



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 128336

(13) C2

(51) МПК

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2021 03504	(72) Винахідник(и):	Крузенберг Івар (ЕЕ), Вольперц Александр (ЕЕ), Зурінс Айварс (ЕЕ), Добеле Галіна (ЕЕ)
(22) Дата подання заявки:	22.11.2019	(73) Володілець (володільці):	АП КАТАЛІСТ ОЮ, Akadeemia tee 23, Harjumaa 12618, Tallinn, Estonia (ЕЕ)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	13.06.2024	(74) Представник:	Василів Ірина Василівна, реєстр. №479
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1819118.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	CN 106564874 A, 19.04.2017 ANNIKA WÜTSCHER et al. Nitrogen-Doped Metal-Free Carbon Materials Derived from Cellulose as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction // CHEMELECTROCHEM, Chichester. 2018. Vol. 6. No. 2. P. 514 - 521
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.11.2018		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB		
(41) Публікація відомостей про заявку:	13.10.2021, Бюл.№ 41		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	12.06.2024, Бюл.№ 24		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2019/082243, 22.11.2019		

(54) ВУГЛЕЦЕВИЙ НАНОМАТЕРІАЛ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ ЙОГО ЯК КАТАЛІЗАТОРА**(57) Реферат:**

Спосіб отримання вуглецевого наноматеріалу для застосування його як каталізатора, який включає наступні стадії: (а) отримання попередника, який є джерелом лігніну, (b) нагрівання попередника до температури активації, яка становить від 700 до 800 °С, в присутності лужного розчину з метою отримання активованого попередника, і (с) проведення реакції активованого попередника з джерелом атомів азоту з метою легування активованого попередника атомами азоту, при цьому попередник на стадії (b) нагрівають до температури активації зі швидкістю щонайменше 500 °С за хвилину.

UA 128336 C2

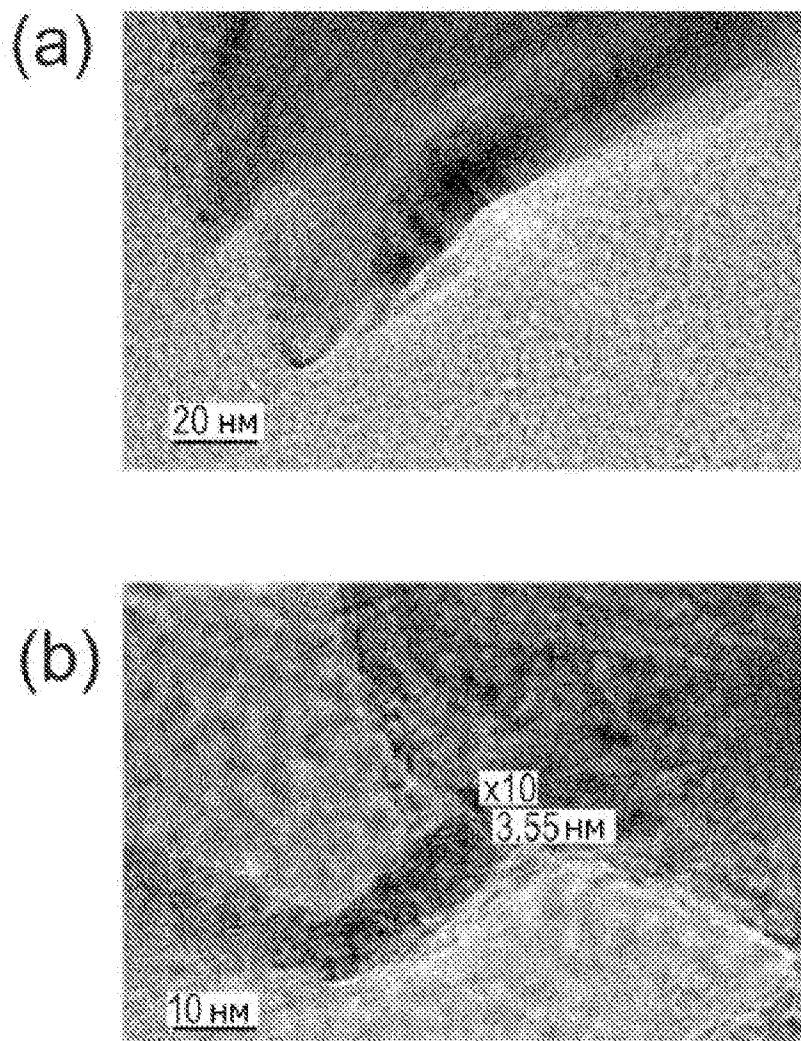


Fig. 1

Винахід відноситься до способу отримання вуглецевого наноматеріалу, призначеного для його застосування як каталізатора, і, зокрема, до способу активації джерела лігніну, такого як вільхове деревне вугілля.

Протягом останніх десятиліть виник великий інтерес до розробки дешевих і таких, що не містять металів електрокаталізаторів реакції відновлення кисню (РВК), які можуть бути одержані з біомаси.

