторы, имеющие состав композиций {2Co:1Ni} и {2Co:1Ni:1Ag(i)}, являются самыми активными и не зависят в нашем случае от метода их получения. Такие электрокатализаторы восстановления кислорода могут быть рекомендованы лишь для электрохимических систем со щелочным электролитом.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано композиційні електрокатализатори відновлення кисню на основі нікель-кобальтової шпинелі, модифікованої сріблом, та окислених багатопарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) для електрохімічних систем з лужним електролітом. Встановлено, що добавки срібла позитивно впливають на каталітичну активність у реакції електровідновлення кисню тільки в тому випадку, якщо срібло вбудовується в структуру шпинелі. Найбільш активні ката-

лізатори отримано із співвідношенням металів Co: Ni = 2:1 або Co:Ni:Ag = 2:1:1.

SUMMARY. Composite electrocatalysts for oxygen reduction based on nickel-cobalt spinel modified with silver and oxidized multi-walled carbon nanotubes (CNT) for electrochemical systems with an alkaline electrolyte have been synthesized. It has been established that silver dopants have a positive effect on the catalytic activity in the reaction of oxygen electroreduction only if silver is incorporated into the spinel structure. The most active catalysts have been prepared with the ratio of metals Co:Ni = 2:1 or Co:Ni:Ag = 2:1:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ефремов Б.Н.* Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1986. -С. 44—71.
2. *Trasatti S.* Transition metal oxide: versatile materials for electrocatalysis / Eds. J.Lipkowski, P.N.Ross. The electrochemistry of novel materials. -1994. -3, Ch. 5, VCH. -P. 207—295.
3. *Белинский В.Н., Якименко Н.Г., Пирский Ю.К., Кублановский В.С.* // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 4. -С. 375—380.
4. *Белинский В.Н., Якименко Н.Г., Пирский Ю.К., Кублановский В.С.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол. хим. и биол. науки. -1989. -№ 3. -С. 35—38.
5. *Фокина Е.П., Пруцакова Н.В., Гутерман В.Е.* // Тр. III Международ. симп. по водородной энергетике, Москва, 1—2 декабря 2009 г. -С. 71—73.
6. *Chatenet M., Genies-Bultel L., Aurousseau M.* // J. Appl. Electrochem. -2002. -32, № 10. -P. 1131—1140.
7. *Demarconnay L., Coutanceau C., Leger J.M.* // Electrochim. Acta. -2004. -49, № 25. -P. 4513—4521.
8. *Guo D.J., Li H.L.* // Carbon. -2005. -43, № 6. -P. 1259—1264.
9. *Lee H.-K., Shim J.-P., Shim M.-J. et al.* // Mater. Chem. Phys. -1996. -45, № 3. -P. 238—242.
10. *Merkulova N.D., Zhutaeva G.V., Shumilova N.A., Bagotzky V.S.* // Electrochim. Acta. -1973. -18, № 2. -P. 169—174.
11. *Shumilova N.A., Zhutaeva G.V., Tarasevich M.P.* // Ibid. -1966. -11, № 8. -P. 967—974.
12. *Smrcek K.* // J. Power Sourc. -1981. -7, № 2. -P. 105—112.
13. *Wagner N., Schulze M., Gulzow E.* // Ibid. -2004. -127, № 1—2. -P. 264—272.
14. *Yang Y., Zhou Y.* // J. Electroanal. Chem. -1995. -397, № 1—2. -P. 271—278.
15. *Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р.* // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 527—532.
16. *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г.* Макрокинетика процессов в пористых средах. -М.: Наука. 1971.

Институт общей и неорганической химии
НАН Украины им. В.И.Вернадского, Киев
Национальный технический университет
Украины “КПИ”, Киев

Поступила 08.07.2014