

УДК 541.13 + 544.652.8

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЇ ВОДНЮ ТА КИСНЮ

Студ. В.О. Дерлюк, гр. МГТЕ-18
Науковий керівник доц. О.В. Ткаченко¹
Науковий керівник к.х.н. Я.І. Курись²

¹Київський національний університет технологій та дизайну
²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

Мета і завдання. Мета роботи полягала в одержанні карбонізованого Co-N-C нанокompозиту на основі полі-5-аміноіндолу – Co-N_{ПАІн}-C, дослідження його активності у реакціях виділення водню (РВВ), з'ясування можливості використання Co-N_{ПАІн}-C як електрокаталізатору виділення кисню (ВК).

Завдання – синтез карбонізованих Co-N-C нанокompозитів на основі полі-5-аміноіндолу та нанорозмірних вуглецевих матеріалів;

- дослідження електрохімічних властивостей одержаних нанокompозитів як електрокаталізаторів процесів виділення водню та виділення кисню.

Об'єкт та предмет дослідження. Об'єкт дослідження – карбонізований нанокompозит на основі полі-5-аміноіндолу – Co-N_{ПАІн}-C. Предмет дослідження – залежність активності у РВВ та ВК від впливу рН електроліту та завантаження на електроді.

Результати дослідження. Гібридний нанокompозит Co-N_{ПАІн}-C та композит на основі модифікованого азотом багатшарового графену (N-БШГ) –Co-N_{ПАІн}-C_{N-БШГ} одержували шляхом піролізу суміші 5-аміноіндолу з окисником (персульфатом амонію), нітратом Co (II) та ацетиленовою сажею за наступною методикою. В 20 мл 0,5М НСІ диспергували 40 мг ацетиленової сажі Vulcan та розчиняли 200 мг 5-аміноіндол або аніліну і 188 мг Co(NO₃)₆H₂O. При перемішуванні в одержану суміш додавали розчин персульфату амонію в 10 мл 0,5М НСІ. Після 24 год перемішування при кімнатній температурі зразок відфільтровували, висушували при 80⁰С і піддавали піролізу в інертній атмосфері при 800⁰С. Після піролізу композити обробляли в 0,5 М Н₂SO₄ при 80⁰С.

Відповідно до результатів, що були одержані методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, активність композиту Co-N_{ПАІн}-C у РВВ може бути обумовлена наявністю в його складі C/N_x та C/Co-N_x центрів, а також частинок Co₉S₈. В той же час частинки Co₉S₈, згідно, не вважаються головними центрами, що забезпечують високу активність Co-N-C каталізаторів у процесі виділення водню. Для розуміння природи активних центрів досліджено вплив тіоціанат-аніонів на активність у РВВ Co-N_{ПАІн}-C каталізатора та його аналога, одержаного за відсутності d-металу (N_{ПАІн}-C).

При проведенні РВВ на N_{ПАІн}-C каталізаторі було встановлено, що введення 10 мМ SCN⁻ в 0,5 М Н₂SO₄ практично не впливає на перебіг процесу. У випадку ж Co-N_{ПАІн}-C введення тієї ж самої кількості SCN⁻ в електроліт призводить до зменшення на 34 мВ перенапруги при густині струму 10 мА/см² (η₁₀), що свідчить про блокування активних центрів тіоціанат-аніонами і підтверджує, що кобальт бере безпосередню участь в активних центрах каталізатору. Враховуючи також суттєву різницю у значеннях η₁₀ для Co-N_{ПАІн}-C і N_{ПАІн}-C, яка складає ~ 117 мВ, можна припустити, що активність Co-N_{ПАІн}-C визначається головним чином наявністю в ньому C/Co-N_x центрів.

В результаті досліджень, проведених методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу були побудовані поляризаційні криві у Тафелівських координатах, на яких були обрані прямолінійні ділянки та розраховані основні кінетичні параметри РВВ у відповідності з рівнянням Тафеля. Відповідно до результатів досліджень, незалежно від рН електроліту зменшення навантаження каталізатора призводить до зростання величини η₁₀, зменшення струмів обміну (j₀) (особливо в електроліті з рН 7), а також зміщення потенціалу початку виділення водню (E_{onset}) в катодну область.