Зростає важливість досліджень, спрямованих на різні пристрої для перетворення і зберігання відновлюваної енергії, такі як батареї, паливні елементи і фотовольтаїчні системи, оскільки рівень забруднення, спричинений великомасштабним споживанням викопних палив, росте з року в рік. Вважається, що втіленням одних з найбільш важливих технологій є паливні елементи, завдяки їх високій ефективності, незалежності від енергомереж і тривалого часу роботи в порівнянні з батареями, виготовленими за традиційними технологіями. Незважаючи на численні зусилля дослідників, вжиті для поліпшення показників продуктивності, ефективності і довговічності в межах технології паливних елементів, досі ще можливість великомасштабної комерціалізації не була досягнута. Одним з недоліків є висока вартість широко використовуваних каталізаторів на основі платини. Зазначені каталізатори також страждають від отруєння при впливі на них оксиду вуглецю. З урахуванням вищесказаного, це стало вирішальним фактором для пошуку більш дешевих каталізаторів, які не містять платини і демонструють аналогічну електрохімічну активність і більш високу стабільність.

Реакції відновлення кисню (РВК) на катоді паливного елемента мають дуже невисоку кінетику внаслідок міцності зв'язку $O=O$. З урахуванням вищесказаного, є особливо важливим зосередитися на підвищенні швидкості зазначених реакцій.

В роботі M. Borghei, J. Lehtonen, L. Liu, O.J. Rojas, *Advanced Biomass-Derived Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction*, *Adv. Mater.* (2017) 1703691 повідомлялося про гарну активність отриманого з деревини вуглецю, легovanого азотом, в РВК. Проте, часто може мати місце несподівано низька однорідність готових матеріалів, і це є одним з недоліків, пов'язаних із зазначеним підходом.

Спосіб розробки вуглецевих каталізаторів на основі деревини для низькотемпературних паливних елементів розкривається в роботі "Design and manufacturing of highly active wood-derived carbon materials for low temperature fuel cells" (Kruusenberg et al.) [<https://www.ise-online.org/ise-conferences/annmeet/folder/22-topical-program-BoA.pdf>, стор. 129].

У документі CN109012590 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) описаний вуглецевий матеріал, отриманий на основі лігніну, легований перехідним металом і азотом, придатний для використання як паливного елемента, отримання якого включає змішування солі перехідного металу з лужним лігніном при 300 °C і карбонізацію при 600-1000 °C з диціандіамідним джерелом азоту.

У документі CN106564874 A (UNIV NINGBO TECHNOLOGY) розкрито отримання вуглецевого наноматеріалу, який передбачає змішування лігніну і азотовмісної сполуки (диціандіаміду) після пірогенізації лігніну при 300-600 °C і карбонізації при 700-1200 °C.

Відповідно до першого аспекту винаходу пропонується спосіб отримання вуглецевого наноматеріалу для застосування його як каталізатора, який включає наступні стадії:

(А) отримують попередник, який є джерелом лігніну (такий як вільхове вугілля або чорний луг),

(В) попередник нагрівають до температури активації, яка становить від 700 °C до 800 °C, в присутності лужного розчину (такого як розчин гідроксиду) з метою отримання активованого попередника, і

(С) здійснюють реакцію активованого попередника з джерелом атомів азоту з метою легування активованого попередника атомами азоту,

при цьому попередник нагрівають на стадії (b) до температури активації зі швидкістю щонайменше 500 °C за хвилину.

Несподівано було виявлено, що нагрівання попередника на стадії (b) до температури активації з високою швидкістю нагрівання призводить до утворення вуглецевого наноматеріалу, який покращує характеристики електрода, зокрема, за показником провідності.

У кращому варіанті реалізації швидкість нагрівання складає щонайменше 1000 °C за хвилину, найкраще щонайменше 4000 °C за хвилину. Ілюстративними прикладами швидкостей для нагрівання від кімнатної температури до 800 °C є швидкості від 5 до 10 секунд (бажано від 1 до 3 секунд).

Стадія (с) може мати місце за температури 700-900 °C. Джерелом атомів азоту може бути джерело аміаку. Бажано джерелом атомів азоту є диціандіамід (ДЦДА).

Даний спосіб бажано включати наступну додаткову стадію:

(D) нагрівають легований попередник, отриманий на стадії (c), в інертній атмосфері за температури 700-900 °С. Легований попередник, отриманий на стадії (c), розмелюють з метою збільшення площі його поверхні, або до здійснення стадії (d), або під час стадії (d).

Стадія (d) нагрівання може здійснюватися зі швидкістю, аналогічною до швидкості стадії (b).
5 Потім зразок можна видаляти від джерела нагрівання і дати йому охолонути за кімнатної температури в присутності інертного газу (а не в печі). Це сприяє зниженню загальної вартості процесу синтезу за рахунок заощадження часу і енергії, які витрачаються на нагрівання печі і на процес в цілому.

На стадії активації можна використовувати полівінілпіролідон як поверхнево-активну речовину. Це сприяє розподілу часток вуглецю при змішуванні з джерелом атомів азоту до стадії нагрівання. Однак можна використовувати будь-яку придатну поверхнево-активну речовину.

