

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**



Хімічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота

Черченко Костянтин Олександрович

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ОДЕРЖАНИХ
ПРОЛІЗОМ СО-N-C ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРАХ**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Фізична хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:

Курись Я. І., канд. хім наук

Олексенко Л. П. д-р., хім наук, професор

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, доктор хімічних наук, професор

Фрицький І. О.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів	3
Вступ.....	4
1. Огляд літератури	6
1.1. Електрохімічне відновлення кисню та традиційні електрокаталізатори, що застосовуються в цьому процесі	6
1.2. Кобальтвмісні електрокаталізатори відновлення кисню, що не містять благородних металів	12
2. Методики проведення експерименту	19
2.1. Вихідні матеріали та реактиви.....	19
2.2.Методики синтезу сполук-попередників та карбонізованих кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів	19
2.3. Методики дослідження фізико-хімічних та електрохімічних характеристик	23
3. Обговорення результатів	27
3.1. Електрохімічні властивості CoPx-вмісних наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню, отриманих із застосуванням поліаніліну, допованого фосфорною кислотою	27
3.2. Дослідження функціональних характеристик в процесі відновлення кисню кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів, отриманих із застосуванням глибоко евтектичного розчинника	40
3.3. Вплив вмісту октасульфїду нонакобальта на активність Co ₉ S ₈ -вмісних кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів у процесі відновлення кисню	56
3.4. Застосування структурованого поліаніліну та полі-антранілової кислоти для одержання кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів відновлення кисню з розвиненою поверхнею	66
Висновки	67
Використана література.....	70

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів

ВНТ	вуглецеві нанотрубки
ПАІн	полі-5-аміноіндол
ПАНі	поліанілін
ПАБК	полі-о-амінобензойна кислота
ПЕ	паливний елемент
ПСА	персульфат амонію
РВК	реакція відновлення кисню
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
ЦВА	циклічна вольтамперограма
Ac	іон ацетату
[Bmim]	іон 1-бутил-3-метилімідазолію
CD	циклодекстрин
dca	іон диціанаміду
DES	глибоко евтектичний розчинник
EDX	енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
GC	скловуглець
IL	іонна рідина
MOF	метал-органічний каркас
N-СП	азотвмісний спряжений полімер

RDE	дисковий електрод, що обертається
RHE	оборотний водневий електрод
RRDE	дисковий електрод, що обертається з кільцем
E_d	потенціал диску
E_{max}	потенціал максимуму каталітичного струму
E_{onset}	потенціал початку відновлення кисню
$H_2O_2\%$	вихід перекису водню
I_d, I_r	струм диску та струм кільця

ВСТУП

Одним з найважливіших електрохімічних процесів є реакція відновлення кисню (РВК), яка, зокрема, є струмоутворюючою в паливних елементах (ПЕ) і метал-повітряних джерелах струму. Через повільну кінетику РВК її реалізація у зазначених пристроях потребує використання електрокаталізаторів. Платиновмісні каталізатори вважаються найбільш ефективними, але їхня висока вартість, недостатній термін експлуатації через отруєння домішками СО та сіркувмісних сполук, а також обмеженість світових запасів Pt, істотно стримують масове застосування низькотемпературних ПЕ. У зв'язку з цим, актуальною проблемою є пошук нових ефективних і доступних електрокаталізаторів РВК, що не містять благородних металів.

Використання в РВК так званих метал-азот-вуглецевих електрокаталізаторів (Me-N-C, де Me = Co та/або Fe), які отримують високотемпературної обробкою різних попередників вуглецю, кобальту або заліза і азоту, є широко відомим і такі системи розглядаються як перспективна альтернатива традиційним каталізаторам на основі Pt. Хоча Co-N-C електрокаталізатори, як правило, характеризуються меншою активністю в РВК у порівнянні з аналогами на основі заліза, вони значно стабільніші в умовах функціонування реальних ПЕ. Меншу стабільність Fe-N-C систем пов'язують, зокрема, з вимиванням з них іонів Fe^{2+} , які можуть взаємодіяти з H_2O_2 за реакцією Фентона, що призводить до генерування активних гідроксильних радикалів, здатних викликати деградацію каталізатора і мембрани в ПЕ.

Одними з привабливих матеріалів в якості джерел азоту та вуглецю для формування Me-N-C каталізаторів є азотвмісні спряжені полімери (N-СП), які можуть сприяти більш впорядкованому розподілу атомів азоту в частково графітізованій вуглецевій матриці. Однак використання N-СП при формуванні зазначених електрокаталізаторів, як правило, обмежується поліаніліном,

поліпіролом або, в меншій мірі, полі-фенілендіаминами. Крім того, недостатньо дослідженими є можливість використання наноструктурованих N-СП для створення Me-N-C каталізаторів з розвиненою поверхнею, що може покращити функціональні характеристики останніх, а також можливість простого одностадійного отримання (шляхом піролізу за участю N-СП) метал-азот-вуглецевих каталізаторів з наночастинками електрокаталітично активних у РВК сполук перехідних металів (зокрема, фосфідів та сульфідів).

Поряд з N-СП ефективними сполуками-попередниками для одержання піролізованих Me-N-C каталізаторів є азотвмісні іонні рідини (IL), особливостями яких є незначний тиск пари, що може зменшити сублімацію та утворення летких продуктів карбонізації в процесі піролізу, здатність легко та однорідно змішуватися з іншими матрицями та можливість варіювання в їх складі різних гетероатомів (N, P, B, метали), що забезпечує допсування вуглецю зазначеними гетероатомами в процесі карбонізації IL. В той же час, використання при формуванні Me-N-C електрокаталізаторів глибоко евтектичних розчинників (DES) на основі IL та солі d-металу досі не є розглянутою у літературі, хоча такий підхід, на наш погляд, може забезпечувати функціональні переваги каталізаторів порівняно з одержаними із використанням простої суміші солі перехідного металу та IL.

Враховуючи викладене вище, мета даної роботи полягала у отриманні нових кобальтвмісних наноконпозиційних електрокаталізаторів РВК на основі карбонізованих N-СП та DES, встановленні складу, будови та фізико-хімічних властивостей синтезованих матеріалів, їх електрокаталітичної активності у РВК в кислих та лужних електролітах та з'ясування впливу на неї різних чинників (умов отримання, хімічної природи N-СП та DES, типу допанту, структурування тощо).

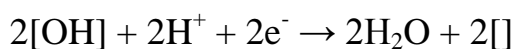
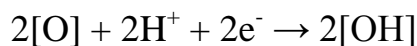
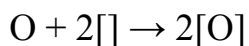
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Електрохімічне відновлення кисню та традиційні електрокаталізатори, що застосовуються в цьому процесі

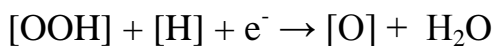
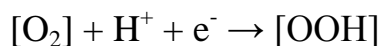
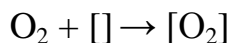
Реакція відновлення кисню (РВК) є важливим електрохімічним процесом, що реалізується, зокрема, у паливних елементах (ПЕ) різних типів та метал-повітряних джерелах струму. Серед ПЕ, що перетворюють хімічну енергію на електричну, воднево-кисневий ПЕ вважається можливим альтернативним способом генерації енергії для застосування у транспорті [1]. Відновлення кисню – найбільш доступного окисника для ПЕ – відбувається на катоді паливного елемента. Однак повільна кінетика РВК потребує використання в ПЕ електрокаталізаторів [2]. Високоєфективні електрокаталізатори РВК повинні забезпечувати швидкий транспорт електронів, іонів та продуктів реакції, достатню площу контакту між каталізатором та реагентом, а також мати високу внутрішню активність.

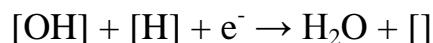
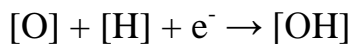
Вирізняють 2 основні шляхи перебігу РВК: чотирьохелектронне відновлення O_2 до H_2O , або двоелектронне відновлення O_2 до H_2O_2 . Чотирьохелектронне відновлення, залежно від енергій адсорбції інтермедіатів на поверхні електрокаталізатору та прикладеного потенціалу, може відбуватися за дисоціативним або асоціативним механізмом [3]:

Дисоціативний механізм



Асоціативний механізм





Потенціали, які відповідають дво- та чотирьохелектронному відновленню кисню наведено в таблиці 1.1. Тут і далі, якщо не вказане інше, потенціали в даній кваліфікаційній роботі наводяться відносно оборотного водневого електрода (RHE).

Таблиця 1.1.

Окисно-відновні потенціали для чотирьохелектронного та двоелектронного відновлення кисню [4].

Чотирьохелектронне відновлення	
$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,23 В
Двоелектронне відновлення	
$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,695 В (рН 0)
	0,761 В (рН 14)
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,763 В (рН 0)
	1,693 В (рН 14)

Двоелектронний процес є менш ефективним, оскільки H_2O_2 може реагувати з матеріалами катоду, або мембрани (наприклад в ПЕ з протонно-обмінною мембраною), призводячи до їх деградації. Через це одним з напрямків досліджень електрокаталізаторів РВК для ПЕ є підвищення частки чотирьохелектронного відновлення [5].

Найбільш надійна інформація про параметри (активність, стабільність) електрокаталізатора отримується дослідженням в ПЕ. Але виготовлення ПЕ

потребує часу, великої кількості електрокатализатора, та спеціального обладнання, тому використовують інші методики для скринінгу матеріалів [2].

Однією за популярних методик є дослідження РВК на дисковому електроді, що обертається (RDE) [2]. Катализатор найчастіше наносять на електрод у вигляді дисперсії в суміші спирту, води, та іонпровідного полімеру Nafion. Активність катализатору можна виразити через кінетичну густину струму, використовуючи рівняння Кутецького-Левича [6]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62nFAD_0^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_0^*} \quad (1.1)$$

де j – вимірювана густина струму; j_k – кінетична густина струму; j_d – густина дифузного струму; n – кількість електронів; F – константа Фарадея; A – площа електроду; D_0 – коефіцієнт дифузії O_2 ; ω – кутова швидкість обертання електроду; ν – в'язкість електроліту; C_0^* – концентрація O_2 в розчині.

Кінетична густина струму дорівнює $j_k = nFkC_0^*$, k – константа швидкості реакції. Побудувавши графік $1/j$ від $\omega^{-1/2}$ (на певному, обраному, потенціалі) для декількох швидкостей можна екстраполяцією до осі ординат визначити j_k , і, якщо відома кількість електронів n , визначити константу швидкості k .

Для визначення кількості електронів можна використовувати модифікацію RDE – дисковий електрод що обертається з кільцем (RRDE). На платиновому кільці встановлюється потенціал достатній для окиснення H_2O_2 , що утворюється внаслідок перебігу двоелектронного процесу. Знаючи струм кільця можна розрахувати n за наступним рівнянням 1.2:

$$n = 4 \frac{|I_d|}{|I_d| + \frac{|I_r|}{N}} \quad (1.2)$$

де I_d – струм диску; I_r – струм кільця; N – поправочний коефіцієнт (залежить від геометрії електроду).

Важливу інформацію щодо ефективності електрокаталізатору можна одержати шляхом аналізу тафелівського нахилу (b) та густини струму обміну (j_0). Зазначені параметри визначають з графіку η від $\lg(j)$ [7] за рівнянням Тафеля (1.3) для катодної реакції:

$$\eta = b \cdot \lg(j_0) - b \cdot \lg(j) \quad (1.3)$$

де η – перенапруга; b – тафелівський нахил; j та j_0 – густина струму та густина обмінного струму, відповідно.

Відтворюваність результатів залежить від: дисперсності каталітичного чорнила, однорідності плівки, чистоти електроліту, швидкості розгортки потенціалу, відстані між робочим електродом та електродом порівняння [2].

Завдяки високій активності та стабільності, найкращими для РВК вважаються електрокаталізатори на основі Pt [2,8]. Питома активність комерційних Pt/C каталізаторів при 0,9 В складає в межах від 0,2 до 0,6 А/мг_{Pt}, а масова активність – від 0,3 до 0,5 мА/см²_{Pt}, тоді як активність полікристалічної платини складає в межах від 0,8 до 2,8 мА/см²_{Pt} [9,10].

Активність Pt залежить від морфології поверхні на який відбувається каталіз [8]. В електролітах, що не адсорбуються (наприклад HClO₄), активність площин зменшується в ряду: (110)>(111)>(100) [11]. В електролітах, що адсорбуються (наприклад, H₂SO₄) закономірність є зворотною [8]. Тому багато зусиль було прикладено до розробки електрокаталізаторів з різною морфологією [12]. Наприклад Zhang et al. синтезували октаедричні наноклітини Pt, наносячи шар платини на поверхню нанокубів Pd, з наступним витравлюванням ядра Pd [13]. За таких умов отримують каталізатор з активністю 0,75 А/мг_{Pt} та 1,98 мА/см²_{Pt} (0,9 В), однак після 10000 циклів активність зменшується на 36%.

Основа на якій закріплено активні центри Pt суттєво впливає на активність та стабільність електрокаталізаторів. Найпопулярнішою основою є вуглецеві матеріали, що отримані піролізом різних прекурсорів. Але вуглецеві основи легко деградують при великих потенціалах через слабке зв'язування Pt, тому вивчають можливість використання інших основ ($Ti_{0.7}Mo_{0.3}O_2$, оксид індія-олова) [8].

Використання сплавів, замість чистої Pt, дозволяє отримати високу активність каталізаторів при зниженому вмісті благородного металу. При обробці кислотою та шляхом циклування потенціалу поверхня сплаву протравлюється і містить, в результаті, тільки атоми Pt. Таку структуру називають платиновим скелетом. Подібна, але більш стабільна і активна поверхня утворюється при попередньому відпалюванні сплаву (1000 K), що спричиняє міграцію атомів металів, окрім Pt, з поверхні вглиб кристалу [2]. Таку структуру називають платиновою оболонкою. Хоча на поверхні кристалу сплаву присутні тільки атоми Pt, міжатомні відстані та енергії адсорбції відрізняються від їх значень на морфологічно подібній поверхні металічної платини, через присутність інших металів в об'ємі сплаву [14,15]. Stamenkovic et al. показали, що площа (111) сплаву Pt_3Ni має високу питому активність в кислому середовищі (0,1 М $HClO_4$) – 18 mA/cm^2 при 0,9 В [16], а Zhang et al. отримали $Pt_{1.5}Ni/C$ з активністю в 0,1 М $HClO_4$ 1,96 A/mg_{Pt} та 3,99 mA/cm^2_{Pt} [17].

Контроль форми і допування теж підвищують активність платинових електрокаталізаторів [2], а найефективнішим допантом є Mo. Hernandez-Fernandez et al. отримали наночастинки Pt_xY з діаметром 9 нм та активністю в 0,1 М $HClO_4$ 3,05 A/mg (0,9 В) [15]. Ці ж автори показали, що після 90000 циклів активність каталізатору зменшується на 37%.

Електрокаталізатори з платиновою оболонкою і ядром з інших металів дозволяють досягти високої питомої активності. Через те, що РВК відбувається на поверхні, атоми Pt, що знаходяться в об'ємі кристалів платини або її сплавів,

не приймають безпосередньої участі в електрокаталізі. Тому наявність платини тільки оболонці дозволяє підвищити питому активність на масу Pt [2]. В той же час, ядро впливає на характеристики платинової поверхні, змінюючи енергії адсорбції. Shao et al. отримали Pt/PdCu₆/C з активністю у 0,1 М HClO₄ 2,8 А/мг_{Pt} та 1,18 мА/см²_{Pt} (0,9 В) [18].

Електронна структура Pd подібна до такої у Pt, але Pd в декілька разів дешевше, що робить його можливою альтернативою до Pt. У порівнянні з Pt, Pd окислюється за більш негативних потенціалах і масивний Pd є менш активним у РВК [2]. Дуже перспективними електрокаталізатори на основі Pd робить той факт, що у розчині перхлоратної кислоти площа Pd(100) більш ніж в 2 рази активніша у РВК за площину Pt(111) (найактивніша площа Pt у цьому ж електроліті) [19]. Shao et al. отримали Pd₃Fe/C з активністю 0,121 мА/см² та 0,696 мА/мг (0,85 В).

Разом з численними перевагами Pt та Pt-вмісних електрокаталізаторів РВК, вони також мають і ряд недоліків. Перш за все це висока вартість платини та обмеженість її ресурсів. Крім того проблемою платинових електрокаталізаторів є їх невисока стабільність у присутності СО та метанолу, що здатні отруювати зазначені каталізатори в умовах функціонування водневих і спиртових ТЕ. Саме тому багато зусиль спрямовано на розробку недорогих, ефективних та стабільних електрокаталізаторів РВК, що не містять платину та інші благородні метали.

Встановлено, що деякі оксиди перехідних металів можуть бути активними у РВК [2]. Прикладами є ZrO_{2-x}, Co₃O_{4-x}, TiO_{2-x}, SnO_{2-x}, та Nb₂O_{5-x}, які синтезували розпиленням в атмосфері Ar на підкладку з відповідного оксиду [20–22]. Takasu et al. синтезували TiO_x з потенціалом початку відновлення кисню (E_{onset}) 0,91 В та активністю 1,8 мкА/см² (0,7 В) [23]. Поряд з оксидами, деякі нітриди та халькогеніди (в основному сульфід та селенід) перехідних металів також є активними у РВК [2]. Висока активність у зазначеному процесі

відзначена для частково окиснених карбонітридів: Zr–CNO, Nb–CNO та Ta–CNO, які характеризуються $E_{\text{onset}} \sim 0,97, 0,92$ та $0,96$ В, відповідно [24].

Широко досліджуються як каталізатори РВК також залізовмісні N-доповані вуглецеві матеріали, де активними центрами вважаються координовані N атоми металу (MeN_x) [2]. Зокрема, Fu et al. шляхом піролізу подрібненої карбонової основи з фенантроліном, ацетатом заліза та поліаніліном (ПАНі) отримали електрокаталізатор Fe-N-C-Phen-PANI, що виявив у 0,5 М H_2SO_4 потенціал півхвилі ($E_{1/2}$) $\sim 0,8$ В [25]. Tang et al. отримали електрокаталізатор, що уявляє собою залізо, інкапсульоване в N-доповані вуглецеві нанотрубки (ВНТ), використовуючи як попередник нанотрубки полідопаміну. Для зазначеного каталізатору в 0,1 М КОН притаманні $E_{\text{onset}} \sim 0,933$ В, $E_{1/2} \sim 0,828$ В та активність $5,319 \text{ mA/cm}^2$ (0,37 В) [26]. Електрокаталітичні властивості у РВК для гібридних матеріалів даного типу пояснюється переносом електронів з металу (Fe) на ВНТ [2].

Незважаючи на ефективність залізовмісних карбонізованих електрокаталізаторів у РВК, їх проблемою є те, що в процесі функціонування частково утворюється перекис водню (за двоелектронним механізмом), який вступає в реакцію Фентона з іонами Fe^{2+} , призводячи до деградації матеріалу.

Особливе місце займають каталізатори РВК які взагалі не містять металів у своєму складі – модифіковані гетероатомами ацетиленові сажі, ВНТ, графенові матеріали тощо. Але такі матеріали зазвичай є активними у РВК лише у лужних розчинах. Найбільше інформації є про N-доповані вуглецеві електрокаталізатори РВК, але також відомі системи, що доповані атомами P, B та S. Через різницю електронегативності, атоми допанту і атоми C набувають протилежних зарядів, що сприяє адсорбції кисню та переносу електронів [8]. Прикладом таких матеріалів є доповані N та S наностірчки оксиду графену $\text{CN}_x/\text{CS}_x\text{-GNRs}$, які у 0,1 М NaOH характеризуються $E_{\text{onset}} \sim 1,02$ В [27].

1.2. Кобальтвмісні електрокаталізатори відновлення кисню, що не містять благородних металів

Фосфіди кобальту (CoP_x) є відомими електрокаталізаторами процесів виділення водню та кисню, а також РВК. В процесі відновлення кисню для електрокаталізаторів з фосфідами кобальту (CoP та Co_2P) характерна висока стабільність [28–30]. Частіше за все такі фосфіди отримують високотемпературною обробкою: наважку фосфату (наприклад $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ або Na_2HPO_4) розміщують у трубчатій печі на шляху потоку газу, і продукти розкладу фосфату (PH_3) реагують зі зразком. Одночасно може відбуватися карбонізація.

Прикладом використання такого підходу є робота Yang et al. [31], де для отримання нанокристалів фосфіду кобальту без вуглецевої основи відпалювали $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH}) \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$ з Na_2HPO_4 . Отримані нанокристали CoP як електрокаталізатори РВК у 0,1 М КОН характеризуються $E_{\text{onset}} \sim 0,8$ В, $E_{1/2} \sim 0,7$ В та тафелевським нахилом ~ 51 мВ/порядок. Варто відзначити високу стабільність CoP як електрокаталізатора – в результаті проведеного хроноамперометричного тесту (0,5 В) зменшення струму не спостерігалось навіть після 30000 с.

Для фосфідів Co , структурованих за допомогою м'яких темплатів, у РВК характерні більші E_{onset} та $E_{1/2}$. Наприклад, Doan-Nguen et al. отримали Co_2P нанострижні, вирощуванням з колоїдного розчину, які у 0,1 М КОН мають $E_{1/2} \sim 0,79$ В [32]. Зменшення активності на після хроноамперометричного тесту (25000 с) для такого електрокаталізатору становило 25 %.

Але недоліком індивідуальних фосфідів кобальту як електрокаталізаторів є порівняно низькі потенціали. Зважаючи на це більш перспективними є дослідження у напрямку синтезу CoP_x на допованій азотом вуглецевій основі,

що приводить до збільшення E_{onset} та $E_{1/2}$ у РВК. Наприклад, Lin et al. карбонізували червоний фосфор з гідрогелем, який був імпрегнований іонами Co^{2+} [33]. Отримані часточки CoP на вуглеці у РВК (0,1 М КОН) характеризуються $E_{1/2} \sim 0,81$ В. Після 5000 циклів активність зменшилася на 15 %. Цей електрокаталізатор виявив більшу стабільність порівняно з платиною, але все ж має нижчу активність у зазначеному процесі.

Zhong et al. у своєму дослідженні карбонізували суміш фталоціаніну кобальту, графену та ціанаміду з $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та отримали електрокаталізатор РВК на основі частинок Co_xN та Co_xP енкапсульованих у N-допованій вуглецевій оболонці та імобілізованих на N-допованому графені CoNP@NC/NG [34]. Авторами також був встановлений вплив температури піролізу на характеристики зазначених каталізаторів у РВК. Було показано, що найкращі показники притаманні CoNP@NC/NG отриманому при 700 °С, який у 0,1 М КОН характеризувався $E_{\text{onset}} \sim 0,88$ В, активністю 2,81 mA/cm^2 (0,8 В) та її зменшенням лише на 8,4 % після 2000 циклів.

Khalafallah et al. піддавали високотемпературній обробці з NaN_2PO_4 N,C-допований Co_3O_4 , отримуючи нанострижні N,C-допованого CoP [35]. Такий електрокаталізатор у 1 М КОН поряд з достатньо високими характеристиками у РВК ($E_{\text{onset}} \sim 0,85$ В та $b \sim 77,3$ мВ/порядок) виявив також надзвичайно високу стабільність – після 2000 циклів активність зменшується лише на 5,3 %.

Таким чином, електрокаталізатори РВК на основі з фосфідів кобальту є більш стабільними порівняно з комерційними Pt/C електрокаталізаторами, однак все ж поступаються останнім за активністю у РВК. Незважаючи на те, що фосфіди кобальту та їх композити на даний момент не використовуються в якості електрокаталізаторів РВК для ПЕ, їх невисока вартість та стабільність робить дослідження у напрямку розробки таких каталізаторів перспективними.

