

УДК 541.138.3

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

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
г. Киев, пр-т Академика Палладина, 32/34, Украина, 03680

## **СИНТЕЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ КРЕМНЕЗЕМ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**Ключевые слова:** электровосстановление кислорода, электрокатализатор, углеродные нанотрубки, золь-гель-технология, наноструктуры

*Показана возможность получения гибридных кобальтсодержащих наноструктурных катализаторов восстановления кислорода для топливных элементов на основе углеродных нанотрубок и алкоксисиланов с использованием золь-гель-технологии. Установлено, что введение кобальта в кремнезем-углеродную наноструктуру повышает ее каталитическую активность. Показано, что формирование каталитически активного композиционного слоя из кремнеземсодержащего золя зависит от условий синтеза. Предложен механизм восстановления кислорода на активных центрах кобальта.*

### **Введение**

Одним из ключевых направлений современной науки и техники является разработка новых каталитических материалов для селективного синтеза органических соединений, эффективного дожигания CO, создания экономичных химических источников тока с воздушным (кислородным) электродом, сенсоров, альтернативных источников тока – топливных элементов и для многих других реакций и процессов.

Электрокатализатор представляет собой материал электрода, способствующий каталитическому ускорению электродных реакций. Электрокатализатор должен отвечать следующим требованиям: высокая электронная проводимость и активность, коррозионная устойчивость и стабильность в работе, селективность электрохимических реакций, соответствующие адсорбционные свойства и большая поверхность, низкая себестоимость. В настоящее время наиболее известные электрокатализаторы восстановления кислорода, которые применяются в топливных элементах, в основном содержат металлы платиновой группы [17, 18], что препятствует их масштабному коммерческому применению. Один из способов уменьшить стоимость таких электрокатализаторов – снизить расход благородных металлов путем замены их более доступными и

© Ю.К. ПИРСКИЙ, В.М. ОГЕНКО,  
Л.Ф. ШАРАНДА, А.В. ГАЙДИН,  
С.В. ВОЛКОВ, 2012

дешевыми 3d-металлами [15, 14], увеличить рабочую поверхность за счет использования углеродных носителей с высокоразвитой поверхностью [16]. Другой способ – создание нанокомпозитных функциональных материалов на основе многокомпонентных систем с углеродными нанотрубками [7].

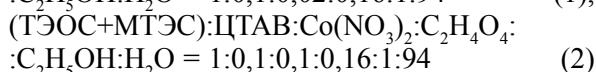
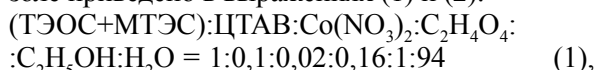
При создании композиционных наноструктурных материалов необходимо достигать высокой степени диспергирования углеродных нанотрубок, так как их способность к агрегации препятствует образованию композитных материалов. Применение золь-гель-технологии для синтеза нанокомпозитных материалов позволит обеспечить стабилизацию и уменьшить агрегацию углеродных нанотрубок. Модифицирование поверхности таких упорядоченных наноструктур металлами или их оксидами представляет практический интерес в плане получения нанокомпозитов с высокой каталитической активностью. В настоящей работе исследована возможность создания новых гибридных кремнезем-углеродных каталитических структур на основе углеродных нанотрубок и кобальта с использованием золь-гель-технологии для получения электрокатализаторов восстановления кислорода.

### Экспериментальная часть

Для приготовления электрокатализаторов восстановления кислорода предварительно синтезировали кобальтсодержащий кремнезем-углеродный золь. В качестве углеродного материала в композиции использовали очищенные и окисленные многостенные углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки добавляли в воду и в присутствии цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) обрабатывали ультразвуком при комнатной температуре в течение 3 ч, затем добавляли водный раствор нитрата кобальта и продолжали обработку еще в течение 1 ч. В отдельную емкость при постоянном перемешивании добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС), метилтриэтоксисилан (МТЭС), воду, водный раствор щавелевой кислоты, этиловый спирт. Затем в полученную смесь

ТЭОС–МТЭС– $C_2H_5OH-H_2O-C_2H_4O_4$  прибавляли УНТ–ЦТАБ– $Co(NO_3)_2$  и перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре в течение 4 ч для завершения гидролиза.

Все кремнезем-углеродные композиции с кобальтом как электрокатализаторы восстановления кислорода получали термической обработкой золя при 250 и 400 °С на воздухе, при 600 °С – в аргоне. Содержание кобальта в кремнезем-углеродных композициях  $Co(1,7)/SiO_2/УНТ$  и  $Co(8,0)/SiO_2/УНТ$  составляло соответственно 1,7 и 8,0 вес.%; мольное соотношение реагентов в золе приведено в выражениях (1) и (2):



Электрокатализаторы в реакции восстановления кислорода исследовали при помощи электрохимических измерений на “плавающем” газодиффузионном электроде [3] в электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при комнатной температуре на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1 М водном растворе КОН. Электрод сравнения –  $Ag/AgCl$ . Газодиффузионный электрод готовили следующим образом: 300 мг гидрофобизированной политетрафторэтиленом (30%) печной сажи П-803 спрессовывали при давлении 50 кг/см<sup>2</sup> в таблетку диаметром  $d = 10,15$  мм, плотностью  $\sim 0,95$  г/см<sup>3</sup> и толщиной  $\sim 1$  мм. Как токоотвод использовали впрессованную при изготовлении электрода никелевую проволоку. На поверхность такого газодиффузионного электрода (далее ГДЭ П-803) наносили от одного до четырех слоев кобальтового кремнезем-углеродного золя с последующим прогреванием его при 250 °С в течение 1 ч на воздухе. Полученные образцы на воздухе обозначили как  $Co(1,7)/SiO_2/УНТ-250(O_2)$  и  $Co(8,0)/SiO_2/УНТ-250(O_2)$ .

