

**ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА  
НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ  
НАН УКРАЇНИ**

*Розвиток наукових засад отримання,  
зберігання та використання водню в системах автономного  
енергозабезпечення*

**Розроблення на основі карбонізованих наноструктурованих  
органічних спряжених полімерів гібридних  
електрокаталізаторів відновлення кисню для воднево-кисневих  
паливних комірок**

**проект № 19-20  
другий етап**

Наукові керівники: акад. НАНУ Кошечко В.Г., акад. НАНУ Походенко В.Д.  
Виконавці : с.н.с., к.х.н. Курись Я.І., м.н.с., к.х.н. Парійська О.О.  
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України



## *Мета досліджень 2 етапу проекту:*

**Встановлення функціональних характеристик розроблених та нових кобальт- та залізовмісних гібридних електрокаталізаторів на основі карбонізованих наноструктурованих азотвмісних спряжених полімерів (N-СП) у реакції відновлення кисню (РВК), а також впливу на них різних чинників**

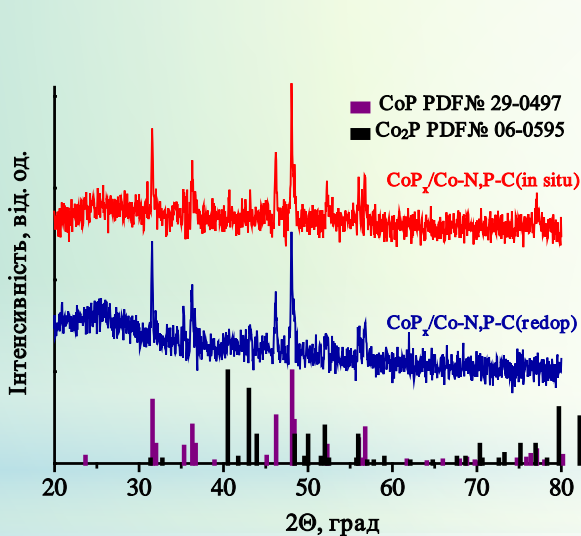
## *Основні завдання 2 етапу:*

- встановлення функціональних характеристик РВК у кислих та лужних електролітах розроблених в ході виконання етапу 1 та нових кобальтвмісних гібридних електрокаталізаторів відновлення кисню, що не містять благородних металів, на основі карбонізованих наноструктурованих N-СП;
- встановлення впливу складу, будови, типу використаних прекурсорів та умов одержання розроблених електрокаталізаторів на їх функціональні властивості у РВК в широкій області рН;
- встановлення можливості використання для створення ефективних Co-N-C електрокаталізаторів РВК глибоко евтектичного розчинника (DES) на основі іонної рідини – хлориду 1-бутил-3-метилімідазолію та гідратованого нітрату Co (II), який як попередник характеризується високим вмістом кобальту та азоту, а також, подібно до N-СП, здатний забезпечити їх рівномірне розподілення у вуглецевій матриці в процесі піролізу.

