

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМУГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Ю.К. Пирский, А.В. Гайдин, Л.Ф. Шаранда, Л.С. Лысюк, В.М. Огенко

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского

НАН Украины

E-mail:pirsky@ionc.kiev.ua

In this article the possibility of production of hybrid cobalt-containing nanocomposite catalysts based on carbon nanotubes and alkoxyxilanes is shown for electrocatalysts for oxygen reduction in fuel cells as an example. It has been found that addition of cobalt to the silica-carbon nanostructure increases greatly its catalytic activity. It has been shown that the formation of catalytically active composite layer from silica-carbon sol depends on heat treatment conditions and atmosphere.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых электродных наноконпозиционных материалов является важным направлением в науке и технике для создания конкурентоспособных альтернативных источников тока - топливных элементов [1,2]. Наноконпозит обычно состоит из нескольких наноматериалов. В результате сочетания свойств от различных исходных материалов и условий синтеза появляются новые свойства ранее не присущие веществам, вошедшим в состав наноконпозита. Например, такой конпозит может представлять собой активный катодный электрокатализатор восстановления кислорода, способный по своим электрохимическим характеристикам приблизиться к характеристикам платиновых металлов.

Одним из способов получения наноконпозиционных функциональных материалов на основе многокомпонентных систем с углеродными нанотрубками (УНТ) [3]. При создании конпозиционных наноструктурных материалов необходимо достигать высокой степени диспергирования углеродных нанотрубок, так как их способность к агрегации препятствует образованию конпозитных материалов. Применение золь-гель технологии для синтеза наноконпозитных материалов сможет обеспечить стабилизацию и уменьшить агрегацию углеродных нанотрубок. Практический интерес имеет модифицирование поверхности таких упорядоченных наноструктур металлами или их оксидами, поскольку это сможет позволить получать наноконпозиты с высокой каталитической активностью. В настоящей работе исследована возможность создания новых гибридных кремнеземууглеродных каталитических структур на основе углеродных нанотрубок и кобальта с использованием золь-гель технологии для электрокатализаторов восстановления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гибридных кремнеземууглеродных наноконпозитов проводили путем кислотного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЕОС) или смеси ТЕОС и метилтриетоксисилана (МТЕОС) в присутствии УНТ и цетилтриметилбромида как супрамолекулярного темплата с добавлением водного раствора ни-

траты кобальта. В качестве углеродного материала в композиции использовали очищенные и предварительно окисленные многостенные УНТ. Все кремнеуглеродные композиции с кобальтом, как электрокатализаторы восстановления кислорода, получали термической обработкой золя при 250 и 400 °С на воздухе, при 600 °С – в аргоне.

Электрокатализаторы в реакции восстановления кислорода исследовали с помощью электрохимических измерений на «плавающем» газодиффузионном электроде [4] в электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при комнатной температуре на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М КОН. Электродом сравнения служил Ag/AgCl-электрод. Газодиффузионный электрод готовили следующим образом: 300 мг гидрофобизированной 30% политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи спрессовывали при давлении 50 кг/см² в таблетку $d = 10,15$ мм, плотностью $\sim 0,95$ г/см³ и толщиной ~ 1 мм. Как токоотвод использовали впрессованную при изготовлении электрода никелевую проволоку. На поверхность углеродного электрода наносили от 1 до 4 слоев кобальтового кремнеуглеродного золя с последующим прогреванием его при 250 °С в течение 1 часа на воздухе. Полученные образцы обозначили как Co(1.7)/SiO₂/УНТ–250(O₂) и Co(8.0)/SiO₂/УНТ–250(O₂).

Синтезированные кобальтсодержащие кремнеуглеродные композиционные материалы также наносили на поверхность углеродного электрода в виде дисперсного порошка, путем превращения синтезированных золь Co(1.7)/SiO₂/УНТ и Co(8.0)/SiO₂/УНТ термообработкой при 400 °С на воздухе и в потоке аргона при 600 °С. На газодиффузионный электрод наносили 1 – 2 мг порошка и подпрессовывали при давлении 50 – 60 кг/см². В этом случае образцы обозначили как Co(1.7)/SiO₂/УНТ–400(O₂), Co(8.0)/SiO₂/УНТ–400(O₂), и Co(1.7)/SiO₂/УНТ–600(Ar), Co(8.0)/SiO₂/УНТ–600(Ar).