Іншим класом кобальтвмісних сполук-електрокаталізаторів РВК є сульфід кобальту, зокрема Co_9S_8 . Властивістю електрокаталізаторів на основі Co_9S_8 є біфункціональність (активність одночасно у реакції відновлення кисню та виділення кисню), що важливо для їх потенціального застосування у метал-повітряних джерелах струму.

Існують теоретичні розрахунки, згідно яких Co_9S_8 як електрокаталізатор РВК у кислому електроліті може забезпечувати $E_{\text{onset}} \sim 0,74$ В [36]. Але кристали Co_9S_8 без вуглецевої основи мають недостатню електропровідність та стабільність [37]. Приміром таких матеріалів є отримані Zhou et al. пустотілі мікросфери Co_9S_8 , які у 0,5 М H_2SO_4 характеризуються $E_{\text{onset}} \sim 0,88$ В [38].

Електрокаталітичні властивості у РВК кристалів Co_9S_8 , зокрема у 0,1 М КОН, змінюються якщо синтезувати їх на вуглецевій основі. Цікаво відзначити, що без допування вуглецевої основи гетероатомами не спостерігається сильного підвищення E_{onset} та $E_{1/2}$. Наприклад, E_{onset} та $E_{1/2}$ для покритих вуглецем мікротрубок Co_9S_8 становить $\sim 0,89$ та $\sim 0,83$ В, відповідно [39].

В той же час допування вуглецевої основи сіркою або азотом дозволяє значно підвищити зазначені характеристики електрокаталізатору. Приміром, Jia et al. отримали інкапсульовані у графені наночастинки Co_9S_8 на N,S-кодованих ВНТ, які 0,1 М КОН характеризуються $E_{\text{onset}} \sim 0,96$ В та $E_{1/2} \sim 0,83$ В [40]. Ganesan et al. карбонізували суміш комплексу кобальту з тіосечовиною $\text{Co}(\text{TU})_4(\text{NO}_3)_2$ та N,S-кодованого оксиду графену (GO) при 600 °С [41]. Отриманий $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{N,S-GO}$ у лужному середовищі забезпечує $E_{\text{onset}} \sim 0,96$ та $E_{1/2} \sim 0,75$. Li et al. дослідили вплив температури піролізу імпрегнованого Co^{2+} полімеру на основі глюкози, гліколю та тіосечовини на електрокаталітичні властивості у РВК отриманих N,S-дованих вуглецевих наносфер з Co_9S_8 [42]. Найкращі результати показав електрокаталізатор карбонізований при 800 °С – $E_{\text{onset}} \sim 0,95$ В, $E_{1/2} \sim 0,82$ В та $b = 67$ мВ/порядок у 0,1 М КОН.

Використання темплатів (наприклад, метал-органічних каркасів) є ефективним шляхом, що дозволяє суттєво збільшити E_{onset} та $E_{1/2}$ електрокатализаторів на основі Co_9S_8 . Zhang et al. карбонізували метал-органічний каркас (MOF) ZIF-8, поверхня якого була модифікована комплексом кобальту з тіосечовиною та кополімером резорцину з формальдегідом [37]. Отримані N,S-доповані вуглецеві наносфери, модифіковані Co_9S_8 у 0,1 М КОН характеризувалися дуже високими параметрами РВК: $E_{\text{onset}} \sim 0,99$ В, $E_{1/2} \sim 0,85$ В, та $b \sim 75$ мВ/порядок. Поряд з цим, такий електрокатализатор має високу стабільність – після 5000 циклів помітного зменшення його активності у РВК не спостерігалось.

Одними з кращих електрокатализаторів, що не містять дорогоцінні метали, є залізо- та кобальт-вмісні N-доповані вуглецеві матеріали (Fe-N-C та Co-N-C) [43]. Fe-N-C електрокатализатори часто більш активні порівняно з Co-N-C у РВК. З іншого боку кобальт сприяє графітизації карбонової основи, підвищуючи стабільність електрокатализатору [44]. Виходячи з цього перспективними є гібридні FeCo-N-C електрокатализатори. Наприклад, Zelenay et al. отримали FeCo-N-C електрокатализатор РВК шляхом високотемпературної обробки попередника на основі поліаніліну (ПАНі), сажі, FeCl_3 та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [45], який у 0,5 М H_2SO_4 характеризується $E_{\text{onset}} \sim 0,93$ В та забезпечує перебіг відновлення кисню виключно за чотирьохелектронним механізмом ($n=3,99$).

Додавання вуглецевої основи дозволяє отримати електрокатализатори РВК з високою провідністю. Площа поверхні та структура пор вуглецевої основи впливають на активність отриманого електрокатализатора. Але при допуванні вуглецевої основи азотом, визначальним параметром для активності РВК стає поверхнева концентрація атомів азоту [46]. Поверхневі атоми N сприяють формуванню більшого числа Me-N_x активних центрів в процесі відпалювання.

Інший метод підвищення активності електрокатализаторів РВК – додавання темплатів. Це дозволяє отримувати матеріали з великою площею поверхні,

упорядкованою структурою пор та рівномірним розподілом активних центрів [43]. Найбільш популярними матеріалами, що використовують в якості темплатів, є силікати з великою площею поверхні. Для порівняння впливу на РВК різних силікатних темплатів Liang et al. отримали серію Co-N-C електрокаталізаторів піролізом суміші вітаміну B₁₂ (є джерелом азоту та кобальту) з колоїдним діоксидом кремнію, або монтморилонітом, або SBA-15 [47]. Після піролізу темплати витравлювали за допомогою HF. Co-N-C електрокаталізатор РВК отриманий з колоїдним діоксидом кремнію показав найкращі характеристики у 0,5 М H₂SO₄: E_{1/2} ~ 0,79 В, n – 3,98 та активність 3,9 mA/cm² (0,75 В).

Цікавими є Co-N-C електрокаталізатори РВК отримані з використанням метал-органічних каркасів (MOF). MOF дозволяють отримувати матеріали з легкодоступними активними центрами та великою площею поверхні. Після піролізу структура MOF зберігається, що приводить до високої щільності активних центрів. Також змінюючи розчинник та температурні умови синтезу MOF можливо в широких межах змінювати розміри наночастинок матеріалу, не змінюючи природу активних центрів. Наприклад, Xia et al. досліджували вплив розміру частинок кобальтвмісного метал-органічного каркасу ZIF-67 на активність Co-N-C електрокаталізаторів [48]. Найкращі параметри РВК спостерігали для матеріалу отриманого з наночастинок розміром 300 нм (найменші з синтезованих) при температурі 750 °С, електрокаталізатор у 0,1 М HClO₄ характеризується E_{onset} ~ 0,86 В, E_{1/2} ~ 0,71 В, але присутній помітний внесок двоелектронного відновлення (n=3,7).

Джерело азоту суттєво впливає на морфологію Co-N-C електрокаталізаторів та їх електрокаталітичні властивості у РВК. В якості джерела азоту широко використовуються ПАні, поліакрилонітрил, поліпірол, вітамін B₁₂, фенантролін, диціанамід, порфірини, ДМФА, тіосечовина, 2,2-біпіридин [43]. Цікавими та перспективними є дослідження у напрямку

розробки Co-N-C електрокаталізаторів РВК з використанням іонних рідин (IL) як попередників азоту. Наприклад, Qian et al. отримали серію Co-N-C електрокаталізаторів РВК шляхом піролізу суміші 1-етил-3-метилімідазолію диціанаміда з $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ різного складу [49]. Було встановлено, що найактивнішим у РВК є каталізатор з вмістом Co 15%, отриманий за температури 800 °C. Зазначений електрокаталізатор у 0,1 М КОН характеризується $E_{\text{onset}} \sim 0,97$ В, $E_{1/2} \sim 0,82$ В, $b \sim 60$ мВ/порядок, $n - 3,96$, та активністю 8,25 мА/мг (0,8 В), а також має високу стабільність – лише 4 % втрати активності після 5000 циклів сканування потенціалу. Інший електрокаталізатор був отриманий Gao et al. шляхом карбонізації суміші полімеризованої IL 1Н-3-вінілімідалазолію нітрату з $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при 600 °C [50]. Отриманий Co-N-C електрокаталізатор теж має високі параметри РВК у 0,1 М КОН: $E_{\text{onset}} \sim 0,96$ В, $E_{1/2} \sim 0,8$ В, $b \sim 74,2$ мВ/порядок. Відновлення кисню перебігає з помітним внеском двоелектронного механізму ($n=3,5$). Також цікавий своєю морфологією електрокаталізатор на основі частинок металічного Co інкапсульованих у вуглецевих наноцибулинах. Цей матеріал отримали шляхом карбонізації суміші 1-бутил-3-метилімідазолію диціанаміда ([Bmim]dca) з $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [51]. Цей електрокаталізатор у 0,1 М КОН характеризується відносно невисокими параметрами РВК ($E_{\text{onset}} \sim 0,85$ В, $E_{1/2} \sim 0,77$ В), але виявив дуже високу стабільність – після 10000 циклів сканування потенціалу помітного зменшення активності не спостерігалось. Відмінність у морфології цього електрокаталізатора, якщо порівнювати з іншими електрокаталізаторами, отриманими з використанням IL, можливо пояснюється відсутністю обробки кислотою після піролізу а також використанням водних розчинів для отримання суміші прекурсорів.

Тобто одержані із використанням іонних рідин Co-N-C електрокаталізатори здатні суміщати у РВК як високу активність, так і високу стабільність.

Активність i , особливо, вихід перекису водню залежать від рН середовища. Me-N-C електрокаталізатори демонструють кращі параметри РВК у лужному середовищі [52]. Наприклад РВК на 3D структурованому Co-N-C електрокаталізаторі у 0,1 М КОН перебігає виключно за чотирьохелектронним механізмом ($n=3,95$) та характеризується $E_{\text{onset}} \sim 0,99$ В та $E_{1/2} \sim 0,85$ [53]. В той же час у 0,5 М H_2SO_4 параметри РВК помітно нижче: $E_{\text{onset}} \sim 0,88$ В, $E_{1/2} \sim 0,73$ та $n - 3,8$.

Хоча дослідження Co-N-C електрокаталізаторів ведуться тривалий час [54], вони не втрачають своєї актуальності, оскільки серед електрокаталізаторів, що не містять дорогоцінних металів саме вони, поряд з Fe-N-C системами, вважаються одними з найбільш перспективних для заміни Pt-вмісних аналогів.

Незважаючи на досягнутий значний прогрес у створенні неплатинових електрокаталізаторів РВК, зокрема кобальтвмісних, їхні функціональні характеристики все ж є недостатньо високими для практичного використання. Це визначає необхідність вдосконалення відомих та пошуку нових Co-вмісних систем, які б були здатні до ефективної та стабільної роботи в кислому та лужному електролітах.

2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вихідні матеріали та реактиви

У роботі були використані наступні комерційно доступні матеріали та реактиви за відсутності додаткової очистки: анілін (Aldrich, 99,5%), о-амінобензойна кислота (UOSlab, 99+%), 5-аміноіндол (UOSlab, 99+%), сажа Vulcan XC72R (Alfa Aesar, 99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 98%), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 98%), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Aldrich, > 98%), 1-бутил-3-метилімідазолій хлорид ([Bmim]Cl) (Aldrich, > 98%), $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (Aldrich, > 98%), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), β -циклодекстрин (Aldrich, 97+%), NH_4OH (ч.д.а.), H_2SO_4 (х.ч.), H_3PO_4 (х.ч.), HCl (х.ч.), H_2O_2 (ч.д.а.), етанол (96%), ацетонітрил (ч.д.а.), етиленгліколь (ч.д.а.), нафіон (Aldrich, 5 мас. % розчин у суміші аліфатичних спиртів та води (15-20%). Водні розчини H_2SO_4 та NaOH як електроліти готували із відповідних фіксаналів.

2.2. Методики синтезу сполук-попередників та карбонізованих кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів

Методики синтезу поліаніліну (ПАНі), допованого фосфорною кислотою (ПАНі· H_3PO_4).

Поліанілін, допований фосфорною кислотою одержували за двома підходами.

За першим підходом до розчину 2 мл аніліну в 18 мл 2М H_3PO_4 при перемішуванні додавали розчин 6,33 г персульфату амонію (ПСА) в 11 мл 2М H_3PO_4 , що за ~ 1 хв призводило до швидкого утворення осаду темно-зеленого кольору, характерного для допованої електропровідної форми ПАНі – солі емеральдіну. За 1 год осад відфільтровували, ретельно промивали 2М H_3PO_4 та ацетонітрилом, після чого висушували на повітрі. Таким чином ПАНі· H_3PO_4 , був одержаний in situ – безпосередньо в процесі окислювальної полімеризації і

надалі позначений як $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{in situ}}$. По аналогії нами також було отримано $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{in situ}}$ на сажі Vulcan XC72, який надалі пізначений як $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{Vulcan}}$. Відмінність полягала у тому, що полімеризацію 2 г аніліну здійснювали в суспензії 10 г Vulcan XC72 у 50 мл 2М $\text{Н}_3\text{РО}_4$, тобто за масового співвідношення мономер:сажа як 5:1.

За другим підходом проводили редопування 6 г $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{in situ}}$ шляхом його перемішування у надлишку 1,0 М NH_4OH (300 мл), з наступною відмивкою водою редопованого ПАНі (основи емеральдіну) та висушуванням у сушильній шафі при 80°C. Основу ПАНі редопували в надлишку 2М $\text{Н}_3\text{РО}_4$, промивали 2М $\text{Н}_3\text{РО}_4$ та ацетонітрилом і висушували на повітрі. Одержаний шляхом редопування полімер позначений надалі як $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{redop}}$.

Загальна методика синтезу карбонізованих композитів $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}$.

3 г $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{in situ}}$ або $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{redop}}$, або $(\text{ПАНі}\cdot\text{Н}_3\text{РО}_4)_{\text{Vulcan}}$, диспергували 10 хв у розчині 30 мл етанолу, що містив $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (із розрахунку 5 або 10 мас. % кобальту по відношенню до допованого полімеру), з наступним висушуванням дисперсії на повітрі. Сухий залишок переносили в керамічний тигель, який поміщали в трубчатую піч, яку продували аргоном (15 хв), після чого проводили термообробку залишку в потоці аргону при 800°C (2 год; швидкість нагріву $\sim 5^\circ\text{C}/\text{хв}$), з наступним охолодженням отриманого продукту карбонізації до кімнатної температури в атмосфері аргону. Продукт карбонізації обробляли 0,5 М H_2SO_4 (80°C, 3 год), потім на фільтрі промивали водою (до рН ~ 7) та висушували в сушильній шафі при 90°C.

Загальна методика синтезу карбонізованих Co-N-C композитів із застосуванням глибоко евтектичного розчинника.

Шляхом нетривалого перемішування (зазвичай 10 хв) 3,49 г (20 ммоль) 1-бутил-3-метилімідазолію хлориду ($[\text{Bmim}]\text{Cl}$) та 1,83 г (6 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отримували 5,32 г відповідного DES II типу –

[Bmim]Cl-xCo(NO₃)₂·6H₂O. Надалі проводили гомогенізацію 0,556 або 0,872 г сажі Vulcan XC72R у 30 мл етанолу (10 хв) та до одержаної дисперсії за кімнатної температури при механічному перемішуванні додавали 5,32 г DES (масове співвідношення DES:Vulcan XC72R – 9,57:1 та 6,10:1, відповідно) і продовжували перемішування протягом 10 год. Після цього проводили видалення розчинника, упарюючи суміш при 80°C. Залишок переносили в керамічний тигель та проводили карбонізацію та очистку отриманих карбонізованих композитів як зазначено вище для CoP_x/Co-N,P-C. Отримані композити позначені надалі як Co-N-C_1 та Co-N-C_2 (масове співвідношення DES:Vulcan XC72R у попереднику 9,57:1 та 6,10:1, відповідно).

Методика синтезу наночастинок Co₉S₈.

Синтез Co₉S₈ проводили згідно наступної методики [55]. Суміш 0,83 г Co(CH₃COO)₂·4H₂O з 0,253 г (NH₂)₂CS при перемішуванні розчиняли в 20 мл етиленгліколю, переносили в автоклав, де проводили гідротермальну обробку при 200°C протягом 8 год використовуючи перемішування. Після цього реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, осад відфільтровували, промивали водою, висушували при 60°C протягом 6 год, отримуючи 233 мг Co₉S₈.

Методика синтезу композиту на основі дедопованого полі-5-аміноіндолу та сажі Vulcan XC72 (ПАІн_{dedop}/C).

За допомогою ультразвуку диспергували (5-10 хв) суміш 5-аміноіндолу та Vulcan XC72 (масове співвідношення 5:1) у 0,1 М HCl. В отриману дисперсію за допомогою крапельної воронки додавали (NH₄)₂S₂O₈ (мольне співвідношення мономер:ПСА – 1:2). Полімерізацію проводили протягом 24 год, потім осад відфільтровували, промивали водою та висушували у сушильній шафі при 80°C, отримуючи таким чином композит на основі допованого ПАІн та сажі Vulcan XC72. Полімер у складі такого композиту дедопували у надлишку 0,1 М NH₄OH (4 години), продукт виділяли фільтруванням, промивали на фільтрі 0,1

М NH_4OH та водою, потім висушували при 80°C . Таким чином отримували композит $\text{PAIn}_{\text{dedop}}/\text{C}$.

Методики синтезу карбонізованих $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ композитів з високим та низьким вмістом октасульфїду нонакобальта.

Одержання композиту з високим вмістом октасульфїду нонакобальта, надалі позначеного як $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$, здійснювали за наступною методикою. Шляхом ультразвукового диспергування проводили гомогенізацію суміші 5-аміноіндолу, Vulcan XC72 та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 М HCl (зазвичай 5-10 хв). В реакційну суміш додавали $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ через крапельну воронку. При цьому масове співвідношення мономер:сажа становило 5:1, мольне співвідношення мономер:ПСА – 1:2, а вміст кобальту – 10 % від сумарної маси мономеру та сажі у реакційній суміші. Після витримки реакційної суміші протягом 24 год (для завершення полімеризації) суміш упарювали та проводили термообробку сухого залишку та очистку отриманого композиту як зазначено вище для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}$. По аналогії також були одержані композити де замість 5-аміноіндолу в попереднику використовували полі-о-амінобензойну кислоту (позначений надалі як $\text{Co-N}_{\text{ПАБК-C}}$) та анілін.

Одержання композиту з низьким вмістом октасульфїду нонакобальта, надалі позначеного як $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$, здійснювали за наступною методикою. Шляхом ультразвукового диспергування проводили гомогенізацію суміші композиту $\text{PAIn}_{\text{dedop}}/\text{C}$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 М HCl за масового співвідношення полімер:сажа – 5:1 та вмісту кобальту – 10 % від сумарної маси полімеру та сажі у реакційній суміші. Після гомогенізації (10 хв) суміш упарювали та проводили термообробку сухого залишку та очистку отриманого композиту як зазначено вище для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}$.

Методика синтезу карбонізованого Co-N-C композиту з використанням системи анілін- H_2O_2 -Fe(II).

2 мл аніліну (21,92 мМ) розчиняли у 220 мл 2М HCl та при перемішуванні додавали розчин 0,0074 мг $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ у 5 мл H_2O , а також 1,0089 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (із розрахунку вмісту Co в ПАні/Co(II) композиті ~ 10 мас. %). Надалі при перемішуванні у реакційний розчин додавали 50 мл 6% розчину H_2O_2 та витримували під дією ультразвуку 4 год (при 25-30°C). Після витримки 48 год, реакційну суміш упарювали при 70-80°C, отримуючи сухий залишок композиційного попередника. Термообробку сухого залишку та очистку отриманого композиту, позначеного надалі як Co-N-C(H_2O_2), проводили по аналогії з описаними вище $CoP_x/Co-N,P-C$.

Методика синтезу карбонізованого Co-N-C композиту з використанням ПАні, наноструктурованого за допомогою β -циклодекстрину (β -CD).

Для отримання ПАні, наноструктурованого за допомогою β -циклодекстрину (ПАні-CD) нами була використана наступна методика (по аналогії з [56]). 0,9 мл аніліну розчиняли у 185 мл 1М HCl, а 2,25 г ПСА – у 15 мл води. При перемішуванні 2,5 мл розчину ПСА по краплях додавали до розчину аніліну. Потім до такої реакційної суміші додавали 2,5 г β -CD і перемішували протягом 48 годин, після чого повільно (протягом 30 хв) додавали решту розчину ПСА (12,5 мл) і продовжували полімеризацію протягом 24 год. Одержаний продукт полімеризації (ПАні-CD) збирали на фільтрі та висушували при кімнатній температурі. Надалі проводили диспергування нітрату Co(II) в колоїдному розчині ПАні-CD (за масового співвідношення полімер:Co 9:1) з наступною витримкою реакційного розчину протягом 12 год та подальшим його упарюванням та термообробкою сухого залишку в трубчатій печі. Умови піролізу та очистки отриманого карбонізованого композиту – $Co-N-C_{(ПАні-CD)}$ – були аналогічними до описаних вище для $CoP_x/Co-N,P-C$.

2.3. Методики дослідження фізико-хімічних та електрохімічних характеристик

Для дослідження морфології та фазового складу одержаних матеріалів використовували метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Мікрофотографії СЕМ реєстрували за допомогою мікроскопу TESCAN Mira 3 LMU в режимах реєстрації вторинних (для аналізу фазового складу) та пружно-відбитих (для дослідження морфології зразків) електронів. Для аналізу складу зразків використовували енергодисперсійний елементний EDX-аналізатор. Зразок на тримачі закріплювали за допомогою клейкої стрічки.

Для оцінки фазового складу одержаних електрокаталізаторів використовували метод рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі D8 ADVANCE (Bruker) із використанням фільтрованого CuK_α -випромінювання ($\lambda = 0,154$ нм). Зразки у вигляді порошків напресовували на недифрагуючу підкладку з кремнію.

ІЧ-спектри для оцінки ступеня допування/дедопування поліаніліну реєстрували на ІЧ-Фур'є спектрометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer), використовуючи таблетовані з KBr зразки.

Електрохімічні дослідження методом циклічної вольтамперометрії здійснювали за допомогою комп'ютеризованого комплексу на базі потенціостата/гальваностата VersaSTAT4-200 із використанням трьохелектродної комірки із нерозділеними катодним та анодним просторами. Як робочий електрод застосовували дисковий склоуглецевий (GC) із видимою площею поверхні $0,03 \text{ см}^2$, як допоміжний – платинову пружину, а як електрод порівняння – Ag/AgCl ($\text{KCl}_{\text{насич.}}$), $E = 0,202$ В відн. стандартного водневого електроду. Всі значення потенціалів у звіті приведені відносно оборотного водневого електроду (RHE), $E_{(RHE)} = E_i + 0,202 \text{ В} + 0,059 \cdot \text{pH}$. Перед модифікацією GC електрод полірували суспензіями алмазних частинок (1,0

мкм) та наночастинок Al_2O_3 (0,05 мкм) із подальшою ультразвуковою очисткою, послідовно, в суміші вода-етанол (1:1 об.) та дистильованій воді. Для модифікування робочого електроду за допомогою ультразвуку диспергували 2 мг відповідного нанокмполиту та 8 мкл 5% спиртового розчину нафіону (Aldrich) в 48 мкл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, після чого 2 мкл дисперсії наносили на поверхню електроду із подальшим висушуванням на повітрі. Електрокаталітичну активність одержаних матеріалів у РВК оцінювали на підставі їх циклічних вольтамперограм (ЦВА), записаних у деаерованих та насичених киснем водних електролітах (0,5 М H_2SO_4 ; 1,0 М NaOH) та характеризували значеннями потенціалів початку відновлення кисню (E_{onset}) та потенціалу, при якому спостерігали максимум каталітичних струмів (E_{max}) (рис. 2.1).

