

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.49

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
МЕТАЛЛХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРОВ КОБАЛЬТА  
ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. Н. А. Майорова<sup>1</sup>, В. А. Гринберг<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: vitgreen@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 06.05.2021 г.

Разработаны наноразмерные катализаторы на основе кластерных соединений кобальта с теллуrom и селеном  $\text{Co}_3(\text{PhTe})_5(\text{CO})_4$  и  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)]_2\text{Co}_3(\text{PhSe})_6$ , а также железосодержащих  $\text{C}_5\text{HMe}_4\text{CoSe}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  и  $\text{C}_5\text{HMe}_4\text{CoTe}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ , нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель Vulcan XC-72 из органических растворителей и подвергнутых последующей термодеструкции. Полученные катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Исследована активность полученных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода в 0.1 М КОН. Показано, что восстановление кислорода на полученных катализаторах протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму, при этом металлхалькогенидные катализаторы толерантны к присутствию в электролите метанола в отличие от стандартного платинового катализатора Pt(20%)/C (E-ТЕК).

*Ключевые слова:* наноэлектрокатализаторы, халькогениды кобальта, электровосстановление кислорода

DOI: 10.31857/S0044185622030135

ВВЕДЕНИЕ

Проблема разработки новых катализаторов электровосстановления кислорода с целью замены традиционных катализаторов на основе платиновых металлов остается актуальной уже более полувека. Интерес к халькогенидам переходных металлов, впервые упомянутым в этой связи в работе [1], не ослабевает до сих пор, что подтверждается появлением публикаций о последних достижениях в этой области [2–10].

Для получения таких катализаторов авторы применяют самые разные методы, включая магнетронное напыление тонких пленок халькогенидов металлов на стеклоуглерод или нанесение их наночастиц на углеродные подложки [2–4], использование реакции взаимодействия монодисперсных наночастиц кобальта, синтезированных путем термического разложения карбонила кобальта, с халькогеном [5–7] и другие. Авторы работы [8] получали наноструктуры CoSe на пористом углеродном носителе, используя полиольный метод, и тестировали их активность в реакции электровосстановления кислорода в растворе 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в том числе в присутствии ме-

танола в концентрации 2–10 М. В работе [9] наноструктурированный  $\text{Co}_7\text{Se}_8$  электроосадили на стеклоуглерод и исследовали его активность в реакции восстановления кислорода в присутствии метанола, сравнивая с платиновым электрокатализатором. Было показано, что электрокатализаторы, полученные на основе наноструктурированных селенидов кобальта, обладают достаточно высокой активностью в реакции электровосстановления кислорода при практически полной толерантности к присутствию в растворе метанола и ряда других спиртов, при этом, однако, их бестоковый потенциал в растворе 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенном кислородом, составляет 0.5–0.7 В (отн. о.в.э.), что значительно ниже, чем таковой для Pt электрода [2]. Более высокая активность халькогенидов кобальта в реакции восстановления кислорода отмечена в щелочных растворах. Так, по данным Фенга и Алонсо-Ванте [10], на нанокатализаторе  $\text{CoSe}_2/\text{C}$ , приготовленном по методике, аналогичной использованной в работах [5–7], потенциал начала электровосстановления  $\text{O}_2$  в 0.1 М КОН достигал 0.85 В (отн. о.в.э.), а плотность тока при потенциале 0.4 В почти вдвое

превышала таковую в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом катализатор сохранял достаточно высокую толерантность к присутствию в растворе метанола. Вы и сотрудники, синтезировавшие наночастицы катализатора  $\text{Co}_{1.67}\text{Te}_2$  на углеродном носителе путем твердотельного сплавления Co и Te прекурсоров в автоклаве при  $900^\circ\text{C}$  [11], продемонстрировали как его высокий потенциал начала восстановления кислорода ( $-0.18$  V отн. Ag/AgCl), так и низкий уровень образования пероксида водорода (5%).