Синтезированные кобальтсодержащие кремнезем-углеродные композиционные материалы также наносили на поверхность углеродного электрода в виде дисперсного порошка путем превращения синтезированных золь-гелей  $Co(1,7)/SiO_2/УНТ$  и  $Co(8,0)/SiO_2/УНТ$  термообработкой при 400 °С на воздухе и в потоке арго-

на при 600 °С. На газодиффузионный электрод наносили 1–2 мг порошка и подпрессовывали при давлении 50–60 кг/см<sup>2</sup>. В этом случае образцы обозначили как Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-400(O<sub>2</sub>), Co(8,0)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-400(O<sub>2</sub>) и Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-600(Ar), Co(8,0)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-600(Ar).

Количество исследуемого электрокатализатора определяли по разнице привеса электрода до и после термообработки нанесенного золя или после подпрессовки порошка катализатора. Потенциостатические поляризационные кривые снимали по точкам при постоянном потенциале, который задавали потенциостатом ПИ-50-1.1 с шагом 10 мВ. Ток регистрировали миллиамперметром М-2020 с экстраполяцией на  $t \rightarrow \infty$ .

Природу электрокатализаторов определяли с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Инфракрасные спектры кобальтсодержащих кремнезем-углеродных образцов получали в режиме отражения в интервале 400–4000 см<sup>-1</sup> с использованием ИК-спектрофотометра с фурье-преобразованием “Nexus Nicolet” (“Thermo Scientific”), оснащенного приставкой отражения “Smart Collector”. Рентгеновские дифракционные спектры снимали в области 2θ от 5 до 80° на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М с использованием источника облучения CuKα (λ = 1,54178 Å). Микрофотографии поверхности электрокатализаторов были получены благодаря использованию электронного микроскопа JEM-100 СХ-II.

### Обсуждение результатов

Так как гидрофобизированная политетрафторэтиленом (30%) печная сажа П-803, из которой изготовлен газодиффузионный электрод, разрушается при температуре выше 300 °С, при нанесении золя на рабочую поверхность электрода температура термообработки на воздухе не превышала 250 °С. Изменяя число слоев золя, можно получать разные по толщине пленки с различным содержанием кобальта в них. Таким образом, на электрод было нанесено от 0,0003 до 0,013 г катализатора. Можно было ожидать, что увеличение количества кобальта в ката-

литической системе приведет к увеличению активности пленки в реакции восстановления кислорода. Однако, как показало электрохимическое исследование, активен только поверхностный слой электрода, контактирующий с электролитом 1 М КОН. Это следует из рис. 1, на котором приведена зависимость активности ка-

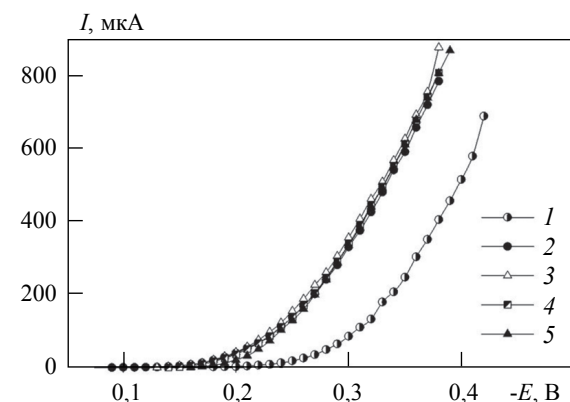


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые восстановления кислорода на плавающем газодиффузионном электроде с различным содержанием катализатора Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>): ГДЭ (кривая 1), 0,013 г (кривая 2), 0,0049 г (кривая 3), 0,0003 г (кривая 4), 0,0011 г (кривая 5)

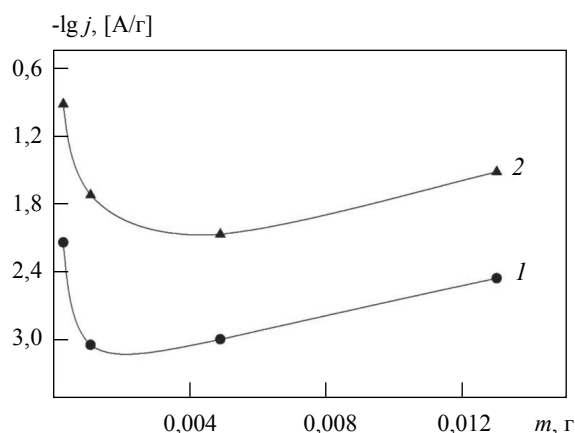


Рис. 2. Зависимость относительной активности электрокатализаторов восстановления кислорода на плавающем газодиффузионном электроде от содержания Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>) при потенциале 0,15 В (кривая 1), 0,2 В (кривая 2)

тализаторов от их содержания на газодиффузионном электроде в реакции восстановления кислорода. Таким образом, абсолютная активность реакции восстановления кислорода на композиционных электрокатализаторах, содержащих нанотрубки, не зависит от толщины слоя, нанесенного на газодиффузионный электрод.