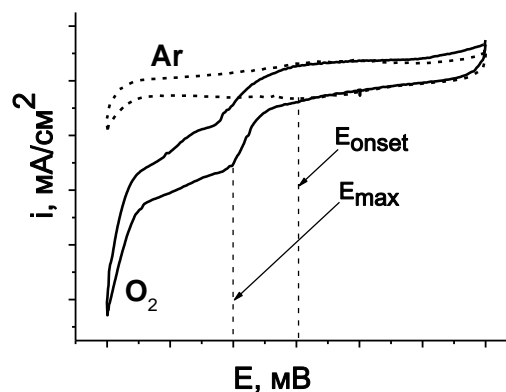


Рисунок 2.1 – Схема визначення E_{onset} та E_{max} на підставі даних циклічної вольтамперометрії.

Дослідження кінетики РВК на одержаних електрокаталізаторах проводили на дисковому електроді, що обертається, з кільцем (RRDE 636 A, Princeton Applied Research) у комплексі з біпотенціостатом (MTech BP-10, MTechLab) (площа поверхні GC-диску – $0,2475 \text{ cm}^2$, Pt кільця – $0,1866 \text{ cm}^2$; потенціал 0,4 В, відн. Ag/AgCl). Поляризаційні криві з GC-диску та хроноамперограми з Pt-кільця реєстрували при різних швидкостях обертання

електроду: 600, 1200, 1800, 2400 об/хв. При дослідженнях електрокаталізаторів методом RRDE для розрахунку кількості електронів, що приймають участь у відновленні 1 молекули кисню (n) та виходу перекису водню ($H_2O_2\%$) використовували рівняння 2.1 та 2.2, відповідно:

$$n = 4 \frac{I_d}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (2.1)$$

$$H_2O_2\% = 200 \frac{\frac{I_r}{N}}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (2.2)$$

де I_d – струм диску, I_r – струм кільця, N – поправочний коефіцієнт.

Для визначення потенціалу напівхвилі ($E_{1/2}$). використовували рівняння залежності потенціалу від струму [6]:

$$E = E_{1/2} + 2.3 \frac{RT}{\alpha n F} \lg \frac{i}{i_d - i} \quad (2.3)$$

де $E_{1/2}$ – потенціал напівхвилі, В; i та i_d – густина струму та дифузійного струму, відповідно, А/см²; n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції; α – уявний коефіцієнт переносу; F – число Фарадея; R – універсальна газова стала; T – температура, К.

Для проведення кінетичних розрахунків також використовували рівняння Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \lg i_0 + \frac{2.3RT}{\alpha n F} \lg i \quad (2.4)$$

де, η – прикладена перенапруга (мВ), i – густина струму (мА/см²), i_0 – густина струму обміну (мА/см²), b – Тафелівський нахил (В порядок⁻¹), α – коефіцієнт переносу, n – число електронів, що приймає участь у стадії розряду ($n=1$), R – газова стала, F – стала Фарадея.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Електрохімічні властивості CoPx -вмісних наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню, отриманих із застосуванням поліаніліну, допованого фосфорною кислотою

Допування нанорозмірних вуглецевих матеріалів гетероатомами (N, B, S, P і F) є одним з ефективних шляхів надання їм здатності до прояву електрокаталітичної активності у РВК [57-61]. Більше того, активність вуглецевих каталізаторів у РВК може бути істотно поліпшена за умови їх одночасного допування N та іншими елементами, зокрема фосфором. Однією з причин позитивного ефекту кодопування є різниця в електроноакцепторній/донорній здатності гетероатомів-допантів, що може змінювати електронні властивості електрокаталізаторів і приводити до покращення їх функціональних властивостей за рахунок, наприклад, полегшення адсорбції O_2 , переносу заряду та ін.

Переваги використання кодопування гетероатомами були встановлені не тільки для безпосередньо вуглецевих, але й для так званих метал-азот-вуглецевих (Me-N-C, де Me = Fe та/або Co) електрокаталізаторів РВК, які, як було зазначено у розділі 1.1, за своїми характеристиками розглядаються як альтернатива традиційним електрокаталізаторам на основі платини.

Поліанілін (ПАНі) є азотвмісним спряженим полімером (N-СП), який часто використовується при формуванні Me-N-C електрокаталізаторів РВК як джерело азоту. Серед іншого, можливо, це обумовлено доступністю такого полімеру, його ароматичною природою та низькою вартістю вихідного мономеру. Привабливістю ПАНі як попередника є також здатність, завдяки його макромолекулярній природі, забезпечувати рівномірне розміщення атомів азоту в карбонізованих Me-N-C електрокаталізаторах. на його основі. Ми припустили, що піроліз разом з сіллю Co (II) поліаніліну, допованого

фосфорною кислотою (ПАні·Н₃РО₄), який одночасно містить гетероатоми азоту та фосфору (рис. 3.1), може привести до карбонізованих Со-N,P-C електрокаталізаторів, активних у РВК як в лужному, так і в кислому електролітах.

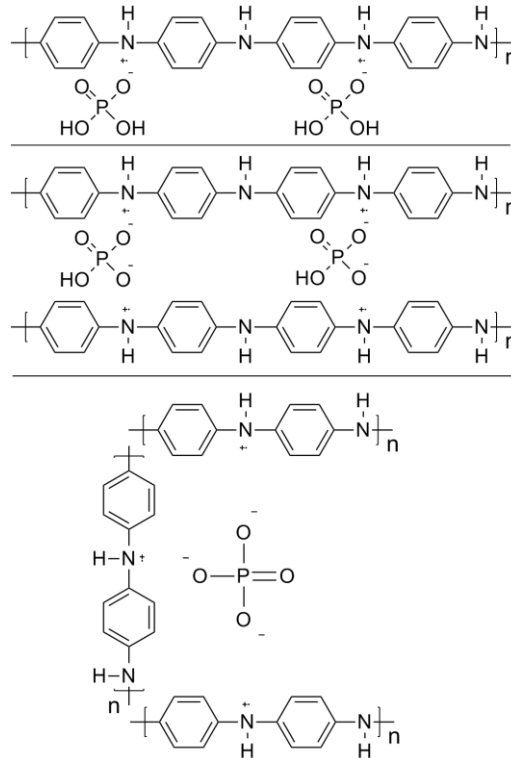


Рисунок 3.1 – Можливі молекулярні конфігурації ПАні·Н₃РО₄ [62].

Ми також не виключали можливості утворення при термообробці ПАні·Н₃РО₄ в інертній атмосфері наночастинок фосфідів кобальту (Со₂Р та/або СоР) інкорпорованих в матрицю Со-N,P-C. Така можливість ґрунтується на результатах роботи [63], де для одержання СоР/N,P-C електрокаталізатору іншого процесу – виділення кисню – проводили карбонізацію (1000°C, N₂) суміші гуаніну, Н₃РО₄ та нітрату Со (II). Фосфіди перехідних металів, зокрема Со, та вуглецеві композити на їх основі є універсальними електрокаталізаторами, що виявляють достатньо високу активність не тільки в процесі виділення кисню та водню, але й у РВК [34, 35], що обумовлює інтерес

до нових підходів одержання таких матеріалів та дослідження їх електрохімічних властивостей.

Для перевірки зазначених вище припущень нами шляхом піролізу нітрату Со (II) разом з ПАні·Н₃РО₄, одержано нові нанокompозити (розділ 2.2) та досліджено їх електрокаталітичні властивості у РВК в кислому і лужному електролітах.

Поліанілін, допований фосфорною кислотою одержували за двома підходами. В першому випадку ПАні·Н₃РО₄, був одержаний *in situ* – (ПАні·Н₃РО₄)_{in situ}, безпосередньо в процесі окислювальної полімеризації аніліну (розділ 2.2). Однак, такий спосіб одержання ПАні·Н₃РО₄ може приводити до полімеру, який, поряд з Н₃РО₄, є частково допованим сірчаною кислотою, через використання як окислювача ПСА [65]. Це може знижувати вміст фосфору у полімері-попереднику, що може негативно впливати на подальше формування електрокаталізатору шляхом карбонізації (ПАні·Н₃РО₄)_{in situ} разом з Со(НО₃)₂. Для запобігання такого «спільного» допування нами було використано інший підхід – дедопування (ПАні·Н₃РО₄)_{in situ} з наступним його редопуванням фосфорною кислотою (розділ 2.2). Одержаний шляхом редопування (ПАні·Н₃РО₄)_{redop}, на наш погляд, повинен був мати близьку до (ПАні·Н₃РО₄)_{in situ} морфологію, яка визначається переважно під час полімеризації, але більшу ступінь допування фосфорною кислотою, або, принаймні, відсутність сірчаної кислоти як допанта в його структурі.

Відмінності між (ПАні·Н₃РО₄)_{redop} та (ПАні·Н₃РО₄)_{in situ} нами були виявлені при дослідженні зазначених полімерів методом ІЧ-спектроскопії (рис 3.2). Поряд з тим, що більшість смуг поглинання для обох полімерів практично співпадають, в спектрі ПАні, допованого Н₃РО₄ *in situ* (рис. 3.2 а) наявні дві додаткові смуги (при 1403 та 634 см⁻¹), які відсутні в спектрі (ПАні·Н₃РО₄)_{redop} (рис. 3.2 б). Смуга при 1403 см⁻¹ може бути віднесена до антисиметричного коливання S=O сульфатного замісника [66], а смуга при 634 см⁻¹ можливо відноситься до

сульфат-аніона [67]. Деяке зміщення останньої може бути наслідком взаємодії зазначеного аніона-допанта з полімером. Варто також відзначити, що характеристична для фосфат-аніону смуга при 989 см^{-1} в спектрі $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{redop}}$ є зміщеною в бік менших хвильових чисел на 4 см^{-1} , порівняно із такою в спектрі $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{in situ}}$, що може свідчити про дещо

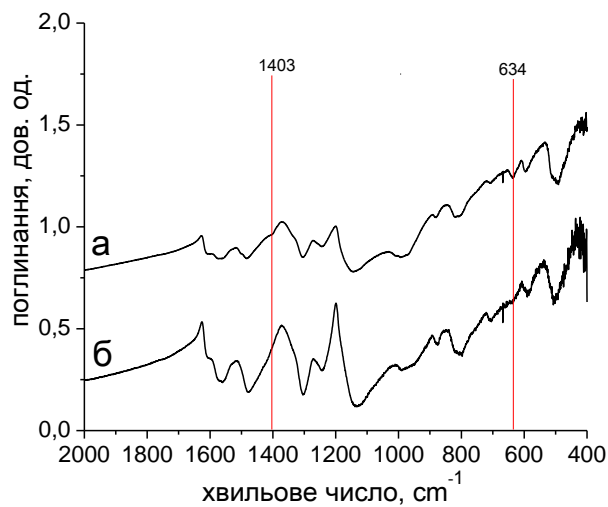


Рисунок 3.2 – ІЧ-спектри $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{in situ}}$ (а) та $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{redop}}$.

менший ступінь допування полімеру фосфорною кислотою в процесі редопування ніж безпосередньо в процесі окиснювальної полімеризації [65]. Таким чином, одержані дані дають змогу стверджувати про практичну відсутність сірчаної кислоти як допantu в структурі $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{redop}}$, хоча загальний ступінь допування такого полімеру є дещо меншим ніж для $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{in situ}}$.

Для оцінки фазового складу нанокomпозитів, одержаних карбонізацією $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{in situ}}$ та $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{redop}}$, було застосовано метод рентгенофазового аналізу. Відповідно до наведених на рис. 3.3 даних, одержані нанокomпозити, незалежно від типу використаного полімеру-попередника,

містять у своєму складі частинки CoP як головної кристалічної кобальтвмісної фази, про що свідчить наявність у рентгенограмах найбільш інтенсивних рефлексів для CoP (PDF № 29-0497) при $2\Theta \sim 31,6; 36,3; 46,2; 48,1$ та $56,8^\circ$. В той же час, на дифрактограмах поряд з широкою дифракційною смугою при 26° , яка відповідає площині (002) вуглецевого матеріалу, наявні малоінтенсивні рефлекси при $2\Theta \sim 40,5; 43,0$ та $70,4^\circ$, що свідчить про формування в складі композитів також частинок Co_2P (PDF № 06-0595), але в значно меншому ступені, порівняно з CoP. Варто відзначити, що зменшення вмісту кобальту в прекурсорі (5 мас. %) приводить до карбонізованого композиту,

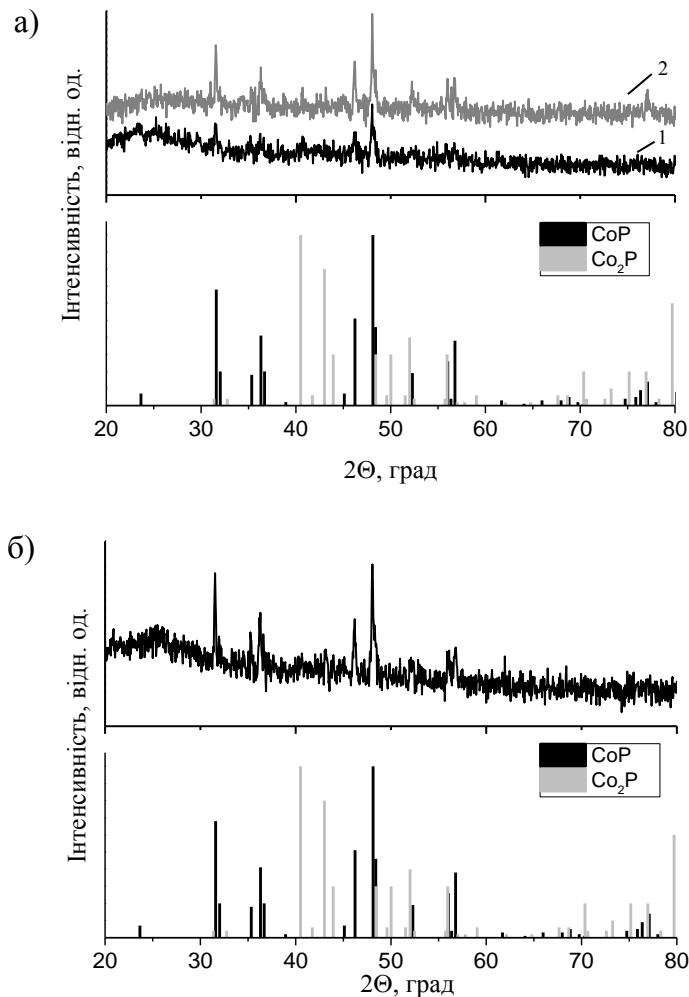


Рисунок 3.3 – Дифрактограми $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$, одержаних із попередників з вмістом кобальту 5 % – 1 та 10 % – 2 (а), $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$ (б), а також CoP (PDF № 29-0497) та Co_2P (PDF № 06-0595).

дифрактограма якого характеризується менш інтенсивними рефlekсами, що відповідають CoP та Co_2P (рис 3.3 а). Це може свідчити, з одного боку, що кількість фосфідів в композитах, швидше за все визначається вмістом Co в попередниках, які піддаються карбонізації. При цьому не можна виключити і формування в композитах фази металевого кобальту, який вилучається надалі очисткою карбонізованих композитів сірчаною кислотою (розділ 2.2). З іншого боку – кількість H_3PO_4 , присутньої в ПАНі як допант, є достатньою як до формування фази CoP та Co_2P в складі композитів, так і для допування вуглецевої матриці атомами фосфору. Надалі композити що одержані із використанням $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{in situ}}$ та $(\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{redop}}$ позначені, відповідно, як $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ та $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$, припускаючи високу імовірність допування вуглецевої матриці азотом та кобальтом, що традиційно відбувається при піролізі допованого та недопованого ПАНі разом з солями кобальту [45, 68].

Таким чином, результати, що отримані методом рентгенівської дифракції, підтверджують утворення фосфідів кобальту (переважно CoP) в складі допованих азотом та фосфором вуглецевих композитів при їх одержанні шляхом одностадійної карбонізації $\text{ПАНі}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ в присутності нітрату кобальту (II). Даний результат є нетривіальним, оскільки в більшості випадків одержання CoP_x -вмісних матеріалів є достатньо складним і, як правило, є або двостадійним (утворення проміжного продукту та подальшої його фосфоризації при високій температурі з використанням Na_2HPO_2 як джерела фосфору), або потребує застосування темплатів. Це, очевидно, ускладнює процес синтезу

електрокаталізаторів, а фосфоризація шляхом розкладання призводить крім того до виділення небезпечного отруйного PH_3 .

З метою встановлення здатності композитів $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(in situ)}$ та $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(redop)}$ проявляти електрокаталітичну активність у РВК нами проведені дослідження одержаних гібридних матеріалів методом циклічної вольтамперометрії. В деаерованих електролітах нами не виявлено піків у ЦВА, що відповідають редокс-переходам у $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(in situ)}$ та $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(redop)}$ в області сканування потенціалу $200 \div 900$ мВ (у $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) (рис. 3.4 а-в) та $200 \div 1100$ мВ (у $1,0 \text{ M NaOH}$) (рис. 3.5). Інша картина має місце в присутності кисню. Поява суттєвих струмів та необоротного піку на катодних гілках ЦВА $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(in situ)}$ та $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(redop)}$ у насичених киснем $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (рис. 3.4 а-в) та $1,0 \text{ M NaOH}$ (рис. 3.5), свідчать про здатність синтезованих матеріалів виступати у якості електрокаталізаторів відновлення кисню в електролітах із різним рН, оскільки активність у РВК немодифікованого GC електроду є незначною.

Для одержаних із попередників з різним вмістом кобальту композитів $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(in situ)}$ різниця між величинами E_{onset} та E_{max} в кислому електроліті є несуттєвою і складає $\sim 0,77$ та $\sim 0,61$ В, відповідно (рис. 3.4 а, б). В той же час, композит $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(redop)}$ за близького значення E_{onset} , характеризується у РВК дещо більшою величиною E_{max} ($\sim 0,64$ В) (рис. 3.4 в). Крім того, для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(redop)}$ притаманна більша площа електрохімічно активної поверхні, порівняно з $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(in situ)}$, що було встановлено нами на підставі аналізу залежності густини струму ($\Delta j = (j_a - j_c)/2$) від швидкості сканування потенціалу для таких каталізаторів при однаковому їх завантаженні на електроді (рис. 3.4 г, залежності 1 та 2). Відомо, що H_3PO_4

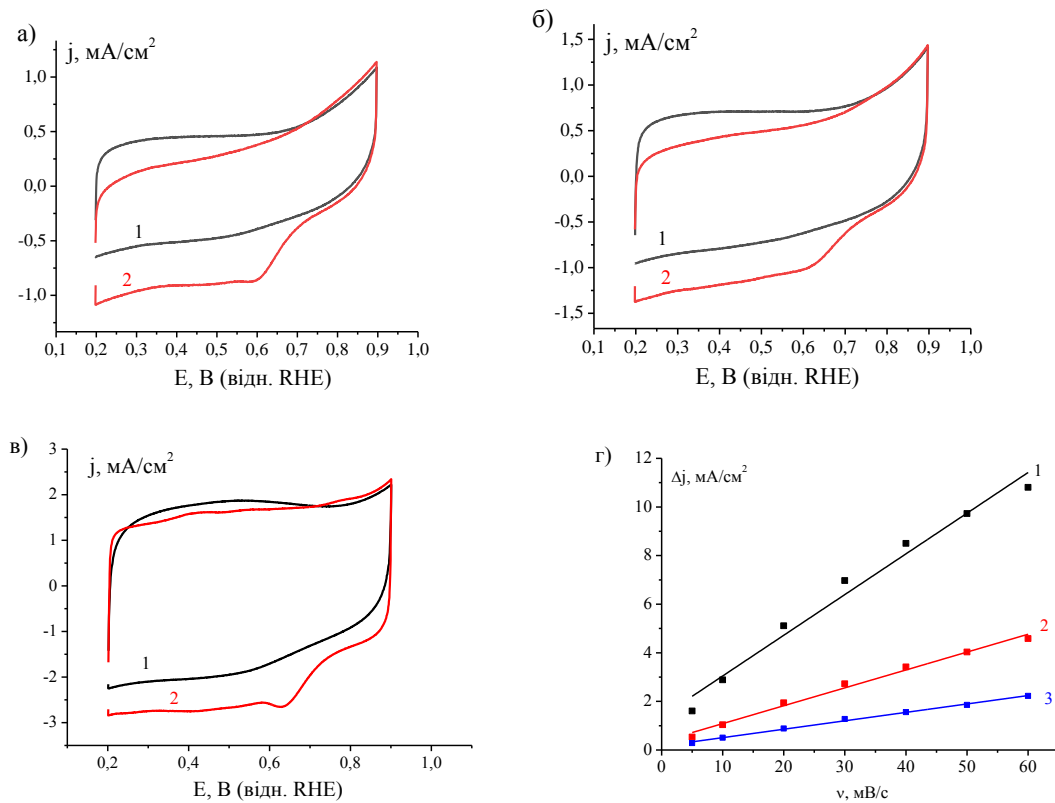


Рисунок 3.4 – ЦВА GC електродів, модифікованих $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$, одержаних із попередників з вмістом кобальту 5 % (а) та 10 % (б), $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redox})$ (в) у деаероованій – 1 та насиченій киснем – 2 0,5 М H_2SO_4 , а також залежність густини струму $\Delta j = (j_a - j_c)/2$, при 350 мВ від швидкості сканування потенціалу для GC електродів, модифікованих $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redox})$ – 1, $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ – 2 та $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N,S-C}$ – 3 (г).

