

УДК 541.138.3

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ АЗОТИРОВАННЫХ МЕЛАМИНОМ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КОБАЛЬТА

Пирский Ю.К., Тупчиенко А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: pirsky@ionc.kiev.ua*

Изучено влияние азота и кобальта в составе электрокатализаторов, синтезированных на основе углеродных носителей (активированных углей и саж), меламина и кобальта, на их активность в реакции восстановления кислорода. Установлено, что композиционные электрокатализаторы с меламином и кобальтом увеличивают свою каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Катализаторы, изготовленные при температурах 600 – 700°C в атмосфере аргона имеют наиболее высокую активность в реакции восстановления кислорода. Электрокатализаторы на основе активированных углей проявляли более высокую каталитическую активность.

Ключевые слова. электрокатализаторы, электровосстановление кислорода, азотирование.

PACS numbers: 82.45.-h, 82.47.-a, 82.45.Jn, 81.05.Rm

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых электрокатализаторов не содержащих платины является одним из перспективных направлений решения проблемы широкого использования топливных элементов. Исследования [1-3], проведенные нами в области создания эффективных электрокатализаторов восстановления кислорода показали, что азот, входящий в состав катализатора, способствует повышению его активности. Введение азота в катализатор возможно несколькими путями. Одним из широко распространенных способов [4,5] – использование комплексных соединений, как азотсодержащих прекурсоров, для синтеза электрокатализаторов – фталоцианиновых, порфириновых и различных макроциклических азотсодержащих координационных соединений. Вторым способом является введение азота непосредственно во время синтеза [6-8] из аминов, аммиака, меламина и других простых азотсодержащих соединений. Целью данной работы было синтезировать кобальтсодержащие электрокатализаторы на основе азотированных меламином углеродных носителей и изучить влияние азота и кобальта в составе катализаторов на их активность в реакции восстановления кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза электрокатализаторов брали следующие углеродные материалы: активированные угли АГ-3, БАУ и СИТ-1, сажи ХС-72, П-803 и ацетиленовую сажу

(АС). В качестве источника азота использовали азотсодержащий прекурсор - меламина $C_3H_6N_6$, который добавляли к углеродным материалам в количестве 10%. Схематически структурная формула молекулы меламина приведена ниже на рис. 1.

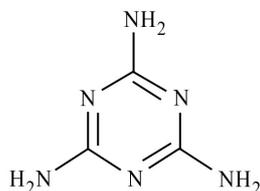


Рис. 1. Схема структурной формулы молекулы меламина.

Из схемы видно, что молекула меламина содержит 6 атомов азота, которые могут частично встраиваться на поверхности углеродного носителя. Кобальт в количестве 5% по отношению к углеродному носителю вводили непосредственно перед термообработкой в углеродную композицию механохимически из гидратированного $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Для этого тщательно растирали полученную смесь в агатовой ступке, затем навеску образца 200 мг помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую пропускали аргон и выдерживали 1 час при необходимой температуре. Термообработку электрокаталитических углеродных композиций с меламином и кобальтом проводили при $300^\circ C$, $500^\circ C$, $700^\circ C$ и $900^\circ C$. Активность электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода определяли с помощью «плавающего» газодиффузионного электрода [9] на потенциостате ПИ-50-1.1 с использованием трехэлектродной ячейки в 1М КОН при $20^\circ C$. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Газодиффузионный электрод готовили следующим образом: 300мг гидрофобизированной 30% политетрафторэтиленом (ПТФЭ) сажи П803 спрессовывали при давлении 50 кг/см^2 в таблетку $d=10,15 \text{ мм}$, плотностью $\sim 0,95 \text{ г/см}^3$ и толщиной $\sim 1 \text{ мм}$. Как токоотвод использовали впрессованную при изготовлении электрода никелевую проволоку. Затем катализатор весом 1 мг наносили на поверхность электрода и подпрессовывали давлением 20 кг/см^2 . Количество исследуемого электрокатализатора определяли разницей от привеса электрода до, и после подпрессовки порошка катализатора на него. Потенциостатические поляризационные кривые снимали по точкам при постоянных потенциалах, которые задавали потенциостатом ПИ-50-1.1 с шагом 10мВ. Ток регистрировали миллиамперметром М 2020 с экстраполяцией на $t \rightarrow \infty$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические исследования показали, что композиционные электрокатализаторы с меламином и кобальтом увеличивают свою активность в реакции восстановления кислорода. На рис. 2 приведены электрокаталитические зависимости активности синтезированных нами углеродсодержащих кислородных катализаторов от их температуры синтеза. Из которого видны некоторые зависимости характерные для определенного типа носителей. Катализаторы,

