

Корисна модель належить до електрохімічного відновлення молекулярного кисню та одержаних піролізом залізо-азот-вуглецевих (Fe-N-C) електрокатализаторів відновлення O_2 , які можуть застосовуватися в паливних комірках та метал-повітряних джерелах струму.

Реакція відновлення кисню (РВК) є струмоутворюючим процесом у паливних комірках та метал-повітряних джерелах струму. Через низьку швидкість РВК її реалізація у зазначених пристроях вимагає використання електрокатализаторів для зниження перенапруги процесу. Електрокатализатори на основі платини є найбільш ефективними у РВК, але їх недоліками є висока вартість, обмеженість природних запасів платини, а також схильність до отруєння метанолом і монооксидом вуглецю. Такі недоліки є суттєвою перешкодою для широкомасштабного застосування зазначених технологій перетворення енергії, що обумовлює важливість зусиль щодо пошуку способів одержання ефективних та стабільних електрокатализаторів РВК, що не містять платини та інших благородних металів.

Наразі активно розробляються способи одержання залізо-азот-вуглецевих (Fe-N-C) електрокатализаторів РВК, що уявляють собою доповані атомами заліза та азоту вуглецеві матеріали, які завдяки високим функціональним характеристикам розглядаються як альтернатива традиційним електрокатализаторам на основі платини [1-4]. Такі системи одержують шляхом піролізу широкого кола азотвмісних органічних сполук разом з солями заліза, або Fe,N-вмісних координаційних полімерів. Іонні рідини (IL), зокрема четвертинні імідазолієві солі, є ефективними вуглець- та азотвмісними попередниками для одержання метал-азот-вуглецевих електрокатализаторів РВК, оскільки характеризуються незначним тиском пари навіть за підвищених температур, що дозволяє зменшити сублимацію та утворення летких продуктів карбонізації при піролізі (забезпечення контролю процесу та морфології), "універсальною" поверхневою активністю, що дозволяє IL легко змішуватися з іншими компонентами попередника, а також високим вмістом атомів азоту та можливістю включення до складу IL атомів S, P та ін., що забезпечує доування вуглецю гетероатомами в процесі карбонізації IL [5, 6]. Враховуючи це, широко розробляються способи одержання Fe-N-C електрокатализаторів РВК із застосуванням попередників на основі IL та солей заліза [6-15]. В той же час, відомі способи одержання таких систем, приклади яких наведено нижче, є або досить складними та багатостадійними, або достатньо вартісними через використання IL як джерела не тільки азоту, але й вуглецю, або призводять до електрокатализаторів з відносно низькою активністю у РВК (зокрема, за значеннями потенціалу початку відновлення кисню, E_{onset} або потенціалу піхвилі, $E_{1/2}$, що стримує їх використання).

Описано спосіб одержання Fe-N-C електрокатализатора РВК (Fe, N-довованих вуглецевих нановолокон) [6], який полягає у використанні електропрядіння (electrospinning) з розчину поліакрилонітрилу та тетрабутиламоній бромтрихлорферату у диметилформаміді для одержання вуглецевого попередника та карбонізації останнього шляхом піролізу при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері азоту. Одержаний електрокатализатор РВК характеризується у $0,1\text{M}$ КОН значеннями $E_{onset} \sim 1,0\text{ V}$, відн. оборотного водневого електрода (RHE) та $E_{1/2} \sim 0,85\text{ V}$, відн. RHE. Недоліком даного способу є використання процедури електропрядіння (electrospinning), що потребує специфічного обладнання та не сприяє широкомасштабному виробництву катализатора. Крім цього, значення $E_{1/2}$, яким він характеризується у РВК, є недостатньо високим.