може виступати не тільки джерелом фосфору при одержанні карбонізованих вуглецевих композитів, але й пороутворюючим агентом [63]. карбонізованих вуглецевих композитів, але й пороутворюючим агентом [63]. Тому більш розвинена поверхня електрокаталізатору $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redox})$ можливо обумовлена як зростанням пористості в процесі дедопування/редопування відповідного попередника, так і більшим вмістом у складі останнього фосфорної кислоти, яка в процесі карбонізації, поряд з участю у формуванні фосфідів кобальту та у P-допуванні, в більшому ступені задіяна як

пороутворюючий агент у випадку саме $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$. Важливо також відзначити, що площа електрохімічно активної поверхні для обох синтезованих

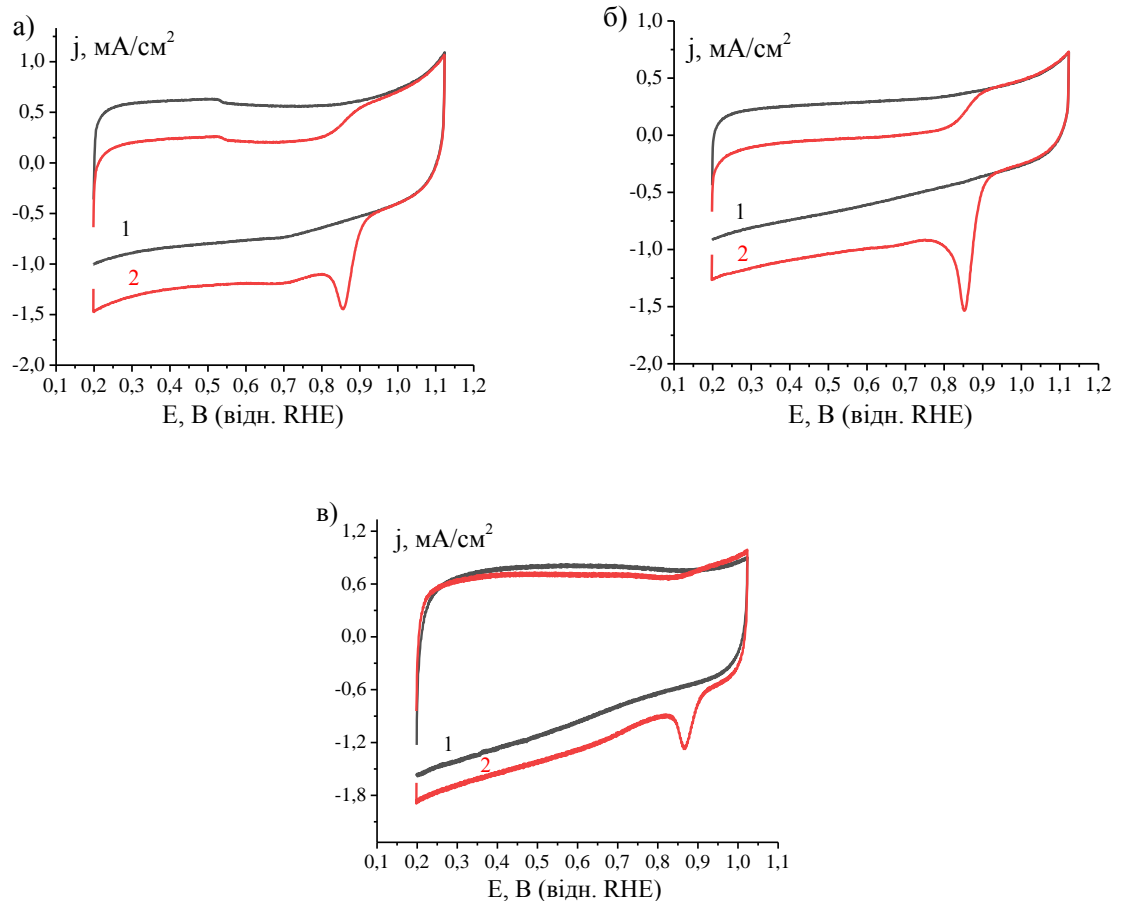


Рисунок 3.5 – ЦВА GC електродів, модифікованих $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$, одержаних із попередників з вмістом кобальту 5 % (а) та 10 % (б), $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$ (в) у деаерованому – 1 та насиченому киснем – 2 1,0 М NaOH.

композитів є більшою, порівняно з аналогом, одержаним за близьких умов карбонізацією ПАНі, допованого сірчаною кислотою, що містив $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N,S-C}$ (рис. 3.4 г). Даний факт, на наш погляд, може свідчити на користь сприяння фосфорної кислоти у пороутворенні в процесі одержання карбонізованих композитів. Але, для підтвердження висунутих вище припущень безсумнівно необхідно проведення додаткових досліджень.

У лужному електроліті електрокаталітична активність всіх одержаних нами композитів є вищою ніж в кислому, що проявляється в зміщенні величин E_{onset} та E_{max} в анодний бік на 0,18-0,19 та 0,23-0,25 В, відповідно (рис. 3.5). Причина такої різниці може бути пов'язана з більшою активністю CoP та Co₂P – складових каталізатору – за високих значень рН електроліту. В той же час, різниця у зазначених величинах для композитів CoP_x/Co-N,P-C(in situ) та CoP_x/Co-N,P-C(redop) є незначною і становить ~ 0,95 і ~ 0,96 (E_{onset}) та ~ 0,86 і ~ 0,87 (E_{max}), відповідно.

Враховуючи встановлені у лужному електроліті достатньо високі значення E_{onset} та E_{max} для отриманих композиційних електрокаталізаторів з використанням методу дискового електроду, що обертається, з кільцем (RRDE) (розділ 2.3), нами були розраховані основні кінетичні параметри РВК на CoP_x/Co-N,P-C(in situ) та CoP_x/Co-N,P-C(redop) у 1,0 М NaOH – E_{onset} , $E_{1/2}$, кількість електронів, що приймають участь у відновленні 1 молекули кисню (n) та вихід перекису водню ($H_2O_2\%$) (розділ 2.3).

В результаті порівняння поляризаційних кривих відновлення кисню на CoP_x/Co-N,P-C(redop) та CoP_x/Co-N,P-C(in situ) (рис. 3.6) нами виявлено, що у 1,0 М NaOH останній з електрокаталізаторів забезпечує більшу величину густини лімітуючого струму (J_{lim}), а також характеризується нижчою середньою густиною струмів кільця в області потенціалів < 800 мВ, які обумовлені окисненням небажаного продукту РВК – перекису водню. Зокрема при швидкості обертання електроду 1800 об/хв величина J_{lim} для CoP_x/Co-N,P-C(in situ) складає ~ -2,85 мА/см², в той час як для CoP_x/Co-N,P-C(redop) ~ -1,55 мА/см².

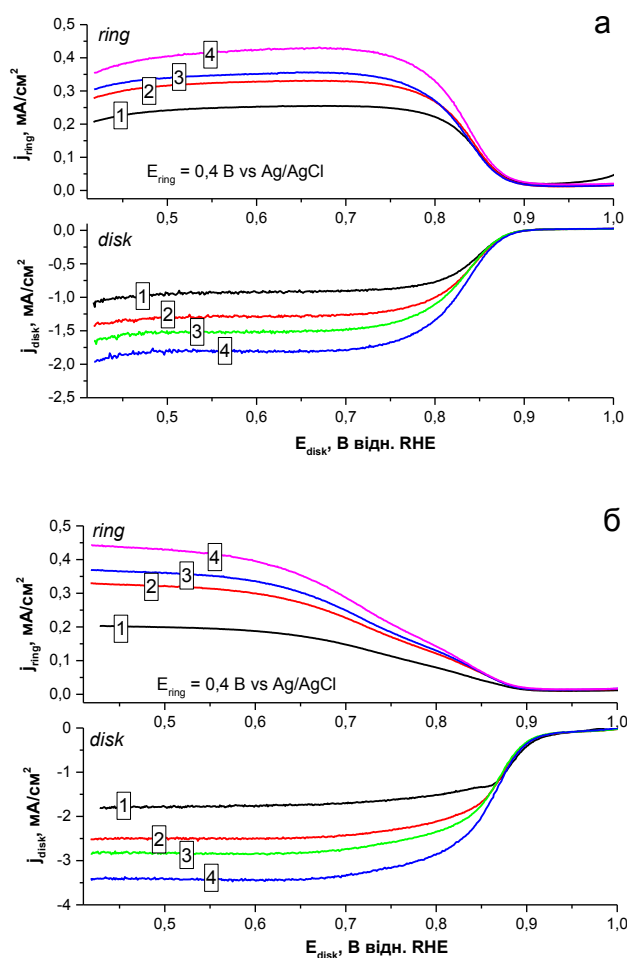


Рисунок 3.6 – Поляризаційні криві для GC електроду, модифікованого $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$ (а) та $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ (б) у насиченому киснем 1,0 М NaOH при швидкості обертання: 600 – 1, 1200 – 2, 1800 – 3 та 2400 об/хв – 4, а також відповідні залежності J_r – E_d , одержані при потенціалі поляризації Pt-кільця 1000 мВ. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с.

Розрахований за допомогою рівняння 2.2 середній вихід H_2O_2 на $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ каталізаторі є помірним і не перевищує 20% (табл. 3.1), в той час, як такий для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$ є суттєво вищий і складає $\sim 38\%$. Даний факт, а також обчислені за рівнянням 2.1 середні величини n для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ та $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$ каталізаторів (табл. 3.1) дають підстави припустити, що відновлення кисню на зазначених

електрокаталізаторах відбувається переважно за 4-х електронним механізмом з внеском 2-х електронного, причому внесок останнього у РВК для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$ є набагато більшим. Важливо також відзначити, що на відміну від $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$, при невисокій та середній перенапрузі вихід H_2O_2 на $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ каталізаторі є значно меншим (рис. 3.7), що обумовлює і зростання величини n . Одержані дані свідчать про більшу ефективність $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ у РВК, порівняно з $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$, а також про перспективність його використання у зазначеному процесі.

Таблиця 3.1.

Електрохімічні характеристики $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ та $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$ каталізаторів у РВК, що розраховані за результатами досліджень методом RRDE у насиченому киснем 1,0 М NaOH при швидкості обертання електроду 1800 об/хв

Каталізатор	E_{onset} , В	$E_{1/2}$, В	n	$\text{H}_2\text{O}_2\%$
$\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$	0,96	0,86	3,6	19,9
$\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{redop})$	0,94	0,84	3,2	38,2

Поряд з більшим значенням E_{onset} , оціненим з відповідних поляризаційних кривих РВК для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}(\text{in situ})$ (табл. 3.1), для такого каталізатору також притаманна вища величина $E_{1/2}$ (табл. 3.1), розрахована на підставі побудованих залежностей $E - \lg(I/I_d - I)$ з використанням рівняння 2.3.

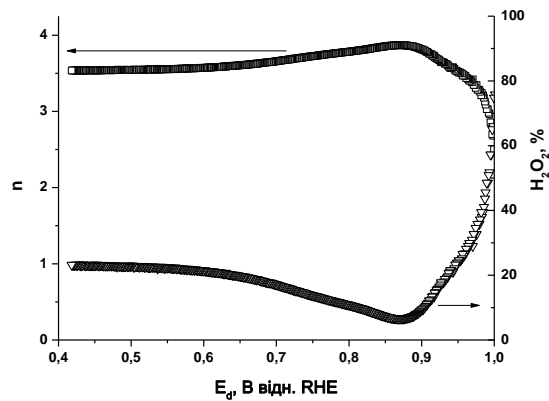


Рисунок 3.7 – Залежності $n-E_d$ та $\%H_2O_2-E_d$ для $CoP_x/Co-N,P-C(in\ situ)$ каталізатору, побудовані на основі результатів досліджень методом RRDE у насиченому киснем 0,1 М NaOH. Швидкість обертання електрода – 1200 об/хв.

Крім того, функціональною перевагою каталізатору $CoP_x/Co-N,P-C(in\ situ)$ є притаманне йому невисоке значення тафелівського нахилу у 1,0 М NaOH (~ 43), яке було розраховано нами за рівнянням 2.4, що є близьким до встановленого нами для комерційного Pt/C (~ 41) за ідентичних умов вимірювань. Одержані результати дозволяють зробити висновок про ефективність використання ПАНі, допованого фосфорною кислотою *in situ*, для створення карбонізованих CoP_x -вмісних електрокаталізаторів РВК, що мають високу активність у лужних електролітах.

Викликало інтерес порівняти будову та електрокаталітичні властивості у РВК розглянутого вище $CoP_x/Co-N,P-C(in\ situ)$ електрокаталізатору з одержаним аналогічним чином, але в присутності сажі Vulcan XC72, що є традиційним при формуванні метал-вуглецевих композитів, допованих різними гетероатомами [2, 45, 68, 70]. Методику одержання такого композиту, надалі позначеного як $CoP_x/Co-N,P-C(Vulcan)$ наведено у розділі 2.2.

При дослідженні будови $CoP_x/Co-N,P-C(Vulcan)$ методом рентгенівської дифракції було встановлено наявність наночастинок CoP (переважно) та Co_2P у

складі такого композиту (рис. 3.8) що мало місце і у випадку композитів, де $\text{PANi} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ використовувався одночасно як джерело N, P та C (рис. 3.3).

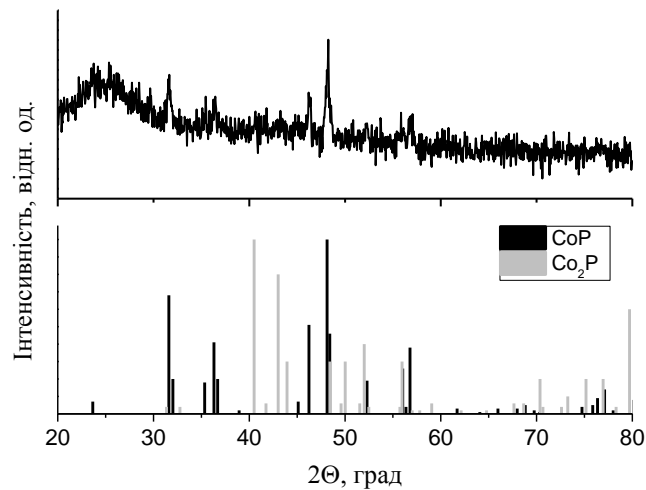


Рисунок 3.8 – Дифрактограми $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(Vulcan)}$, а також CoP (PDF № 29-0497) та Co_2P (PDF № 06-0595).

Головною відмінністю дифрактограми $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(Vulcan)}$ є лише більш виражена дифракційна смуга при $\sim 26^\circ$, яка відповідає площині (002) вуглецевого матеріалу, що може бути обумовлено більшим вмістом вуглецю в складі такого композита, головним джерелом якого є Vulcan XC72.

Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що активність $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(Vulcan)}$ у РВК є близькою, до встановленої для $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(in situ)}$. Зокрема, у лужному електроліті електрокаталізатор характеризується величинами E_{onset} та $E_{\text{max}} \sim 0,94$ та $0,87$ В, відповідно (рис. 3.9). Але можливою перевагою $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(Vulcan)}$ може бути його вища стабільність в процесі функціонування та/або менший вихід небажаного перекису водню, що є предметом подальших досліджень.

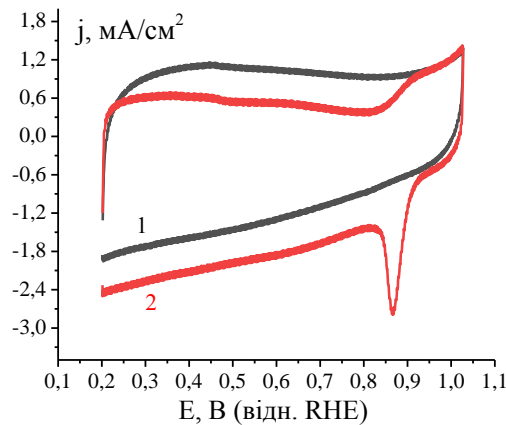


Рисунок 3.9 – ЦВА GC електроду, модифікованого $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C(Vulcan)}$ у деаерерованому – 1 та насиченому киснем – 2 1,0 М NaOH.

Таким чином, нами встановлено можливість одержання карбонізованих $\text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}$ електрокаталізаторів РВК, використовуючи безпосередньо ПАНі, допований фосфорною кислотою, як джерело вуглецю, азоту та фосфору одночасно, а також ПАНі· H_3PO_4 разом з Vulcan XC72. Встановлено, що отримані каталізатори здатні проявляти високу активність у РВК в кислому та, особливо, лужному електролітах, що може бути обумовлено спільною каталітичною дією в таких наноконпозиційних матеріалах CoP , Co_2P , а також активними центрами, що виникають внаслідок кодопування вуглецю атомами кобальту, азоту та фосфору. Показано, що H_3PO_4 в структурі полімеру-попереднику може відігравати роль не тільки джерела фосфору, але й пороутворюючого агенту, що забезпечує зростання електрохімічно активної площі поверхні електрокаталізатору. Виявлено суттєвий вплив способу допування полімеру-попереднику на електрохімічну активність сформованих за його участю гібридних електрокаталізаторів у РВК.

3.2 Дослідження функціональних характеристик в процесі відновлення кисню кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів, отриманих із застосуванням глибоко евтектичного розчинника

Як було зазначено в огляді літератури (розділ 1) для одержання карбонізованих Me-N-C електрокаталізаторів РВК в якості джерел азоту використовують широке коло азотвмісних органічних сполук, або координаційні полімери з азотвмісними лігандами. Природа сполуки-попередника азоту може суттєвим чином впливати на морфологію, тип активних центрів та їх розташування в електрокаталізаторі тощо та, як наслідок, на функціональні електрохімічні властивості останнього. Зокрема, однією з переваг використання N-СП (ПАНі, поліпіролу та ін.) як джерела азоту є їх здатність забезпечувати рівномірне розміщення активних центрів у карбонізованих композитах [6].

Наразі активно розробляються способи одержання Me-N-C електрокаталізаторів РВК із застосуванням в якості джерела азоту та вуглецю іонних рідин (ІЛ) – солей N-вінілімідазолію, 1-етил-3-метилімідазолію, 1-бутил-3-метилімідазолію тощо [49, 50, 69-72]. Особливістю ІЛ як ефективних сполук-попередників є притаманні їм: незначний тиск пари, що може зменшити сублімацію та утворення летких продуктів карбонізації в процесі піролізу і таким чином забезпечити контроль процесу та морфології; здатність легко та однорідно змішуватися з іншими матрицями завдяки своїй універсальній поверхневій активності; можливість включення в їх склад різних гетероатомів (N, P, B, метали) за рахунок спрямованого регулювання складу катіонів та аніонів, що забезпечує допущення вуглецю зазначеними гетероатомами в процесі карбонізації ІЛ.

В той же час, відомі Co-N-C електрокаталізатори РВК, що одержані із застосуванням ІЛ, наприклад [49, 50], характеризуються або недостатньо високою активністю у РВК – потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$) $\sim 0,80-0,82$ В у

лужному електроліті, або способи їх одержання є складними та багатостадійними. Крім того, часто при одержанні таких електрокаталізаторів використовують ІЛ не тільки як джерело азоту, але й вуглецю, що спричиняє здорожчання електрокаталізатору порівняно, наприклад, з такими, де використовують суміш попередника азоту з комерційно доступними, недорогими типами ацетиленової сажі.

На наш погляд, збільшити ефективність Co-N-C електрокаталізатору у РВК можливо використовуючи при його формуванні шляхом піролізу замість суміші ІЛ та солі Co (II) глибоко евтектичний розчинник (DES) на основі ІЛ та солі Co (II), який характеризується високим вмістом кобальту та азоту, а також сажі Vulcan XC72R, особливістю якої є, зокрема, її технологічність, висока чистота і привабливі дисперсійні характеристики [73]. Крім того, враховуючи будову DES, такий попередник, може сприяти, подібно до N-СП, рівномірному розподіленню атомів Co та N в електрокаталізаторі.

Для з'ясування такої можливості в рамках даної роботи нами з використанням сажі Vulcan XC72R та DES II типу [74] на основі 1-бутил-3-метилімідазолію хлориду ([Bmim]Cl) та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – [Bmim]Cl-xCo(NO₃)₂·6H₂O було синтезовано Co-N-C_1 та Co-N-C_2 композити (розділ 2.2) за масового співвідношення DES:Vulcan XC72R – 9,57:1 та 6,10:1, відповідно, а також встановлено їх електрокаталітичні властивості у РВК. Варто зазначити, що незважаючи на перспективність таких d-металвмісних DES як попередників для формування карбонізованих метал-азот-вуглецевих систем нами не виявлено робіт з використання безпосередньо DES при створенні Me-N-C електрокаталізаторів. В той же час використання сформованих на основі DES Me-N-C композитів як гетерогенних каталізаторів є відомим, хоча й обмеженим. Наприклад, піроліз імпрегнованого у комерційно доступний вуглець DES на основі солі кобальту та [Bmim]Br дає можливість

одержати ефективні Co-N-C каталізатори процесу селективного окислення ароматичних та аліфатичних спиртів [75].

Методом СЕМ було досліджено морфологію Co-N-C_1 та Co-N-C_2. Відповідно до типових зображень СЕМ, які наведено на рис. 3.10, отримані Co-N-C композити є нанорозмірними, з латеральними розмірами складаючих їх вуглецевих наночастинок переважно $\sim 30-70$ нм, а також характеризуються досить пористою морфологією. Варто також відзначити практично повну відсутність відмінностей у морфології між Co-N-C_1 та Co-N-C_2.

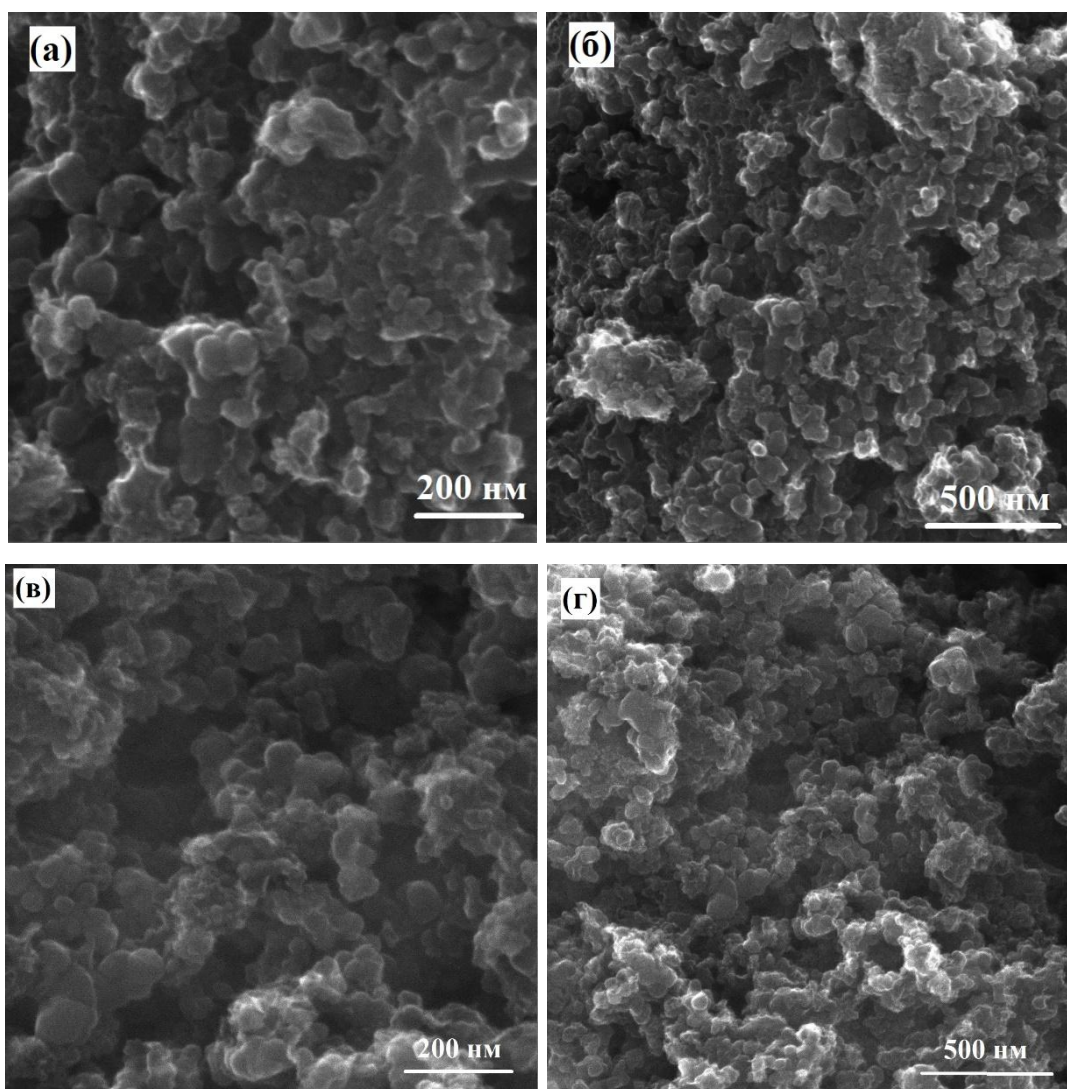


Рисунок 3.10 – Типові зображення СЕМ нанокompозитів Co-N-C_1 (а, б) та Co-N-C_2 (в, г).