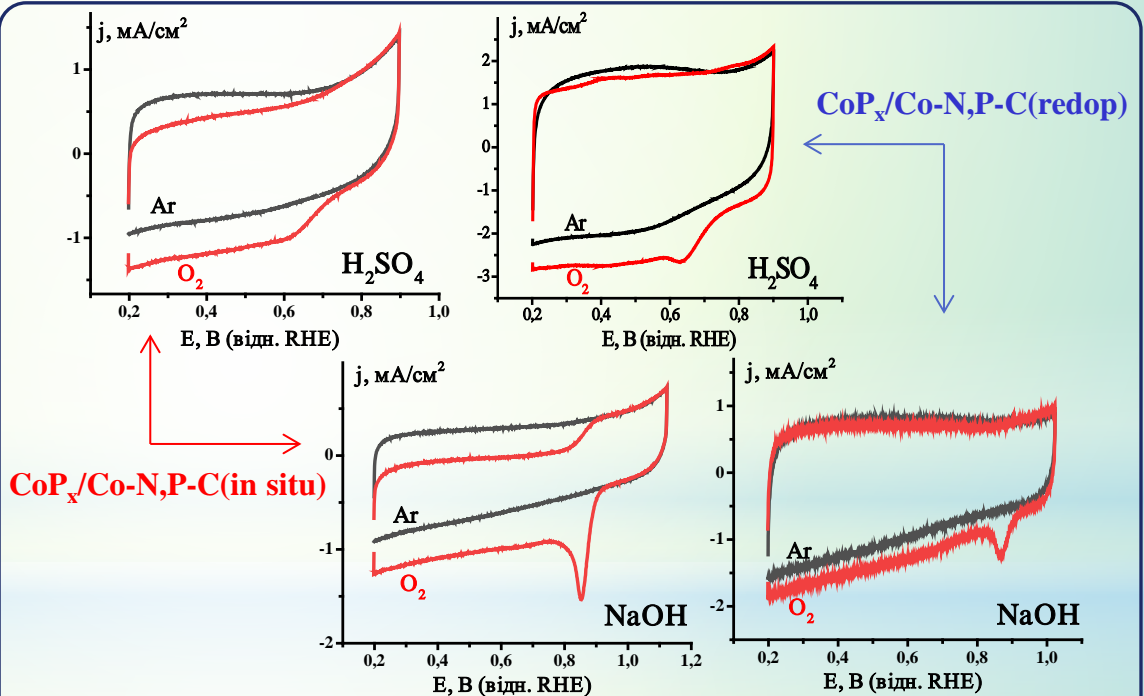
# CoP<sub>x</sub>-вмісні наноконпозиційні електрокаталізатори відновлення кисню, що отримані із застосуванням поліаніліну, допованого фосфорною кислотою

CoP<sub>x</sub>-вмісні наноконпозиції, в яких наночастинки CoP та Co<sub>2</sub>P інкорпоровані у вуглецеву матрицю, ко-довану атомами Co, N та P, одержували шляхом піролізу (800C, Ar) суміші поліаніліну, допованого фосфорною кислотою (ПАНі·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – джерела азоту, вуглецю та фосфору, з нітратом Co (II).

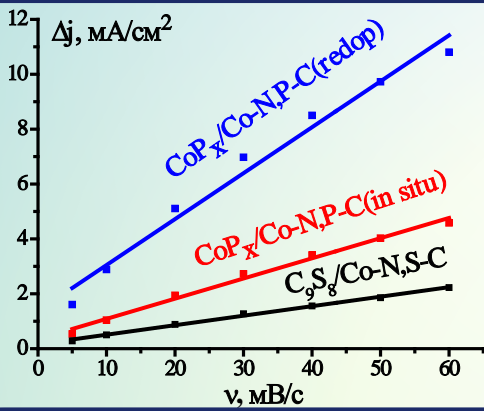
Використовували 2 типи ПАНі·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> як попередника: ПАНі, допований in situ в процесі окиснювальної полімеризації та попередньо дедопований ПАНі до основи емеральдіну з наступним її редопуванням фосфорною кислотою. На основі зазначених полімерів-попередників було одержано карбонізовані наноконпозиції **CoP<sub>x</sub>/Co-N,P-C(in situ)** та **CoP<sub>x</sub>/Co-N,P-C(redop)**, відповідно.



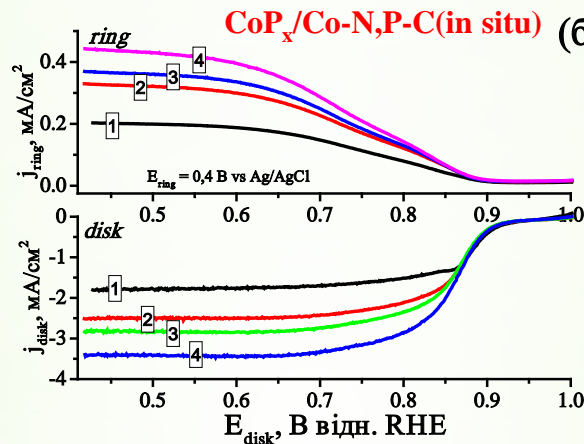
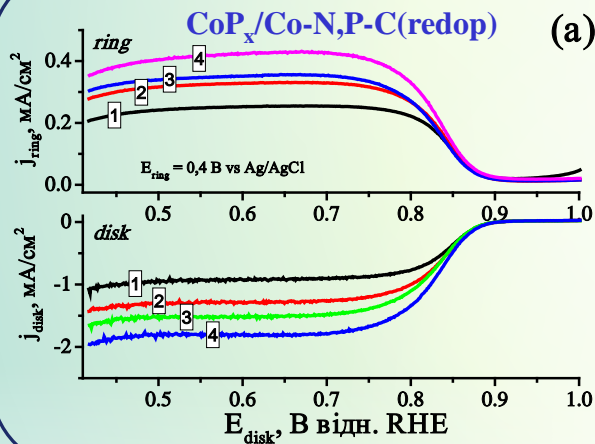
Методом рентгенівської дифракції, підтверджено утворення фосфідів кобальту – CoP (переважно) та Co<sub>2</sub>P – в складі композитів при їх одержанні шляхом одностадійної карбонізації ПАНі·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в присутності Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Поява суттєвих струмів та необоротного піку на катодних гілках циклічних вольтамперограм (ЦВА) **CoP<sub>x</sub>/Co-N,P-C(in situ)** та **CoP<sub>x</sub>/Co-N,P-C(redop)** у насичених киснем 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та 1,0 М NaOH свідчать про здатність синтезованих матеріалів виступати у якості електрокаталізаторів реакції відновлення кисню (РВК) в електролітах із різним рН.