изготовленные из углеродной сажи, наиболее высокую активность проявляют при температурах 600 – 700°C. С увеличением температуры синтеза до 900°C их активность в реакции восстановления кислорода резко уменьшается, что связано, вероятно, с разрушением активных центров.

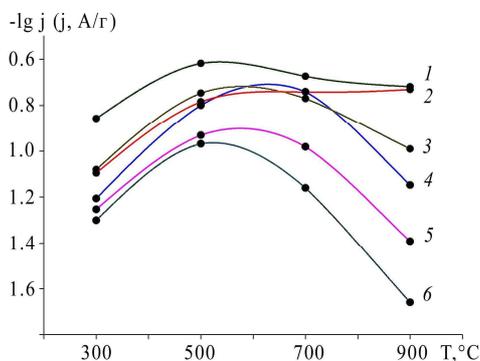


Рис. 2. Зависимости активности композиционных электрокатализаторов восстановления кислорода с меламином и Со от температуры синтеза в 1М КОН при 20°C на углеродных носителях: СИТ-1 (1), АГ-3 (2), БАУ (3), ХС-72 (4), П-803 (5), АС (6) при $E = -0,16$ В.

Вид кривых для катализаторов, синтезированных на основе активированных углей, несколько отличается. Их активность в реакции восстановления кислорода, с ростом температуры синтеза, растет и стабилизируется от 700°C. Для активированного угля БАУ зависимость активности имеет такой же вид как и у активности катализаторов с углеродными носителями на основе саж. На рис. 3 приведены стационарные поляризационные кривые электрокатализаторов полученных при температуре 700°C.

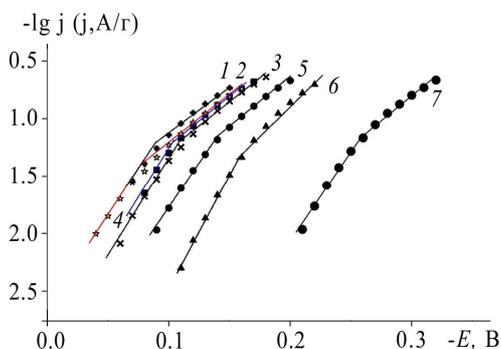


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные зависимости композиционных электрокатализаторов (700°C, Аг) восстановления кислорода в 1М КОН при 20°C где: СИТ-1 (1), АГ-3 (2), БАУ (3), ХС-72 (4), П-803 (5), АС (6), П-803+30%ПТФЭ (7).

Из рис. 3. следует, что наиболее активным в реакции восстановления кислорода является катализатор, полученный на углеродном носителе СИТ-1, стационарная поляризационная кривая (1) которого сдвинута в положительную сторону относительно подложки П-803+30%ПТФЭ более чем на 0,16 В. Для сравнения стационарная E , lgj - зависимость худшего катализатора полученного с ацетиленовой сажей, сдвигается в положительную сторону только на 0,09 В относительно подложки. Из рисунка также видно, что кинетические углы наклонов $\partial E/\partial lgj$ для катализаторов схожи между собой. В таблице 1 приведены кинетические характеристики этих катализаторов полученных на разных носителях при 700°C.