За однакового навантаження каталізатору (1,19 мг/см²), його активність є достатньо високою як у кислому, так і в лужному електролітах. Причому величини η₁₀ та b для Co-N_{ПАІн}-C у 1 М NaOH лише на 30 мВ та 3 мВ/порядок, відповідно, перевищують встановлені у 0,5 М Н₂SO₄. Значно менша активність притаманна електрокаталізатору в електроліті з рН 7,



що є загальною тенденцією для широкого кола електрокаталізаторів, що не містять благородних металів. Варто відзначити, що значення E_{onset} встановлені для Co-N_{ПАІн}-С в електролітах з рН 0 та 7 співпадають, що може свідчити на користь близького механізму процесу відновлення кисню на такому електрокаталізаторі в 0,5 М Н₂SO₄ (табл. 1).

Таблиця 1 – Вплив рН електроліту та навантаження електрокаталізатору Co-N_{ПАІн}-С на GC-електроді на основні параметри РВВ

Навантаження, мг/см ²	рН електроліту	b, мВ/порядок	j_0 , А/см ²	η_{10} , мВ	E_{onset} , мВ відн. RHE
1,19	0	115	7,3E-5	247	-133
0,59	0	98	1,0E-5	299	-153
1,19	7	271	2,4E-4	460	-133
0,59	7	200	6,5E-5	632	-146
1,19	14	112	1,2E-4	217	-100
0,59	14	101	2,6E-5	263	-129

Одержаний композит Co-N_{ПАІн}-С здатний виявляти не тільки електрокаталітичні властивості у РВВ, але й у анодному процесі виділення кисню, що відбувається в електролізерах паралельно виділенню водню, тим самим дозволяючи зменшити енергетичні затрати на процес загального електрохімічного розкладу води. Зокрема, було встановлено, що у 1,0 М NaOH Co-N_{ПАІн}-С забезпечує перенапругу початку виділення кисню у 334 мВ, $\eta_{10} \sim 451$ мВ та характеризується нахилом тафелівської залежності 103 мВ/порядок.

При застосуванні як електрокаталізатору ВК аналогічного композиту, на основі одержаного нами N-допованого багат шарового графену Co-N_{ПАІн}-С_{N-БШГ} були досягнуті кращі характеристики. При навантаженні ~ 1 мг/см² такий електрокаталізатор характеризується в процесі ВК величиною $b \sim 56$ мВ/порядок та перенапругою ~ 440 мВ при струмовому навантаженні 10 мА/см², що є, принаймні, на рівні кращих відомих аналогів. Відповідальними за активність Co-N-С каталізаторів у процесі ВК є кобальтовмісні активні центри – C/CoN_x та/або Co₉S₈, оскільки піролізований ПАІн за відсутності кобальту (N_{ПАІн}-С) є значно гіршим електрокаталізатором ВК ($b \sim 138$ мВ/порядок; $\eta_{10} \sim 693$ мВ).

Висновки. Шляхом високотемпературної обробки одержано карбонізовані нанокompозити Co-N_{ПАІн}-С та Co-N_{ПАІн}-С_{N-БШГ}. Встановлено, що дані композити виявляють електрокаталітичні властивості у водних електролітах в анодному процесі виділення кисню на рівні відомих аналогів. Показано, що незалежно від рН електроліту зменшення навантаження каталізатора призводить до зміщення потенціалу початку виділення водню в катодну область.

Ключові слова: реакція виділення водню, виділення кисню, гібридні нанокompозити, багат шаровий графен.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Vol. 44, № 15. – P. 5148-5180.
2. Zeng M., Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // J. Mater. Chem. A. – 2015. – Vol. 3. – P. 14942-14962.
3. Liu Y., Yu G., Li G.-D., et al. Coupling Mo₂C with nitrogen-rich nanocarbon leads to efficient hydrogen-evolution electrocatalytic sites // Angew. Chem. – 2015. – Vol. 127. – P. 10902 –10907.
4. Ustavytska O., Kurys Ya., Koshechko V., Pokhodenko V. One-Step Electrochemical Preparation of Multilayer Graphene Functionalized with Nitrogen // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – Vol. 12. – 175 (7 pages).
5. Zhang L., Liu W., Dou Y. et al. The Role of Transition Metal and Nitrogen in Metal-N-C Composites for Hydrogen Evolution Reaction at Universal pHs // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Vol. 120, № 51. – P. 29047–29053.