У кращому варіанті реалізації як біологічні відходи для отримання матеріалу каталізатора використовують вільхову тирсу. Активоване вугілля (AB) з великою площею поверхні отримували шляхом застосування способу хімічної активації під дією NaOH за підвищених температур з подальшим легуванням азотом при 800 °С з використанням диціандіаміду (ДЦДА) як попередника азоту. Отриманий N-легований вуглець демонструє несподівано високу електрокаталітичну активність в реакції РВК, аналогічну до активності промислового каталізатора Pt/C (20 мас. % Pt/C) в лужних середовищах. Пропонована стратегія синтезу забезпечує новий, простий і "зелений" шлях для отримання N-легованих вуглецевих матеріалів, які характеризуються низькою вартістю і високою ефективністю, як каталізаторів наступного покоління для паливних елементів і метало-повітряних батарей.

Відповідно до другого аспекту винаходу пропонується вуглецевий наноматеріал, який можна отримувати описаним вище способом.

Відповідно до третього аспекту даного винаходу пропонується паливний елемент, який містить каталізатор, отриманий із описаного вище вуглецевого наноматеріалу.

Далі буде викладено ряд кращих варіантів реалізації даного винаходу з посиланням на креслення, на яких:

на Фіг. 1 показані зображення легованого азотом вуглецевого матеріалу деревного походження, виконані методом ПЕМ;

на Фіг. 2 відображені оглядові спектри РФЕС, а саме, (а) піддані деконволюції спектри C1 і (b) піддані деконволюції спектри N1;

на Фіг. 3 представлений раманівський спектр N-легованого каталізатора, отриманого з вільхової тирси, при довжині хвилі збудження 532 нм;

на Фіг. 4 показані криві поляризації ОДЕ (обертального дискового електрода) для відновлення кисню на електродах з СВ (скловуглецю), модифікованих N-легованим каталізатором, отриманим на основі деревини, в насиченому O₂ розчині КОН з концентрацією 0,1 М. $n=10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. $w = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 \text{ і } (6) 4600 \text{ об./хв.};$

на Фіг. 5 відображені графічні залежності К-Л для відновлення кисню на N-легованому електроді, отриманому на основі деревини, в розчині КОН з концентрацією 0,1 М за різних потенціалів. На вставці показані зміни значень n в дослідженому діапазоні потенціалів;

Фіг. 6 є графіком, який відображає стабільність СВ-електродів, модифікованих N-легованим каталізатором, отриманим на основі деревини, протягом 1000 циклів. $w=960 \text{ об./хв.};$

на Фіг. 7 показані вольтамперометричні криві ОДЕ для відновлення кисню на СВ-електроді та СВ-електродах, модифікованих різними каталітичними матеріалами, в насиченому O₂ розчині КОН з концентрацією 0,1 М. $v=10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. $w=1900 \text{ об./хв.};$

Фіг. 8 є блок-схемою, яка показує стадії кращого варіанта запропонованого винаходом способу; і

Фіг. 9 є графіком, який відображає вплив швидкості нагрівання до температури активації на характеристики електрода запропонованого винаходом кінцевого продукту.

У цьому документі автори повідомляють про гнучку стратегію синтезу дешевого і електрохімічно активного нановуглецевого матеріалу з відновлюваного і біологічного ресурсу - деревної біомаси. Активність каталізатора в реакції РВК досліджували в розчині КОН з концентрацією 0,1 М з використанням методу обертального дискового електрода (ОДЕ). Метод ОДЕ є вольтамперометричним способом, в якому струм на робочому електроді вимірюють за період, коли різниця потенціалів між робочим електродом і електродом порівняння розгортається лінійно в часі. Всі продукти, які утворюються протягом розгортання потенціалу, безперервно відводяться від електрода, оскільки електрод постійно обертається в ході експерименту. Це, в свою чергу, дозволяє більш точно дослідити каталітичні властивості каталізатора.

Для отримання більшого об'єму інформації щодо морфології і складу каталізатора використовували просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ), рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) і Раман-спектроскопію. Отриманий продукт має незвичайно низький вміст азоту (0,8 %), і цей матеріал демонструє дуже високу електрокаталітичну активність з низьким початковим потенціалом і високою щільністю струму, аналогічно до відповідних характеристик промислового каталізатора Pt/C в лужному середовищі. Дані результати явно підтверджують, що деревну біомасу можна легко перетворювати на нові вуглецеві наноструктури з високою активністю в реакції РВК, а також свідчать про можливість використання цих наноструктур в паливних елементах і метало-повітряних батареях.

Експериментальна частина

Отримання N-легованого каталізатора на основі деревини

Блок-схема, яка відображає кращий варіант реалізації даного винаходу, показана на Фіг. 8. Для проведення синтезу згаданого матеріалу каталізатора, як матеріал попередника використовували деревину вільхи. Спочатку вільхову тирсу карбонізували при 500 °C протягом 4 год. з наступним розмелюванням до більш дрібних часточок (до 5 мкм). Активоване вугілля (AB), приготоване на основі деревного вугілля, отримували із застосуванням методу хімічної активації з використанням NaOH, співвідношення активатора до попередника K=2 і температури активації 700 °C в атмосфері аргону. Температура активації 700 °C досягалася за 5-10 секунд. Мета активації полягає в досягненні високої питомої площі поверхні (ППП). За процедурою активації відбувалось промивання 10 %-ною кислотою HCl і водою в змішувачі, а також фільтрування активованого вугілля. Перед легуванням азотом активоване вугілля сушили при 105 °C.