Таблица 1

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на азотсодержащих катализаторах с разными углеродными носителями синтезированных при 700°C в Ar.

| № п/п | Катализатор | $E_{st}, \text{В}$ | $\partial E/\partial lgj, \text{В}$ | | $j_0, \text{А/г}$ |
|-------|---------------|--------------------|-------------------------------------|-------|---------------------|
| | | | b_1 | b_2 | |
| 1. | П-803+30%ПТФЭ | -0,120 | 0,060 | 0,120 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 2. | АС | -0.053 | 0.054 | 0.100 | $2.5 \cdot 10^{-3}$ |
| 3. | П-803 | -0.012 | 0.060 | 0.120 | $3.2 \cdot 10^{-3}$ |
| 4. | БАУ | -0.049 | 0.061 | 0.120 | $6.3 \cdot 10^{-3}$ |
| 5. | АГ-3 | -0.035 | 0.065 | 0.120 | $8.5 \cdot 10^{-3}$ |
| 6. | СИТ-1 | -0.049 | 0.064 | 0.113 | $1.6 \cdot 10^{-2}$ |
| 7. | ХС-72 | -0.066 | 0.060 | 0.115 | $1.5 \cdot 10^{-2}$ |

Из таблицы видны некоторые закономерности кинетических параметров электрокатализаторов восстановления кислорода. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых для катализаторов лежат в границах: $b_1 = 0,054 - 0,65 \text{ В}$, $b_2 = 0,113 - 0,120 \text{ В}$. Величины рассчитанных токов обмена j_0 находятся в пределах от $2.5 \cdot 10^{-3}$ и до $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ А/г}$, причем для электрокатализаторов с активированным углем СИТ-1 и сажей ХС-72 токи обмена имеют самые высокие значения.

Сравнивая величины углов наклона зависимостей $lgj=f(E)$, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследованных катализаторах по двух электронному пути через образование пероксида водорода (уравнение 1-3).



С последующей стадией электрохимического восстановления HO_2^- :



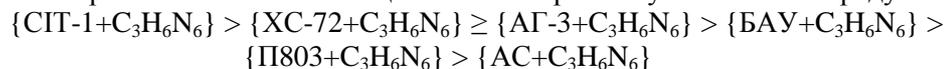
или химической реакции диспропорционирования:



Исходя из величин наклонов кривых $lgj=f(E)$, можно предположить, что для всех случаев, характерно электровосстановление кислорода, протекающее стадийно по одноэлектронному механизму с замедленным присоединением первого

электрона с последующим образованием пероксида водорода, что характерно для активированных углей [10].

Каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода на полученных при 700°C в Ag композиционных материалах уменьшается в ряду:



black Электродкатализаторы на основе угля проявляют более высокую каталитическую активность. При сравнении электродкатализаторов с меламинам и без меламина было установлено, что введение азота повышает их активность. Из всех углеродных носителей электродкатализаторы полученные на основе нанодисперсной сажи XC-72 и азотированные меламинам применение в системах топливных элементов более предпочтительно, так как эта сажа способствует лучшему образованию каталитических чернил для нанесения их на мембрану. Катализаторы электровосстановления кислорода, приготовленные на основе активированных углей можно применять в составе катода для металловоздушных источников тока со щелочным электролитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что композиционные электродкатализаторы с меламинам и кобальтом увеличивают свою каталитическую активность в реакции восстановления кислорода.

Катализаторы, изготовленные при температуре 700°C в атмосфере аргона показывают лучшие электродкаталитические характеристики в реакции восстановления кислорода на активированном угле СИТ-1 и нанодисперсной саже XC-72.

Электродкатализаторы на основе активированных углей в целом проявляли более высокую каталитическую активность

Список литературы

1. Пирский Ю.К. Координационные соединения переходных 3d-металлов как прекурсоры для электродкатализаторов восстановления кислорода. / Ю.К. Пирский // Вест. Харьков. ун-та. -2005. - № 648. – С. 55-58.
2. Пирский Ю.К. Электродкаталитическая активность фенантролиновых и бипиридиловых комплексов 3-d металлов в реакции восстановления кислорода./ Ю.К. Пирский, А.Л. Прокопчук. // Укр. хим. журн. 2003, Т.69, №3, -С.72-75.
3. Пирский Ю.К. Модифицирование углей продуктами пиролиза гетеробиметаллических МпII/МпI и ZnII/МпI (M=Cu,Ni) комплексов для электровосстановления кислорода. / Ю.К. Пирский // Доповіді НАН України. -2008. №10. –С. 148-154.
4. Тарасевич М.Р. Электродкатализ кислородной реакции пирополимерами N4-комплексов / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина, Г.В. Жутаева // Электрохимия, -2004. –Т. 40, № 11, -С. 1369-1383.
5. Wiesener K. N4 macrocycles as electrocatalysts for the cathodic reduction of oxygen / K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke // Mater. Chem. Phys. –1989, –V. 22 –P. 457-475.
6. Gupta S. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction / S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred [at all] // J. Appl. Electrochem., -1989, –V. 19, –P. 19-27.
7. Faubert G. Activation and characterization of Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells / G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet [at all] // Electrochim. Acta, -1998, –V. 43, -P. 1969-1984.
8. He P. Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of various transition metal acetates adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic dianhydride. / P. He M. Lefèvre,