Площа електрохімічно активної поверхні для обох синтезованих композитів, яка оцінена із залежностей  $\Delta j = (j_a - j_c)/2$  від швидкості сканування потенціалу ( $\nu$ ), є більшою, порівняно з аналогом, одержаним за близьких умов з використанням ПАНі, допованого сірчаною кислотою ( $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N,S-C}$ ). **Можлива причина:**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в структурі полімеру-попереднику може відігравати роль не тільки джерела фосфору, але й пороутворюючого агенту.



Поляризаційні криві для GC електроду, модифікованого **CoP<sub>x</sub>/Co-N,P-C(redop)** (а) та **CoP<sub>x</sub>/Co-N,P-C(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 1400 мВ. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с.

Розраховані (за швидкості обертання електроду 1800 об/хв) характеристики одержаних каталізаторів у РВК

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

$E_{\text{onset}}$  – потенціал початку відновлення кисню;  
 $E_{1/2}$  – потенціал напівхвилі;  
 n – число електронів, що приймає участь у відновленні 1 молекули  $\text{O}_2$ ;  
 $\text{H}_2\text{O}_2\%$  – вихід перекису водню.

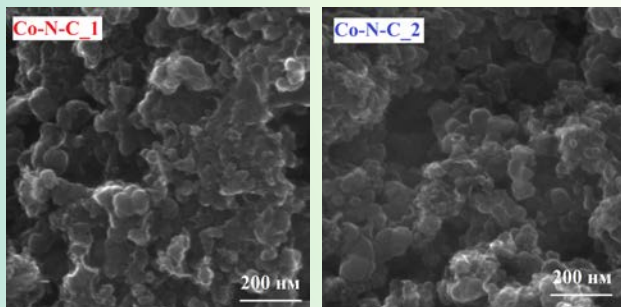
**Одержані результати дозволяють зробити висновок про ефективність використання ПАНі, допованого фосфорною кислотою in situ, для створення карбонізованих CoP<sub>x</sub>-вмісних електрокаталізаторів РВК, що мають високу активність у лужних електролітах.**

# Кобальт-азот-вуглецеві (Co-N-C) електрокаталізатори відновлення кисню, що отримані із використанням глибоко евтектичного розчинника

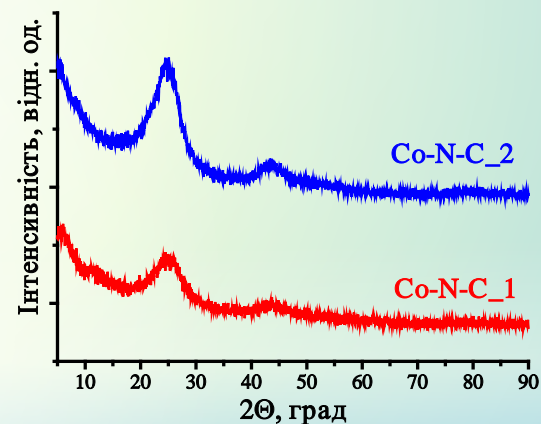
Показана можливість використання глибоко евтектичного розчинника (DES) на основі 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду ([Bmim]Cl) та гідратованого нітрату Co (II) як джерела азоту та кобальту для створення високоефективних карбонізованих Co-N-C електрокаталізаторів РВК

Електрокаталізатори одержували піролізом суміші DES та сажі Vulcan XC72, при більшому (Co-N-C\_1) та меншому (Co-N-C\_2) співвідношенні DES:Vulcan.