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что механизм и величина наблюдаемых каталитических эффектов зависят не только от химической природы бинарного катализатора, но и от его структуры и фазового состава, которые, в свою очередь, зачастую определяют использованный способ и условия приготовления. Так, например, при совместном восстановлении солей разных металлов не всегда удается получить катализатор заданного состава и структуры вследствие различий в скоростях процессов металлизации компонентов. Поэтому нами был предложен альтернативный путь получения самых разных катализаторов, используя в качестве прекурсоров кластерные соединения, в которых атомы металла и – в данном случае – халькогена непосредственно связаны друг с другом, присутствуют в строгом стехиометрическом соотношении и окружены органическими группировками, которые, во-первых, обеспечивают растворимость кластера в легко удаляемых инертных органических растворителях и, во-вторых, сами легко элиминируются при пиролизе. Пропитав раствором кластера подходящий носитель (например, сажу) и удалив путем термодеструкции органическое окружение металлоостова, можно получить на поверхности носителя однородное металлхалькогенидное покрытие, при этом природу металла и халькогена, а также их соотношение в остове прекурсора можно варьировать в достаточно широких пределах. Вышеописанный метод был использован нами для получения халькогенидных катализаторов  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  и  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  из кластерных соединений  $\text{Co}_3(\text{PhTe})_5(\text{CO})_4$  и  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Co}_3(\text{PhSe})_6]$  [12]. Исследование активности этих катализаторов в реакции восстановления кислорода в кислом электролите подтвердило литературные данные о высокой толерантности халькогенидов кобальта к присутствию метанола, хотя их активность была более низкой по сравнению с традиционными катализаторами. Однако, учитывая существенно меньшую стоимость материалов на основе халькогенидов кобальта по сравнению с обычно используемыми платиновыми катализаторами, их можно отнести к весьма перспективным кандидатам для применения в катодах топливных элементов прямого окисления органических топлив.

В последнее время появились публикации, свидетельствующие об улучшенных характеристиках катализаторов на основе приготовленных сольвотермическим методом селенидов кобальта  $\text{CoSe}_2$ , модифицированных никелем и железом. Так, согласно данным В. Ю и др. [13], катализаторы состава  $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Se}_2$  и  $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Se}_2$  обладают высокой стабильностью в кислой среде и, в отличие от коммерческого платинового катализатора Pt(20%)/C, толерантны к присутствию в электролите ряда спиртов (метанол, этанол, этиленгликоль). Поэтому в рамках развития предлагаемого нами метода были приготовлены катализаторы на основе синтезированных новых кобальт-железных халькогенидных кластерных соединений общей формулы  $\text{C}_5\text{HMe}_4\text{Co}(\text{CO})\text{E}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (где E = Se, Te) [14]. Структурные характеристики этих катализаторов были исследованы методами рентгенофазового и микросондового анализа, а также просвечивающей электронной микроскопии и показано, что полученные катализаторы представляют собой наночастицы биметаллических халькогенидов кобальта и железа, а реакция электровосстановления кислорода на них в щелочной среде происходит по четырехэлектронному механизму; при этом катализаторы толерантны к присутствию метанола.

В настоящей работе сопоставлены электрокаталитические свойства катализаторов на основе халькогенидных и железо-халькогенидных кластерных соединений кобальта  $\text{Co}_3(\text{PhTe})_5(\text{CO})_4$ ,  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Co}_3(\text{PhSe})_6]$ ,  $\text{C}_5\text{HMe}_4\text{CoSe}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  и  $\text{C}_5\text{HMe}_4\text{CoTe}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном электролите (0.1 М KOH).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные халькогенидные и железо-халькогенидные кластерные соединения кобальта  $\text{Co}_3(\text{PhTe})_5(\text{CO})_4$ ,  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Co}_3(\text{PhSe})_6]$ ,  $\text{C}_5\text{HMe}_4\text{CoSe}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  и  $\text{C}_5\text{HMe}_4\text{CoTe}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  были нанесены на высокодисперсный углеродный носитель Vulcan XC-72 из органических растворителей и подвергнуты последующей термодеструкции. Полученные катализаторы содержали (по массе) 30% металлов и 70% сажи. Методики синтеза кластерных металлхалькогенидных прекурсоров и приготовления катализаторов на их основе подробно описаны в предыдущих работах [12, 14].

Исследование геометрических параметров и структуры приготовленных катализаторов проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 650 FEG с полевым катодом (FEI, Нидерланды). Атомное соотношение металла к халькогену определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Рентгено-

фазовый анализ (XRD) выполняли на дифрактометре Empyrean (Panalytical BV) с использованием фильтрованного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Исследования проводили в стандартной геометрии Брэгга–Брентано (“на отражение”). Образцы исследовали без использования связующих.