Описано спосіб одержання Fe-N-C електрокатализатора РВК [7], який полягає у тривалому перемішуванні 1-етил-3-метилімідазолій диціанаміду з $FeCl_3$ (5:1), піролізу отриманої однорідної суміші у трубчастій печі в атмосфері аргону при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год, охолодженні продукту піролізу до кімнатної температури, його очищенні шляхом кип'ятіння протягом ночі у 2 M H_2SO_4 при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, промивці водою до $pH \sim 7$, висушуванні на повітрі при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, нагріву у формувальному газі ($Ar/10\text{ }\%$ H_2) при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год, повторних процедурі очистки у 2 M H_2SO_4 , промивці водою до $pH \sim 7$ та висушуванні на повітрі при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Одержаний електрокатализатор РВК характеризується у $0,1\text{M}$ NaOH значеннями $E_{onset} \sim 0,99\text{ V}$, відн. RHE та $E_{1/2} \sim 0,85\text{ V}$, відн. RHE нахилом Тафеля $b \sim 63\text{ mV/порядок}$. Недоліками даного способу є його висока температура термообробки, що збільшує енерговитрати, необхідність додаткових термообробки та очищення катализатора, застосування іонної рідини як джерела вуглецю, що збільшує вартість катализатора, а також недостатньо високе значення $E_{1/2}$, яким він характеризується у РВК.

Описано спосіб одержання Fe-N-C електрокатализатора РВК (обгорнуті Fe,N,B-довованими бамбукоподібними вуглецевими нанотрубками наночастинки Fe_3C та F_2O_3) [8], який полягає у змішуванні водного розчину біс(1-метил-1H-імідазол-3-іл)дигідробороній диціанаміду та $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,10 г) з дисперсією меламина в етанолі, перемішуванні такої суміші при кімнатній температурі для випаровування розчинників, висушуванні залишку у вакуумі при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом ночі, його піролізу при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері азоту (1 год), очистці продукту піролізу перемішуванням у $0,5\text{ M}$ H_2SO_4 при $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом ночі, виділенні його на фільтрі, промивці деіонізованою водою та повторному проведенні зазначеної процедури піролізу та очистки. Одержаний електрокатализатор РВК характеризується у $0,1\text{M}$ КОН значеннями $E_{onset} \sim 0,97\text{ V}$, відн. RHE та $E_{1/2} \sim 0,81\text{ V}$, відн. RHE. Недоліками даного способу є необхідність додаткових термообробки та очищення катализатора, а також недостатньо високе

значення $E_{1/2}$, яким він характеризується у РВК.

Описано спосіб одержання мезопористого Fe-N-C електрокаталізатора РВК (Fe,N-допованого вуглецевого матеріалу, FeX@NOMC) [9], який полягає у перемішуванні кремнеземного шаблону SBA-15 з сумішшю порошків іонних рідин N,N-диметиламінометилфероценметбіс(трифторметилсульфоніл)іміду ($[\text{FcN}][\text{NTf}_2]$) та 1-ціанометил-3-метилімідазолію диціаноміду ($[\text{MCNIm}][\text{N}(\text{CN})_2]$) в етанолі та подальшому вилученні спирту при температурі 40 °С, висушуванні залишку при 80 °С протягом 12 годин та його карбонізації в атмосфері N_2 в трубчастій печі (800 °С, 1 год), охолодженні до кімнатної температури, просочуванні $[\text{FcN}][\text{NTf}_2]$, повторному висушуванні при 80 °С протягом 12 годин, карбонізації в атмосфері N_2 в трубчастій печі (800 °С, 1 год), охолодженні до кімнатної температури, трикратній обробці 2 М розчином NaOH при 80 °С протягом 24 годин для повного видалення кремнеземного шаблону, промивці водою та висушуванні у вакуумі при 80 °С. Одержаний електрокаталізатор РВК характеризується у 0,1М NaOH значеннями $E_{\text{onset}} \sim 0,97$ В, відн. RHE та $E_{1/2} \sim 0,865$ В, відн. RHE. Недоліками даного способу є його багатостадійність, необхідність складного синтезу іонних рідин, які не є комерційно доступними, а також висока вартість такого каталізатора, враховуючи роль вартісних іонних рідин не тільки як джерела азоту та заліза, але й вуглецю.