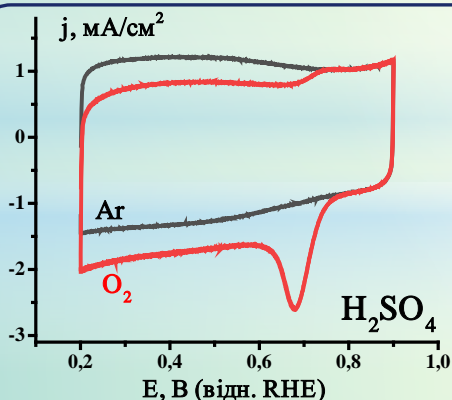
За даними EDX вміст Co та N (ат.%), відповідно – 0,58 та 5,57 (Co-N-C\_1); 0,084 та 2,45 (Co-N-C\_2)



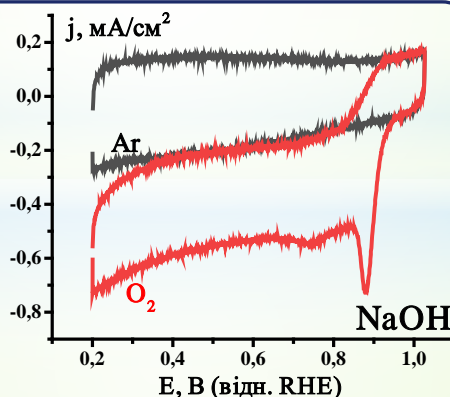
Одержані Co-N-C композити є нанорозмірними, з латеральними розмірами складаючих їх вуглецевих наночастинок ~30-70 нм, а також характеризуються досить пористою морфологією.



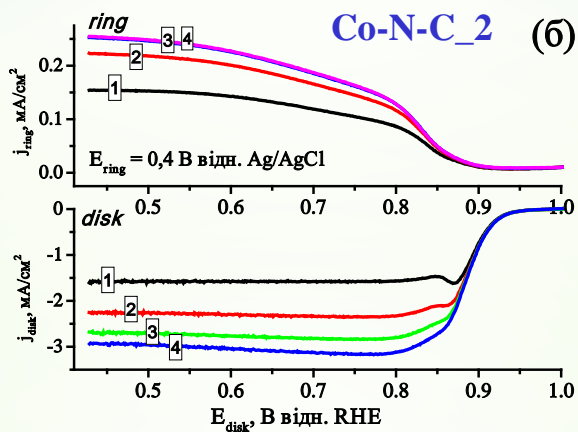
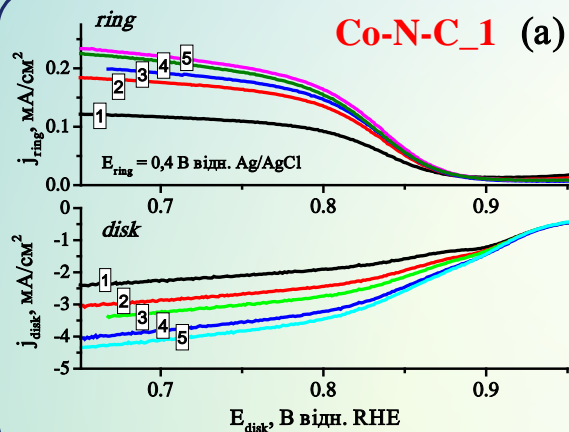
В дифрактограмах Co-N-C композитів відсутні піки дифракції від кобальтвмісних частинок, що очевидно пов'язано з аморфним станом кобальтвмісної фази у складі одержаних матеріалів.



Co-N-C\_2



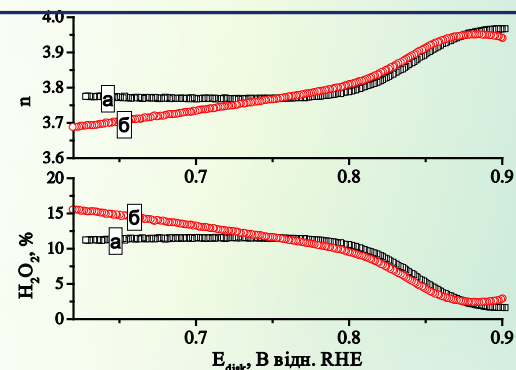
Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що активність каталізаторів у лужному електроліті є набагато вищою ніж у кислому.