Азот вводили в активовані зразки з використанням розчину диціандіаміду (ДЦДА) в диметилформаміді (ДМФ) з масовим співвідношенням вуглецевий матеріал/ДЦДА, який дорівнює 1:20. Потім ДМФ видаляли в роторному випарнику. Легування здійснювали при 800 °C протягом 1 години в атмосфері аргону. Питому площу поверхні (м²/г), загальний об'єм пор (мм³/г) і середню ширину пор (нм) визначали за ізотермами адсорбції азоту з використанням приладу Quantachrome Nova 4200e. Вміст азоту оцінювали з використанням пристрою Vario Macro CHNSO. Площа поверхні матеріалу каталізатора за БЕТ (Брунауер-Еммет-Теллер) є дуже високою (2435 м²·г⁻¹), а середній діаметр пор складає 1,36 нм, і це показує, що даний матеріал має в основному мікропори. Після цього зразок подрібнювали на кульовому млині з використанням кульок з діоксиду цирконію і здійснювали вторинний піроліз в трубчастій печі при 800 °C в проточній атмосфері азоту. Площа поверхні за БЕТ змінювалася дуже мало (після другого піролізу 2245 м²·г⁻¹), а загальний об'єм пор (V_{заг.}) і значення середнього діаметра пор (L) збільшувалися. Результати вимірювань методом БЕТ представлені в Таблиці 1.

Таблиця 1.

Фізичні параметри отриманого з деревини, легovanого азотом вуглецю до вторинного піролізу і після нього.

	S, м ² /г	V _{заг.} , см ³ /г	L, нм
ERT-01	2435	1,27	1,36
ERT-01 (після другого піролізу)	2245	1,34	1,63

Визначення фізичних характеристик

Форму і розмір частинок каталізатора досліджували з використанням просвічувального електронного мікроскопа Теспаі G2 F20 X-TWIN, оснащеного ЕДРА-спектрометром і детектором РПЕМ. Для досліджень за допомогою мікроскопа 10 мг зразок спочатку обробляли ультразвуком в 1 мл етанолу протягом 1 год., а потім осаджували на Cu-сітку, вкриту суцільною плівкою вуглецю.

Для аналізу методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) використовували спектрометр Thermo Scientific ESCALAB 250Xi із збудженням під впливом монохроматичного випромінювання Al K α (h ν = 1486,6 eV). Для накопичення оглядових спектрів і спектрів з високою роздільною здатністю використовували значення енергії проходження напівсферичного аналізатора енергії електронів, на рівні 40 eV і 20 eV, відповідно. Енергетична шкала системи була відкалібрована відносно положень піків Au 4f7/2, Ag 3d5/2 і Cu 2p3/2. Для процедур деконволюції піків і розрахунку концентрації атомів використовували програмне

забезпечення Advantage спектрометра ESCALAB 250Xi. Всі процедури апроксимації спектрів виконували з використанням симетричних піків і співвідношення функції Гауса-Лоренца, яке дорівнює 70:30, якщо в тексті не зазначено іншого.

Раманівські спектри реєстрували з використанням спектрометра inVia Raman (фірма Renishaw, Великобританія), оснащеного ПЗС-камерою з термоелектричним охолодженням (-70°C) і мікроскопом. Раманівські спектри отримували при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм, яке отримували з твердотільного лазера з діодним накачуванням (DPSS) (фірма Renishaw, Великобританія). Для реєстрації спектрів використовували лінзу з об'єктивом, яка характеризується числовою апертурою (NA) $20\times/0,40$ і ґратами 1800 ліній/мм. Час накопичення становив 40 с. Щоб уникнути руйнування зразка, енергію лазера, що впливає на зразок, обмежували величиною 0,6 мВт. Раманівські частоти калібрували з використанням полістиролового стандарту. Параметри смуг визначали шляхом апроксимації експериментальних спектрів до компонентів, які мають форму кривої Гауса-Лоренца, при використанні програмного забезпечення GRAMS/A1 8.0 (фірма Thermo Scientific).

Виготовлення електрода і визначення електрохімічних характеристик
Як матеріал основи для виконання вимірювань на обертальному дисковому електроді (ОДЕ) використовували скловуглецеві (СУ) дискові електроди з геометричною (A) площею $0,2\text{ см}^2$. Електроди полірували з використанням пасти з оксиду алюмінію з розміром частинок 1 і $0,3\text{ мкм}$ (Al_2O_3 , фірма Buehler). Після полірування електроди протягом 5 хвилин обробляли ультразвуком в ізопропанолі (фірма Sigma-Aldrich) і в воді, очищеній в системі Milli-Q. Каталізаторне чорнило з концентрацією $4\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ в ізопропанолі готували при використанні 0,25 % іономіра AS-04 OH^- (фірма Tokuyama Corp., Японія) з подальшою обробкою ультразвуком протягом 1 год. Електроди рівномірно покривали матеріалом каталізатора шляхом крапельного нанесення 20 мкл приготовлених раніше каталізаторних чорнил. Після нанесення покриття електроди висушували в печі при 60°C .

Електрохімічні вимірювання здійснювали з використанням методу ОДЕ. Для вимірювань методом ОДЕ використовували ротор Pine AFMSRCE (фірма Pine, США) і блок контролю швидкості. Програмним забезпеченням, яке використовували для контролювання експериментів, була програма Nova 2.1.2 (фірма Metrohm Autolab P.V., Нідерланди), а потенціал прикладали за допомогою потенціостату/гальваностату Autolab PGSTAT 128N (фірма Metrohm Autolab P.V., Нідерланди).