Описано спосіб одержання Fe-N-C електрокаталізатора РВК (Fe,N-доповані вуглецеві нанотрубки) [10], який полягає у диспергуванні вуглецевих нанотрубок у 1-етил-3-метилімідазолію диціанаміди, розтиранні одержаної суміші (15 хв), додаванні до неї тетраетоксисилану, розтиранні одержаної суміші (15 хв), додаванні HCOOH, висушуванні суміші в печі (100 °С) з наступним піролізом при 900 °С в атмосфері N_2 протягом 1 години, обробці продукту піролізу водною HF (8 год), промивці етанолом і водою, висушуванні та повторному піролізі при 900 °С в атмосфері N_2 (1 год.). Одержаний електрокаталізатор РВК характеризується у 0,1М KOH значеннями $E_{\text{onset}} \sim 0,10$ В, відн. RHE та $E_{1/2} \sim 0,88$ В, відн. RHE. Недоліками даного способу є необхідність додаткової термообробки каталізатора, тривалої очистки, а також недостатньо використання достатньо дорогих вуглецевих нанотрубок.

Найближчим аналогом корисної моделі є описаний спосіб одержання Fe-N-C електрокаталізатора РВК [11], який полягає у перемішуванні за кімнатної температури в атмосфері N_2 розчину гідроброміду N-метилімідазолу та безводного FeCl_3 у сухому EtOH, подальшим видаленням EtOH за допомогою роторного випаровувача, промивки залишку холодним діетиловим ефіром (тричі), його осушки у вакуумі (10 год, 80 °С), термообробці протягом 1 год у печі при 750 °С в атмосфері азоту, подрібненні продукту піролізу, його диспергуванні ультразвуком та наступному тривалому перемішуванні у 25 мл 37 % HCl, виділенні центрифугуванням продукту очистки кислотою, промивці його водою та осушці у вакуумі при 80 °С протягом ночі. Одержаний електрокаталізатор РВК характеризується у 0,1М KOH значеннями $E_{\text{onset}} \sim 0,95$ В, відн. RHE та $E_{1/2} \sim 0,865$ В, відн. RHE. Недоліком даного способу є використання лише IL як джерела вуглецю, що спричиняє подорожчання електрокаталізатора, а також недостатньо висока активність каталізатора у РВК.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб одержання Fe-N-C електрокаталізатора РВК з конкурентними функціональними характеристиками (E_{onset} ; $E_{1/2}$), який не потребував би використання повторних термообробки та очищення, складного та специфічного обладнання для його реалізації, а також базувався на використанні у складі попередника, що піддається піролізу, ацетиленової сажі як основного джерела вуглецю (для здешевлення каталізатора) разом з аналогом IL - глибоким евтектичним розчинником (DES) на основі комерційно доступної IL та солі Fe (III), який завдяки структурним особливостям може забезпечувати стабільне мікрооточення металу та сприяти, після піролізу, рівномірному розподілу атомів Fe та N в каталізаторі.

Поставлена задача була вирішена способом одержання залізо-азот-вуглецевого (Fe-N-C) електрокаталізатора відновлення кисню, в якому піддають піролізу в атмосфері аргону суміш похідного імідазолію галогеніду та хлориду заліза, промивають продукт піролізу кислотою та водою та висушують, в якому піролізу піддають суміш, що містить глибокий евтектичний розчинник, який утворюється при перемішуванні 1-бутил-3-метилімідазолію з гексагідратом хлориду заліза ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), та ацетиленову сажу, а піроліз проводять при 800 °С протягом 2 год. В атмосфері аргону і потім обробляють продукт піролізу 0,5 М H_2SO_4 при 80 °С, промивають водою та висушують на повітрі при 80 °С. Суміш глибокого евтектичного розчинника на основі 1-бутил-3-метилімідазолію хлориду та гексагідрату хлориду заліза з сажею одержують шляхом висушування при нагріванні розчину глибокого евтектичного розчинника на основі 1-бутил-3-метилімідазолію хлориду та гексагідрату хлориду заліза в етанолі з рівномірною диспергованою в ньому сажею.

Саме такий склад попередника, порядок стадій та прийомів при одержанні електрокаталізатора виражає сукупність суттєвих ознак, необхідних і достатніх для досягнення технічного результату.

Дана корисна модель підтверджується наведеним нижче прикладом.

Приклад. Одержання Fe-N-C електрокаталізатора відновлення кисню.

Проводили нетривале перемішування (зазвичай 10 хв) 2,00 г 1-бутил-3-метилімідазолію хлориду та 1,55 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отримуючи 3,55 г відповідного глибокого евтектичного розчинника (DES).