- G. Faubert, J. P. Dodelet // J. New Mater. Electrochem. Syst. -1999, -V. 2, №4. -P. 243-251.
9. Штейнберг Г.В. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. / Г.В. Штейнберг, И.А. Кукушкина, В.С. Багоцкий, М.Р. Тарасевич // Электрохимия. - 1979. -Т. 15, №4. -С. 527-532.
10. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. -М.: Наука, 1984. -253 с.

Пірський Ю.К. Електрокаталізатори відновлення кисню на основі азотованих меламіном вуглецевих носіїв і кобальту / Ю.К. Пірський, А.С. Тупчиєнко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 2. – С. 256-262.

Вивчений вплив азоту і кобальту у складі електрокаталізаторів, синтезованих на основі вуглецевих носіїв (активованого вугілля і саж), меламіну та кобальту, на їх активність в реакції відновлення кисню. Встановлено, що композиційні електрокаталізатори з меламіном і кобальтом збільшують свою каталітичну активність в реакції відновлення кисню. Каталізатори, виготовлені при температурах 600 - 700°C в атмосфері аргону мають найвищу активність в реакції відновлення кисню. Електрокаталізатори на основі активованого вугілля проявляли вищу каталітичну активність.

Ключові слова. електрокаталізатори, електровідновлення кисню, азотування.

Pirskyy Yu.K. Oxygen reduction electrocatalysts based on melamine nitrated carbon-supports by and cobalt / Yu.K. Pirskyy, A.S. Tupchienko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 2. – P. 256-262.

The influence of nitrogen and cobalt in electrocatalysts synthesized from carbon media (activated carbon and carbon black), melamine and cobalt on their activity in the oxygen reduction reaction has been studied. It has been found that composite electrocatalysts with melamine and cobalt increase their catalytic activity in the oxygen reduction reaction. Catalysts made at temperatures of 600 - 700°C in an argon atmosphere have the highest activity in the oxygen reduction reaction. Electrocatalysts based on activated carbons showed higher catalytic activity.

Keywords. electrocatalysts, oxygen electroreduction, nitriding.

OXYGEN REDUCTION ELECTROCATALYSTS BASED ON MELAMINE NITRIDED CARBON-SUPPORTS AND COBALT

Pirskyy Yu.K., Tupchienko A.S.

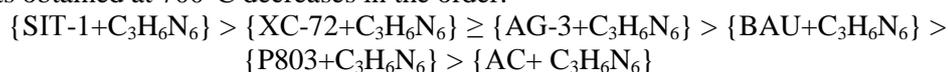
Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS

e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

The development of new non-platinum electrocatalysts is one of the most promising ways to solve the problem of wide use of fuel cells. Investigations carried out by us in the field of efficient oxygen reduction electrocatalysts have shown that nitrogen as a part of the catalyst enhances their activity. Introduction of nitrogen into the catalyst can be performed in several ways. One common way is using nitrogen precursor (e.g. metal phthalocyanines, porphyrin complexes, and various nitrogen-containing macrocyclic coordination compound). Second method is introduction of nitrogen directly during synthesis (e.g. the use of nitrogen precursor, amines, ammonia, melamine, etc.) The purpose of this work is to synthesize cobalt-based electrocatalysts on the basis of melamine-nitrated carbon supports and to examine the effect of nitrogen and cobalt in catalysts on their activity in the oxygen reduction reaction.