Трансмиссионная электронная микроскопия образцов была выполнена с использованием микроскопа JEOL JEM-2100 (200 кВ) с детектором EDS X-MAX для химического анализа.

Для оценки активности синтезированных кластерных катализаторов  $\text{CoTe}_2/\text{C}$ ,  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$ ,  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2$  и  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2$  в модельных условиях использовали метод тонкопленочного вращающегося дискового электрода и циклическую вольтамперометрию.

Электрохимические измерения проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке с платиновой сеткой площадью  $\sim 10 \text{ см}^2$  в качестве вспомогательного электрода и оксидно-ртутным электродом сравнения. Рабочим электродом служил вращающийся дисковый электрод из стеклоуглерода площадью  $0.105 \text{ см}^2$ , который перед нанесением дисперсного слоя катализатора полировали, обезжировали горячим щелочным раствором и промывали водой. Для получения каталитических чернил навеску синтезированного халькогенидного или стандартного  $\text{Pt}(20\%)/\text{C}$  (использованного для сравнения) катализатора смешивали с водой и добавляли раствор Нафiona (Aldrich sol. 5%) из расчета 15% от массы катализатора. Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке, затем с помощью микропипетки наносили аликвоту этой суспензии на диск из стеклоуглерода (из расчета содержания халькогенида  $200 \text{ мкг см}^{-2}$  или содержания платины  $40 \text{ мкг см}^{-2}$ ) и высушивали на воздухе при  $60^\circ\text{C}$ . В качестве электролита использовали  $0.1 \text{ М}$  раствор КОН, приготовленный из щелочи марки “о. с. ч.” и деионизированной воды. Для продувки раствора аргоном и насыщения его кислородом использовали баллонные газы. Все измерения проводили при комнатной температуре. Кинетику электровосстановления молекулярного кислорода исследовали методом циклической вольтамперометрии со скоростью  $5 \text{ мВ с}^{-1}$  в диапазоне потенциалов  $0.2\text{--}0.9 \text{ В}$  (здесь и далее потенциалы приведены относительно водородного электрода в том же растворе) при скоростях вращения электрода от  $600$  до  $2600 \text{ об. мин}^{-1}$ . Все электрохимические измерения проводили с использованием автоматизированного потенциостата ЭЛ-02.06, сопряженного с персональным компьютером.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Состав и структура образцов катализаторов*

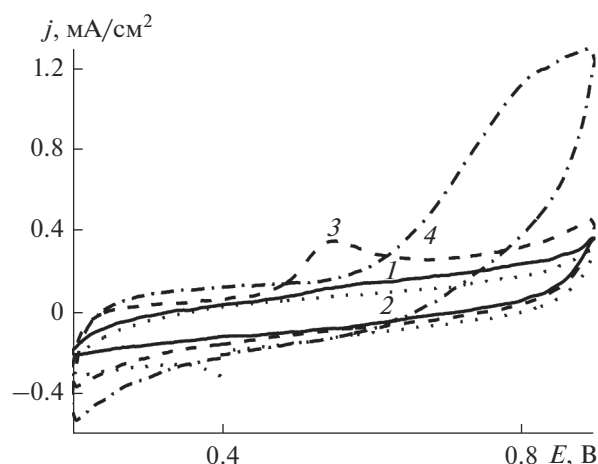
Результаты исследования физико-химических характеристик приготовленных катализаторов  $\text{CoTe}_2/\text{C}$ ,  $\text{Co}_7\text{Se}_8$  и  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$ ,  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  опубликованы в наших предыдущих работах ([12] и [14] соответственно). Так, согласно данным EDX-анализа, усредненное содержание компонентов в приготовленном катализаторе  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  составило:  $\text{Co} = 3.01 \text{ ат. \%}$ ,  $\text{Te} = 5.82 \text{ ат. \%}$ , что соответствует соотношению  $\text{Co} : \text{Te} = 1 : 1.93$  и близко к заложенному при синтезе. Образец катализатора  $\text{Co}_7\text{Se}_8$  содержал  $2.48 \text{ ат. \% Co}$  и  $3.09 \text{ ат. \% Se}$ , что соответствует соотношению  $\text{Co} : \text{Se} = 1 : 1.25$  [12].