Проводили гомогенізацію 0,40 г ацетиленової сажі у 20 мл етанолу (15 хв) та додавали одержану дисперсію за кімнатної температури при механічному перемішуванні до 3,55 г DES і продовжували перемішування протягом 2 год. Після цього проводили видалення розчинника, упарюючи суміш при 80 °С. Залишок переносили в керамічний тигель, який поміщали в трубчасту піч, яку продували аргоном протягом 15 хвилин, після чого проводили термообробку залишку в потоці аргону при 800 °С (2 год; швидкість нагріву зразка ~ 5 °С/хв), з наступним охолодженням отриманого продукту піролізу до кімнатної температури в атмосфері аргону. Продукт піролізу обробляли 0,5 М H₂SO₄ (80 °С, 3 год), потім на фільтрі промивали водою (до pH ~ 7) та висушували в сушильній шафі при 90 °С, отримуючи таким чином Fe-N-C електрокаталізатор.

Методом просвічуючої електронної мікроскопії встановлено, що Fe-N-C електрокаталізатор складається з агрегатів наночастинок неправильної форми, які утворюють пористу структуру з розвиненою поверхнею. Ділянки темнішого контрасту, що мають місце на зображенні, ймовірно є зонами підвищеного вмісту заліза (фіг. 1).

Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено елементний склад Fe-N-C електрокаталізатора (ат. %): C - 93,15, N - 1,91, Fe - 0,83, O - 3,84, S - 0,27. Наявність в складі електрокаталізатора кисню та сірки може бути обумовлена частковим окисненням його поверхні киснем повітря, а також залишками сульфат-аніонів після очистки електрокаталізатора 0,5 М розчином H₂SO₄.

Методом рентгенофазового аналізу встановлена відсутність у дифрактограмі Fe-N-C будь-яких рефлексів, що належать до кристалічних металовмісних частинок (фіг. 2). Очевидно залізовмісна фаза у складі електрокаталізатора присутня переважно в аморфному стані, де атоми заліза відіграють роль допантив вуглецю. Але не можна виключити також участь атомів заліза у формуванні незначної кількості кристалічної фази у Fe-N-C електрокаталізаторі, зокрема Fe₃C, що не проявляється в дифрактограмі через невеликий вміст атомів Fe у складі каталізатора (<1 ат. % згідно з даними EDX).

Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що у насиченому киснем 1,0 М NaOH в циклічній вольтамперограмі Fe-N-C має місце поява значних катодних струмів та необоротного піку відновлення кисню при потенціалі ~ 0,9 В, що свідчить про високу активність електрокаталізатора у RBK (фіг. 3).

Дослідження RBK на Fe-N-C електрокаталізаторі з використанням дискового електрода, що обертається, з кільцем (RRDE) проводили у триелектродній комірці із нерозділеними катодним та анодним просторами у лужному електроліті (1,0 М NaOH) на RRDE 636 A (Princeton Applied Research) у комплексі з біпотенціостатом (MTech BP-10, MTechLab) (видима площа поверхні скловуглецевого (OC)-диска - 0,2375 см², Pt кільця - 0,1866 см²; потенціал кільця 0,47 В, відн. Ag/AgCl). Виміряні струми нормували на геометричну площу поверхні електрода. Як допоміжний електрод застосовували платинову пружину, як електрод порівняння - Ag/AgCl (KCl_{насич}), E = 0,202 В відн. стандартного водневого електрода. Значення потенціалів приведені відносно оборотного водневого електрода (RHE), E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + E⁰_{Ag/AgCl}, E⁰_{Ag/AgCl} = 198 мВ.