Результаты исследования относительной активности представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, максимальная активность наблюдается у электрода с массой электрокатализатора 0,0003 г. Это объясняется доступностью для кислорода активных центров на поверхности электрода и, как следствие, приводит к эффективному использованию электрокатализатора в реакции восстановления кислорода. С увеличением количества катализатора происходит резкое снижение его активности из-за блокировки поверхности пленкой и уменьшения доступа кислорода к активным центрам катализатора. Затем активность катализатора постепенно растет, но это уже больше зависит от его общей массы на электроде. Поэтому далее мы использовали в данной работе электрод с нанесенным слоем катализатора 0,0003 г/см<sup>2</sup>.

С увеличением содержания кобальта до 8% активность катализатора Co(8,0)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>) не повышается, что обусловлено неэффективным использованием активных центров

из-за неравномерного распределения кобальта. На рис. 3 приведены потенциостатические вольтамперные кривые восстановления кислорода на наноконпозиционных электрокатализаторах с разным содержанием кобальта.

Из рис. 3 видно, что наибольшую активность проявляет катализатор с меньшим содержанием кобальта – Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>), что объясняется оптимальной структурой и свободным доступом кислорода к активным центрам.

Изучение потенциостатических зависимостей наноконпозиционных кремнезем-углеродных электрокатализаторов восстановления кислорода, полученных при 400 °С на воздухе и при 600 °С в аргоне и нанесенных на поверхность электрода в виде порошка, показывает, что термообработка приводит к увеличению каталитической активности. Обработку при 600 °С выполняли в атмосфере аргона, поскольку на воздухе при этой температуре УНТ, находящиеся в композиционном материале, нестойки и подвержены термоокислению.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода катализаторов, синтезированных в различных условиях, приведены в табл. 1. Углы наклона стационарных поляризационных кривых лежат в границах  $b_1 = 0,040\text{--}0,048$  В,  $b_2 = 0,980\text{--}0,108$  В. Характеристики электрокатализаторов, синтезированных на воздухе при

Таблица 1. Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на кремнезем-углеродных катализаторах

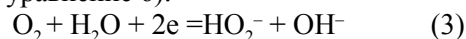
№ п/п	Катализатор	$E_{st}, \text{В}$	$\partial E/\partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/г}$
			$b_1$	$b_2$	
1	ГДЭ П-803	-0,121	0,065	0,106	$1,0 \cdot 10^{-4}$
2	УНТ	-0,126	0,040	0,098	$5,9 \cdot 10^{-4}$
3	Co(1,7)/SiO <sub>2</sub> /УНТ-250(O <sub>2</sub> )	-0,095	0,048	0,105	$1,0 \cdot 10^{-3}$
7	Co(8,0)/SiO <sub>2</sub> /УНТ-250(O <sub>2</sub> )	-0,129	0,052	0,105	$1,7 \cdot 10^{-3}$
3	Co(1,7)/SiO <sub>2</sub> /УНТ-400(O <sub>2</sub> )	-0,105	0,045	0,100	$1,4 \cdot 10^{-3}$
7	Co(8,0)/SiO <sub>2</sub> /УНТ-400(O <sub>2</sub> )	-0,119	0,046	0,103	$2,1 \cdot 10^{-3}$
10	Co(1,7)/SiO <sub>2</sub> /УНТ-600(Ar)	-0,090	0,042	0,100	$4,0 \cdot 10^{-3}$
12	Co(8,0)/SiO <sub>2</sub> /УНТ-600(Ar)	-0,110	0,045	0,108	$2,5 \cdot 10^{-3}$

250 °С, ниже по сравнению с катализаторами, полученными при 400 °С на воздухе и при 600 °С в атмосфере аргона.

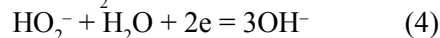
Электрокатализаторы, синтезированные с применением углеродных нанотрубок, имеют меньшие углы наклона  $b_1 = 0,045$  В и  $b_2 = 0,100$  В, чем катализаторы электровосстановления кислорода, полученные на угольном носителе СИТ-1 ( $b_1 = 0,060$  В,  $b_2 = 0,120$  В) [8], а значит, и более высокую скорость восстановления кислорода. Рассчитанный ток обмена восстановления кислорода у электрокатализаторов, полученных в аргоне ( $j_o = 4,0 \cdot 10^{-3}$  А/г), выше по сравнению с электрокатализаторами, полученными на воздухе, ( $j_o = 1,0 \cdot 10^{-3}$  А/г).

На рис. 4 приведены сравнительные потенциостатические поляризационные кривые композиционных кремнеземсодержащих катализаторов, полученных в различных условиях. Как видно из рисунка, наиболее активным в реакции восстановления кислорода является катализатор Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-600(Ar), стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно сажи более

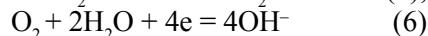
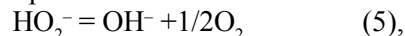
чем на 0,14 В. Для сравнения: аналогичная кривая катализатора Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>) сдвигается в положительную сторону на 0,1 В относительно сажи, а применение УНТ сдвигает стационарную поляризационную кривую только на 0,07 В. Сравнивая величину углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследованных катализаторах с участием как двух электронов (двустадийный путь с образованием промежуточного соединения – пероксида водорода, уравнения 3–5), так и четырех электронов (прямой одностадийный путь, уравнение 6):



с последующей стадией электрохимического восстановления HO<sub>2</sub><sup>-</sup>:



или химического восстановления по реакции диспропорционирования:



Каталитическую активность полученных композиционных материалов (электрокатализа-

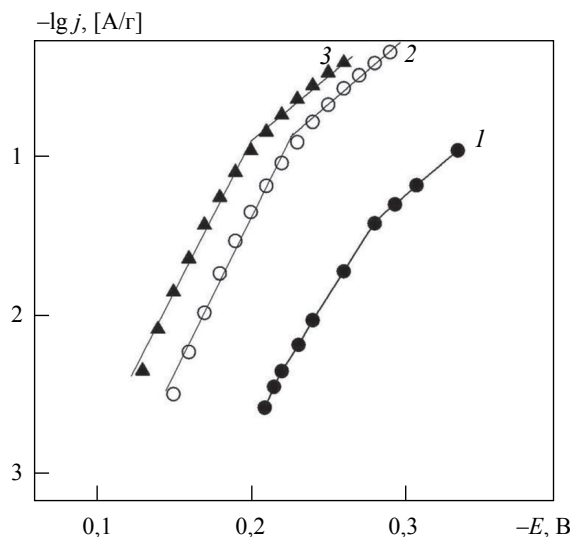


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые восстановления кислорода на ГДЭ (кривая 1) и электрокатализаторах Co(8,0)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>) (кривая 2), Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>) (кривая 3)

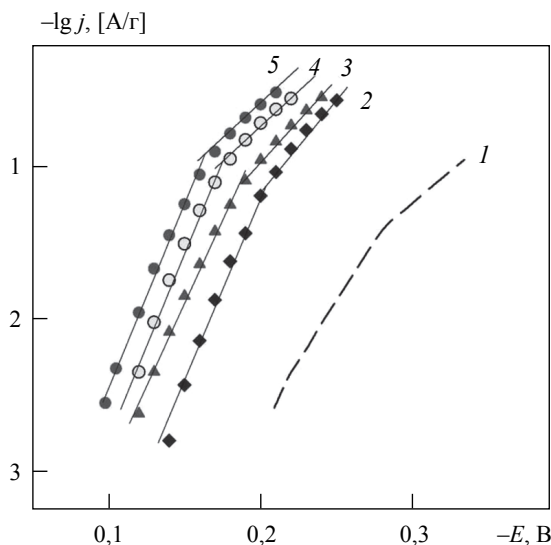
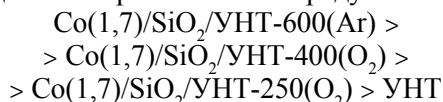


Рис. 4. Потенциостатические зависимости восстановления O<sub>2</sub> на саже (кривая 1), на УНТ (кривая 2) и на кремнеземсодержащих электрокатализаторах Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-250(O<sub>2</sub>) (кривая 3), Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-400(O<sub>2</sub>) (кривая 4), Co(1,7)/SiO<sub>2</sub>/УНТ-600(Ar) (кривая 5)

торов) в реакции электровосстановления кислорода можно расположить в ряду:



Исследование поверхности синтезированных кобальтовых кремнезем-углеродных катализаторов проводили при помощи ИК-спектроскопии. Основные характеристики спектров представлены в табл. 2.

К характерным полосам поглощения исходного нитрата кобальта относятся интенсивные полосы при 2430, 1392, 1358, 825  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют нитрат-иону  $\text{NO}_3^-$ , и полоса 486  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая за колебания  $\text{Co-O}$ -групп [9–11]. В ИК-спектре синтезированного кобальтового

катализатора  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}$  наблюдается ряд полос, типичных для кремнезема, – полосы 1150, 1068  $\text{см}^{-1}$  и 818, 845  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к асимметричным и симметричным колебаниям  $\text{Si-O-Si}$ -связей и отображают образование полисилоксанового каркаса [12–16].

В спектре наблюдается полоса поглощения при 937  $\text{см}^{-1}$ , которая связана с формированием  $\text{Si-OH}$ -связей и указывает на наличие неконденсированных гидроксильных групп в сформированной кремнеземной сетке. В спектре также обнаружены полосы поглощения при 1277 и 780  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\text{Si-CH}_3$ -групп, и полосы 2927, 2858  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{C-H}$ -связи в метильных группах [13, 15, 16]. Следует

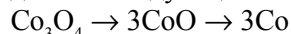
Таблица 2. Характеристики ИК-спектров синтезированных кобальтовых кремнезем-углеродных катализаторов на основе углеродных нанотрубок

Форма колебаний	Положение полос поглощения, $\text{см}^{-1}$						Ссылки
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{УНТ}$	$\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}$			
	Температура обработки образцов, $^\circ\text{C}$						
	20	400 ( $\text{O}_2$ )	400 ( $\text{O}_2$ )	20	400 ( $\text{O}_2$ )	600 (Ar)	
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1392, 1358, 2430	–	–	1385	–	–	[6, 8, 9]
$\delta(\text{NO}_3^-)$	825	–	–	–	–	–	[6, 8, 9]
$\nu(\text{Co-O})$ в $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	486	–	–	–	–	–	[6, 8, 9]
$\nu(\text{Si-OH})$	–	3743	–	–	–	–	[5, 8, 10, 11, 13]
$\nu(\text{O-H})$	–	3670	–	–	3650	–	[8, 10, 11, 13]
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3240	–	–	–	3315	–	[8, 13]
$\nu(\text{CH}_3)$	–	2978, 2918	2978	2927, 2858	2983, 2927	2981	[8, 12]
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	–	1626	–	–	–	–	[8, 10, 13]
$\delta(\text{Si-CH}_3)$	–	1277	1277	1277	1277	1277	[4, 5, 10]
$\nu(\text{Si-O})$	–	1157	1150	1150	1157	1149	[4, 5, 10, 11, 13]
$\nu(\text{Si-O-Si})$	–	1078	1065	1068	1080	1084	[4, 5, 10, 11, 13]
$\nu(\text{Si-OH})$ , $\nu(\text{Si-O-Me})$	–	–	–	937	972	–	[4, 5, 10, 11–13]
$\nu(\text{Si-CH}_3)$	–	845, 781	841, 780	845, 780	841, 796	849, 798	[10, 11, 13]
$\nu(\text{Si-O})$	–	804	802	818	806	820	[10, 11, 13]
$\nu(\text{Co-O})$ в $\text{Co}(\text{OH})_2$	–	–	–	517	–	–	[6, 9, 12]
$\nu(\text{Co-O})$ в $\text{Co}_3\text{O}_4$	–	–	–	–	680, 594	–	[9, 10, 17]
$\nu(\text{O-Si-O})$	–	440	450	450	450	455	[4, 5, 10, 11, 13]