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 1400 мВ. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с.

Розраховані (за швидкості обертання електроду 1200 об/хв) характеристики одержаних та Pt/C каталізаторів у РВК

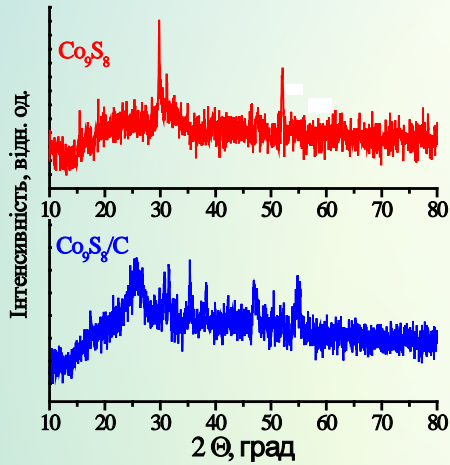
Каталізатор	$E_{onset}$ , В	$E_{1/2}$ , В	n	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %
<b>Co-N-C_1</b>	<b>0,99</b>	<b>0,88</b>	<b>3,80</b>	<b>10,0</b>
<b>Co-N-C_2</b>	<b>0,97</b>	<b>0,89</b>	<b>3,75</b>	<b>14,6</b>
Pt/C	1,03	0,90	4,00	1,6



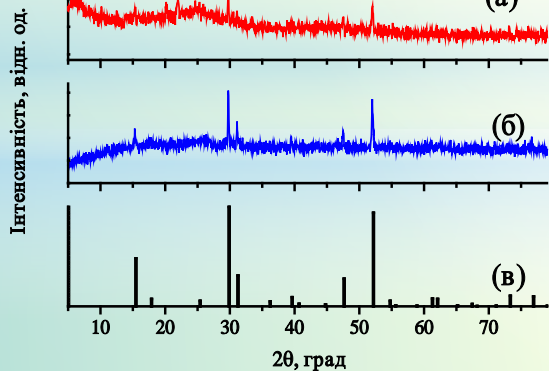
Встановлено вплив величини прикладеного потенціалу на вихід H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і, відповідно, на n для **Co-N-C\_1** (а) та **Co-N-C\_2** (б).

Встановлено, що у лужному електроліті отримані електрокаталізатори характеризуються у РВК високою величиною  $E_{1/2}$ , що майже не поступається такій для Pt/C каталізатору; відновлення кисню відбувається переважно за 4-х електронним механізмом, а вихід перекису водню, який є небажаним інтермедіатом, не перевищує 15%. Однією з причин виявлених високих електрокаталітичних характеристик синтезованих нанокмпозитів може бути ефективно утворення в них каталітично активних CoN<sub>x</sub> центрів, чому сприяє те, що кобальт, утворюючи міцний водневий зв'язок з лігандом, є рівномірно розподіленим у DES.

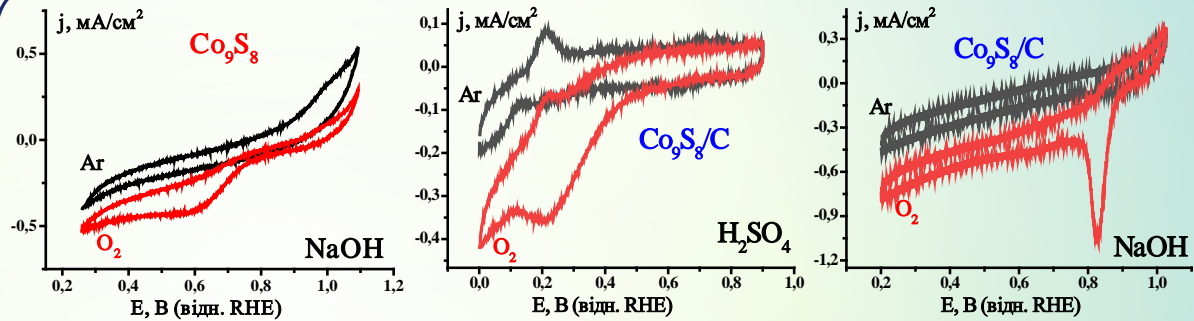
# Встановлення внеску октасульфїду нонакобальта в загальну активність $\text{Co}_9\text{S}_8$ -вмісних кобальт-азот-вуглецевих електрокаталізаторів у процесі відновлення кисню