Всі електрохімічні випробування здійснювали в трьохелектродній комірці з використанням Pt фольги як лічильника і насиченого каломельного електрода (НКЕ) як електрода порівняння. Всі потенціали в даній роботі співвідносяться з електродом НКЕ.

Електрохімічні вимірювання виконували в розчині КОН з концентрацією 0,1 М за кімнатної температури ($23\pm 1^{\circ}\text{C}$). Для дослідження РБК і вимірювання фону розчин насичували O_2 (6,0), утворений розчин насичували N_2 (5,0). В ході вимірювання підтримували безперервний потік газів крізь розчин.

Для випробування стабільності матеріалу каталізатора застосовували метод ОДЕ з використанням 1000 циклів потеціалу з швидкістю сканування $100\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. В ході випробувань на стабільність швидкість обертання встановлювали на рівні 960 об./хв. Після кожних 100 циклів реєстрували вольтамперограми з лінійною розгорткою (LSV) з використанням швидкості сканування $10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

Результати та обговорення

Визначення фізичних характеристик N-легованих каталізаторів, отриманих з деревини

Мікроструктура утвореного N-легованого матеріалу каталізатора, отриманого з деревини, досліджувалась методом ПЕМ і показана на Фіг. 1a і 1b. Виходячи з Фіг. 1b, можна бачити, що даний матеріал складається з об'ємків, утворених графітовими ґратами, і областей аморфного вуглецю, який має пористу структуру. Товщина 10-шарової частинки каталізатора становить 3,55 нм, і, отже, міжшарова відстань між двома шарами складає $\sim 0,35\text{ нм}$. Зазвичай міжшарова відстань в малошаровому графені також становить 0,35 нм, що явно вказує на графеноподібну структуру матеріалу каталізатора.

Склад поверхні каталізатора вивчали з використанням методу РФЕС. Виходячи з оглядових спектрів РФЕС, можна визначати піки $\text{C}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$, $\text{N}1\text{s}$. РФЕС-спектри високого розрізнення для $\text{C}1\text{s}$ і $\text{N}1\text{s}$ представлені на Фіг. 2a і 2b, відповідно. Пік $\text{C}1\text{s}$ утворює в основному sp^2 -гібридизований вуглець. Інтенсивність піка $\text{N}1\text{s}$ є досить низькою, але його також можна піддавати деконволюції. Оскільки широко поширеним є припущення, що електрохімічна активність пов'язана скоріше з різними типами поверхневого азоту, ніж із загальним вмістом азоту, пік $\text{N}1\text{s}$ апроксимували, і можна було ідентифікувати чотири піку: $\text{N}1$ (піридиновий N $398,23\text{ еВ}$), $\text{N}2$ (піроловий N $400,26\text{ еВ}$), $\text{N}3$ (графітовий N $401,76\text{ еВ}$), $\text{N}4$ (піридиноксидний N;

404,16 eV). Загальний вміст азоту на зазначеному матеріалі каталізатора становив лише 1,84 %, але найбільша частина азоту перебувала в піридиновій формі (43 %). Другою важливою формою азоту є графітовий N, вміст якого в зразку становив 17 %.

Методом Раман-спектроскопії можна отримувати багато інформації про структуру та розпорядкованість вуглецевої сітки в матеріалах на основі вуглецю. На Фіг. 3 показаний раманівський спектр матеріалу каталізатора на основі N-легованого вільхового деревного вугілля, отриманий при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм, в спектральній області 400-3200 cm^{-1} . Дві інтенсивні смуги близько 1345 і 1594 cm^{-1} належать до характеристичних мод вуглецевої сітки, D і G. Смуга G з симетрією E_{2g} пов'язана з відносним рухом електронних пар атома вуглецю в площині sp^2 -гібридації. Зазначена мода завжди дозволена в матеріалах на основі вуглецю. Мода D з симетрією A_{1g} з'являється в результаті валентних коливань ароматичних циклів; для активації зазначеної моди потрібна наявність дефектів. Параметри згаданих смуг оцінювали шляхом апроксимування експериментального контуру за допомогою чотирьох компонентів кривих Гауса-Лоренца в області частот 900-1800 cm^{-1} . Знайдено, що значення ширини смуг D і G, що визначаються як повна ширина на половині максимальної інтенсивності (FWHM), складають 204 і 79 cm^{-1} , відповідно. Така велика ширина смуг і високе співвідношення відносних інтенсивностей смуг D і G ($I(D)/I(G) \approx 1$) вказують на значне розупорядкування вуглецевої сітки досліджуваного матеріалу.

Дослідження відновлення O_2 методом обертового дискового електрода

Активність попередньо отриманого з деревини N-легованого вуглецевого матеріалу в реакції РВК вивчали за допомогою методу ОДЕ на СВ-електродах в розчині КОН з концентрацією 0,1 М.