отметить, что, в отличие от исходного нитрата кобальта, где колебания  $\text{NO}_3^-$  проявляются в форме дублета, в синтезированном образце видим одну интенсивную линию с центром при  $1385 \text{ см}^{-1}$ , а полоса  $\nu(\text{NO}_3^-)$  при  $2430 \text{ см}^{-1}$  отсутствует. Такое изменение может быть следствием координирования иона  $\text{NO}_3^-$  к цетилтриметиламмоний бромиду  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ , который использовали как темплат для приготовления катализатора. Кроме того, также, вероятно, происходит гидролиз нитрата кобальта с образованием комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]$ , что подтверждается наличием полосы при  $517 \text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний  $\text{Co}-\text{O}$ -связи в  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Температурная обработка образца  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}$  при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе ведет к увеличению интенсивности и смещению полос поглощения, относящихся к колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связей, с  $1150$  до  $1157 \text{ см}^{-1}$  и с  $1068$  до  $1080 \text{ см}^{-1}$ , что является результатом структурных изменений в кремнеземной сетке вследствие реакций конденсации силанольных групп. Кроме этого, наблюдаются полосы, соответствующие привитым функциональным группам: пики  $2983$  и  $2927 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$ -связи в  $\text{CH}_3$ -группах, пики  $1277$  и  $796 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\text{Si}-\text{CH}_3$ -групп. Таким образом, в синтезированном кобальтовом кремнезем-углеродном материале привитые метильные группы проявляют высокую термическую стабильность. Вызывает интерес наличие полосы поглощения при  $972 \text{ см}^{-1}$ . Согласно литературным данным [12–17], ИК-полосы в этой области связаны с формированием связей  $\text{Si}-\text{OH}$  или  $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ , при этом связь  $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  отличается более высокой термостабильностью. Для сравнения приведены спектры образцов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ , синтезированных в подобных условиях, но без добавления нитрата кобальта, и прогретых при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе. Из таблицы видно, что в ИК-спектрах образцов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$  полос поглощения в области  $900\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  не наблюдается. Поэтому мы можем допустить, что в синтезированном кремнезем-углеродном материале происходит формирование  $\text{Si}-\text{O}-\text{Co}$ -связи вследствие взаимодействия олигомеров кремниевой кисло-

ты  $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]$ . Также в ИК-спектре кобальтового катализатора наблюдаются полосы поглощения при  $680$  и  $594 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям  $\text{Co}-\text{O}$ -связи оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [9, 10, 17]. Проведенные исследования показывают, что, очевидно, кобальт в образце  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-}400(\text{O}_2)$  находится как в виде оксидной фазы со структурой шпинели  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$ , так и в составе кремнезем-углеродной структуры.

В ИК-спектре образца  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ , обработанного при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере, отсутствуют полосы колебания при  $967 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии  $\text{Si}-\text{O}-\text{Co}$ , и при  $680, 594 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\text{Co}-\text{O}$ -связи оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Это означает, что при прогревании образца при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  в потоке аргона происходят разрыв связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Co}$  и частичное разложение  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до металлического кобальта. В данном случае восстановление кобальта в присутствии углерода может проходить по следующей схеме:



Результаты рентгенофазового анализа катализатора  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-}600(\text{Ar})$  представлены на рис. 5.

Наблюдаемый на рисунке дифракционный диффузионный максимум в области  $2\theta = 20^\circ$

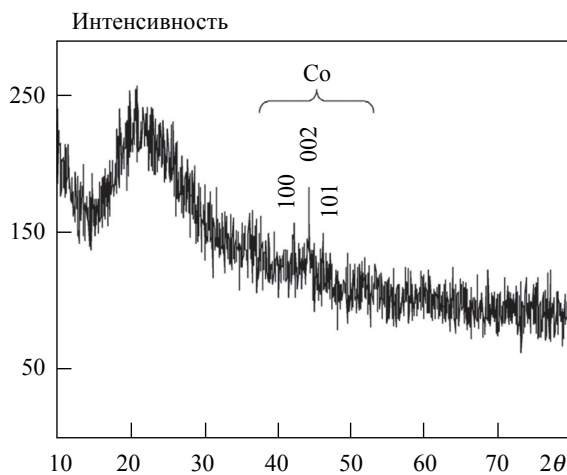


Рис. 5. Дифрактограмма образца  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-}600(\text{Ar})$