Усредненный состав приготовленного катализатора  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  может быть описан формулой  $\text{Co}(0.21)\text{Te}(0.39)\text{Fe}(0.4)$ , и атомное соотношение компонентов, равное  $\text{Co} : \text{Te} : \text{Fe} = 1 : 1.86 : 1.9$ , достаточно близко к соотношению компонентов в синтезированном кластерном прекурсор, т.е.  $\approx 1 : 2 : 2$ . Массовое соотношение компонентов в катализаторе  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  соответствовало брутто-формуле  $\text{Co}(0.17)\text{Se}(0.38)\text{Fe}(0.42)$ , и их атомное соотношение равнялось  $\text{Co} : \text{Se} : \text{Fe} = 1 : 2.24 : 2.47$  [14].

Результаты исследования образцов катализаторов методом трансмиссионной электронной микроскопии позволили определить средний размер кристаллитов, который составил около  $20 \text{ нм}$  для образца  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  и  $17\text{--}22 \text{ нм}$  в случае  $\text{Co}_7\text{Se}_8$ , при этом для последнего были отмечены заметные напряжения в решетке [12]. Данные трансмиссионной электронной микроскопии для образца  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  выявили присутствие многочисленных металлических частиц размером от  $0\text{--}10$  до  $30 \text{ нм}$ . В случае же образца  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  отмечено наличие удлиненных (до  $50\text{--}80 \text{ нм}$ ) кристаллических стержней, содержащих кобальт, селен и железо [14]. В целом, следует отметить, что размер кристаллитов во всех полученных образцах халькогенидных катализаторов в несколько раз больше, чем размер наночастиц в стандартном платиновом катализаторе, поэтому площадь электрохимически активной поверхности, а, следовательно, и удельная активность халькогенидов будет заведомо меньше по сравнению с платиновыми катализаторами,

### *Электровосстановление кислорода*

На рис. 1 представлены типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА), снятые на исследуемых образцах халькогенидных катализаторов  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  (1),  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (2),  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  (3) и  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  (4) в отдутом аргоном  $0.1 \text{ М}$  КОН в диапазоне потенциалов  $0.2\text{--}0.9 \text{ В}$  со скоростью развертки  $5 \text{ мВ с}^{-1}$  (загрузка халькогенида для всех образцов составляла  $200 \text{ мкг см}^{-2}$ ).

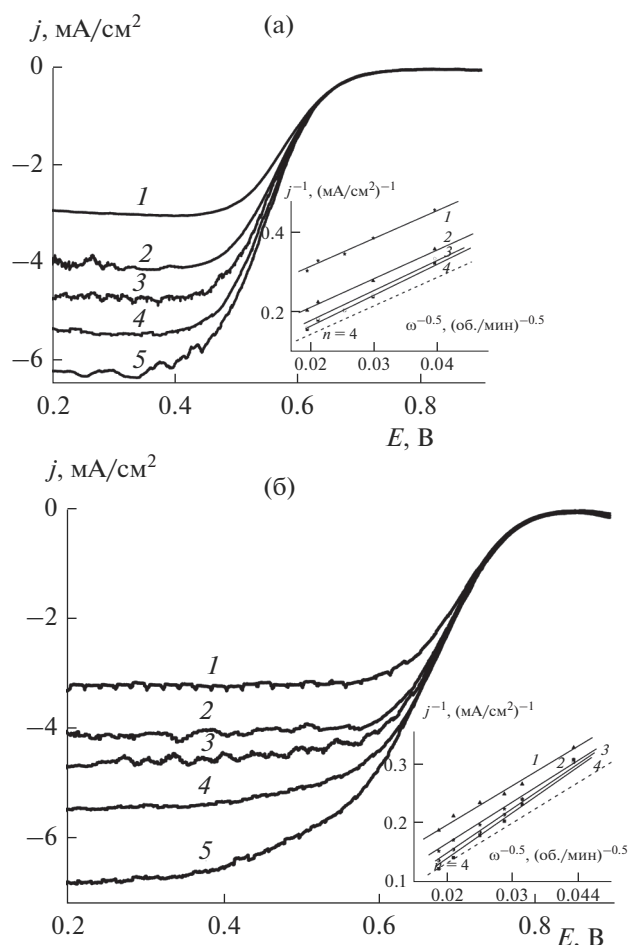


**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы, полученные на катализаторах  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  (1),  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (2),  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  (3) и  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  (4) в отдутом аргоном 0.1 М КОН при комнатной температуре. Скорость развертки потенциала –  $5 \text{ мВ с}^{-1}$ . Загрузка халькогенита для всех образцов –  $200 \text{ мкг см}^{-2}$ .