Результати експерименту ОДЕ показані на Фіг. 4. Для оцінки активності матеріалу каталізатора в реакції РВК важливим критерієм є початковий потенціал ($E_{\text{поч.}}$), який для легованого азотом вуглецю, отриманого з деревини, становить приблизно -0,09 В відносно НКЕ. З Фіг. 4 також можна бачити, що незважаючи на збільшення швидкості обертання, початковий потенціал залишається одним і тим же, що вказує на, щонайменше, короточасну стабільність каталізатора. Аналогічні тенденції раніше спостерігали Ну та ін., які вивчали леговану азотом гідроксипропілметилцелюлозу під час протікання РВК в лужному середовищі. С. Ну, Y. Zhou, R. Ma, Q. Liu, J. Wang, Reactive template synthesis of nitrogen-doped graphene-like carbon nanosheets derived from hydroxypropyl methylcellulose and dicyandiamide as efficient oxygen reduction electrocatalysts, J. Power Sources. 345 (2017) 120-130. Хоча електрокаталітична активність їх каталізатора була подібна до активності каталізатора, представленого в даній роботі, важливо відзначити, що завантаження каталізатора, який використовується авторами Ну та ін., була вищою ніж та, що використовується в даній заявці. Також Хан та ін. синтезували N-леговані, пустотілі мезопористі наносфери з площею поверхні за БЕТ, яка дорівнює 770 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, і вмістом азоту 4,4-6,7 %, але в їх роботі завантаження каталізатора теж було вищим. С. Хан, S. Wang, J. Wang, M. Li, J. Deng, H. Li, Y. Wang, Controlled synthesis of sustainable N-doped hollow core-mesoporous shell carbonaceous nanospheres from biomass, Nano Res. 7 (2014) 1809-1819. Таким чином очевидно, що електрокаталітичну активність відносно РВК, представлену в даній роботі, можна порівняти з тією активністю, що була описана раніше для аналогічних матеріалів каталізаторів, або навіть перевищує її.

Графіки Кутецького-Левіча (K-L) будували також з використанням даних з поляризації в реакції відновлення O_2 , показаних на Фіг. 4. Для цього використовували рівняння K-L:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = -\frac{1}{nFAkc_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFAD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} c_{O_2}^b \omega^{1/2}} \quad (1)$$

де I є вимірювано експериментально силою струму, з якої вираховано фоновий струм, I_k і I_d є кінетичним і дифузним струмами, відповідно, k є електрохімічною константою швидкості для відновлення O_2 , $c_{O_2}^b$ є концентрацією кисню в об'ємі ($1,2 \times 10^{-6}$ мол. cm^{-3}), F є константою Фарадея (96,485 С мол. $^{-1}$), D_{O_2} є коефіцієнтом дифузії O_2 в розчині КОН за концентрації 0,1 М ($1,9 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν є кінематичною в'язкістю розчину (0,01 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), а ω є швидкістю обертання електрода (рад $\cdot \text{s}^{-1}$).

На Фіг. 5 показані графічні залежності KL, побудовані на основі кривих поляризації РВК за різних швидкостей обертання в розчині КОН концентрації 0,1 М. Дані лінії відображають залежність, близьку до лінійної, а відрізки, які відсікаються на осі екстраполювати лініями KL, близькими до нуля, і це вказує на те, що процес відновлення обмежений дифузією в межах досліджуваного діапазону потенціалів. З використанням рівняння K-L вираховували також кількість електронів, які переносяться в розрахунок на одну молекулу O_2 (n) за різних

потенціалів (вставка на Фіг. 5). Значення n є близьким до 4 у всьому діапазоні потенціалів. Зазвичай значення n , яке дорівнює 4, вказує на те, що кисень зазнає прямого відновлення до води, але за допомогою аналізу KL неможливо визначити, чи є воно прямим 4-електронним відновленням кисню або маршрутом відновлення через інтермедіат (відновлення $2e^- + 2H^+$).

Важливим фактором для застосування паливного елемента або метало-повітряної батареї також є стабільність. Результати випробувань на стабільність N-легованого каталізатора на основі деревини протягом 1000 циклів зміни потенціалу в діапазоні від 0 до -1,2 В відносно НКЕ показані на Фіг. 6. Початковий і напівхвильовий потенціали істотно не змінювалися протягом 1000 циклів зміни потенціалу в лужному середовищі. Однак може спостерігатися невелика зміна значень дифузійного струму, а це означає, що, імовірно, змінюється морфологія каталізатора на електроді, але не виявляється ніякого впливу на активні центри. Інша можливість, а, найімовірніше, причина появи цього могла полягати в тому, що в ході випробування на стабільність від електрода відокремлюється невелика кількість матеріалу каталізатора.

Порівняння кривих поляризації відновлення кисню в розчині КОН концентрації 0,1 М показане на Фіг. 7. З метою порівняння додані отримані методом ОДЕ криві поляризації для наступних каталітичних матеріалів: СВ, Vulcan XC 72R і промислового каталізатора 20 % Pt/C. Початковий і напівхвильовий потенціали N-легованого каталізатора на основі деревини є набагато більш позитивними в порівнянні з немодифікованим СВ і найбільш широко використовуваним носієм каталізаторів, Vulcan XC 72R. У порівнянні з каталізатором 20 % Pt/C спостерігається слабке негативне зміщення початкового потенціалу, але в той же час щільність дифузійного струму досягає набагато більш високого значення в порівнянні з промисловим платиновим каталізатором.