For the synthesis of electrocatalysts the following carbon materials: acetylene black (AC), carbon black XC-72 and P-803, activated carbons AG-3, BAU and SIT-1 were used. The nitrogen source was melamine C₃H₆N₆, the amount of which added to the carbon materials

was 10%. Cobalt was introduced into the carbon composition mechanochemically from hydrated $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ before the heat treatment. Heat treatment of electrocatalytic carbon compositions with melamine and cobalt was carried out at temperatures of 300°C, 500°C, 700°C and 900°C. The activity of electrocatalysts in the reduction reaction of oxygen was determined by "floating" gas diffusion electrode on potentiostat PI-50-1.1 using a three-electrode cell in 1M KOH at 20°C. Silver chloride electrode was used as a reference electrode. It was found that composite electrocatalysts with melamine and cobalt increase their catalytic properties in the oxygen reduction reaction. Basically electrocatalysts based on coal exhibited higher catalytic activity. Kinetic slope angles lie within $b_1=50-60$ mV and $b_2=100-120$ mV. The calculated values of exchange current j_0 were from $1.5 \cdot 10^{-2}$ to $1.0 \cdot 10^{-4}$ A/g. The electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction at the investigated catalysts obtained at 700°C decreases in the order:



Electrocatalysts obtained from nano-dispersed carbon black XC-72 and nitrated melamine showed superior performance in the oxygen reduction reaction. Application of XC-72 fuel cell systems is preferred because it contributes to better formation of catalyst ink for applying it to a membrane. Oxygen reduction electrocatalysts prepared on the basis of activated carbon can be advantageously used for metal-air power sources.

Keywords: electrocatalysts, oxygen electroreduction, nitriding.

References

1. Pirskey Yu.K. Coordination compounds of transition 3d-metal as precursors of electrocatalysts for oxygen reduction (in Russian) / Yu.K. Pirskey // Vestnik Kharkov. Univ. -2005. - No 648. - P. 55-58.
2. Pirskey Yu.K. Electrocatalytic activity of bipyridyle and phenanthroline complexes of 3-d metals in the oxygen reduction reaction (in Russian) / Yu.K. Pirskey, A.L. Prokopchuk // Ukr. Khim. Zhurn. -2003 V.69, No 3,-P.72-75.
3. Pirskey Yu.K. Modification of carbon pyrolysis products heterobimetallic MnII / MII and ZnII / MII (M = Cu, Ni) systems for the electrochemical reduction of oxygen (in Russian) / Yu.K. Pirskey // Dopovidi NAN Ukrayiny. -2008. No 10. -P. 148-154.
4. M.R. Tarasevich Electrocatalysis of oxygen reaction with pyropolymers of N4 complexes (in Russian) / M.R. Tarasevich, KA Radyushkin, GV Zhutaeva // Elektrokimiya, -2004. -V. 40, No 11. -P. 1369-1383.
5. Wiesener K. N₄ macrocycles as electrocatalysts for the cathodic reduction of oxygen / K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke // Mater. Chem. Phys. -1989, -V. 22 -P. 457-475.
6. Gupta S. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction / S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred [at all] // J. Appl. Electrochem., -1989, -V. 19, -P. 19-27.
7. Faubert G. Activation and characterization of Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells / G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet [at all] // Electrochim. Acta, -1998, -V. 43, -P. 1969-1984.
8. He P. Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of various transition metal acetates adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride. / P. He M. Lefèvre, G. Faubert, J. P. Dodelet // J. New Mater. Electrochem. Syst. -1999, -V. 2, №4. -P. 243-251.
9. Steinberg G. The study of the kinetics of oxygen reduction on disperse carbonaceous materials (in Russian) / G.V. Steinberg, I.A. Kukushkina, V.S. Bagotsky, M.R. Tarasevich // Elektrokimiya. - 1979. - V. 15, No 4. -P. 527-532.
10. Tarasevich M.R. Electrochemistry of Carbon Materials (in Russian) / M.R. Tarasevich. - Nauka Moscow, 1984. -253 p.

Поступила в редакцию 22.05.2013 г.