Дифрактограми синтезованих частинок октасульфїду нонакобальта ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) в індивідуальному стані та нанесених на сажу Vulcan XC72 ( $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ )

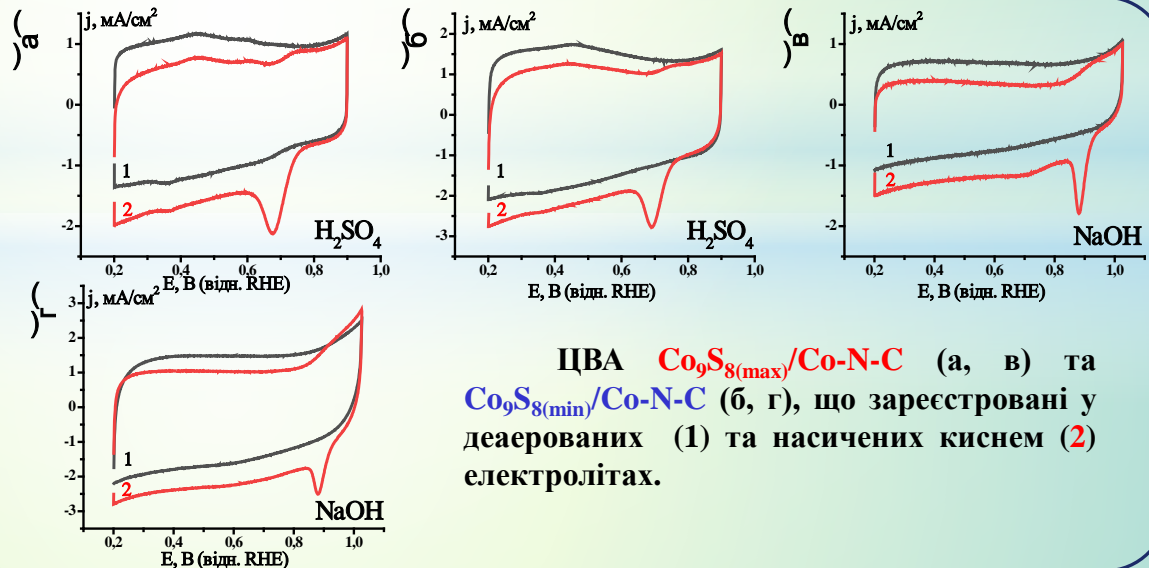


Дифрактограми  $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$  (а),  $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$  (б) та  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (в).

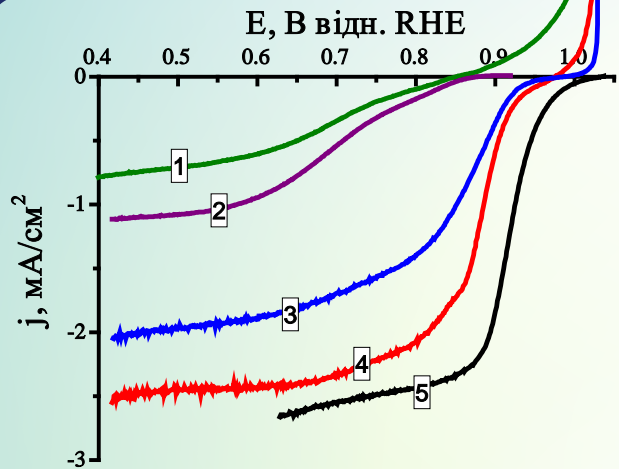


Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що на відміну від індивідуального  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , який є малоактивним у РВК в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 1,0 М  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$  має достатньо високу активність у лужному електроліті, що не виключає внесок сульфїду кобальту як активного компоненту  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$  електрокаталізаторів при їхньому функціонуванні за високих рН.

Із використанням полі-5-аміноіндолу синтезовано електрокаталізатори 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  $\text{Co}_9\text{S}_8$  та проведено дослідження їх властивостей у РВК.