Проведене за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) мапування поверхні отриманих композитів свідчить про рівномірний розподіл в них елементів – Co, N та C (рис. 3.11). На підставі даних, одержаних методом EDX (рис. 3.11) нами також був розрахований елементний склад одержаних Co-N-C гібридних матеріалів (табл. 3.2).

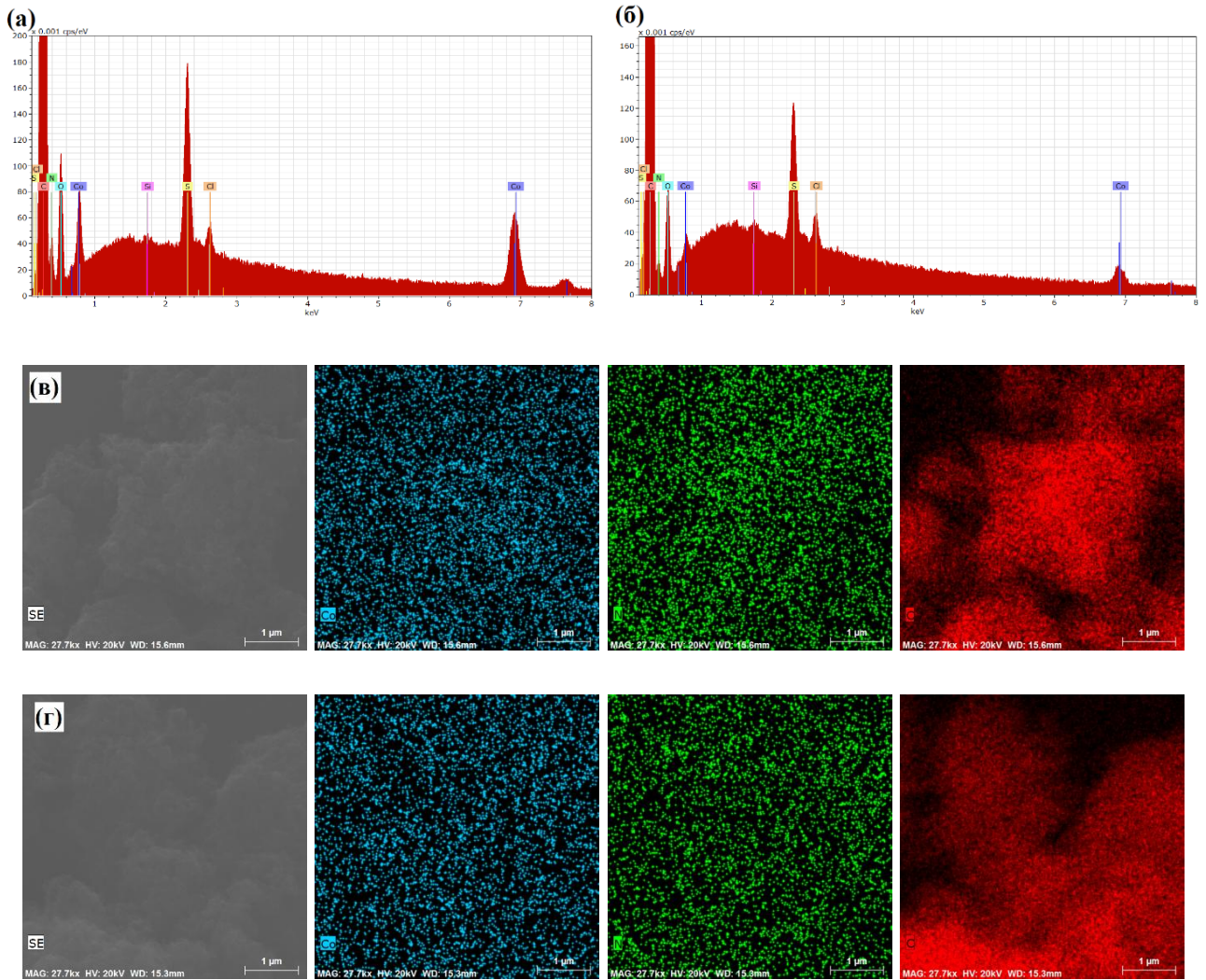


Рисунок 3.11 – Спектри EDX (а, б) та результати EDX мапування поверхні (в, г) композитів Co-N-C₁ (а, в) та Co-N-C₂ (б, г).

Згідно до даних, що наведено у табл. 3.2, Co-N-C₁ характеризуються значно більшим вмістом кобальту та азоту і меншим – вуглецю, порівняно з Co-

N-C_2, що узгоджується з різним співвідношенням DES:Vulcan у відповідних попередниках, які піддавались карбонізації. Крім того, варто відзначити різні співвідношення N:Co та C:N в таких композитах, які, у випадку Co-N-C_2, є більшими у 3,0 та 2,4 рази, відповідно (табл. 3.2). Наявність в складі композитів сірки та кисню може бути обумовлена залишками в них сульфат-аніонів (через проведену очистку 0,5 М розчином H₂SO₄), а також частковим окисненням киснем повітря.

Таблиця 3.2.

Елементний склад отриманих Co-N-C_1 та Co-N-C_2 нанокompозитів.

Композит	Вміст С, ат. %	Вміст N, ат. %	Вміст Co, ат. %	Вміст S, ат. %	Вміст O, ат. %
Co-N-C(1)	89,00	5,57	0,58	0,33	4,52
Co-N-C(2)	94,84	2,45	0,084	0,20	2,42

Отримані нанокompозити Co-N-C_1 та Co-N-C_2 були також досліджені методом рентгенофазового аналізу. Зокрема, як видно з наведених нижче дифрактограм (рис. 3.12), незалежно від співвідношення DES: Vulcan XC72R в складі попередника, що піддавався термообробці, в дифрактограмах Co-N-C

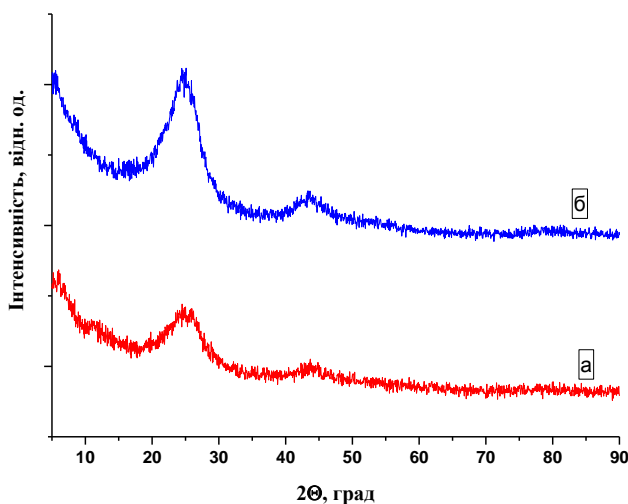


Рисунок 3.12 – Дифрактограми Co-N-C_1 (а) та Co-N-C_2 (б).

композитів не спостерігається жодного піку дифракції від кобальтвмісних частинок, що може бути пов'язано з аморфним станом кобальтвмісної фази у складі одержаних матеріалів. На дифрактограмах мають місце лише широкі рефлекси, що обумовлені дифракцією від різних площин вуглецевих листів графітового типу, які у випадку Co-N-C_2 є більш інтенсивними, імовірно через вищий вміст Vulcan XC72R у відповідному попереднику. В той же час, безпосередньо після піролізу такі композити характеризувалися наявністю в їх дифрактограмах рефлексів від металевого кобальту ($44,1$; $51,4$ та $75,9^\circ$), який надалі вимивається з композитів після тривалої їх обробки у розчині $0,5$ М сірчаною кислотою, що є необхідним для подальшого функціонування таких матеріалів як електрокаталізаторів.

Методом циклічної вольтамперометрії було встановлено, що, по-перше, одержані наноккомпозити каталізують відновлення кисню в електролітах з різним рН, про що свідчить поява на катодній гілці ЦВА, після введення O_2 в електрохімічну комірку, значних струмів та необоротного піку, який відповідає

відновленню кисню (рис. 3.13), а, по-друге – для обох електрокаталізаторів активність у лужному електроліті є вищою ніж у кислому.

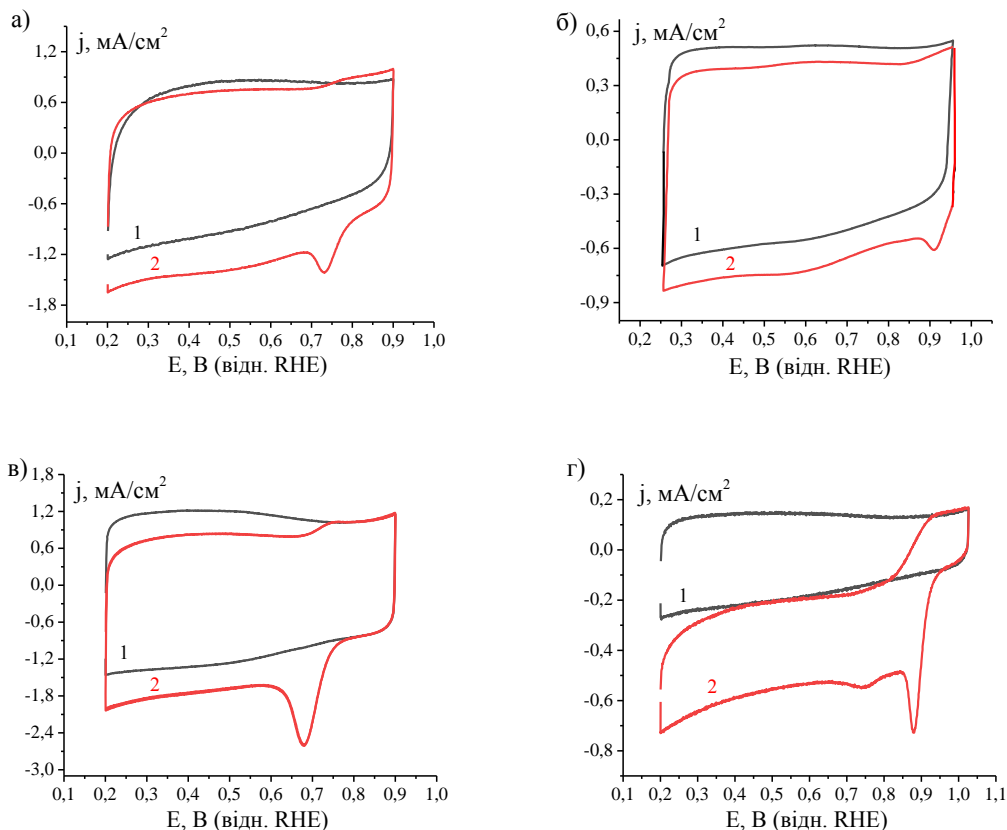


Рисунок 3.13 – ЦВА GC електродів, модифікованих Co-N-C_1 (а, б) та Co-N-C_2 (в, г) у деаерованій – 1 та насиченій киснем – 2 0,5 М H₂SO₄, (а, в) та 1,0 М NaOH (б, г).

Згідно до даних, що одержані методом циклічної вольтамперометрії, Co-N-C_1 характеризується величинами E_{onset} та $E_{\text{max}} \sim 0,82$ та $0,73$ В у кислому електроліті (рис. 3.13 а), а також $\sim 0,99$ та $0,91$ В у 1,0 М NaOH (рис. 3.13 б). Дещо менша активність притаманна Co-N-C_2 електрокаталізатору, для якого величини E_{onset} та E_{max} у водній сірчаній кислоті складають $\sim 0,78$ та $0,68$ В (рис. 3.13 в), а у лужному електроліті – $\sim 0,96$ та $0,88$ В (рис. 3.13 г).

Така відмінність може бути пов'язана з меншим числом каталітичних CoN_x центрів у Co-N-C_2, порівняно з Co-N-C_1, що узгоджується з встановленим в Co-N-C_2 меншим вмістом кобальту та азоту, очевидно

внаслідок нижчого масового співвідношення DES:Vulcan XC72R у відповідному попереднику. Незважаючи на це, встановлена на підставі аналізу ЦВА активність обох електрокаталізаторів у РВК при високих рН є надзвичайно високою, що обумовило проведення нами детальних досліджень електрохімічних властивостей одержаних каталізаторів методом RRDE (методика досліджень викладена у розділі 2.3) та порівняння їх з такими для комерційного Pt/C(20% Pt) каталізатору.

На рис. 3.14 наведено поляризаційні криві, що зареєстровані у насиченому киснем електроліті при різних швидкостях обертання електроду в області потенціалів 0,4-1,0 В, а також відповідні J-E залежності для Pt-кільця. Як видно із представлених на рис. 3.14 даних, форма J-E кривих, що відносяться до диску та кільця, є схожою для обох електрокаталізаторів – струми диску (J_d) та кільця (J_r) із ростом перенапруги виходять на плато у випадку обох електрокаталізаторів. Однак величина J_d є більшою на Co-N-C_1 каталізаторі, що свідчить про його вищу активність у РВК, а J_r – дещо меншою, що обумовлено відносно меншим виходом H_2O_2 як інтермедіата.

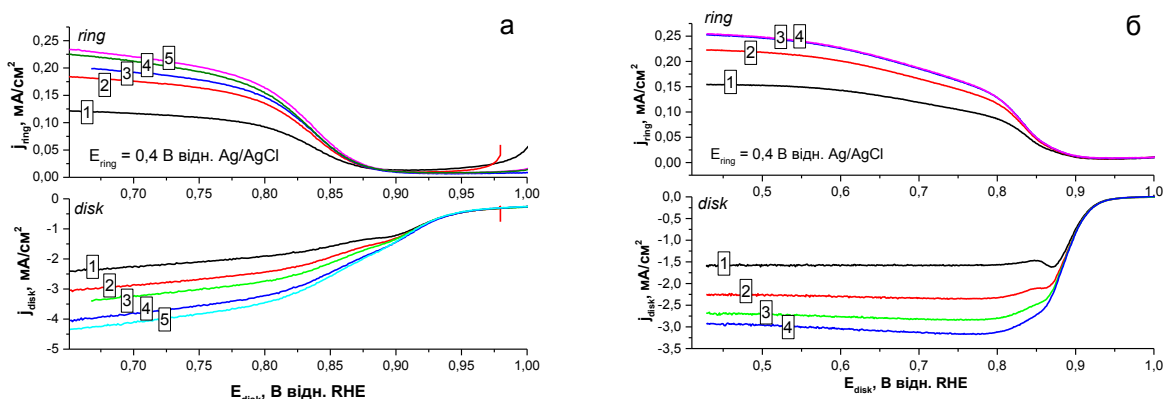


Рисунок 3.14 – Поляризаційні криві для GC електроду, модифікованого Co-N-C_1 (а) та Co-N-C_2 (б) у насиченому киснем 1,0 М NaOH при швидкості обертання: 600 – 1, 1200 – 2, 1800 – 3 та 2400 об/хв – 4, а також відповідні

залежності J_r-E_d , одержані при потенціалі поляризації Pt-кільця 1000 мВ. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с.

Для порівняння, на рисунку 3.15 наведено J-E залежності для диска та кільця, які зареєстровані в тих же умовах при швидкості обертання електроду 1200 об/хв для комерційного Pt/C та одержаних нами Co-N-C електродкаталізаторів. Відповідно до наведених даних, за своєю активністю у РВК отримані

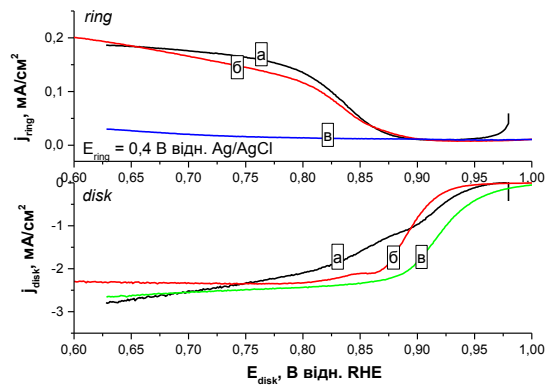


Рисунок 3.15 – Поляризаційні криві для GC електроду, модифікованого Co-N-C_1 (а), Co-N-C_2 (б) та Pt/C (в) у насиченому киснем 1,0 М NaOH при швидкості обертання 1200 об/хв, а також відповідні залежності J_r-E_d , одержані при потенціалі поляризації Pt-кільця 1000 мВ. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с.

каталізатори наближаються до Pt/C, хоча вихід перекису водню для них є вищим. E_{onset} (оцінені з відповідних поляризаційних кривих та ЦВА) наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Електрохімічні характеристики Co-N-C_1, Co-N-C_2 та Pt/C каталізаторів у РВК, розраховані на основі результатів досліджень методом RRDE у насиченому киснем 1,0 М NaOH при швидкості обертання електроду 1200 об/хв

Каталізатор	E_{onset} , В	$E_{1/2}$, В	b , мВ/порядок	n	$H_2O_2\%$
Co-N-C_1	0,99	0,88	72	3,80	10,0
Co-N-C_2	0,97	0,89	31	3,75	14,6
Pt/C	1,03	0,90	40	4,00	1,6

Розрахований вихід H_2O_2 на отриманих каталізаторах у РВК не перевищує 12,3 % і є дещо меншим у випадку Co-N-C_1 (табл. 3.3). Даний факт, а також обчислені величини n для Co-N-C_1 та Co-N-C_2 (3,80 та 3,75, відповідно) дають підстави припустити, що відновлення кисню на зазначених електрокаталізаторах відбувається переважно за 4-х електронним механізмом, а внесок 2-електронного процесу є незначним. Варто зазначити, що на вихід перекису водню і, відповідно, на n суттєво впливає величина потенціалу, прикладеного на робочий електрод (рис. 3.16). При зростанні перенапруги (нижче 0,85 В) має місце різке зростання виходу H_2O_2 у РВК для обох каталізаторів, але при потенціалі нижче 0,80 В для Co-N-C_1 каталізатору вихід перекису водню залишається практично незмінним, в той час як для Co-N-C_2 – монотонно підвищується.

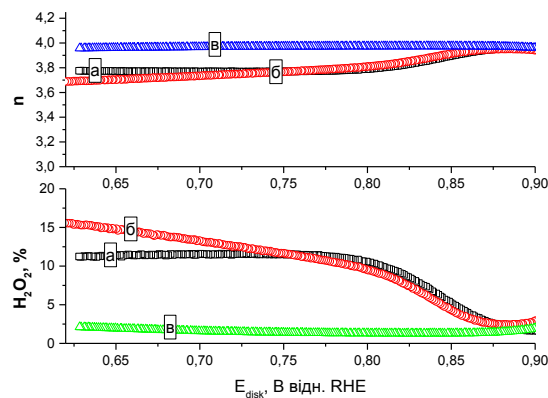


Рисунок 3.16 – Залежності $n-E_d$ та $\%H_2O_2-E_d$ для Co-N-C_1 (а), Co-N-C_2 (б) та Pt/C (в) каталізаторів, побудовані на основі результатів досліджень методом RRDE у насиченому киснем 1,0 М NaOH. Швидкість обертання електрода – 1200 об/хв.

Суттєвою перевагою отриманих Co-N-C каталізаторів є притаманні їм надзвичайно високі значення $E_{1/2}$ – одного з головних критеріїв електрокаталітичної активності у РВК. Розраховані з використанням рівняння 2.3 на підставі побудованих залежностей $E - \lg(I/I_d - I)$ значення потенціалу напівхвилі складають $\sim 0,88$ та $0,89$ В для Co-N-C_1 та Co-N-C_2, відповідно, і є порівнянними або перевищують такі для кращих неплатинових каталізаторів усіх типів за умови їх функціонування у лужному електроліті. Поряд з встановленими значеннями E_{onset} та $E_{1/2}$, про високу ефективність одержаних каталізаторів у 1,0 М NaOH свідчать також характерні для них значення тафелівського нахилу (табл. 3.3). Одержані результати дозволяють зробити висновок про перспективність використання кобальтвмісних DES для створення карбонізованих Co-N-C електрокаталізаторів РВК, що мають високу активність у лужних електролітах.

Таким чином, показана можливість використання глибоко евтектичного розчинника (DES) на основі 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду ([Bmim]Cl) та

гідратованого нітрату Co (II) як джерела азоту та кобальту для створення високоефективних карбонізованих Co-N-C електрокаталізаторів РВК. Запропонований підхід дає змогу з використанням простих комерційно доступних реагентів, а також за відсутності додаткових стадій термообробки та очищення одержувати Co-N-C електрокаталізатори відновлення кисню з високими функціональними характеристиками. У лужному електроліті отримані електрокаталізатори характеризуються у РВК високою величиною потенціалу напівхвилі ($E_{1/2} \sim 0,86-0,89$ В, відн. RHE), що майже не поступається такій для Pt/C каталізатору. Встановлено, що РВК на одержаних наноконпозиційних електрокаталізаторах проходить переважно за 4-х електронним механізмом – кількість електронів, що приймають участь у відновленні 1 молекули кисню становить $\sim 3,7-3,9$, а вихід перекису водню, який є небажаним інтермедіатом, не перевищує 15%. Однією з причин виявлених високих електрокаталітичних характеристик синтезованих наноконпозитів може бути ефективне утворення в них каталітично активних Co-N_x центрів, чому сприяє те, що кобальт, утворюючи міцний водневий зв'язок з лігандом, є рівномірно розподіленим у DES.

3.3 Вплив вмісту октасульфїду нонакобальта на активність Co₉S₈-вмісних кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів у процесі відновлення кисню

Раніше [76-78] співробітниками відділу вільних радикалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України було одержано ряд Co-N-C електрокаталізаторів РВК, які додатково містили у своєму складі частинки Co₉S₈ (Co₉S₈/Co-N-C) внаслідок способу їх формування – використання під час піролізу суміші мономера з окисником (NH₄)₂S₂O₈. Такий підхід дозволяє спростити процедуру синтезу електрокаталізаторів, уникаючи стадії

попереднього одержання N-СП. Хоча на прикладі $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ електрокаталізаторів, сформованих із застосуванням полі-м-фенілендіаміну, було показано, що наявність зазначеного сульфїду кобальту, принаймні, не погіршує їх функціональні характеристики у РВК у водному розчині H_2SO_4 [77], визначення позитивної або негативної ролі Co_9S_8 у прояві активності $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ електрокаталізаторів у РВК в кислих та лужних електролітах є важливим завданням.

З метою з'ясування можливого впливу Co_9S_8 на електрохімічні властивості $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ каталізаторів у РВК, було синтезовано нанорозмірний октасульфїд нонакобальта (Co_9S_8), композити $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ (із використанням полі-5-аміноіндолу як N-вмісного попередника) з високим ($\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$) та низьким ($\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$) вмістом октасульфїду нонакобальта, а також досліджено їх електрокаталітичну активність у зазначеному процесі. Методики отримання $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$, $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$ та Co_9S_8 наведено у розділі 2.2.

Отриманий нами Co_9S_8 був охарактеризований методом рентгенівської дифракції (рис. 3.17). Положення та співвідношення інтенсивностей для характеристичних рефлексів від Co_9S_8 свідчать про успішний синтез Co_9S_8 .

