

УДК 621.355

**В.Ю. Баклан, І.П. Колесникова, М.В. Умінський, Ф.В. Макордей, А.В. Колесников**

**ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ**

Досліджено новий вуглецевий матеріал — нанотрубки в якості каталізатора електровідновлення кисню. Виготовлено двошарові газодифузійні електроди з активною масою та гідрозапираючими шарами на основі нанотрубок із додаванням тefлонової суспензії Ф-4Д. Активність таких електродів менша за вугільні, але значно вища, ніж у графітових.

Як відомо, найбільш активними каталізаторами реакції електровідновлення кисню є платина та срібло. Однак використання цих матеріалів обмежене у зв'язку з високою їх вартістю та дефіцитністю. На зміну їм розроблені та досліджені декілька типів каталізаторів електровідновлення кисню для повітряних (кисневих) електродів, які не містять дорогоцінних металів, а саме: активоване вугілля у чистому вигляді та промотоване оксидами перехідних металів, промотована ацетиленова сажа, складні оксиди перехідних металів типу шпі-нелей та перовскитів [1—3].

Газодифузійні електроди на їх основі, які є катодами хімічних джерел струму, готували наступними методами. Для роботи з перепадом тиску між електролітом та газовою фазою застосовували металокерамічні пористі гідрозатворюючі шари, а для роботи повітряних (кисневих) електродів використовували затворюючий шар на основі ацетиленової сажі, гідрофобізованої фторопластом Ф-4Д.

Таким чином, границя трьох фаз (зона реакції) створюється перепадом тиску між електролітом та газовою стороною електрода або градієнтом змочування шарів.

Електрохімічна активність повітряних електродів, яка вимірювалась у напівелементах зовнішньою поляризацією у вигляді вольт-амперних характеристик, наведена на рис. 1.

Електроди різняться величиною початкового потенціалу, який змінюється від 0.2 В (для сажі +  $MnO_2$ ) до 0.05 В (для вугілля). Але при одній величині поляризації ( $\phi_0 - \phi_x$ ), наприклад 2 В, щільності струму практично співпадають.

Нанотехнології, що розвиваються останнім часом, дозволили одержати новий вуглецевий матеріал — нанотрубки, які за своїми властивостями

відрізняються від відомих вуглецевих матеріалів. Питома поверхня складає  $4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ , а електропровідність близька до електропровідності графіту. Нанотрубки одержують термічним розпиленням графітового електрода в плазмі дугового розряду, палаючого в атмосфері He. Продукти розпилення містять поряд з частками графіту також деяку кількість фулеренів, що осаджуються на холодних стінках розрядної камери, а також на поверхні катода, більш холодного в порівнянні з анодом. При розгляді цього осаду знайшли протяжні циліндричні трубки довжиною понад мікрон і діаметром у кілька нанометрів, поверхня яких утворена графітовими шарами [4, 5]. Дослідження вуглецевих нанотрубок становлять значний інтерес, обумовлений його незвичайною структурою та широким діапазоном змін фізико-хімічних властивостей.

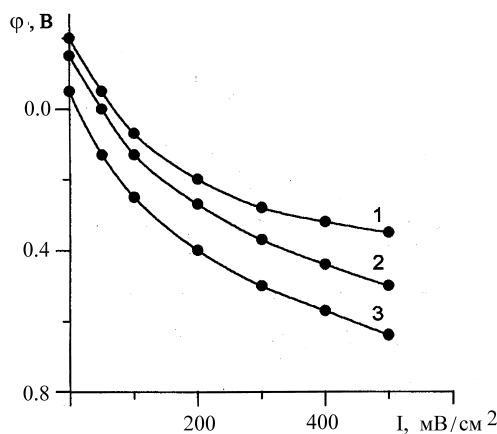


Рис. 1. Поляризаційні криві повітряних електродів, зняті у 30 %-му розчині KOH при кімнатній температурі: 1 — електрод з активною масою на основі ацетиленової сажі, активований 10 %  $MnO_2$ ; 2 — на основі шпінелі  $NiCo_2O_4$ ; 3 — на основі вугілля.