Как видно из рисунка, модифицирование халькогенидов кобальта железом приводит к заметным изменениям формы ЦВА, зависящим при этом и от природы халькогена. Так, для катализаторов  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  (кривая 1) и  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  (кривая 3) характерно наличие выраженного анодного максимума тока в области потенциалов 0.5–0.6 В, обусловленного, по всей вероятности, образованием на поверхности оксидов кобальта, при этом анодных токов растворения кобальта, хорошо заметных в кислом электролите уже при 0.7–0.8 В [12], не наблюдается, что свидетельствует о коррозионной устойчивости теллуридов (железосодержащих в том числе) в щелочных средах при высоких анодных потенциалах. Присутствие железа в составе катализатора  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  проявляется как в общем увеличении регистрируемых токов по сравнению с  $\text{CoTe}_2/\text{C}$ , так и, главным образом, при сдвиге потенциала ниже 0.4 В, где наблюдаются квазиобратимые токи электрохимических трансформаций железа.

Добавление железа к селениду кобальта приводит к наиболее заметным изменениям в поведении катализатора. Если катализатор  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (кривая 2) ведет себя подобно теллуриду кобальта и демонстрирует коррозионную устойчивость во всей исследованной области потенциалов, то введение в его состав железа приводит к резкому возрастанию анодных токов при потенциалах выше 0.6 В и к существенно большим токам восстановления/окисления железа при потенциалах ниже 0.5 В (кривая 4) по сравнению с  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$ .

Активность приготовленных образцов катализаторов в реакции восстановления кислорода



**Рис. 2.** Поляризационные кривые восстановления кислорода на катализаторах  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (а) и  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  (б), полученные в 0.1 М КОН, насыщенном кислородом, при скорости вращения электрода (об. мин<sup>-1</sup>): (а) 600 (1), 1100 (2), 1500 (3), 2000 (4), 2600 (5); (б) 640 (1); 1000 (2); 1200 (3); 1550 (4); 2200 (5). Скорость развертки потенциала –  $5 \text{ мВ с}^{-1}$ . Вставки: зависимость плотности тока от скорости вращения электрода в координатах Коутецкого–Левича при потенциалах (В): (а) 0.55 (1); 0.5 (2); 0.4 (3); 0.2 (4); (б) 0.6 (1); 0.55 (2); 0.5 (3); 0.3 (4). Пунктиром показана расчетная зависимость для  $n = 4$ .

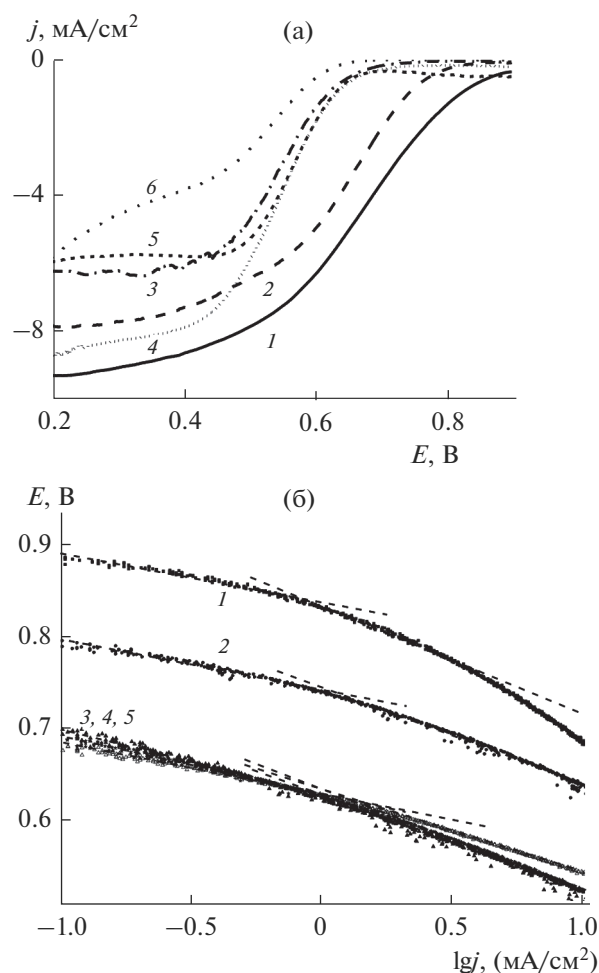
исследовали методом тонкослойного вращающегося дискового электрода в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом при атмосферном давлении и комнатной температуре. На рис. 2 представлены поляризационные кривые восстановления кислорода на катализаторах  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (2а) и  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  (2б), измеренные в диапазоне потенциалов 0.2–0.9 В при различных скоростях вращения электрода.