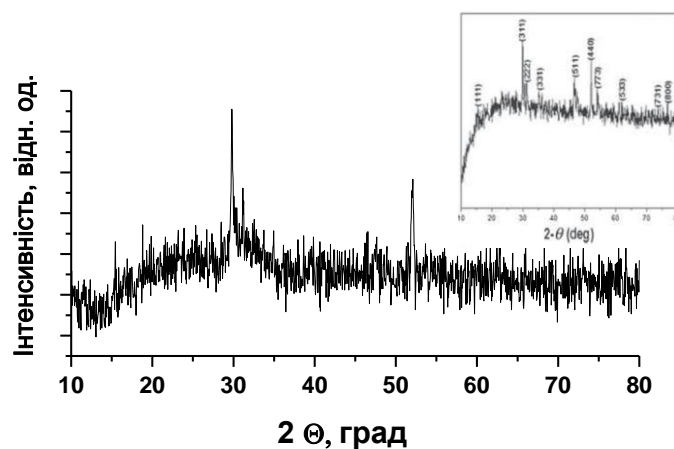


Рисунок 3.17 – Дифрактограма синтезованого Co_9S_8 . Вставка – дифрактограма Co_9S_8 [55].

Для визначення активності одержаного Co_9S_8 як електрокаталізатору РВК нами методом циклічної вольтамперометрії було проведено дослідження його електрохімічних властивостей у зазначеному процесі в деаерованих та насичених киснем кислому ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) та лужному (1 M NaOH) електролітах. В результаті проведених досліджень було встановлено, що індивідуальний Co_9S_8 є вкрай малоактивний у РВК у $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, а в 1 M NaOH , хоча і характеризується помірною активністю ($E_{\text{onset}} \sim 0,8 \text{ V}$; $E_{\text{max}} \sim 0,6 \text{ V}$) (рис. 3.18), каталітичні струми в ЦВА є невисокими.

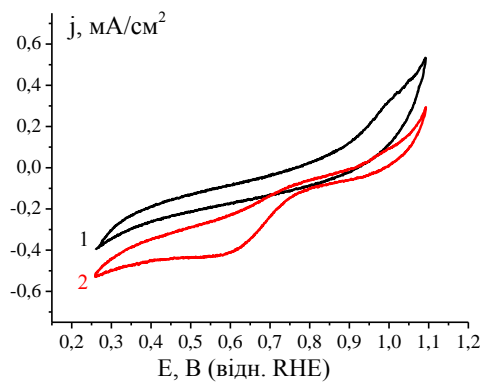


Рисунок 3.18 – ЦВА модифікованого Co_9S_8 GC електроду у деаерованому – 1 та насиченому киснем – 2 $1,0 \text{ M NaOH}$.

В результаті досліджень $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ композитів з високим та низьким вмістом октасульфиду нонакобальта проведених методом РФА було встановлено, що в складі обох гібридних матеріалів наявна фаза Co_9S_8 (рис. 3.19).

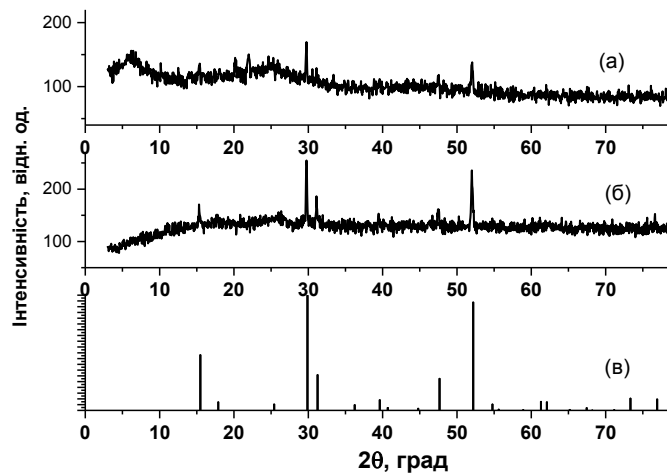


Рисунок 3.19 – Дифрактограми $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$ (а), $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$ (б) та Co_9S_8 (PDF № 75-2023) (в).

Однак, відповідно до різної інтенсивності характеристичних рефлексів в дифрактограмах, вміст октасульфиду нонакобальта в $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$ є набагато вищим, ніж у $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$. Наявність Co_9S_8 в складі останнього композиту очевидно є наслідком того, що дедопування водним аміаком полімеру-попередника не дозволяє ефективно вилучити сульфат-аніони з його структури, на відміну, наприклад, від ПАНі, допованого сірчаною кислотою.

Методом циклічної вольтамперометрії було встановлено здатність обох отриманих нами композитів $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ до прояву електрокаталітичної активності у РВК в кислому та лужному електролітах (рис. 3.20). В 0,5 М H_2SO_4 максимум необоротного піку відновлення кисню в ЦВА для $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$ складає 0,69 В (рис. 3.20 а) і є зміщеним в анодний бік лише на $\sim 10\text{-}15$ мВ по відношенню для встановленого для $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$ (рис. 3.20 б). А у лужному електроліті різниця в положенні E_{max} в ЦВА обох каталізаторів (0,88 В) взагалі відсутня. Для більш детального дослідження електрохімічних характеристик у РВК $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$ та $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$ в лужному електроліті, де перш за

все можна було очікувати різницю у функціонуванні зазначених електрокаталізаторів, нами застосований метод RRDE.

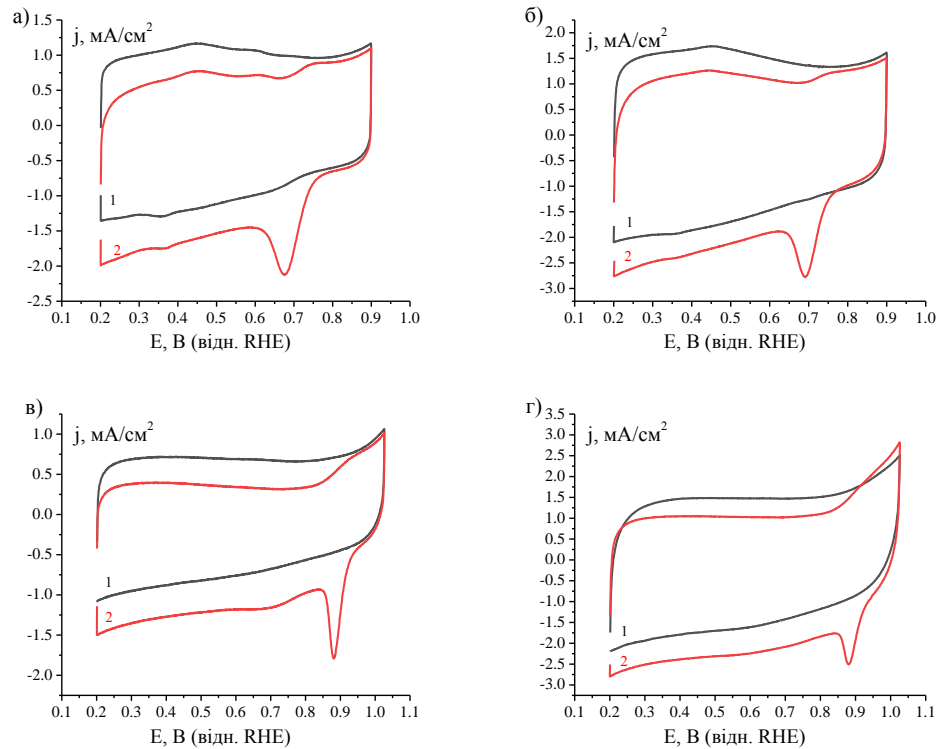


Рисунок 3.20 – ЦВА GC електродів, модифікованих $\text{Co}_9\text{S}_8(\text{max})/\text{Co-N-C}$ (а, в) та $\text{Co}_9\text{S}_8(\text{min})/\text{Co-N-C}$ (б, г) у деарерованих – 1 та насичених киснем – 2 0,5 М H_2SO_4 (а, б) та 1,0 М NaOH (в, г).

На рис. 3.21 наведено типові поляризаційні криві для GC електроду, модифікованого композитами $\text{Co}_9\text{S}_8(\text{max})/\text{Co-N-C}$ та $\text{Co}_9\text{S}_8(\text{min})/\text{Co-N-C}$, а також, для порівняння, Co_9S_8 та Pt/C . Наведені дані підтверджують розглянуті вище результати досліджень проведених методом циклічної вольтамперометрії стосовно невисокої активності у РВК Co_9S_8 в індивідуальному стані (рис. 3.18), а також набагато більшої активності у РВК композитів $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$, незалежно від вмісту в них Co_9S_8 . У 1,0 М NaOH октасульфід нонакобальта характеризується величиною $E_{\text{onset}} \sim 0,84$ В та густиною лімітуючого струму (при потенціалі 0,5 В) $\sim -0,7$ mA/cm^2 (рис. 3.21, крива 1). В той же час, поляризаційні криві для $\text{Co}_9\text{S}_8(\text{max})/\text{Co-N-C}$ і $\text{Co}_9\text{S}_8(\text{min})/\text{Co-N-C}$ (рис. 3.5, криві 2

та 3) різняться між собою, на відміну від практично ідентичних ЦВА (рис. 3.20 в, г). Якщо величина E_{onset} , що була оцінена із відповідних поляризаційних

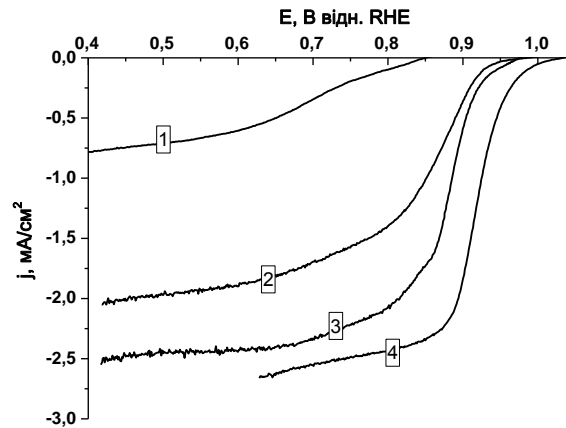


Рисунок 3.21 – Поляризаційні криві для GC електроду, модифікованого Co_9S_8 – 1, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ – 2, $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$ – 3, $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$ – 4 та Pt/C – 5 у насиченому киснем 1,0 М NaOH при швидкості обертання 1200 об/хв. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с.

кривих, є близькою для каталізаторів з різним вмістом Co_9S_8 ($\sim 0,97$ В), то густина лімітуючого струму (при потенціалі 0,5 В) для $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$ є суттєво більшою, порівняно з $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$ ($\sim -2,0$ та $-2,5$ mA/cm^2 , відповідно), що свідчить про більшу ефективність першого у РВК. Варто також зазначити, що за величиною E_{onset} одержані гібридні електрокаталізатори поступаються Pt/C лише на 60 мВ (рис. 3.21, крива 4).

Для встановлення можливих інших переваг $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$ перед $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$ нами із використанням рівнянь 2.1-2.3 були розраховані значення $E_{1/2}$, n та $\%H_2O_2$ для зазначених каталізаторів, які наведено в табл. 3.4. Відповідно до даних, що наведено в табл. 3.4, а також, що одержаних методом циклічної вольтамперометрії (рис. 3.20), значення E_{onset} та $E_{1/2}$ є близькими для обох каталізаторів. При цьому розрахована величина $E_{1/2}$ лише на 20-30 мВ

поступається такий для Pt/C каталізатору. В той же час, вихід H_2O_2 під час перебігу РВК на каталізаторі із зниженим вмістом Co_9S_8 є майже в 2 рази меншим, порівняно з встановленим для $Co_9S_{8(max)}/Co-N-C$ (табл. 3.4). Більший вихід перекису водню в останньому випадку очевидно обумовлений більшим внеском 2-електронного процесу відновлення кисню у РВК на каталізаторі із високим вмістом Co_9S_8 , про що свідчать розраховані для $Co_9S_{8(max)}/Co-N-C$ та

Таблиця 3.4.

Електрохімічні характеристики $Co_9S_{8(min)}/Co-N-C$ та $Co_9S_{8(max)}/Co-N-C$ каталізаторів у РВК, розраховані на основі результатів досліджень методом RRDE у насиченому киснем 1,0 М NaOH при швидкості обертання електроду 1200 об/хв

Каталізатор	$E_{1/2}$, В	n	$H_2O_2\%$
$Co_9S_{8(min)}/Co-N-C$	0,88	3,75	12,5
$Co_9S_{8(max)}/Co-N-C$	0,87	3,50	24,7
Pt/C	0,90	4,00	1,6

$Co_9S_{8(min)}/Co-N-C$ значення n (3,50 та 3,75, відповідно) (табл. 3.4). Таким чином, сукупність одержаних даних (величина густини лімітуючих струмів, вихід H_2O_2 , n) свідчать про вищу активність каталізатору із зниженим вмістом Co_9S_8 у лужному електроліті, що, на наш погляд, може бути обумовлено або меншим ступенем агломерації частинок сульфїду в $Co_9S_{8(min)}/Co-N-C$, або більшою доступністю в ньому CoN_x центрів, які, імовірно, є більш активними у РВК порівняно з Co_9S_8 .

Відповідно, до розглянутих вище результатів Co_9S_8 є малоактивним у РВК в кислому електроліті. Не виключаючи спільну каталітичну дію Co_9S_8 та

CoN_x у $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ електрокаталізаторах, швидше за все при функціонуванні за низьких рН сульфід кобальту в складі таких гібридних матеріалів є лише баластом і навіть може блокувати зазначені кобальт-азотні активні центри, призводячи до зниження функціональних характеристик каталізаторів у РВК.

Як було зазначено вище, відомий підхід до простого одностадійного формування композиційних попередників на основі азотвмісних спряжених полімерів – N-СП/Co(II) або N-СП/Co(II)/C, які надалі піддають карбонізації з отриманням Co-N-C електрокаталізаторів, часто включає окиснювальну полімеризацію відповідного мономеру з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ як окиснювача. Це обумовлює наявність в складі композиційних попередників $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (продукту перетворення персульфату амонію) та сульфат-аніонів як допантів у N-СП, що призводить при подальшому піролізі до утворення частинок Co_9S_8 в Co-N-C каталізаторах (рис. 3.22). Уникнення утворення $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$ можливо, але формування попередника на основі N-СП, наприклад ПАні (рис. 3.22), включає декілька стадій, що ускладнює формування Co-N-C каталізаторів.

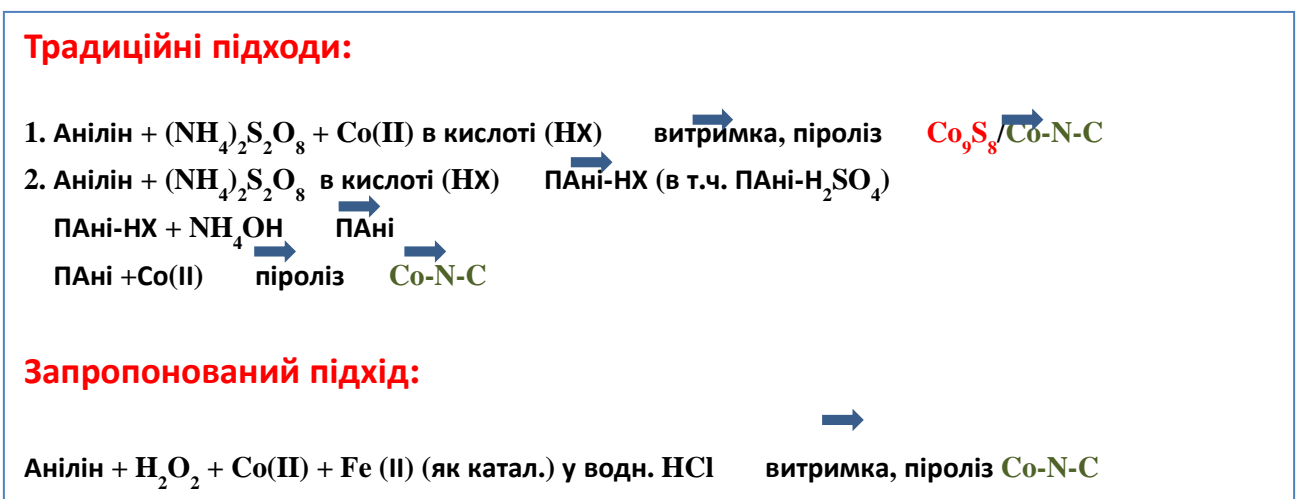


Рисунок 3.22 – Традиційні та запропонований підходи до одержання Co-N-C електрокаталізаторів РВК із використанням ПАні.

Очевидно, що для здійснення одностадійного формування композиційного попередника на основі ПАні, для подальшої його карбонізації з отриманням виключно Co-N-C нанокompозитів, необхідним є 2 умови: використання окиснювача, який би не містив сірку та високий вихід ПАні в умовах одержання попередника. Ми припустили, що даним вимогам може відповідати адаптований до умов отримання композиційного попередника спосіб каталітичної окислювальної полімеризації аніліну з використанням перекису водню як окиснювача та хлориду заліза(II) як каталізатору [79].

З метою перевірки даного припущення нами була проведена полімеризація аніліну та аніліну в суміші з Vulcan XC72 за адаптованою методикою [35] та встановлено, що вихід ПАні в обох випадках складає 85-90%, що задовольняє умовам необхідним для формування композиційного попередника ПАні/Co(II) або ПАні/Co(II)/C. Враховуючи отримані результати нами одержано попередник ПАні/Co(II) (із використанням H_2O_2 як окиснювача) та проведено його карбонізацію в стандартних умовах (розділ 2.2).

На рис. 3.23 наведено дифрактограму одержаного із ПАні/Co(II) ч сірчаної кислоти при $80^\circ C$. В дифрактограмі такого композиту присутні лише рефлекси, які обумовлені дифракцією від (002) та (111) площин вуглецевого матеріалу, що підтверджує відсутність фази Co_9S_8 або інших кристалічних Co-вмісних частинок у складі Co-N-C(H_2O_2).

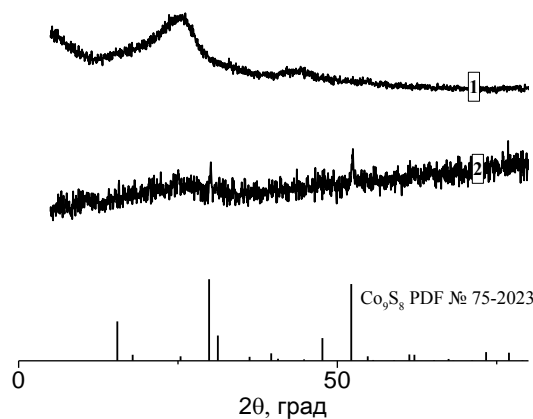


Рисунок 3.23 – Дифрактограми отриманого композиту Co-N-C(H₂O₂) та Co₉S₈ [PDF № 75-2023].

В той же час, проведені нами дослідження отриманого Co-N-C(H₂O₂) методом циклічної вольтамперометрії (рис. 3.24) свідчать про його здатність каталізувати відновлення кисню в кислому та лужному електролітах, що підтверджує утворення Co- та N-вмісних центрів в такому композиті. Варто відзначити, що характеристики Co-N-C(H₂O₂) як електрокаталізатору в 0,5 М H₂SO₄ ($E_{\text{onset}} \sim 0,76$; $E_{\text{max}} \sim 0,66$ В) та 1,0 М NaOH ($E_{\text{onset}} \sim 0,96$; $E_{\text{max}} \sim 0,87$ В) є близькими, до Co₉S₈/Co-N-C, який був сформований на основі попередника, одержаного за близьких умов, але з використанням персульфату амонію замість системи H₂O₂ + Fe(II). На наш погляд покращити властивості Co-N-C(H₂O₂) у РВК, зокрема в кислому електроліті, можливо за рахунок зміни умов його синтезу (вмісту Co у попереднику, умов карбонізації тощо).

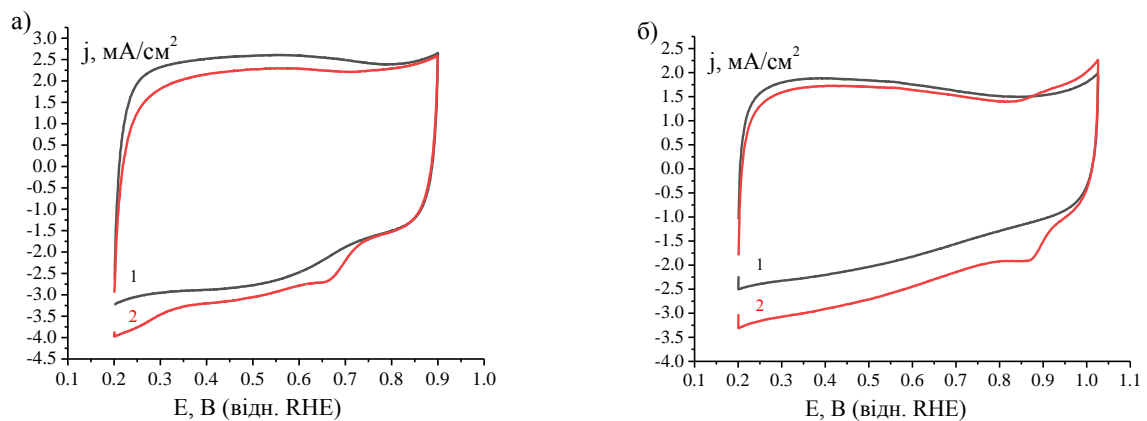


Рисунок 3.24 – ЦВА GC електроду, модифікованого Co-N-C(H₂O₂) у деаерованих – 1 та насичених киснем – 2 0,5 М H₂SO₄ (а) та 1,0 М NaOH (б).

Таким чином, нами запропоновано зручний підхід до одержання Co-N-C електрокаталізаторів на основі ПАНі, який, виключає стадію попереднього одержання полімеру та дозволяє уникнути формування в процесі карбонізації наночастинок Co₉S₈ у складі каталізаторів.

3.4 Застосування структурованого поліаніліну та полі-антранілової кислоти для одержання кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів відновлення кисню з розвиненою поверхнею

Одна з ідей даної роботи полягала у використанні при формуванні метал-азот-вуглецевих каталізаторів наноструктурованих N-СП з високою площею поверхні, в тому числі як джерела вуглецю і азоту одночасно (замість N-СП разом з нанорозмірними вуглецевими матеріалами). Вилучення баластної вуглецевої підкладки, з одного боку, та пориста природа карбонізованого наноструктурованого полімеру – з іншого, можуть, на нашу думку, забезпечити високу щільність каталітично активних ділянок в таких композитах та, як наслідок, привести до підвищення їх функціональних характеристик у РВК.

Нами у даній роботі було використано підходи до одержання Co-N-C композитів із розвиненою поверхнею із застосуванням замість традиційного ПАні, враховуючи привабливість зазначеного N-СП як сполуки-попередника карбонізованих електрокаталізаторів, його наноструктурованого та заміщеного аналогів. Зокрема, при формуванні Co-N-C композиту нами було використано ПАні, наноструктурований за допомогою «м'якого» темплату – β -циклодекстину (ПАні-CD). Методику отримання ПАні-CD наведено у розділі 2.2.

На рис. 3.25 а,б наведено типові зображення ПАні-CD, що одержані методом СЕМ. Відповідно до наведених мікрофотографій, модифікований ПАні характеризується нановолоконною морфологією, з діаметром волокон \sim 80-110 нм. Важливо також зазначити, що ПАні-CD здатний утворювати колоїдні дисперсії (рис. 3.25 в), які при рН розчину \sim 3–6,5 залишаються стабільними протягом, принаймні, 10 діб, на відміну від «звичайного» ПАні, який за тих же умов випадає в осад вже за 30 хв. Оскільки колоїдний розчин є

привабливою формою для одержання наноконпозиційних матеріалів, при формуванні Co-N-C наноконпозиту (позначеного надалі як Co-N-C_(ПАні-CD)) нами було використано ПАні-CD саме в колоїдному стані. Методику отримання зазначеного наноконпозиту наведено у розділі 2.2.