Електрохімічна активність газодифузійних електродів

Активна маса	Затворний шар, 30 % Ф-4Д	Щільність струму, $\text{mA}/\text{cm}^2$ при 0.2 В	Час до промокання під навантаженням, діб
Вугілля	Сажа	80–90	>60
Ni–Co шпінель	”	90–100	20
Графіт	”	5–10	30
Вугілля	Нанотрубки	75–80	40
Ni–Co шпінель	”	75–80	10
Нанотрубки, 50 % Ф-4Д	”	60	90
Нанотрубки, 30 % Ф-4Д	”	30	15

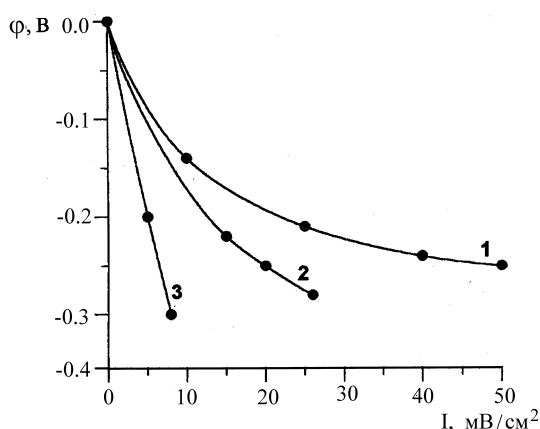


Рис. 2. Поляризаційні криві повітряних електродів: 1 — з активною масою на основі нанотрубок та 15 % тефлону; 2 — на основі нанотрубок та 50 % тефлону; 3 — на основі графіту та 15 % тефлону.

Новий матеріал використовувався для виготовлення гідрозапираючого шару в двошарових газодифузійних електродах і активного шару таких само електродів. Електроди досліджувалися як катоди в реакції електровідновлення кисню.

Гідрофобізація матеріалу, що необхідна для створення границі трьох фаз, проводилася введенням тефлонової суспензії Ф-4Д в кількостях 15—50 % мас. до активного шару і 50—75 % мас. до гідрозапираючого шару. Для порівняння були виготовлені і досліджені електроди із сажевим гід-

рофобізованим гідрозапірним шаром і активною масою на основі активованого вугілля, нікель-кобальтової шпінелі та графіту.

Електроди діаметром 60 мм виготовляли одночасним пресуванням двох шарів (активного і затворного) на нікелеву сітку, розташовану між ними. Активну масу наносили у кількості 40  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Спикання електродів проводилося при 300  $^{\circ}\text{C}$  на повітрі.

Електрохімічну активність визначали зняттям вольт-амперних характеристик за окисно-ртутним електродом порівняння в напівелементах при кімнатній температурі в 30 %-му КОН. Дані приведені в таблиці і на рис. 2.

Початкові потенціали електродів з використанням нанотрубок та графіту менше 0.05 В і не залежать від змочування.

Таким чином, електроди на основі нанотрубок не відрізняються високою активністю в порівнянні з активованим вугіллям і Ni–Co шпінеллю. Однак у порівнянні з графітом активність зростає на порядок. Недоліком досліджуваного матеріалу є його часткова гідрофільність, зв'язана з капілярними властивостями.

**РЕЗЮМЕ.** Исследован новый углеродный материал — нанотрубки в качестве катализатора электровосстановления кислорода. Изготовлены двухслойные газодиффузионные электроды с активной массой и гидрозапорными слоями на основе нанотрубок с добавлением тефлоновой суспензии Ф-4Д. Активность таких электродов меньше, чем угольных, но значительно выше графитовых.

**SUMMARY.** A new carbon material — nanotubes as the catalyst of oxygen electroreduction have investigated. Belayered gasdiffusion electrodes with active mass and hydrolocking layers on the basis of nanotubes with addition of teflon F-4D suspension are made. Activity of such electrodes is less, than coal, but much higher then graphite.

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
2. Фиалков А.С. Углеродные материалы. -М.: Энергия, 1979.
3. Уминский М.В., Макоордей Ф.В., Хитрич В.Ф. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 10. -С. 94—97.
4. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. -1997. -167, № 9. -С. 945—972.
5. Елецкий А.В. // Там же. -2002. -172, № 4. -С. 401—438.