Из рисунка видно, что для обоих катализаторов зависимости плотности тока от потенциала электрода имеют вид, характерный для реакции восстановления кислорода на платине и других металлах-катализаторах, с кинетическим контро-

лем при небольшом смещении потенциала от бестокового значения и смешанным диффузионно-кинетическим контролем в области потенциалов ниже 0.65 В. При этом потенциал начала восстановления кислорода на катализаторе  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  составляет 0.86–0.88 В, что на 100 мВ выше, чем соответствующее значение для образца  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (0.75–0.78 В). Зависимости плотности кинетического тока ( $j$ ) от скорости вращения электрода ( $\omega$ ), полученные из данных поляризационных измерений и представленные в координатах Коутецкого–Левича, показаны на врезках к рис. 2а и 2б. Как видно из рисунка, эти зависимости в диапазоне потенциалов 0.2–0.6 В имеют вид почти параллельных прямых с наклоном, близким к теоретическому, рассчитанному для четырех-электронного процесса восстановления кислорода до воды, как это наблюдалось и для катализаторов  $\text{CoSe}_2/\text{C}$  и  $\text{Co}_{1.67}\text{Te}_2/\text{C}$  в работах [10] и [11] соответственно. Количество электронов ( $n$ ), участвующих в процессе восстановления, в среднем составило 3.9–4 при потенциале электрода 0.55 В и порядка 3.5–3.6 при потенциалах 0.2–0.3 В, что, по-видимому, связано с увеличением доли пероксида водорода в продуктах реакции.

Аналогичного вида зависимости тока восстановления кислорода от потенциала были получены и для железосодержащих  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  и  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  катализаторов [14]. При этом наблюдаемый потенциал начала восстановления (~0.75 В для обоих катализаторов) близок к таковому на модифицированном селениде кобальта  $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Se}_2$  в кислом растворе [13] и совпадает с потенциалом немодифицированного  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$ , исследованного в настоящей работе. Следует отметить, что модифицирование селенида кобальта железом не привело к увеличению активности катализатора в реакции восстановления кислорода, при этом активность теллурида в присутствии железа заметно снизилась. Такое торможение реакции может быть связано с образованием на поверхности катализатора оксидов/гидроксидов железа в насыщенном кислородом растворе при высоких анодных потенциалах. Эти оксиды могут блокировать активные места на поверхности катализатора, препятствуя адсорбции на них молекул кислорода. Сдвиг потенциала к менее положительным значениям приводит к восстановлению оксидов и освобождению мест для адсорбции и последующего восстановления кислорода.