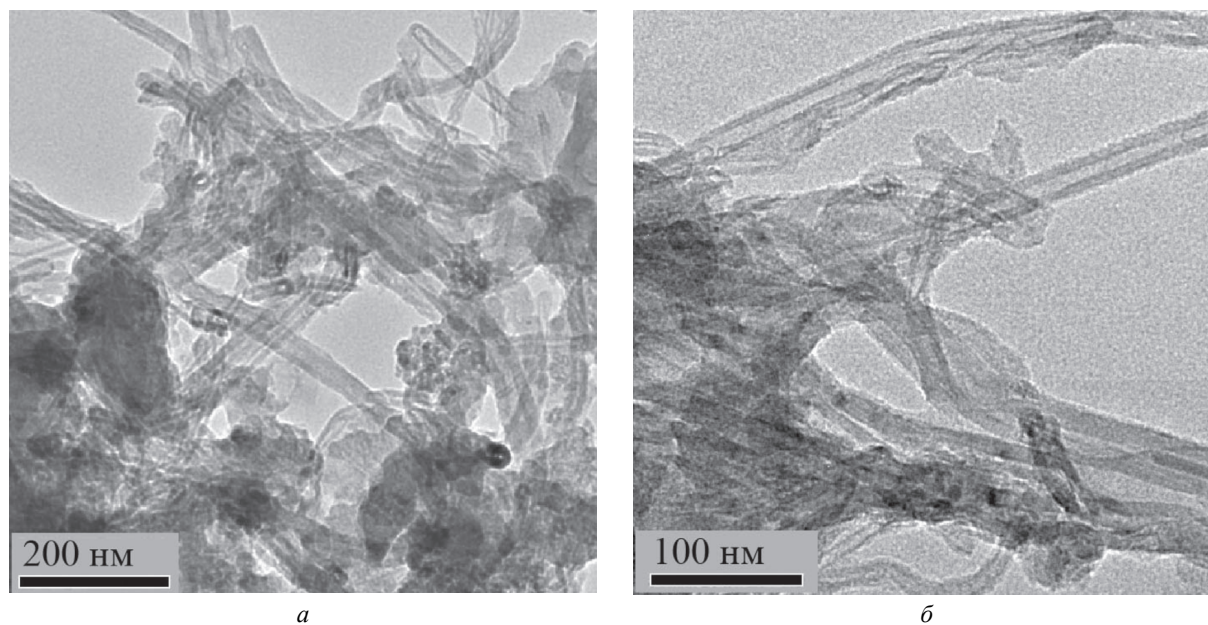


Рис. 6. Микрофотографии образца  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ag})$ : разрешение 200 нм (а), 100 нм (б)

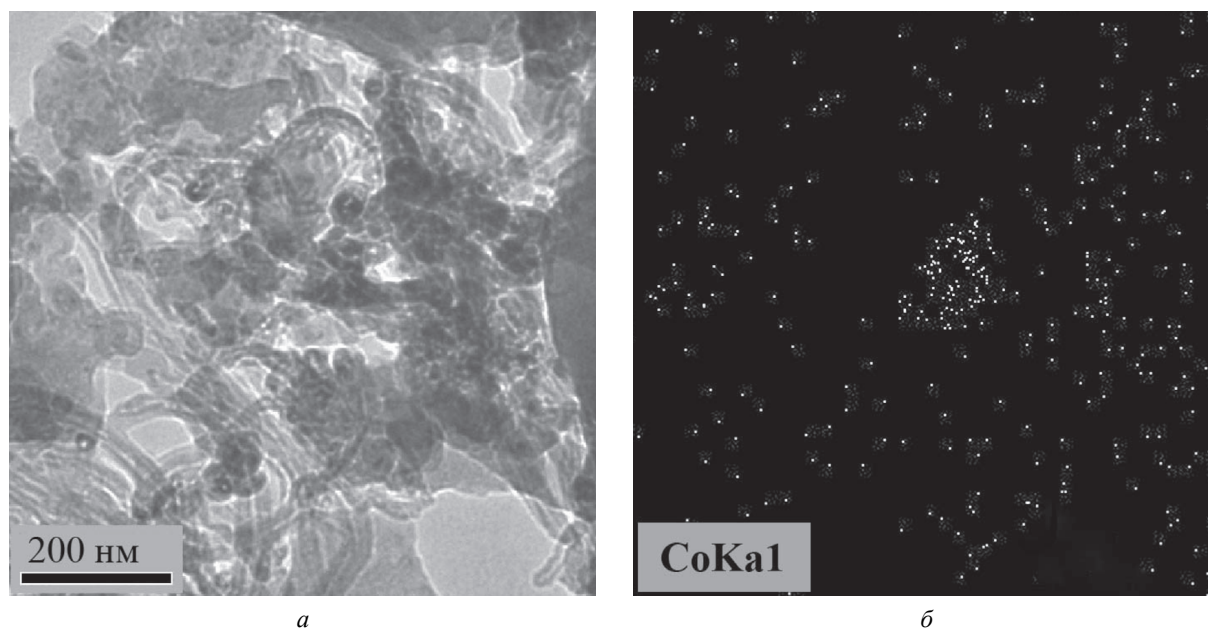


Рис. 7. Микрофотография образца  $\text{Co}(8,0)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ag})$  (а) и карта распределения частиц кобальта в нем (б)



характерен для кремнезема аморфной структуры. Дифракционные максимумы при  $41,2$ ,  $44,2$ , и  $46,0^\circ$  указывают на присутствие гексагональных металлических частиц кобальта [JCPDS 05-0727]. Кроме того, наблюдается слабый дифракционный максимум при  $2\theta = 36,5^\circ$ , что может свидетельствовать о наличии следов оксида кобальта в  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ar})$ .