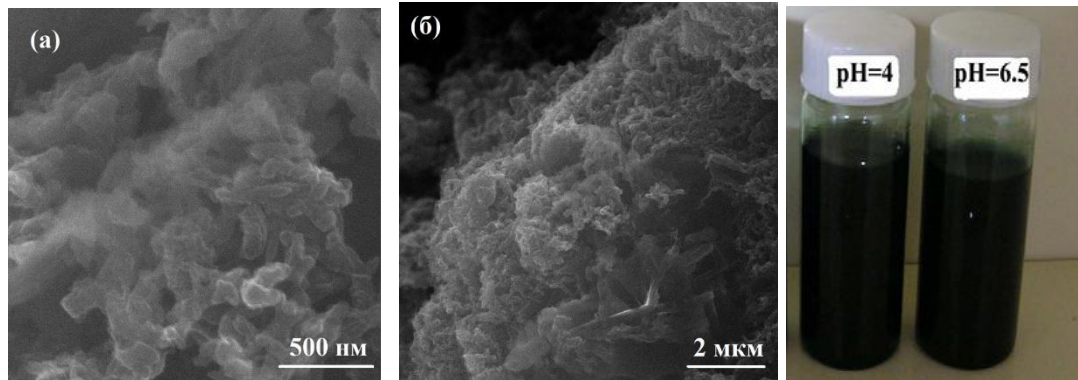


Рисунок 3.25 – Типові зображення СЕМ ПАні-CD (а, б) та цифрові фотографії його колоїдних дисперсій у воді за різних рН (в).

В результаті дослідження отриманого наноконпозиту методом СЕМ нами було встановлено, що в процесі піролізу притаманна полімеру нановолоконна морфологія змінюється у Co-N-C_(ПАні-CD) на високопористу шарувату (рис. 3.26 в, г), а наявність у складі композиту кобальтвмісної фази проявляється на мікрофотографіях у вигляді нанорозмірних сферичних ділянок світлого контрасту.

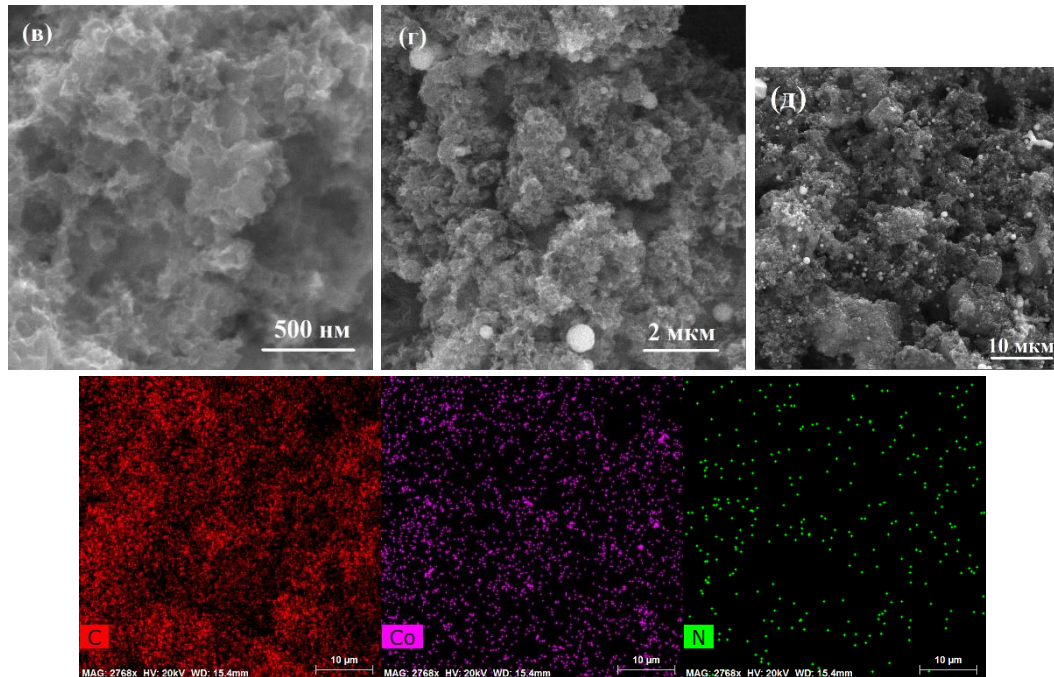


Рисунок 3.26 – Типові СЕМ зображення (в, г) та результати EDX мапування поверхні (д) композиту $\text{Co-N-C}_{(\text{PAni-CD})}$.

Проведене методом EDX мапування поверхні зразків свідчить про рівномірний розподіл елементів (Co, N, C) у нанокompозиті $\text{Co-N-C}_{(\text{PAni-CD})}$ (рис. 3.26 д).

Поява піку відновлення кисню на ЦВА $\text{Co-N-C}_{(\text{PAni-CD})}$ в насиченій киснем 0,5 М водній H_2SO_4 (рис. 3.27) свідчить про електрокаталітичну активність отриманого нанокompозиту у РВК. Для визначення параметрів РВК на нанокompозиційному $\text{Co-N-C}_{(\text{PAni-CD})}$ електрокаталізаторі та для порівняння їх з такими для аналогу, отриманого за ідентичних умов із використанням неструктурованого ПАні – $\text{Co-N-C}_{(\text{PAni})}$, нами були проведені дослідження зазначених нанокompозитів в процесі електрохімічного відновлення кисню методом RRDE.

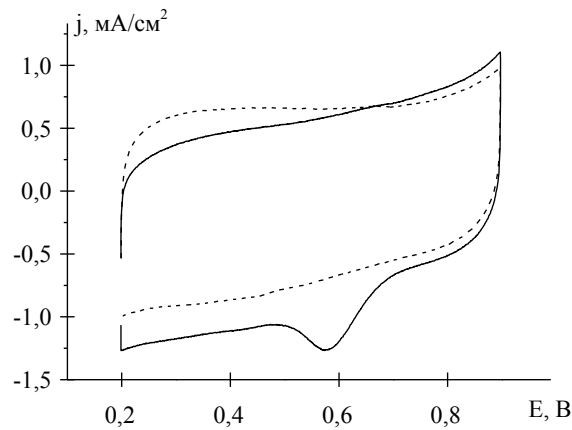


Рисунок 3.27 – Циклічні вольтамперограми GC-електроду, модифікованого Co-N-C_(ПАні-CD) у деаерованій та насиченій киснем 0,5 М H₂SO₄.

Як встановлено нами в результаті порівняння поляризаційних кривих відновлення кисню для Co-N-C_(ПАні) та Co-N-C_(ПАні-CD) (рис. 3.28), хоча композит на основі неструктурованого ПАні забезпечує більш позитивну величину E_{onset} у вказаному процесі (табл. 3.5), для каталізатору, який був одержаний із ПАні-CD притаманні набагато більші каталітичні струми в області потенціалів < 600 мВ.

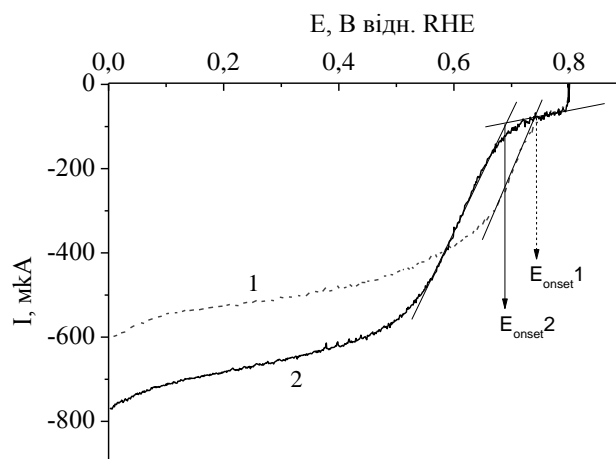


Рисунок 3.28 – Поляризаційні криві для GC-електроду, модифікованого Co-N-C_(ПАні) (1) та Co-N-C_(ПАні-CD) (2) у насиченій киснем 0,5 М Н₂SO₄, що зареєстровані при швидкості обертання електроду 1200 об/хв.

Іншою важливою функціональною перевагою Co-N-C_(ПАні-CD) є суттєво менший вихід небажаного перекису водню при перебігу РВК на такому каталізаторі, порівняно з Co-N-C_(ПАні). Якщо розрахований за допомогою рівняння 2.2 вихід Н₂О₂ на каталізаторі на основі наноструктурованого ПАні не перевищує 1%, то у випадку аналогу Co-N-C_(ПАні) він досягає 9 % (рис. 3.29 та табл. 3.5).

Таблиця 3.5.

Електрохімічні характеристики Co-N-C_(ПАні) та Co-N-C_(ПАні-CD) каталізаторів у РВК, розраховані на основі результатів досліджень методом RRDE у насиченій киснем 0,5 М Н₂SO₄ при швидкості обертання електроду 1200 об/хв

Каталізатор	E_{onset} , мВ	$E_{1/2}$, мВ	b , мВ/порядок	%H ₂ O ₂ , %	n
Co-N-C _(ПАні)	740	680	124	9	3,8
Co-N-C _(ПАні-CD)	680	600	195	< 1	4,0

Враховуючи, що величина n (рівняння 1.3) для Co-N-C_(ПАні-CD) каталізатору дорівнює 4, а для Co-N-C_(ПАні) – 3,8 (рис. 3.29, табл. 3.5), можна припустити перебіг РВК на першому каталізаторі за прямим 4-електронним механізмом, в той час, на другому – має місце частковий внесок у РВК небажаного 2-х електронного процесу.

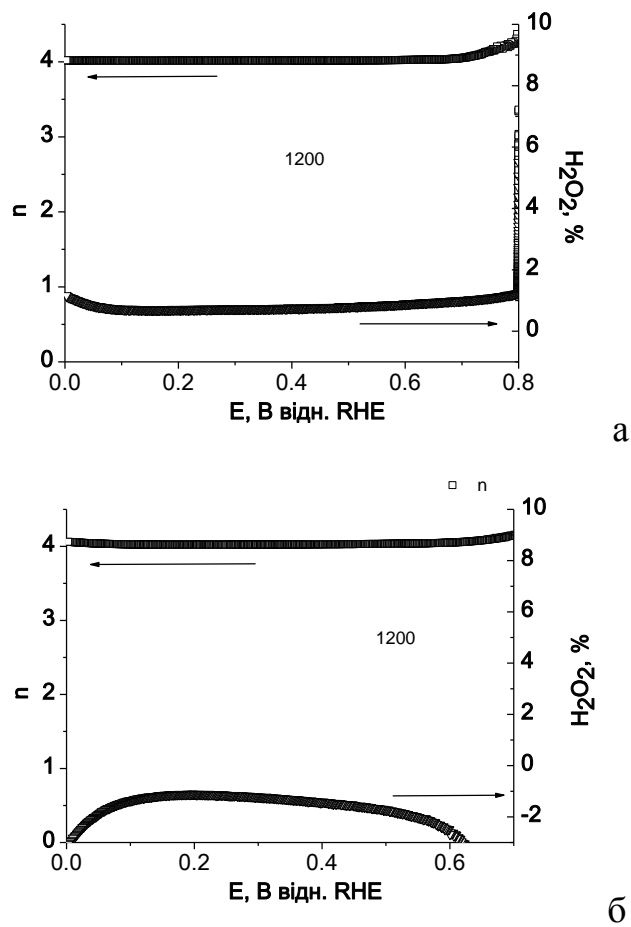


Рисунок 3.29 – Залежності кількості електронів n та виходу перекису водню від потенціалу GC електроду, модифікованого $\text{Co-N-C}_{(\text{PANI})}$ (а) та $\text{Co-N-C}_{(\text{PANI-CD})}$ (б) у насиченій киснем $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при швидкості обертання електроду 1200 об/хв .

В той же час, незважаючи на зазначені функціональні переваги у РВК каталізатору на основі PANI-CD , він все ж за деякими параметрами поступається отриманому із застосуванням неструктурованого PANI , що обумовлює в подальшому необхідність оптимізації складу та умов одержання $\text{Co-N-C}_{(\text{PANI-CD})}$. Зокрема, розрахований відповідно до наведених на рис. 3.30 залежностей $E - \lg(I/I_d - I)$ та рівняння 2.3, потенціал напівхвилі для $\text{Co-N-C}_{(\text{PANI})}$ у РВК є більшим за такий для $\text{Co-N-C}_{(\text{PANI-CD})}$ (табл. 3.5), а величина тафелівського нахилу (рис. 3.31, табл. 3.5) – меншою.

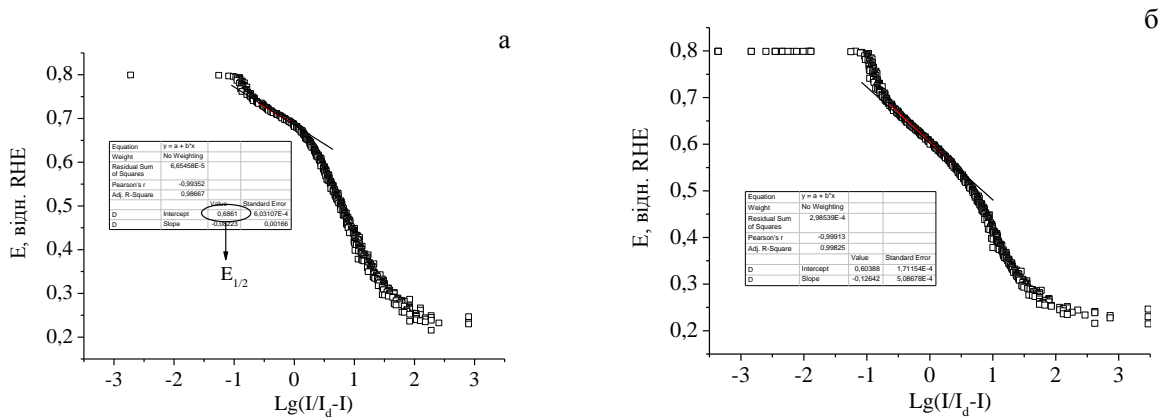


Рисунок 3.30 – Залежності $E = f(\lg(I/I_d - I))$ для визначення $E_{1/2}$ для GC електроду, модифікованого $\text{Co-N-C}_{(\text{ПАні})}$ (а) та $\text{Co-N-C}_{(\text{ПАні-CD})}$ (б) у насиченій киснем 0,5 М H_2SO_4 при швидкості обертання електроду 1200 об/хв.

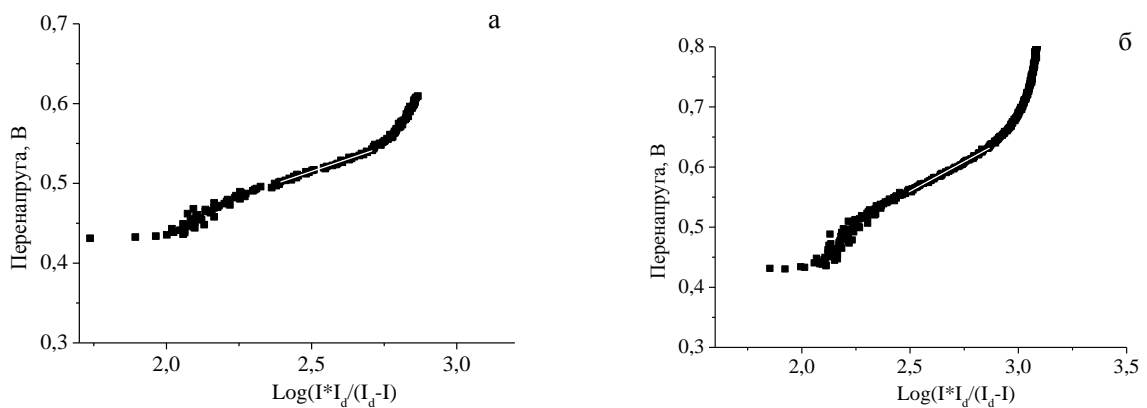


Рисунок 3.31 – Залежності в координатах Тафеля для GC електроду, модифікованого $\text{Co-N-C}_{(\text{ПАні})}$ (а) та $\text{Co-N-C}_{(\text{ПАні-CD})}$ (б) у насиченій киснем 0,5 М H_2SO_4 при швидкості обертання електроду 1200 об/хв.

Інший підхід до одержання піролізованого Co-N-C електрокаталізатору РВК з розвиненою поверхнею, який був реалізований нами, полягав у заміні ПАні як сполуки-попередника азоту його структурним аналогом – полі-о-аміно-бензойною кислотою (ПАБК). Ми припускали, що така заміна, з одного боку, не порушує тип полімерного джерела азоту (оскільки ПАБК зазнає декарбоксілювання з утворенням ПАні вже за температур $\sim 200^\circ\text{C}$), а з

іншого – може забезпечувати більш розвинену, порувату структуру каталізатору за рахунок виділення CO_2 в процесі декарбонізації ПАБК.

Піролізом суміші ПАБК (через систему мономер-ПСА), ацетиленової сажі та нітрату Co(II) нами було одержано піноподібний композит $\text{Co-N}_{\text{ПАБК}}\text{-C}$ (розділ 2.2), який мав значно більший об'єм, порівняно з аналогом на основі ПАНі ($\text{Co-N}_{\text{ПАНі}}\text{-C}$) за однакового завантаження сполук-попередників, що підтверджує зроблені нами вище припущення.

Методом рентгенофазового аналізу було встановлено присутність на дифрактограмі $\text{Co-N}_{\text{ПАБК}}\text{-C}$ характеристичного широкого C_{002} рефлексу при $2\theta \sim 25,6^\circ$, що пов'язаний з вуглецевою компонентою композиту [68, 80], а також вузьких інтенсивних рефлексів при $2\theta \sim 15, 30, 31, 47$ та 52° (рис. 3.32). Наявність останніх обумовлена фазою сульфиду кобальту Co_9S_8 [PDF 75-2023], що може утворюватися в композиті під час термообробки, через присутність в реакційній суміші $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – продукту перетворення ПСА в результаті окисної полімеризації о-амінобензойної кислоти.

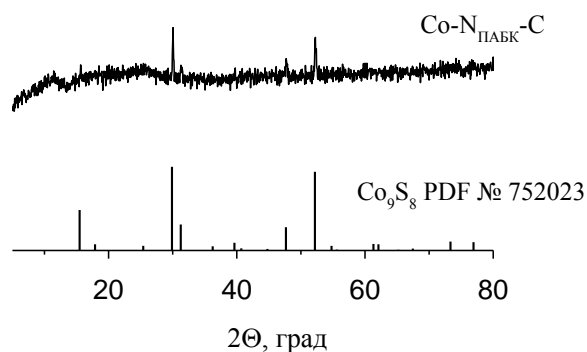


Рисунок 3.32 – Дифрактограми композиту $\text{Co-N}_{\text{ПАБК}}\text{-C}$ та Co_9S_8 .

В результаті проведених електрохімічних досліджень було встановлено здатність композиту $\text{Co-N}_{\text{ПАБК}}\text{-C}$ проявляти активність у РВК у водній $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, що проявляється в появі електрокаталітичних струмів в ЦВА при введенні кисню в електроліт (рис. 3.33 а). Важливо відзначити, що відповідно до наведених на рис. 3.33б даних, для гібридного нанокompозиту, одержаного із застосуванням як попередника ПАБК, як і очікувалось, притаманна більша площа електрохімічно активної поверхні, порівняно з $\text{Co-N}_{\text{ПАНі}}\text{-C}$, що визначає його функціональну перевагу та обумовлює перспективу використання $\text{Co-N}_{\text{ПАБК}}\text{-C}$ як електрокаталізатору РВК.

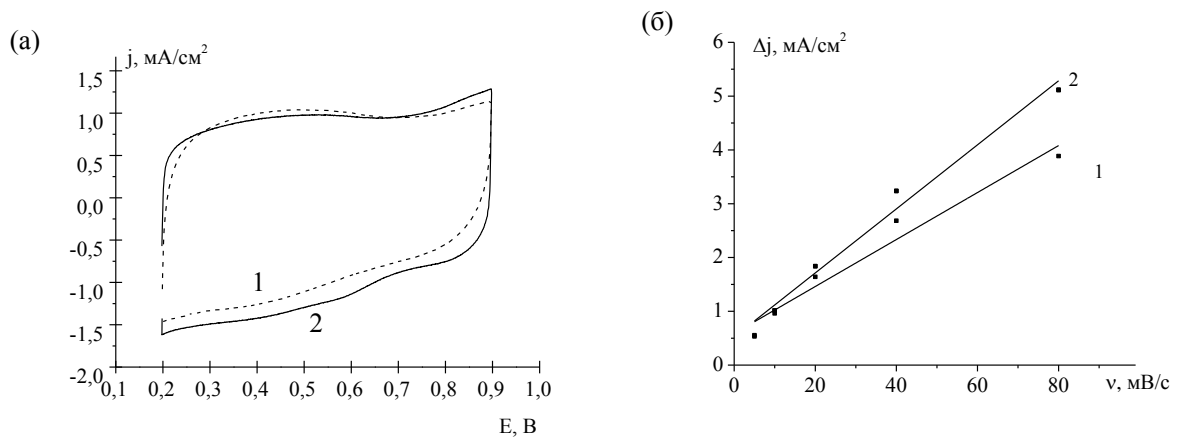


Рисунок 3.33 – Циклічні вольтамперограми GC електрода модифікованого композитом $\text{Co-N}_{\text{ПАБК}}\text{-C}$ (а) в деаерованій (1) та насиченій киснем (2) $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; залежність при $E=200 \text{ мВ}$ густини струму ($\Delta j = (j_a - j_c)/2$) від швидкості сканування потенціалу (б) для GC електродів, модифікованих $\text{Co-N}_{\text{ПАНі}}\text{-C}$ (1) та $\text{Co-N}_{\text{ПАБК}}\text{-C}$ (2). Електроліт – $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Таким чином, нами розроблено підходи до створення Co-N-C електрокаталізаторів РВК з розвиненою поверхнею (за рахунок використання при їх формуванні ПАБК або наноструктурованого ПАНі), що зумовлює їх функціональні переваги перед аналогами, які одержані на основі традиційного неструктурованого ПАНі.

ВИСНОВКИ

1. Карбонізацією допованого фосфорною кислотою поліаніліну (ПАНі) разом з сіллю Со (II) одержано ко-доповані кобальтом, азотом та фосфором вуглецеві наноккомпозити з частинками СоР (переважно) та Со₂Р – СоР_x/Со-N,P-C, які здатні проявляти високу електрокаталітичну активність у реакції відновлення кисню (РВК) в кислому та лужному електролітах. Показано, що Н₃РО₄ в структурі полімеру-попереднику може відігравати роль не тільки джерела фосфору, але й пороутворюючого агенту, що забезпечує зростання електрохімічно активної площі поверхні електрокаталізатору.
2. Виявлено суттєвий вплив способу допування полімеру-попереднику на електрохімічну активність сформованих за його участю СоР_x/Со-N,P-C електрокаталізаторів у РВК. Показано, що каталізатор отриманий з ПАНі, допованого фосфорною кислотою в процесі полімеризації *in situ* забезпечує у лужному електроліті вищі потенціали початку відновлення кисню (E_{onset}), потенціалу напівхвилі ($E_{1/2}$) та менший вихід перекису водню, порівняно з аналогом, сформованим із допованої Н₃РО₄ основи емеральдіну.
3. Показана можливість використання глибоко евтектичного розчинника (DES) на основі 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду ([Bmim]Cl) та гідратованого нітрату Со (II) як джерела азоту та кобальту для створення високоефективних карбонізованих Со-N-C електрокаталізаторів РВК, які у лужному електроліті характеризуються $E_{1/2} \sim 0,88-0,89$ В (відн. RHE), що майже не поступається такій для Pt/C каталізатору.
4. Встановлено, що РВК на одержаних із використанням DES Со-N-C електрокаталізаторів електрокаталізаторах проходить переважно за 4-х електронним механізмом, а вихід перекису водню, який є небажаним інтермедіатом у водневих паливних комірках, не перевищує 15%. Однією з причин виявлених високих характеристик синтезованих електрокаталізаторів

може бути ефективно утворення в них активних Co-N_x центрів, чому сприяє те, що кобальт, утворюючи міцний водневий зв'язок з лігандом, є рівномірно розподіленим у DES.