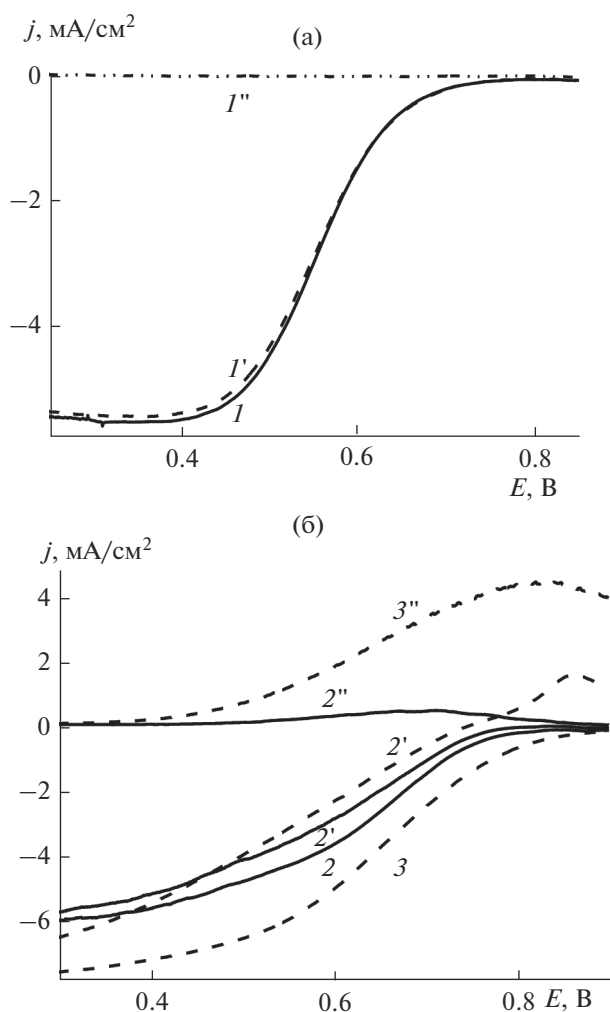
Суммируя полученные данные, можно заключить что наибольшую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном электролите демонстрирует катализатор  $\text{CoTe}_2/\text{C}$ , что иллюстрируется рис. 3а, на котором сопоставлены поляризационные кривые восстановления кислорода на стандартном платиновом (кривая 1) и четырех исследованных катализаторах (кривые 2–



**Рис. 3.** (а) Поляризационные кривые восстановления кислорода на стандартном  $\text{Pt}(20\%)/\text{C}$  катализаторе (1) и приготовленных образцах  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  (2),  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (3),  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  (4) и  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  (5), а также на саже Vulcan XC-72 (6), полученные в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом, при скорости вращения электрода 2400 об. мин<sup>-1</sup>. Скорость развертки потенциала – 5 мВ с<sup>-1</sup>. Загрузка по Pt – 40 мкг см<sup>-2</sup>, загрузка по халькогенидам – 200 мкг см<sup>-2</sup>. (б) Те же зависимости, построенные в тафельских координатах.

5). Поскольку в щелочной среде восстановление кислорода может довольно активно происходить и на углеродном носителе, влияя тем самым на измеряемые токи, на рис. 3 приведена соответствующая кривая для Vulcan XC-72 (кривая 6, загрузка сажи 450 мкг см<sup>-2</sup>).

На рис. 3б те же зависимости представлены в тафельских координатах. Как видно из рисунка, на всех исследованных катализаторах на основе халькогенидов кобальта реакция восстановления кислорода протекает по механизму, сходному с таковым на платине, а также ее сплавах с другими металлами, полученных, в том числе, и из биме-



**Рис. 4.** Поляризационные кривые, полученные на катализаторах  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  (1),  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  (2), а также  $\text{Pt}(20\%)/\text{C}$  (3) в 0.1 М КОН, насыщенном кислородом ( $I-3$ ,  $I'-3'$ ) или продутом аргоном ( $I''-3''$ ), в присутствии метанола (моль  $\text{л}^{-1}$ ): 0 ( $I-3$ ,  $I'-3'$ ); 0.5 ( $I''-3''$ ,  $I''-3''$ ). Скорость вращения электрода – 1600 об.  $\text{мин}^{-1}$ . Скорость развертки потенциала – 5 мВ  $\text{с}^{-1}$ .

таллических кластерных соединений [15]. Наклон зависимостей при высоких анодных потенциалах близок к 60 мВ, а сдвиг потенциала в сторону больших перенапряжений приводит к увеличению наклона до 110–125 мВ, что согласуется с данными других исследователей [11]. Лимитирующей стадией реакции является перенос первого электрона, когда наклон поляризационной кривой составляет  $2.3RT/F$  или  $2 \times 2.3RT/F$  [16].

Электрокаталитическая активность приготовленных образцов катализаторов была также исследована в условиях присутствия в щелочном электролите метанола.