Природу электрокатализаторов определяли с помощью ИК спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и методами просвечивающей электронной микроскопии. Инфракрасные спектры кобальтсодержащих кремнеуглеродных образцов получали в режиме отражения в интервале 400 – 4000 см⁻¹ с использованием ИК спектрофотометра с Фурье преобразованием Nexus Nicolet (Thermo Scientific), оснащенный приставкой отражения Smart Collector. Рентгеновские дифракционные спектры снимали в области 2θ от 5° до 80° на автоматическом дифрактометре ДРОН 3М с использованием источника облучения CuK _{α} ($\lambda = 1.54178$ Å). Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии были получены с использованием электронного микроскопа JEM100CX-II.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как гидрофобизированная 30% политетрафторэтиленом ацетиленовая сажа, из которой изготовлен газодиффузионный электрод, выше 300 °С термически не стойка из-за разрушения фторопласта, при нанесении на рабочую поверхность электрода одного или четырех слоев золя температура термообработки на воздухе не превышала 250 °С. Изменяя число слоев золя мо-

жно получать разные по толщине и количественному содержанию каталитически активные пленки в реакции восстановления кислорода. Таким образом, на электрод было нанесено от 0,0003 до 0,013 г катализатора. Можно было ожидать, что увеличение количества кобальта в каталитической системе приведет к увеличению активности в реакции восстановления кислорода. Однако, как показало электрохимическое исследование, работает в основном только поверхностный слой электрода, контактирующий с электролитом 1М КОН.

С увеличением содержания кобальта до 8%, активность катализатора $\text{Co}(8.0)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}-250(\text{O}_2)$ не повышается, что связано с неэффективным использованием активных центров из-за неравномерного распределения кобальта в нем. На рис. 1 приведены потенциостатические вольтамперные зависимости наноконпозиционных электрокатализаторов восстановления кислорода от содержания кобальта.

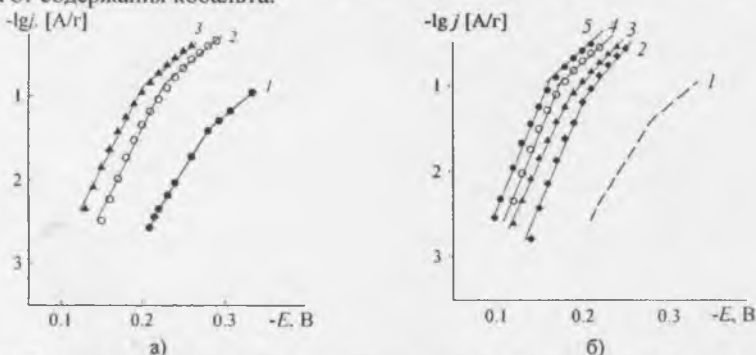


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые восстановления O_2 на кремнеземсодержащих электрокатализаторах в 1М КОН при 20 °С: а) – 1 – П-803, 2 – $\text{Co}(8.0)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}-250(\text{O}_2)$, 3 – $\text{Co}(1.7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}-250(\text{O}_2)$. б) – 1 – П-803, 2 – УНТ, 3 – $\text{Co}(1.7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}-250(\text{O}_2)$, 4 – $\text{Co}(1.7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}-400(\text{O}_2)$, 5 – $\text{Co}(1.7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}-600(\text{Ar})$.

Из рис. 1а следует, что наибольшую активность проявляет катализатор с меньшим содержанием кобальта $\text{Co}(1.7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}-250(\text{O}_2)$, что объясняется оптимальной структурой и равнодоступностью кислорода к активным центрам.

Изучение потенциостатических зависимостей наноконпозиционных кремнеземуглеродных электрокатализаторов восстановления кислорода, полученных при 400 °С на воздухе и при 600 °С в аргоне, нанесенных на поверхность электрода в виде порошка, показывает, что термообработка приводит к увеличению каталитической активности. Термообработка при 600 °С выполнялась в атмосфере аргона, что связано с нестойкостью и термоокислением УНТ, находящихся в композиционном материале, на воздухе при этой температуре. Кинетические параметры электровосстановления кислорода катализаторов синтезированных в различных условиях приведены в табл. 1.

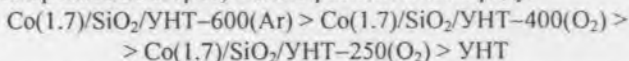
Таблица 1

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на кремнеземуглеродных катализаторах снятых в 1 М КОН при 20 °С