Перед модифікацією GC електрод полірували суспензіями алмазних частинок (1,0 мкм) та наночастинок Al₂O₃ (0,05 мкм) із подальшою ультразвуковою очисткою, послідовно, в суміші вода-етанол (1:1 об.) та дистильованій воді. Модифікування GC-електрода одержаними електрокаталізаторами проводили шляхом нанесення 2 мкл дисперсії, що містила 2 мг Fe-N-C, 48 мкл EtOH та 8 мкл 5 % спиртового розчину нафіону (Aldrich), з наступним висушуванням електрода на повітрі. Завантаження електрокаталізатора становило ~ 0,29 мг/см². Активність електрокаталізатора характеризували за значеннями E_{onset} та E_{1/2}, розрахованими на підставі одержаної поляризаційної кривої RBK, зареєстрованої у насиченому киснем електроліті при швидкості обертання електрода 1200 об/хв та швидкості сканування потенціалу 5 мВ/с в області потенціалів 0,42-1,1 В, що наведено на фіг. 4. На фіг. 4 також наведено відповідну хроноамперограму для Pt-кільця на підставі якої було розраховано кількість електронів, що приймає участь у відновленні молекули кисню (n) та вихід перекису водню за невеликої перенапруги процесу (E = 0,70-0,85 В), які складають 3,9 та 5,7 %, відповідно.

Наведені на фіг. 3 та фіг. 4 дані, а також розраховані значення E_{onset} = 0,964 В (відн. RHE) та E_{1/2} = 0,891 В (відн. RHE) свідчать про те, що спосіб, який заявляється, дає змогу з використанням простих комерційно доступних реагентів, а також за відсутності повторних стадій термообробки та очищення одержувати Fe-N-C електрокаталізатор відновлення кисню з високими функціональними характеристиками.

Корисна модель підтверджується, але не обмежується наведеним вище прикладом. Можливим є одержання Fe-N-C електрокаталізаторів RBK із застосуванням відомих з рівня техніки DES на основі інших солей залізу, зокрема нітрату, та IL з іншими органічними катіонами та неорганічними аніонами, а також різними нанорозмірними вуглецевими матеріалами-попередниками та різним співвідношенням між ними та DES.

Джерела інформації:

- [1]. He Y., Tan Q., Lu L., et al. *Electrochem. Energy Rev.*, 2019, 2, 231-251.
- [2]. Sun M., Gong S., Zhang Y.-X., et al. *J. Energy Chem.*, 2022, 67, 250-254.
- [3]. Gewirth A.A., Vamell J.A., DiAscro A.M. *Chem. Rev.*, 2018, 118, 2313-2339.
- [4]. Martinez U., Komini Babu S., Holby E.F., et al. *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1806545.
- [5]. Fellingner T.-P., Thomas A., Yuan J., et al. *Adv. Mater.*, 2013, 25, 5838-5855.
- [6]. Wang C., Li Q., Guo J., et al. *Chem. -Asian J.*, 2019, 14, 2008-2017.
- [7]. Qian Y., Du P., Wu P., et al. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 9884-9896.
- [8]. Wang Y., Liu Y., Yang H., et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, 579, 637-644.
- [9]. Li Z., Li G., Jiang L., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 1494-1498.
- [10]. Mahmood A., Zhao B., Xie N., et al. *Nanoscale*, 2021, 13, 15804-15811.
- [11]. He F., Chen X., Shen Y., et al. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 6630-6638.
- [12]. Ranjbar Sahraie N., Paraknowitsch J.P., Gobel C, et al. *J. Am. Chem. Soc*, 2014, 136, 14486-14497.
- [13]. Qin T., Zhao J., Shi R., et al. *Chem. Eng. J.*, 2020, 399, 125656.
- [14]. Luo S., Hu J., Guo S., et al. *Nanotechnology*, 2021, 32, 395701.
- [15]. Han B., Yu S., Wang Z., et al. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020, 45, 29645-29654.