ЦВА  $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$  (а, в) та  $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$  (б, г), що зареєстровані у деаерованих (1) та насичених киснем (2) електролітах.



Поляризаційні криві для GC електроду, модифікованого  $\text{Co}_9\text{S}_8$  – 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  $\text{Pt}/\text{C}$  – 5 у насиченому киснем 1,0 М  $\text{NaOH}$  при швидкості обертання 1200 об/хв. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с.

Розраховані (за швидкості обертання електроду 1200 об/хв) характеристики  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$  каталізаторів у РВК

Каталізатор	$E_{1/2}$ , В	n	$\text{H}_2\text{O}_2\%$
$\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$	0,88	3,75	12,5
$\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{max})}/\text{Co-N-C}$	0,87	3,50	24,7

Встановлено, що за близьких значень  $E_{\text{onset}}$  та  $E_{1/2}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_{8(\text{min})}/\text{Co-N-C}$  характеризується у лужному електроліті більшою густиною лімітуючого струму та меншим виходом  $\text{H}_2\text{O}_2$ , що свідчить про його більш високу ефективність у РВК. Можливими причинами такої різниці можуть бути або менший ступень агломерації частинок сульфиду в такому композиті, або більша доступність  $\text{CoN}_x$  центрів, які, імовірно, є більш активними у РВК порівняно з  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

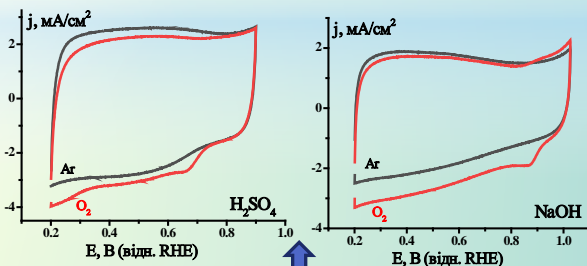
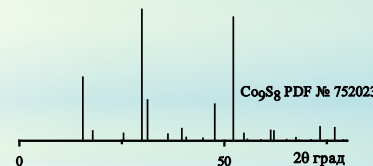
Запропоновано зручний підхід до одержання  $\text{Co-N-C}$  електрокаталізаторів на основі ПАНі, який, з одного боку, виключає стадію попереднього одержання полімеру, а з іншого – дозволяє уникнути формування в процесі карбонізації частинок  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

### Традиційні підходи:

1. Анілін +  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  +  $\text{Co(II)}$  в кислоті (НХ)  $\Rightarrow$  витримка, піроліз  $\Rightarrow$   $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$
2. Анілін +  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в кислоті (НХ)  $\Rightarrow$  ПАНі-НХ (в т.ч. ПАНі- $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  
 ПАНі-НХ +  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\Rightarrow$  ПАНі  
 ПАНі +  $\text{Co(II)}$   $\Rightarrow$  піроліз  $\Rightarrow$   $\text{Co-N-C}$

### Запропонований підхід:

Анілін +  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{Co(II)}$  +  $\text{Fe(III)}$  (як катал.) у водн.  $\text{NaOH}$   $\Rightarrow$  витримка, піроліз  $\text{Co-N-C}$