Микроструктуру синтезированных кобальтовых кремнезем-углеродных каталитических систем изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали, что исходные углеродные нанотрубки являются многостенными, а их внутренний и внешний диаметр составляет  $8\text{--}10$  и  $15\text{--}25$  нм соответственно. На микрофотографиях синтезированного катализатора  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ar})$ , сделанных при разном разрешении, присутствуют сферические частицы кобальта со средним размером  $2\text{--}4$  нм (рис. 6). С увеличением содержания кобальта в кремнезем-углеродном композиционном материале (образец  $\text{Co}(8,0)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ar})$ ) размер частиц кобальта увеличивается и находится в пределах  $2\text{--}10$  нм (рис. 7а).

Из карты распределения частиц кобальта в образце  $\text{Co}(8,0)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ar})$  (рис. 7б), полученной с использованием локального энергодисперсионного анализа, следует, что частицы кобальта довольно равномерно распределены на поверхности синтезированного электрокатализатора.

Изучение природы электрокатализаторов показало, что в ходе синтеза в атмосфере воздуха при температуре ниже  $400^\circ\text{C}$  образуются активные структуры в пленке на поверхности углеродного носителя кремний–кислород–кобальт и кремний–кислород–оксиды кобальта. При более высокой температуре ( $600^\circ\text{C}$ ) синтеза катализаторов в атмосфере аргона образуются наночастицы металлического кобальта и предположительно присутствуют невосстановленные остатки нестехиометрических оксидов кобальта. На основании электрохимических и физико-химических данных о структуре и составе композиции нами были предложены модели композиционных катализаторов на основе нанотрубок (рис. 8).

На схеме показано, что нанотрубка покрыта кремнеземной пленкой. В первом случае ионы кобальта, вводимые в композицию, встраиваются в кремнеземсодержащую оболочку, а во втором – в оболочке образуются кластеры металлического кобальта и, вероятно, нестехиометрические оксиды кобальта  $\text{Co}_x\text{O}_y$ . Также частично показан предполагаемый механизм восстановления кислорода на полученных композициях. Восстановление кислорода происходит на кобальте за счет его перезарядки.

В образце  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-250}(\text{O}_2)$  (рис. 8а) ионы кобальта, встроенные в кремнеземсодержащую пленку на поверхности углеродной нанотрубки, являются активными центрами элект-

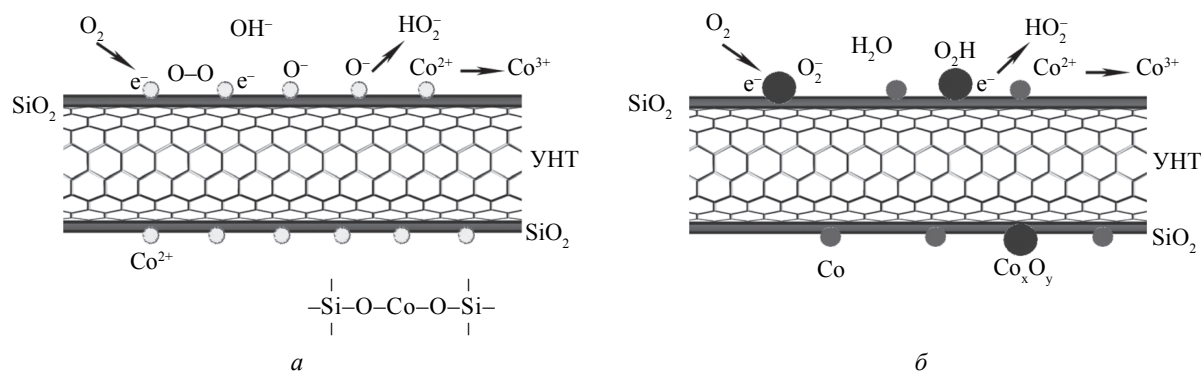


Рис. 8. Вероятный механизм электровосстановления кислорода и схематические модели композиционных катализаторов  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-250}(\text{O}_2)$  (а),  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ar})$  (б)

трокатализаторов. На этих центрах протекает реакция электровосстановления кислорода по такой схеме: вначале идет хемосорбция кислорода на кобальте, далее возможны два варианта: первый – разрыв связи  $\text{—O—O—}$  с образованием структур оксидов на поверхности и второй электрохимический – присоединение электрона и образование пероксидной формы  $\text{—O—O—}$ . В составе активного центра  $\text{Co}^{2+}$  находится в заряженном состоянии, что и позволяет изменять валентность с двух до трех при передаче электрона, а это помогает значительно ускорить замедленную стадию присоединения электрона. В дальнейшем реакция восстановления проходит с большой скоростью. Ионизированный кислород присоединяет и протон, и электрон; так образуется пероксидная форма. На данном этапе возможна реакция диспропорционирования пероксида до воды и кислорода. Цикл заканчивается образованием воды и полной регенерацией поверхности, готовой к следующему циклу электрокатализа.

Наличием нескольких каталитических процессов, проходящих параллельно, можно объяснить неодинаковые углы наклона стационарных поляризационных кривых электровосстановления кислорода. В зависимости от типа катализатора электровосстановление протекает по разным каталитическим циклам. В одном случае может больше образовываться воды, в другом – пероксида водорода. Наиболее активны те катализаторы, в которых кинетические углы наклона меньше, тогда кислород восстанавливается до  $\text{H}_2\text{O}$ .