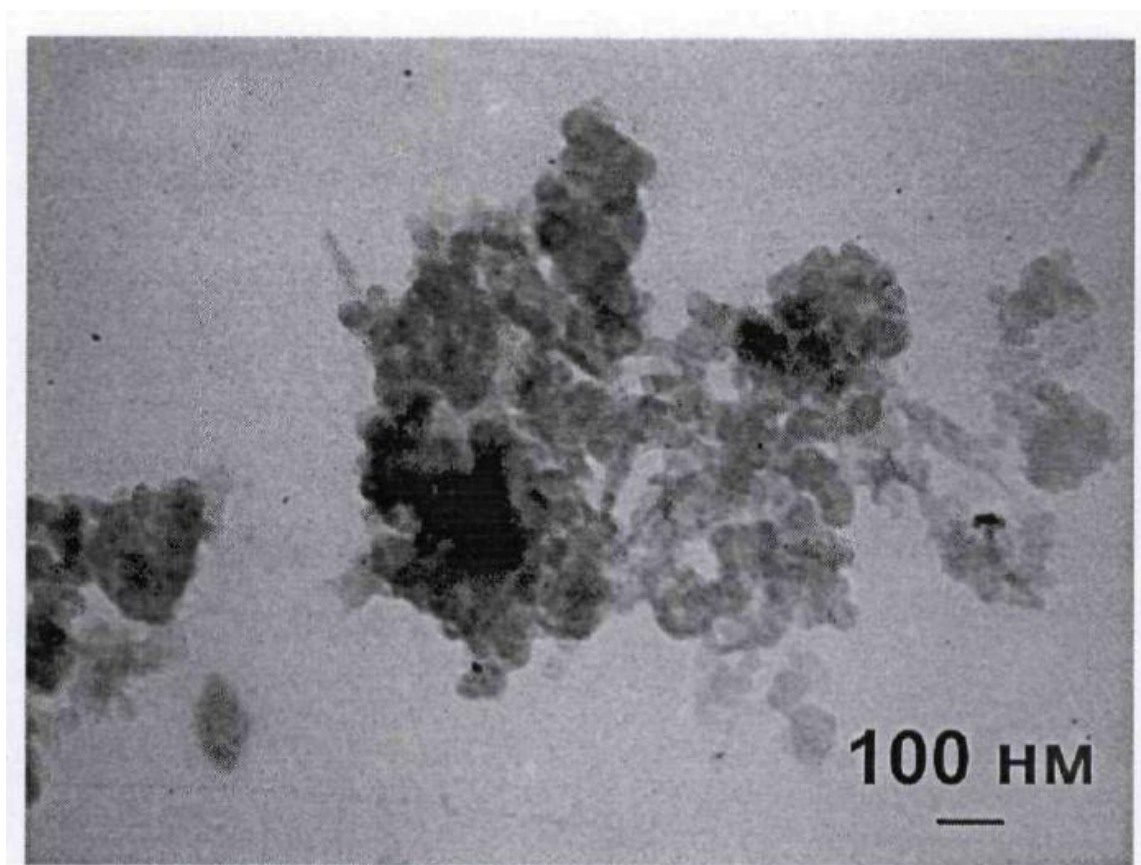
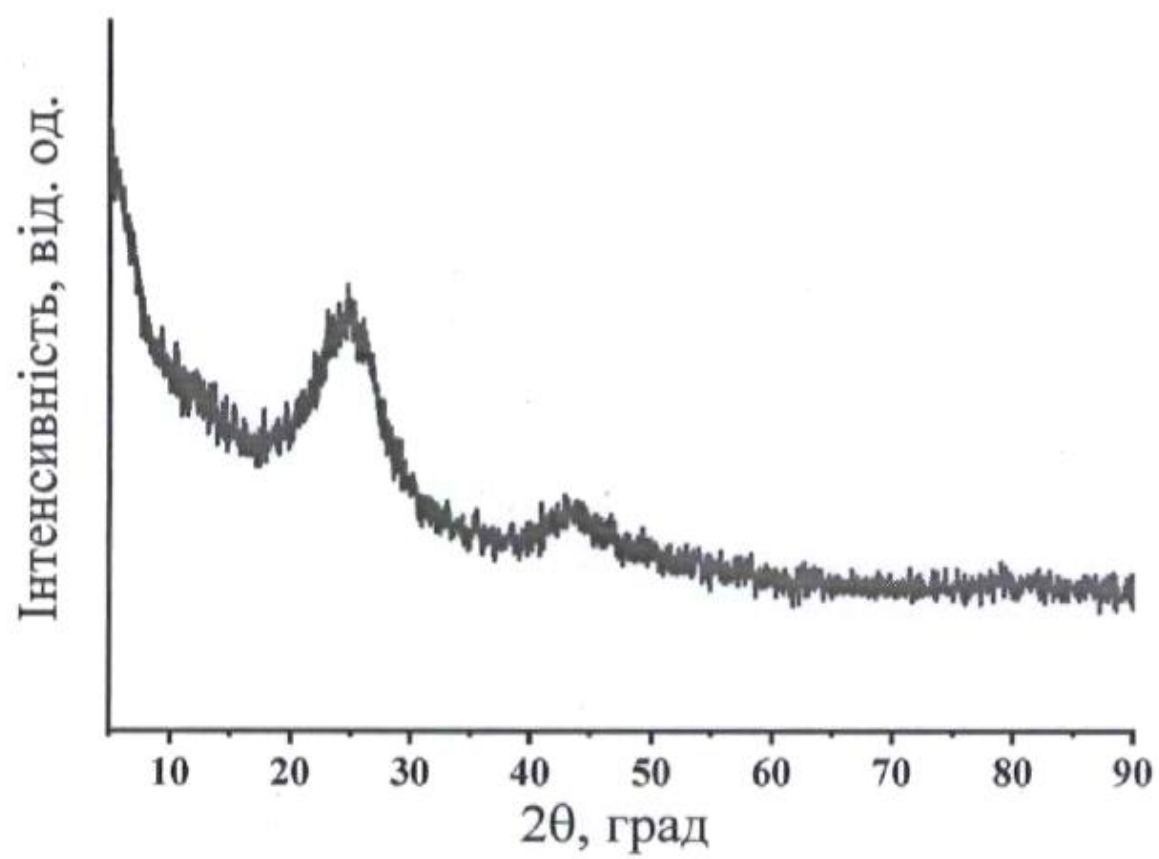