У додатковому експерименті для виконання вимірювань з обертальним дисковим електродом (ОДЕ) як матеріал основи використовували скловуглецеві (СВ) дискові електроди з геометричною (А) площею 0,2 см². З каталізаторів готували шість різних каталізаторних чорнила і піддавали їх термообробці з наступними різними швидкостями нагрівання (дивіться Фіг. 9):

1. Нагрівання від 23 °С до 800 °С за 1-3 с,
2. Нагрівання від 23 °С до 800 °С за 5-10 с,
3. Нагрівання від 23 °С до 800 °С зі швидкістю 10 °С/хв.
4. Нагрівання від 23 °С до 800 °С зі швидкістю 5 °С/хв.
5. Нагрівання від 23 °С до 800 °С за 5-10 с (додатковий приклад к2)
6. Нагрівання від 23 °С до 800 °С зі швидкістю 40 °С/хв.

Каталізаторне чорнило з концентрацією 4 мг·мл⁻¹ в ізопропанолі отримували з використанням 0,25 % іономіра AS-04 OH⁻ (фірма Токуяата Согр., Японія) як зв'язуючого, з подальшою обробкою ультразвуком протягом 1 год. Електроди рівномірно покривали каталітичними матеріалами шляхом крапельного нанесення 20 мкл приготовлених раніше каталізаторних чорнил. Після нанесення покриття електроди висушували в печі при 60°С.

Електрохімічні вимірювання виконували із застосуванням методу ОДЕ. Для проведення вимірювань методом ОДЕ використовували радіометричний ротор і блок контролю швидкості. Потенціал прикладали за допомогою потенціостату/гальваностату Autolab PGSTAT 128N (фірма Metrohm Autolab P.V., Нідерланди).

Всі електрохімічні випробування здійснювали в трьохелектродній комірці з використанням Pt фольги як лічильника і насиченого каломельного електрода (НКЕ) як електрода порівняння. Всі потенціали в даній роботі співвідносяться з електродом НКЕ.

Електрохімічні вимірювання виконували в розчині КОН концентрації 0,1 М за кімнатної температури (23±1°С). Для вивчення реакції відновлення кисню розчин насичували O₂ (6,0).

Результати, отримані методом ОДЕ, представлені на Фіг. 9, дозволяють авторам адекватно порівнювати каталітичні властивості матеріалу каталізатора, що зазнає піролізу за різних швидкостей нагрівання. На графіку відображений електричний струм, що проходить крізь кожен матеріал каталізатора, як функцію різниці потенціалів. Відзначимо, що осі є інвертованими, так що з підвищенням напруги (переміщення справа наліво по осі X) збільшується струм (переміщення зверху вниз по осі Y). Можна бачити, що зразки 1, 2 і 5 пропускають помітно сильніший струм, ніж зразки 3, 4 і 6 за тієї ж напруги, що робить їх більш придатними для застосування як електродів.

Вищеописані електрокаталітичні властивості синтезованих N-легованих вуглецевих каталізаторів, отриманих з деревини, можна пов'язати з дуже високою площею поверхні і збільшеним об'ємом пор каталізатора, який зростає в процесі вторинного піролізу. Це можна було б також зв'язати з високим відсотковим вмістом піридинового азоту в N-легованому матеріалі і недостатнім числом дефектів упаковки графенових шарів. Синергія всіх зазначених характеристик повинна пояснювати суттєву активність нового електрокаталізатора, отриманого

з деревини, в РВК. В цілому, дана робота відкриває перспективи для розробки високоефективних, дешевих і електрохімічних активних нановуглецевих матеріалів як варіантів рішень, призначених для зберігання і перетворення енергії, шляхом використання біомаси деревини як поновлюваного і біологічного джерела вуглецю.

Резюмуючи вищевикладене, відзначимо, що отриманий з деревини, легований азотом вуглецевий каталізатор був отриманий з використанням вільхової тирси як джерела вуглецю. У порівнянні зі скловуглецем і найбільш широко використовуваним промисловим вуглецем ХС 72R, отриманий з деревини N-легований вуглець демонструє помітно вищу електрокаталітичну активність в РВК. Початковий потенціал, який дорівнює -0,09 В відносно НКЕ, і напівхвильовий потенціал, який дорівнює -0,16 В відносно НКЕ, в лужному середовищі, поряд з високою стабільністю, роблять його перспективною альтернативою каталізаторам попереднього рівня техніки на основі дорогоцінних металів і чудовим носієм каталізаторів у багатьох різних галузях застосування. Перевага отриманих з деревини каталізаторів демонструється рівно такою ж активністю в РВК в розчині КОН концентрації 0,1 М, як і для промислового каталізатора 20 % Pt/C. Таку електрокаталітичну активність в лужному середовищі можна пояснити синергетичним ефектом великої площі поверхні і об'єму пор, високим вмістом піридинового азоту і низьким вмістом дефектів упаковки в N-легованому вуглецевому каталізаторі. Внаслідок цього, в даній роботі вдалося запропонувати гнучку стратегію синтезу для створення високоактивних багатофункціональних матеріалів на основі біомаси деревини, призначених для різних варіантів рішень для зберігання і перетворення енергії.