В образце  $\text{Co}(1,7)/\text{SiO}_2/\text{УНТ-600}(\text{Ar})$  (рис. 8б) кислород электрокаталитически восстанавливается непосредственно на дефектных местах нестехиометрического оксида, которые являются активными центрами, а также на поверхности катализатора как за счет наличия катионных вакансий, так и за счет перезарядки ионов кобальта, входящих в состав его оксидов.

Предположительно указанный процесс происходит по такому механизму: после адсорбции на активных центрах кислород принимает электрон от кобальта, находящегося в структуре оксида или в виде металла, изменяя его заряд.

Электрон, поступая в электрохимическую систему, быстро восстанавливает заряд металла в оксиде, что способствует ускорению переноса электрона на кислород и образованию пероксидной формы  $\text{—O—O—}$ . Электрокаталитический цикл может быть как чисто электрохимическим, так и смешанным – частично электрохимическим с восстановлением кислорода до пероксида водорода или частично каталитическим с химической реакцией диспропорционирования  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Выводы

При использовании золь-гель-технологии разработана методика синтеза гибридных кобальтсодержащих наноструктурных электрокатализаторов восстановления кислорода на основе углеродных нанотрубок и алкоксисиланов. Установлено, что введение кобальта в кремний-углеродную наноструктуру значительно повышает каталитическую активность, которая зависит от условий синтеза. Предложен механизм восстановления кислорода на кремнийсодержащих наноконпозициях, и установлено, что восстановление кислорода протекает на кобальтсодержащих активных центрах за счет изменения заряда кобальта. Показана перспективность использования катодных электрокатализаторов как в водородно-кислородных, так и в этанольно-кислородных топливных элементах [18].

Показано можливість одержання гібридних кобальтумісних наноструктурних каталізаторів відновлення кисню для паливних елементів на основі вуглецевих нанотрубок та алкоксисиланів із використанням золь-гель-технології. Встановлено, що введення кобальту в кремнезем-вуглецеву наноструктуру підвищує її каталітичну активність. Показано, що формування каталітично активного композиційного шару з кремнеземумісного золю залежить від умов синтезу. Запропоновано механізм відновлення кисню на активних центрах кобальту.

**Ключові слова:** *електровідновлення кисню, електрокатализатор, вуглецеві нанотрубки, золь-гель технологія, наноструктури*

1. Пирский Ю.К. Кублановский В.С., Березовская А.В. // Материалы II Междунар. научн. конф. “Физико-хи-

- мические основы формирования и модификации микро- и наноструктур". Харьков, 2008. С. 142.
2. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н. и др. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1, № 6. С. 109.
  3. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С. и др. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 4. С. 527.
  4. Al-Oweini R., El-Rassy H. // J. Mol. Str. 2009. V. 919. P. 140.
  5. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Academic Press, 1990. 908 p.
  6. Chemistry of particles, fogs and rain. Chapter 2 Acidic Aerosols: Oxygen-18 Studies of Formation and Infrared Studies of Occurrence and Neutralization / Ed. Jack L. Durham. Butterworth Publishers, 1984. P. 130.
  7. Chen Y., Wang J., Liu H. et al. // Electrochem. Com. 2009. V. 11. P. 2071.
  8. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques and references / Wiley-Interscience, 1972. 541 p.
  9. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds / 4th ed. Nakamoto K., Wiley-Interscience, 1986. 411 p.
  10. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of analytical Chemistry / Ed. Coates J., Meyers R.A. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. P. 10815.
  11. McMillan P.F., Remmele R.L. // Am. Mineral. 1986. V. 71. P. 772.
  12. Ortega-Zarzova G., Araujo-Andrade C., Compean-Jasso M.E. et al. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2002. V. 24. P. 23.
  13. Robert L. // Appl. Spectroscopy. 1990. V. 44. P. 69.
  14. Shao M.H., Liu P., Zhang J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6772.
  15. Xiong L., Manthiram A. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A697.
  16. Yeager E. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 1527.
  17. Yu X., Ye S. // J. Power Sources. 2007. V. 172. P. 133.
  18. Yu X., Ye S. // J. Power Sources. 2007. V. 172. P. 145.

## SYNTHESIS OF COBALT-CONTAINING COMPOSITE OXYGEN REDUCTION ELECTROCATALYSTS BASED ON HYBRID SILICA-CARBON NANOSTRUCTURES

Yu.K. Pirsky, V.M. Ogenko, L.F. Sharanda, A.V. Gaidin, S.V. Volkov

### SUMMARY

The possibility of production of hybrid cobalt-containing nanostructured catalysts based on carbon nanotubes and alkoxy silanes is shown for electrocatalysts for oxygen reduction in fuel cells as an example.

Hybrid silica-carbon nanocomposites were synthesized by the acid hydrolysis of tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane in the presence of carbon nanotubes (CNT) and cetyltrimethylbromide as a supramolecular template with introduction of cobalt from water solution of its nitrate. The compositions obtained were heat-treated at 250 and 400 °C in air or at 600 °C in argon.

Electrocatalytic activity in the reaction of oxygen reduction was studied by means of a "floating" gas-diffusion electrode

in a tree-electrode electrochemical cell in 1 M KOH. The nature of catalysts was determined by the IR spectrometry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy.

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. A mechanism of oxygen reduction on silica-containing nanocompositions is proposed, and it has been shown that oxygen reduction takes place on the active centers of cobalt.

**Key words:** oxygen electroreduction, electrocatalysts, carbon nanotubes, sol-gel technology, nanostructure