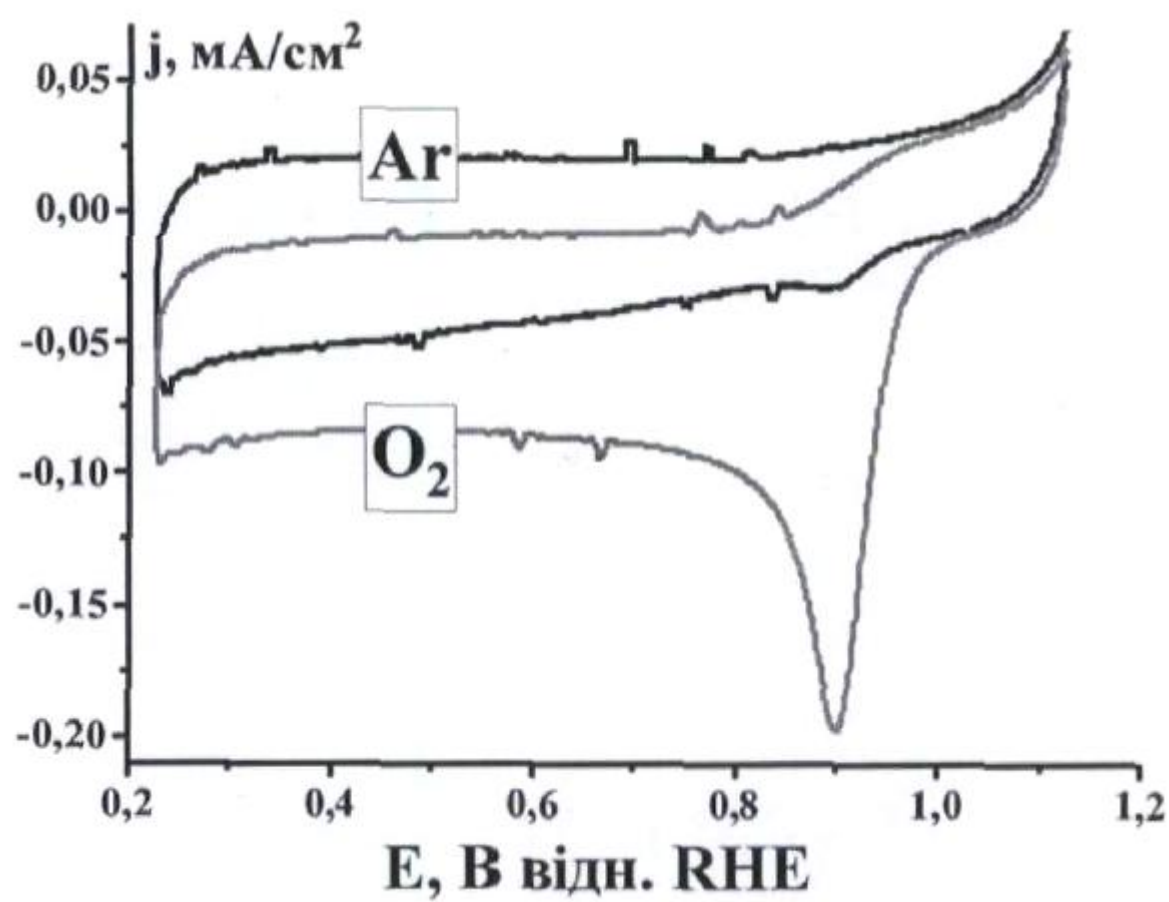