№ п/п	Катализатор	$E_{ст}, В$	$\partial E/\partial \lg j, В$		$j_0, А/г$
			b_1	b_2	
1	П-803	-0,121	0,065	0,106	$1,0 \cdot 10^{-4}$
2	УНТ	-0,126	0,040	0,098	$5,9 \cdot 10^{-4}$
3	Co(1.7)/SiO ₂ /УНТ-250(O ₂)	-0,095	0,048	0,105	$1,0 \cdot 10^{-3}$
7	Co(8.0)/SiO ₂ /УНТ-250(O ₂)	-0,129	0,052	0,105	$1,7 \cdot 10^{-3}$
3	Co(1.7)/SiO ₂ /УНТ-400(O ₂)	-0,105	0,045	0,100	$1,4 \cdot 10^{-3}$
7	Co(8.0)/SiO ₂ /УНТ-400(O ₂)	-0,119	0,046	0,103	$2,1 \cdot 10^{-3}$
10	Co(1.7)/SiO ₂ /УНТ-600(Ar)	-0,090	0,042	0,100	$4,0 \cdot 10^{-3}$
12	Co(8.0)/SiO ₂ /УНТ-600(Ar)	-0,110	0,045	0,108	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Из табл. 1 видны некоторые закономерности кинетических параметров электрокатализаторов восстановления кислорода. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых для катализаторов лежат в границах: $b_1 = 0,040 - 0,048 В$, $b_2 = 0,98 - 0,108 В$. Характеристики электрокатализаторов, синтезированных на воздухе при 250 °С ниже по сравнению с катализаторами полученными при 400 °С на воздухе и 600 °С в атмосфере аргона. Рассчитанные токи обмена восстановления кислорода у электрокатализаторов полученных в аргоне $j_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} А/г$ выше, в сравнении с электрокатализаторами полученными на воздухе где $j_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} А/г$.

Из рис. 1б. следует, что наиболее активным в реакции восстановления кислорода является катализатор Co(1.7)/SiO₂/УНТ-600(Ar), стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно сажи более чем на 0,14 В. Для сравнения стационарная $E, \lg j$ – зависимость катализатора Co(1.7)/SiO₂/УНТ-250(O₂), сдвигается в положительную сторону на 0,1 В относительно сажи, а УНТ сдвигают стационарную поляризационную кривую только на 0,07 В. Каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода полученных композиционных материалов (электрокатализаторов) можно расположить в ряду:



Микроструктуру синтезированных кобальтовых кремнеземуглеродных каталитических систем исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали, что исходные углеродные нанотрубки являются многостенными, внутренний и внешний диаметр которых составляет 8 – 10 и 15 – 25 нм, соответственно. На ПЭМ микрофотографиях синтезированного катализатора Co(1.7)/SiO₂/УНТ-600(Ar), снятых при разном разрешении, присутствуют сферические частицы кобальта со средним размером 2 – 4 нм (рис. 2).

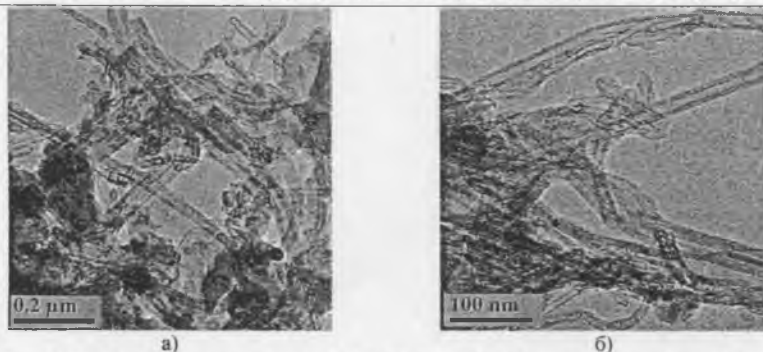


Рис. 6. ПЭМ микрофотографии $Co(1.7)/SiO_2/УНТ-600(Ar)$: а) – 200нм, б) – 100 нм.

Изучение природы с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа электрокатализаторов показало, что при температурах синтеза ниже 400 °С в атмосфере воздуха образуются активные структуры в пленке на поверхности углеродного носителя кремний-кислород-кобальт и оксидные соединения кобальта. При более высоких температурах (600 °С) синтеза катализаторов в атмосфере аргона – образуются наночастицы металлического кобальта и предположительно присутствуют нестехиометрические остатки не восстановленных оксидов кобальта.

ВЫВОДЫ

Разработана методика синтеза гибридных, кобальтсодержащих, наноструктурных электрокатализаторов восстановления кислорода на основе углеродных нанотрубок, алкоксисиланов с использованием золь-гель технологии. Установлено, что введение кобальта в кремнеуглеродную наноструктуру повышает каталитическую активность. Для каталитически активного композиционного слоя показано, что его формирование зависит от условий термобработки и атмосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Yu.A., Shaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A. Nanostructured materials for low-temperature fuel cells//Russ. Chem. Rev. – 2012. – Vol. 81(3). – P. 191-220.
2. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М: Техносфера, 2004. – 408 с.
3. Chen Y., Wang J., Liu H., Li R. et al. Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells//Electrochem. Com. – 2009. – Vol. 11. – P. 2071.
4. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С. и др.//Электрохимия. – 1979. – Т. 15, № 4. – С. 527.