## ВИСНОВКИ

- Карбонізацією допованого фосфорною кислотою ПАні разом з сіллю Со (II) одержано ко-доповані кобальтом, азотом та фосфором вуглецеві наноккомпозити з частинками СоР (переважно) та  $\text{Co}_2\text{P} - \text{CoP}_x/\text{Co-N,P-C}$ , які здатні проявляти високу електрокаталітичну активність у РВК в кислому та лужному електролітах. Показано, що  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в структурі полімеру-попередника може відігравати роль не тільки джерела фосфору, але й пороутворюючого агенту, що забезпечує зростання електрохімічно активної площі поверхні електрокаталізатору. Виявлено, що каталізатор отриманий з ПАні, допованого фосфорною кислотою в процесі полімеризації *in situ* забезпечує у лужному електроліті вищі значення  $E_{\text{onset}}$ ,  $E_{1/2}$  та менший вихід перекису водню, порівняно з аналогом, сформованим із допованої  $\text{H}_3\text{PO}_4$  основи емеральдіну.
- Показана можливість використання глибоко евтектичного розчинника (DES) на основі 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду 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. Встановлено, що РВК на одержаних електрокаталізаторах проходить переважно за 4-х електронним механізмом, а вихід  $\text{H}_2\text{O}_2$  (небажаного інтермедіату) не перевищує 15%. Однією з причин виявлених високих характеристик електрокаталізаторів може бути ефективне утворення в них активних  $\text{CoN}_x$  центрів, чому сприяє те, що кобальт, утворюючи міцний водневий зв'язок з лігандом, є рівномірно розподіленим у DES.
- З метою з'ясування вкладу  $\text{Co}_9\text{S}_8$  на електрокаталітичну активність у РВК одержаних на першому етапі  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$  каталізаторів досліджено властивості у зазначеному процесі  $\text{Co}_9\text{S}_8$  як в індивідуальному стані, так і нанесеного на Vulcan XC72 ( $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ ). Встановлено, що на відміну від безпосередньо  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , який є малоактивним у РВК в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 1,0 М NaOH,  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$  має достатньо високу активність у лужному електроліті, що не виключає внесок сульфід кобальту як активного компоненту  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$  електрокаталізаторів при їхньому функціонуванні за високих рН.
- Встановлено, що зменшення вмісту  $\text{Co}_9\text{S}_8$  в складі одержаного із використанням полі-5-аміноіндолу  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co-N-C}$  каталізатору в незначній мірі впливає на значення  $E_{\text{onset}}$  та  $E_{1/2}$  у лужному електроліті, але забезпечує більшу густину лімітуючого струму та менший вихід  $\text{H}_2\text{O}_2$ , що може бути обумовлено або зниженням ступеню агломерації частинок сульфід кобальту в композиті, або більшою доступністю  $\text{CoN}_x$  центрів, які, імовірно, є більш активними у РВК порівняно з  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .
- Запропоновано зручний підхід до одержання Со-N-C електрокаталізаторів на основі ПАні, що базується на використанні для формування полімерного композиту-попередника, який піддається подальшій карбонізації, відповідного мономера, перекису водню, солі кобальту (II) та каталітичної кількості солі заліза (III). Такий підхід, з одного боку, виключає стадію попереднього одержання ПАні, а з іншого – дозволяє уникнути формування в процесі карбонізації наночастинок  $\text{Co}_9\text{S}_8$  у складі Со-N-C електрокаталізаторів, що може бути перспективним за їх застосування у кислому електроліті.

1. Ya.I. Kurys, O.O. Pariiska, D.O. Mazur, K.S. Gavrilenko, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko. Electrochemical Synthesis of Multilayered Graphene and Its Use in Co–N–C Electrocatalysts of Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution – *Russ. J. Electrochem.* 2020 56(4), 271-284.
2. V.M. Asaula, O.O. Pariiska, Ya.I. Kurys, S.V. Kolotilov. The influence of composition and structure of composites of metal-containing carbonaceous particles with porous carriers on their catalytic activity in the reactions of quinoline hydrogenation and oxygen electrochemical reduction» // *Int. Advanced Study Conf. "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020"*, CM&LTP, Kharkiv Ukraine, June 8-14, 2020: Book of abs. – Kharkiv, Ukraine, 2020.
3. Я.І. Курись, О.О. Парійська, Д.О. Мазур, В.Г. Кошечко, В.Д.Походенко. Дослідження процесу відновлення кисню на гібридних електрокаталізаторах на основі карбонізованих наноструктурованих азотвмісних спряжених полімерів // *Водень і паливні комірки в системах автономного енергозабезпечення*. Тез. доповід.- Київ: грудень 2020

---

Направлена до друку стаття, що в даний час проходить рецензування: Ya.I. Kurys, O.O. Pariiska, D.O. Mazur, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko. Poly-5-aminoindole and and graphene-like materials derived bifunctional Co-N-C electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution – *J. Solid State Electrochem.*

До завершення терміну виконання етапу 2 планується подання заявки на патент України на винахід «Кобальт-азот-вуглецевий електрокаталізатор відновлення кисню, одержаний із використанням глибоко евтектичного розчинника» (автори: Я.І.Курись, О.О.Парійська, К.О.Черченко, Д.О.Мазур, В.Г.Кошечко, В.Д.Походенко)

Дякуємо за увагу!