Fig. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

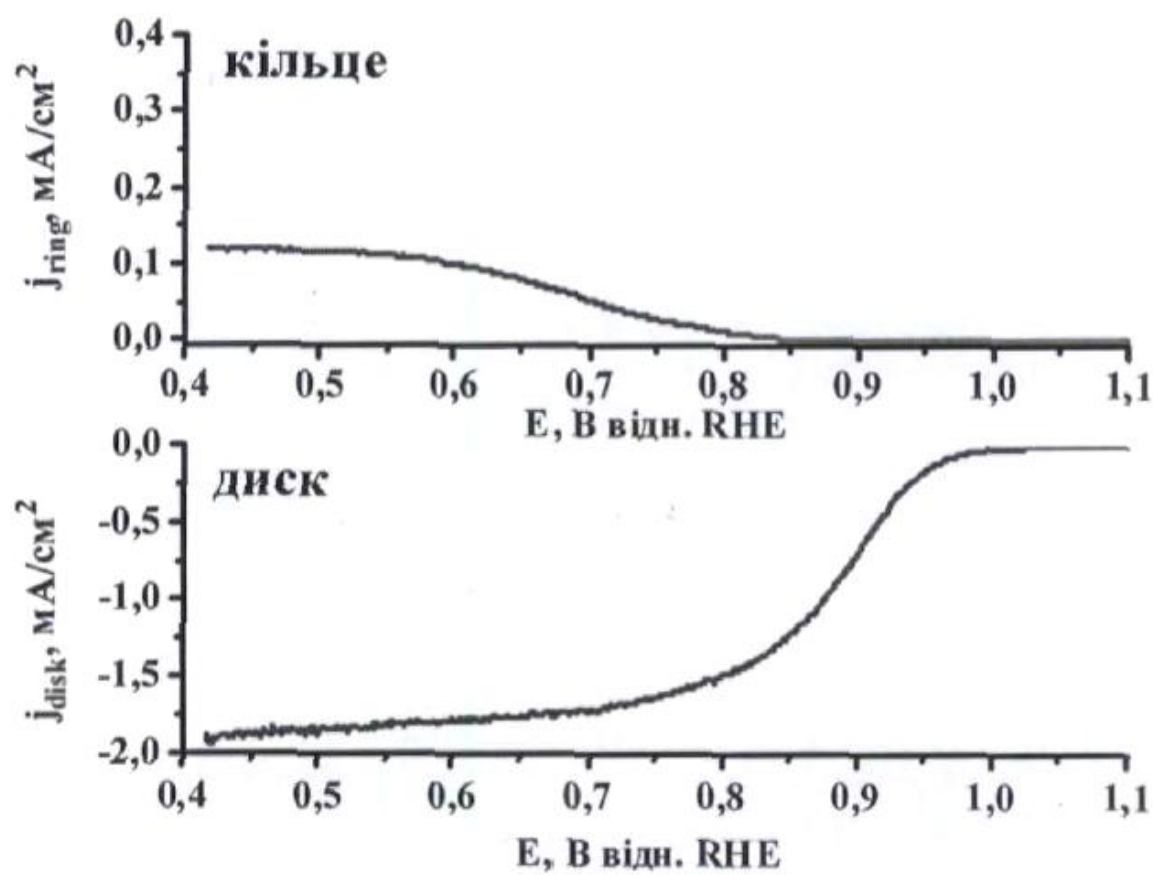


Fig. 4