5. Встановлено, що зменшення вмісту Co₉S₈ в складі одержаного із використанням полі-5-аміноіндолу Co₉S₈/Co-N-C каталізатору в незначній мірі впливає на значення E_{onset} та E_{1/2} у лужному електроліті, але забезпечує більшу густину лімітуючого струму та менший вихід H₂O₂, що може бути обумовлено або зниженням ступеню агломерації частинок сульфідів в такому композиті, або більшою доступністю CoN_x центрів, які, імовірно, є більш активними у РВК порівняно з Co₉S₈.
6. Запропоновано зручний підхід до одержання Co-N-C електрокаталізаторів на основі ПАНі, що базується на використанні для формування полімерного композиту-попередника, який піддається подальшій карбонізації, відповідного мономеру, перекису водню, солі кобальту (II) та каталітичної кількості солі заліза (II). Такий підхід, з одного боку, виключає стадію попереднього одержання ПАНі, а з іншого – дозволяє уникнути формування в процесі карбонізації наночастинок Co₉S₈ у складі Co-N-C електрокаталізаторів.
7. Показано можливість ефективної заміни традиційного поліаніліну (ПАНі) на полі-о-амінобензойну кислоту (ПАБК) при створенні піролізованих Co-N-C електрокаталізаторів РВК, що, з одного боку, дозволяє не порушувати тип полімерного джерела азоту (оскільки ПАБК зазнає декарбоксілювання з утворенням ПАНі вже за температур ~ 200°C), а з іншого – забезпечує більш розвинену, порувату структуру каталізатору за рахунок виділення CO₂ в процесі декарбоксілювання ПАБК. Встановлено, що застосування при формуванні Co-N-C композиту ПАНі, наноструктурованого за допомогою «м'якого» темплату – β-циклодекстрину, дозволяє, підвищити доступну для розчину електроліту площу поверхні каталізатору, що зумовлює його

функціональні переваги перед композитом, який одержаний на основі неструктурованого ПАні.

За результатами проведених досліджень подано заявку на патент України на винахід (Кобальт-азот-вуглецевий електрокаталізатор відновлення кисню, одержаний із використанням глибоко евтектичного розчинника / Курись Я.І., Парійська О.О., Черченко К.О., Мазур Д.О., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Заявка на патент України на винахід а 202008235 від 22.12.2020) та надіслано до друку тези доповіді на міжнародній конференції (O. Pariiska, K. Cherchenko, D. Mazur, Ya. Kurys, V. Koshechko, V. Pokhodenko. Efficient Co-N-C electrocatalysts for oxygen reduction derived from deep eutectic solvents // 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS2021), 6–9 June 2021, Krakow, Poland).

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Gasteiger H.A., Marković N.M. Just a Dream—or Future Reality? // *Science*. – 2009.– Vol. 324, № 5923.– P. 48–49.
2. Shao M., Chang Q., Dodelet J.P., Chenitz R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction // *Chem. Rev.*– 2016.– Vol. 116, № 6.– P. 3594–3657.
3. Nørskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J.R., Bligaard T., Jónsson H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode // *J. Phys. Chem. B.*– 2004.– Vol. 108, № 46.– P. 17886–17892.
4. Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts J.L. *Electrochemistry for chemists* / 2nd ed.– John Wiley & Sons, Inc, 1995.– 528 p.
5. Khotseng L. Oxygen Reduction Reaction // *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution* / ed. Ray A., Mukhopadhyay I., Pati R.K.–IntechOpen 2018.– P. 25 –50.
6. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* / 2nd ed.– John Wiley & Sons, Inc, 2000.– 864 p.
7. Benck J.D., Hellstern T.R., Kibsgaard J., Chakthranont P., Jaramillo T.F. Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials // *ACS Catal.*– 2014.– Vol. 4, № 11.– P. 3957–3971.
8. Seh Z.W., Kibsgaard J., Dickens C.F., Chorkendorff I., Nørskov J.K., Jaramillo T.F. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design // *Science*. – 2017.– Vol. 355, № 6321.– P. eaad4998.
9. Zhang C., Shen X., Pan Y., Peng Z. A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Front. Energy.*– 2017.– Vol. 11, № 3.– P. 268–285.
10. Kocha S.S., Shinozaki K., Zack J.W., Myers D.J., Kariuki N.N., Nowicki T.,

- Stamenkovic V., Kang Y., Li D., Papageorgopoulos D. Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode // *Electrocatalysis*.– 2017.– Vol. 8, № 4.– P. 366–374.
11. Marković N.M., Adžić R.R., Cahan B.D., Yeager E.B. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions // *J. Electroanal. Chem.*– 1994.– Vol. 377, № 1.– P. 249–259.
 12. Xie S., Choi S.-I., Lu N., Roling L.T., Herron J.A., Zhang L., Park J., Wang J., Kim M.J., Xie Z., Mavrikakis M., Xia Y. Atomic Layer-by-Layer Deposition of Pt on Pd Nanocubes for Catalysts with Enhanced Activity and Durability toward Oxygen Reduction // *Nano Lett.*– 2014.– Vol. 14, № 6.– P. 3570–3576.
 13. Zhang L., Roling L.T., Wang X., Vara M., Chi M., Liu J., Choi S.-I., Park J., Herron J.A., Xie Z., Mavrikakis M., Xia Y. Platinum-based nanocages with subnanometer-thick walls and well-defined, controllable facets // *Science*. – 2015.– Vol. 349, № 6246.– P. 412–416.
 14. Velázquez-Palenzuela A., Masini F., Pedersen A.F., Escudero-Escribano M., Deiana D., Malacrida P., Hansen T.W., Friebel D., Nilsson A., Stephens I.E.L., Chorkendorff I. The enhanced activity of mass-selected Pt_xGd nanoparticles for oxygen electroreduction // *J. Catal.*– 2015.– Vol. 328.– P. 297–307.
 15. Hernandez-Fernandez P., Masini F., McCarthy D.N., Strebel C.E., Friebel D., Deiana D., Malacrida P., Nierhoff A., Bodin A., Wise A.M., Nielsen J.H., Hansen T.W., Nilsson A., Stephens I.E.L., Chorkendorff I. Mass-selected nanoparticles of Pt_xY as model catalysts for oxygen electroreduction // *Nat. Chem.*– 2014.– Vol. 6, № 8.– P. 732–738.
 16. Stamenkovic V.R., Fowler B., Mun B.S., Wang G., Ross P.N., Lucas C.A.,

- Markovic N.M. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability // *Science*. – 2007.– Vol. 315, № 5811.– P. 493–497.
17. Zhang C., Hwang S.Y., Trout A., Peng Z. Solid-state chemistry-enabled scalable production of octahedral Pt-Ni alloy electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *J. Am. Chem. Soc.*– 2014.– Vol. 136, № 22.– P. 7805–7808.
 18. Shao M., Shoemaker K., Peles A., Kaneko K., Protsailo L. Pt Monolayer on Porous Pd–Cu Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts // *J. Am. Chem. Soc.*– 2010.– Vol. 132, № 27.– P. 9253–9255.
 19. Kondo S., Nakamura M., Maki N., Hoshi N. Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on the Low and High Index Planes of Palladium // *J. Phys. Chem. C*.– 2009.– Vol. 113, № 29.– P. 12625–12628.
 20. Liu Y., Ishihara A., Mitsushima S., Kamiya N., Ota K. Transition Metal Oxides as DMFC Cathodes Without Platinum // *J. Electrochem. Soc.*– 2007.– Vol. 154, № 7.– P. B664.
 21. Liu Y., Ishihara A., Mitsushima S., Kamiya N., Ota K. Zirconium Oxide for PEFC Cathodes // *Electrochem. Solid-State Lett.*– 2005.– Vol. 8, № 8.– P. A400.
 22. Liu Y., Ishihara A., Mitsushima S., Ota K. Influence of sputtering power on oxygen reduction reaction activity of zirconium oxides prepared by radio frequency reactive sputtering // *Electrochim. Acta*.– 2010.– Vol. 55, № 3.– P. 1239–1244.
 23. Takasu Y., Suzuki M., Yang H., Ohashi T., Sugimoto W. Oxygen reduction characteristics of several valve metal oxide electrodes in HClO₄ solution // *Electrochim. Acta*.– 2010.– Vol. 55, № 27.– P. 8220–8229.
 24. Ota K., Ohgi Y., Nam K., Matsuzawa K., Mitsushima S., Ishihara A. Development of group 4 and 5 metal oxide-based cathodes for polymer

- electrolyte fuel cell // *J. Power Sources.*– 2011.– Vol. 196, № 12.– P. 5256–5263.
25. Fu X., Zamani P., Choi J.-Y., Hassan F.M., Jiang G., Higgins D.C., Zhang Y., Hoque M.A., Chen Z. In Situ Polymer Graphenization Ingrained with Nanoporosity in a Nitrogenous Electrocatalyst Boosting the Performance of Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells // *Adv. Mater.*– 2017.– Vol. 29, № 7.– P. 1604456.
 26. Tang F., Lei H., Wang S., Wang H., Jin Z. A novel Fe-N-C catalyst for efficient oxygen reduction reaction based on polydopamine nanotubes // *Nanoscale.*– 2017.– Vol. 9, № 44.– P. 17364–17370.
 27. Zehtab Yazdi A., Roberts E.P.L., Sundararaj U. Nitrogen/sulfur co-doped helical graphene nanoribbons for efficient oxygen reduction in alkaline and acidic electrolytes // *Carbon N. Y.*– 2016.– Vol. 100.– P. 99–108.
 28. Jiao L., Zhou Y.X., Jiang H.L. Metal-organic framework-based CoP/reduced graphene oxide: High-performance bifunctional electrocatalyst for overall water splitting // *Chem. Sci.*– 2016.– Vol. 7, № 3.– P. 1690–1695.
 29. Liu Q., Tian J., Cui W., Jiang P., Cheng N., Asiri A.M., Sun X. Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution // *Angew. Chemie Int. Ed.*– 2014.– Vol. 53, № 26.– P. 6710–6714.
 30. Liu M., Li J. Cobalt Phosphide Hollow Polyhedron as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for the Evolution Reaction of Hydrogen and Oxygen // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*– 2016.– Vol. 8, № 3.– P. 2158–2165.
 31. Yang H., Zhang Y., Hu F., Wang Q. Urchin-like CoP Nanocrystals as Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction Dual-Electrocatalyst with Superior Stability // *Nano Lett.*– 2015.– Vol. 15, № 11.– P. 7616–7620.

32. Doan-Nguyen V.V.T., Zhang S., Trigg E.B., Agarwal R., Li J., Su D., Winey K.I., Murray C.B. Synthesis and X-ray Characterization of Cobalt Phosphide (Co₂P) Nanorods for the Oxygen Reduction Reaction // ACS Nano.– 2015.– Vol. 9, № 8.– P. 8108–8115.
33. Lin Y., Yang L., Zhang Y., Jiang H., Xiao Z., Wu C., Zhang G., Jiang J., Song L. Defective Carbon–CoP Nanoparticles Hybrids with Interfacial Charges Polarization for Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysis // Adv. Energy Mater.– 2018.– Vol. 8, № 18.– P. 1–7.
34. Zhong X., Jiang Y., Chen X., Wang L., Zhuang G., Li X., Wang J. Integrating cobalt phosphide and cobalt nitride-embedded nitrogen-rich nanocarbons: high-performance bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution // J. Mater. Chem. A.– 2016.– Vol. 4, № 27.– P. 10575–10584.
35. Khalafallah D., Alothman O.Y., Fouad H., Khalil K.A. Nitrogen and carbon functionalized cobalt phosphide as efficient non-precious electrocatalysts for oxygen reduction reaction electrocatalysis in alkaline environment // J. Electroanal. Chem.– 2018.– Vol. 809.– P. 96–104.
36. Sidik R.A., Anderson A.B. Co₉S₈ as a Catalyst for Electroreduction of O₂: Quantum Chemistry Predictions // J. Phys. Chem. B.– 2006.– Vol. 110, № 2.– P. 936–941.
37. Zhang S., Zhai D., Sun T., Han A., Zhai Y., Cheong W.-C., Liu Y., Su C., Wang D., Li Y. In situ embedding Co₉S₈ into nitrogen and sulfur codoped hollow porous carbon as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions // Appl. Catal. B Environ.– 2019.– Vol. 254.– P. 186–193.
38. Zhou Y.-X., Yao H.-B., Wang Y., Liu H.-L., Gao M.-R., Shen P.-K., Yu S.-H. Hierarchical Hollow Co₉S₈ Microspheres: Solvothermal Synthesis, Magnetic,

- Electrochemical, and Electrocatalytic Properties // Chem. – A Eur. J.– Ltd, 2010.– Vol. 16, № 39.– P. 12000–12007.
39. Wu Z., Wang J., Song M., Zhao G., Zhu Y., Fu G., Liu X. Boosting Oxygen Reduction Catalysis with N-doped Carbon Coated Co₉S₈ Microtubes // ACS Appl. Mater. Interfaces.– 2018.– Vol. 10, № 30.– P. 25415–25421.
 40. Jia N., Liu J., Gao Y., Chen P., Chen X., An Z., Li X., Chen Y. Graphene-Encapsulated Co₉S₈ Nanoparticles on N,S-Codoped Carbon Nanotubes: An Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalyst // ChemSusChem.– 2019.– Vol. 12, № 14.– P. 3390–3400.
 41. Ganesan P., Prabu M., Sanetuntikul J., Shanmugam S. Cobalt Sulfide Nanoparticles Grown on Nitrogen and Sulfur Codoped Graphene Oxide: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions // ACS Catal.– 2015.– Vol. 5, № 6.– P. 3625–3637.
 42. Li W., Li Y., Wang H., Cao Y., Yu H., Peng F. Co₉S₈-porous carbon spheres as bifunctional electrocatalysts with high activity and stability for oxygen reduction and evolution reactions // Electrochim. Acta.– 2018.– Vol. 265.– P. 32–40.
 43. Sun T., Tian B., Lu J., Su C. Recent advances in Fe (or Co)/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells // J. Mater. Chem. A.– 2017.– Vol. 5, № 36.– P. 18933–18950.
 44. Wu G., Zelenay P. Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction // Acc. Chem. Res.– 2013.– Vol. 46, № 8.– P. 1878–1889.
 45. Wu G., More K.L., Johnston C.M., Zelenay P. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt // Science. – 2011.– Vol. 332, № 6028.– P. 443 LP – 447.
 46. Jaouen F., Marcotte S., Dodelet J.-P., Lindbergh G. Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed

- on Various Carbon Supports // *J. Phys. Chem. B.*– 2003.– Vol. 107, № 6.– P. 1376–1386.
47. Liang H.-W., Wei W., Wu Z.-S., Feng X., Müllen K. Mesoporous Metal–Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction // *J. Am. Chem. Soc.*– 2013.– Vol. 135, № 43.– P. 16002–16005.
48. Xia W., Zhu J., Guo W., An L., Xia D., Zou R. Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano metal–organic frameworks for oxygen reduction // *J. Mater. Chem. A.*– 2014.– Vol. 2, № 30.– P. 11606–11613.
49. Qian Y., Liu Z., Zhang H., Wu P., Cai C. Active Site Structures in Nitrogen-Doped Carbon-Supported Cobalt Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*– 2016.– Vol. 8, № 48.– P. 32875–32886.
50. Gao J., Ma N., Zheng Y., Zhang J., Gui J., Guo C., An H., Tan X., Yin Z., Ma D. Cobalt/Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets Derived from Polymerizable Ionic Liquids as Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reaction // *ChemCatChem.*– 2017.– Vol. 9, № 9.– P. 1601–1609.
51. Xiao M.-J., Ma B., Zhang Z.-Q., Xiao Q., Li X.-Y., Zhang Z.-T., Wang Q., Peng Y., Zhang H.-L. Carbon nano-onion encapsulated cobalt nanoparticles for oxygen reduction and lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.*– 2021.– Vol. 9, № 11.– P. 7227–7237.
52. Ramaswamy N., Mukerjee S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media // *Adv. Phys. Chem.* / ed. Jaksic M.M.– 2012.– Vol. 2012.– P. 491604.
53. Fu X., Choi J.-Y., Zamani P., Jiang G., Hoque M.A., Hassan F.M., Chen Z. Co–N Decorated Hierarchically Porous Graphene Aerogel for Efficient Oxygen

- Reduction Reaction in Acid // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*– 2016.– Vol. 8, № 10.– P. 6488–6495.
54. Jasinski R. A. New Fuel Cell Cathode Catalyst // *Nature.*– 1964.– Vol. 201, № 4925.– P. 1212–1213.
55. Pawar A.S., Garje S.S. Synthesis of Co₉S₈ and CoS nanocrystallites using Co(II) thiosemicarbazone complexes as single-source precursors // *Bulletin of Materials Science.*– 2015.– Vol. 38, № 7.– P. 1843–1850.
56. Li X., Zhao Y., Zhuang T., Wang G., Gu Q. Self-dispersible conducting polyaniline nanofibres synthesized in the presence of β -cyclodextrin // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*– 2007.– Vol. 295, № 1.– P. 146–151.
57. Wang S., Iyyamperumal E., Roy A., Xue Y., Yu D., Dai L. Vertically aligned BCN nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: A synergetic effect by co-doping with boron and nitrogen // *Angewandte Chemie - International Edition.*– 2011.– Vol. 50, № 49.– P. 11756–11760.
58. Liang J., Jiao Y., Jaroniec M., Qiao S. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance // *Angewandte Chemie - International Edition.*– 2012.– Vol. 51, № 46.– P. 11496–11500.
59. Xue Y., Yu D., Dai L., Wang R., Li D., Roy A., Lu F., Chen H., Liu Y., Qu J. Three-dimensional B,N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction // *Physical Chemistry Chemical Physics.*– 2013.– Vol. 15, № 29.– P. 12220–12226.
60. Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S. Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: A roadmap to achieve the best

- performance // *Journal of the American Chemical Society*.– 2014.– Vol. 136, № 11. P.– 4394–4403.
61. Zhang J., Zhao Z., Xia Z., Dai L. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions // *Nature Nanotechnology*.– 2015.– Vol. 10, № 5.– P. 444–452.
62. Huang Y., Ye Y., Zhao G., Wu X., Kan Y., Mur L., Han J., Qin H., An All-Solid-State Phosphate Electrode with H₃PO₄ Doped Polyaniline as the Sensitive Layer // *International Journal of Electrochemical Science*.– 2017.– Vol. 12, № 6.– P. 4677–4691.
63. Liu Y., Guan X., Huang B., Wei Q., Xie Z., One-Step Synthesis of N, P-Codoped Carbon Nanosheets Encapsulated CoP Particles for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction // *Frontiers in Chemistry*.– 2020.– Vol. 7.– P. 805.
64. Blinova N. V., Stejskal J., Trchová M., Prokes J. Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions // *Polymer*.– 2006.– Vol. 47, № 1.– P. 42–48.
65. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / пер. с англ.– БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.– 557 с.
66. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds // *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.– 2006.
67. Wu G., Chen Z., Artyushkova K., Garzon F. H., Zelenay P. Polyaniline-derived Non-Precious Catalyst for the Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode // *ECS Transactions*.– 2019.– Vol. 16, № 2.– P. 159–170.
68. Dai L., Xue Y., Qu L., Choi H.-J., Vaek J.-B. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction // *Chemical Reviews*.– 2015.– Vol. 115, № 11.– P. 4823–4892.

69. Ranjbar Sahraie N., Paraknowitsch J.P., Göbel C., Thomas A., Strasser P. Noble-metal-free electrocatalysts with enhanced ORR performance by task-specific functionalization of carbon using ionic liquid precursor systems // *Journal of the American Chemical Society*.– 2014.– Vol. 136, № 41.– P. 14486–14497.
70. Qian Y., Du P., Wu P., Cai C., Gervasio D. F. Chemical Nature of Catalytic Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Carbon-Supported Non-Noble Metal Catalysts // *Journal of Physical Chemistry C*.– 2016.– Vol. 120, № 18.– P. 9884–9896.
71. Wang J., Kim J., Choi S., Wang H., Lim J., A Review of Carbon-Supported Nonprecious Metals as Energy-Related Electrocatalysts // *Small Methods*.– 2020.– Vol. 4, № 10.– P. 2000621.
72. Kim H., Lim K.H. Nitrogen-doped carbon catalysts derived from ionic liquids in the presence of transition metals for the oxygen reduction reaction // *Applied Catalysis B: Environmental*.– 2014.– Vol. 158.– P. 355–360.
73. Lázaro M.J., Calvillo L., Celorrio V., Pardo J.I., Perathoner S., Moliner R. Study and Application of Carbon Black Vulcan XC-72R in Polymeric Electrolyte Fuel Cells // *Carbon Black: Production, Properties and Uses* / Ed. Sanders I. J., Peeten T. L.– *Nova Science Publishers*. 2011.– P. 41-68.
74. Zhao X., Zhou Y., Jin A.L., Heang K., Liu F., Tao D.-J. Co-N-C catalysts synthesized by pyrolysis of Co-based deep eutectic solvents for aerobic oxidation of alcohols // *New Journal of Chemistry*.– 2018.– Vol. 42, № 19.– P. 15871–15878.
75. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications // *Chemical Reviews*.– 2014.– Vol. 114, № 21.– P. 11060–11082.

76. Курись Я.І., Парійська О.О., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Карбонізовані Со-N-C електрокаталізатори відновлення кисню на основі азотвмісних спряжених полімерів та нанорозмірних вуглецевих матеріалів для низькотемпературних паливних комірок. / Кн. «*Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій*» за ред. Ю.М. Солоніна– К.: „КІМ”. 2018.– С. 220-231.
77. Парийская Е.А., Мазур Д.О., Курись Я.И., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Влияние условий формирования на активность Со-N-C электрокаталитаторов на основе поли-м-фенилендиаминa в процессе восстановления кислорода // *Теорет. и эксперим. химия.*– 2018.– Т. 54, № 6.– С. 356–364.
78. Курись Я.И., Парийская Е.А., Мазур Д.О., Гавриленко К.С., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. Электрохимическое получение многослойного графена и его использование в Со-N-C электрокаталитаторах восстановления кислорода и выделения водорода // *Электрохимия.*– 2020. Т.56. № 4. С. 293–307.
79. Sun Z., Geng Y., Li J., Wang X., Jing X., Wang F. Catalytic oxidization polymerization of aniline in an H_2O_2 - Fe^{2+} system // *Journal of Applied Polymer Science.*– 1999.– Vol. 72, № 8.– P. 1077–1084.
80. Manoj B., Kunjomana A.G. Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique // *International Journal of Electrochemical Science.*– 2012.– Vol. 7.– P. 3127-3134.