Как видно из рис. 4а, на катализаторе  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$  в исследованной области потенциалов не наблю-

дается ни токов окисления метанола в фоновом электролите, ни смещения потенциала полуволны электровосстановления кислорода в 0.1 М КОН, содержащем 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Катализатор  $\text{CoTe}_2/\text{C}$  менее толерантен к присутствию метанола (рис. 4б), и на поляризационной кривой можно увидеть небольшие токи окисления  $\text{CH}_3\text{OH}$  в области потенциалов 0.5–0.8 В (кривая 2''), что приводит к сдвигу потенциала полуволны восстановления кислорода примерно на 25 мВ в сторону менее положительных значений, а плотность тока восстановления при потенциале 0.7 В снижается на 15–17% (кривая 2'). Следует отметить, однако, что снижение токов восстановления на платиновом катализаторе в тех же условиях достигает 80%, а при потенциале 0.75 В токи восстановления падают до нуля (соответствующие зависимости для катализатора  $\text{Pt}(20\%)/\text{C}$  показаны на рис. 4б пунктиром). Каталитическая активность образцов  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  и  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$ , испытанных в аналогичных условиях [14], практически не изменяется в присутствии метанола, что указывает на их высокую толерантность и согласуется с имеющимися литературными данными.

Таким образом, результаты проведенных исследований бесплатиновых катализаторов  $\text{Co}_7\text{Se}_8/\text{C}$ ,  $\text{CoTe}_2/\text{C}$ ,  $\text{CoTe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  и  $\text{CoSe}_2\text{Fe}_2/\text{C}$  в щелочном электролите показали, что предлагаемый способ их приготовления с использованием в качестве прекурсоров кластерных соединений кобальта с селеном и теллуром позволяет получить материалы заданного состава, обладающие хорошей стойкостью при высоких анодных потенциалах и активностью в реакции восстановления кислорода при высокой толерантности к присутствию метанола. Показано, что электровосстановление кислорода на исследованных каталитических материалах, подобно его восстановлению на коммерческом платиновом катализаторе Е-ТЕК, протекает преимущественно с потреблением четырех электронов (до воды), при этом замедленной стадией процесса является перенос первого электрона. Как следует из приведенных данных, наибольшей активностью среди исследованных образцов халькогенидов кобальта обладает катализатор  $\text{CoTe}_2/\text{C}$ , который достаточно толерантен к присутствию в электролите органических спиртов и может рассматриваться как перспективный кандидат для использования в качестве катодного материала в топливных элементах прямого окисления спиртов при условии дальнейшей оптимизации его состава, условий приготовления и т. п.

Авторы выражают благодарность к. х. н. С.С. Шаповалову и к. х. н. И.В. Скабицкому за проведение синтетических работ и предоставленные образцы кластерных катализаторов.



Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ в рамках государственного задания ИФХЭ РАН и с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behret H., Binder H., Sandstede G. // *Electrochim. Acta.* 1975. V. 20. P. 111.
2. Susac D., Sode A., Zhu L. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 10762.
3. Susac D., Zhu L., Teo M. et al. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 18715.
4. Zhu L., Susac D., Teo M. et al. // *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 235.
5. Feng Y.J., He T., Alonso-Vante N. // *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. P. 5252.
6. Feng Y.J., He T., Alonso-Vante N. // *Fuel Cells.* 2010. V. 10. P. 77.
7. Feng Y.J., Gago A., Timperman L., Alonso-Vante N. // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. P. 1009.
8. Nekooi P., Akbari M., Amini Mohammad K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. 6392.
9. Masud J., Nath M. // *ACS Energy Lett.* 2016. V. 1. P. 27.
10. Feng Y.J., Alonso-Vante N. // *Electrochimica Acta.* 2012. V. 72. P. 129.
11. Gang Wu, Guofeng Cui, Deyu Li et al. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 6581.
12. Grinberg V.A., Mayorova N.A., Pasynskii A.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 10. P. 589.
13. Yu B., Jin J., Wu H. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 236.
14. Shapovalov S.S., Skabitsky I.V., Mayorova N.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 2055.
15. Grinberg V.A., Mayorova N.A., Pasynsky A.A. et al. // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 299. P. 886.
16. Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Kuznetsova L.N. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2010. V. 46. № 8. P. 925.