Всі необов'язкові і кращі ознаки і модифікації описаних варіантів реалізації і залежних пунктів формули винаходу можуть бути застосовані в усіх аспектах даного винаходу, зазначених у даному документі. Крім того, окремі ознаки залежних пунктів формули винаходу, а також всі необов'язкові і кращі ознаки і модифікації описаних варіантів реалізації можуть поєднуватися і взаємно замінюватися одні одними.

Опис, представлений в заявці на патент Великобританії №1819118.9, на підставі якої заявляється пріоритет за цією заявкою, і в рефераті, доданому до зазначеної заявки, включені до даного документа як посилання.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання вуглецевого наноматеріалу для застосування його як каталізатора, який включає наступні стадії:

(а) отримання попередника, який є джерелом лігніну,

(b) нагрівання попередника до температури активації, яка становить від 700 до 800 °С, в присутності лужного розчину з метою отримання активованого попередника, і

(c) здійснення реакції активованого попередника з джерелом атомів азоту з метою легування активованого попередника атомами азоту,

при цьому попередник на стадії (b) нагрівають до температури активації зі швидкістю щонайменше 500 °С за хвилину.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що швидкість нагрівання складає щонайменше 1000 °С за хвилину.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що швидкість нагрівання складає щонайменше 4000 °С за хвилину.

4. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що стадія (c) відбувається за температури 700-900 °С.

5. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що включає наступну додаткову стадію

(d) нагрівання легovanого попередника, отриманого на стадії (c), в інертній атмосфері до температури 700-900 °С.

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що легований попередник, отриманий на стадії (c), розмелюють з метою збільшення площі його поверхні або до здійснення стадії (d), або в процесі проведення стадії (d).

7. Спосіб за одним з пп. 5 або 6, який **відрізняється** тим, що нагрівання на стадії (d) здійснюють зі швидкістю щонайменше 500 °С за хвилину, необов'язково щонайменше 1000 °С за хвилину або щонайменше 4000 °С за хвилину.

8. Спосіб за одним з пп. 5-7, який **відрізняється** тим, що продукт стадії (d) віддаляють від джерела нагрівання і дозволяють йому охолонути за кімнатної температури в присутності інертного газу.

9. Спосіб за одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що лужний розчин стадії (b) є

розчином гідроксиду.

10. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що джерелом атомів азоту на стадії (с) є диціандіамід (ДЦДА).

5 11. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що джерелом лігніну є вільхове вугілля або чорний луг.

12. Вуглецевий наноматеріал, який отриманий способом за одним з попередніх пунктів.

13. Паливний елемент, який включає каталізатор, утворений із вуглецевого наноматеріалу за п. 12.

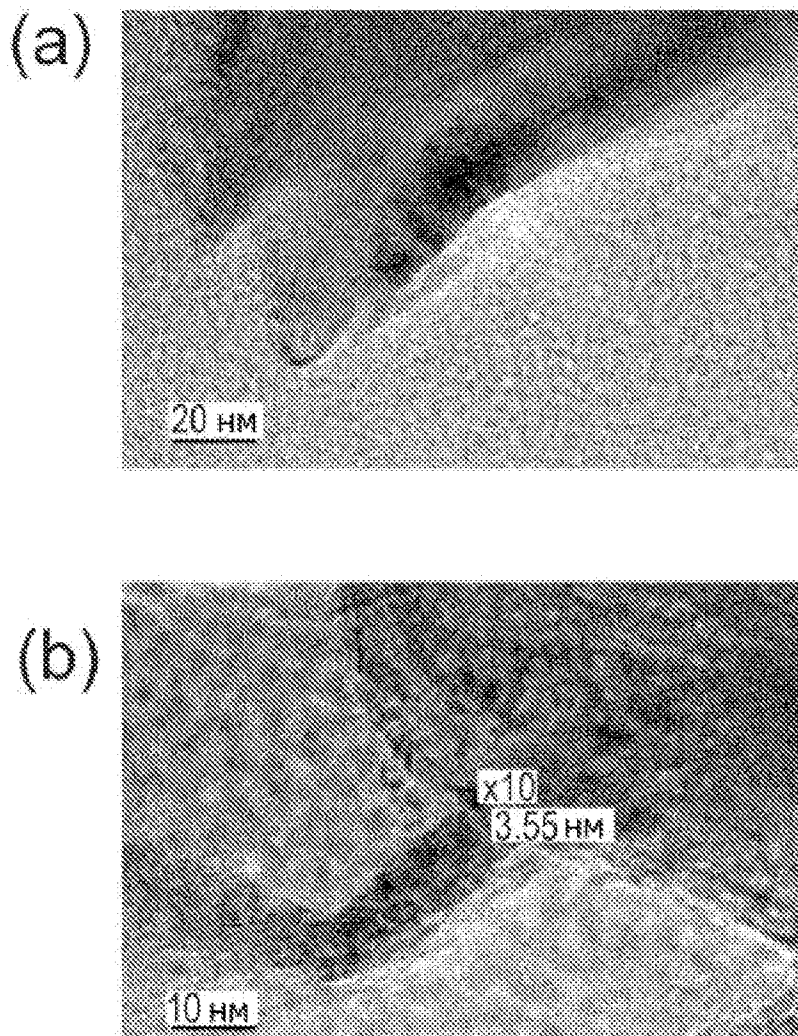


Fig. 1

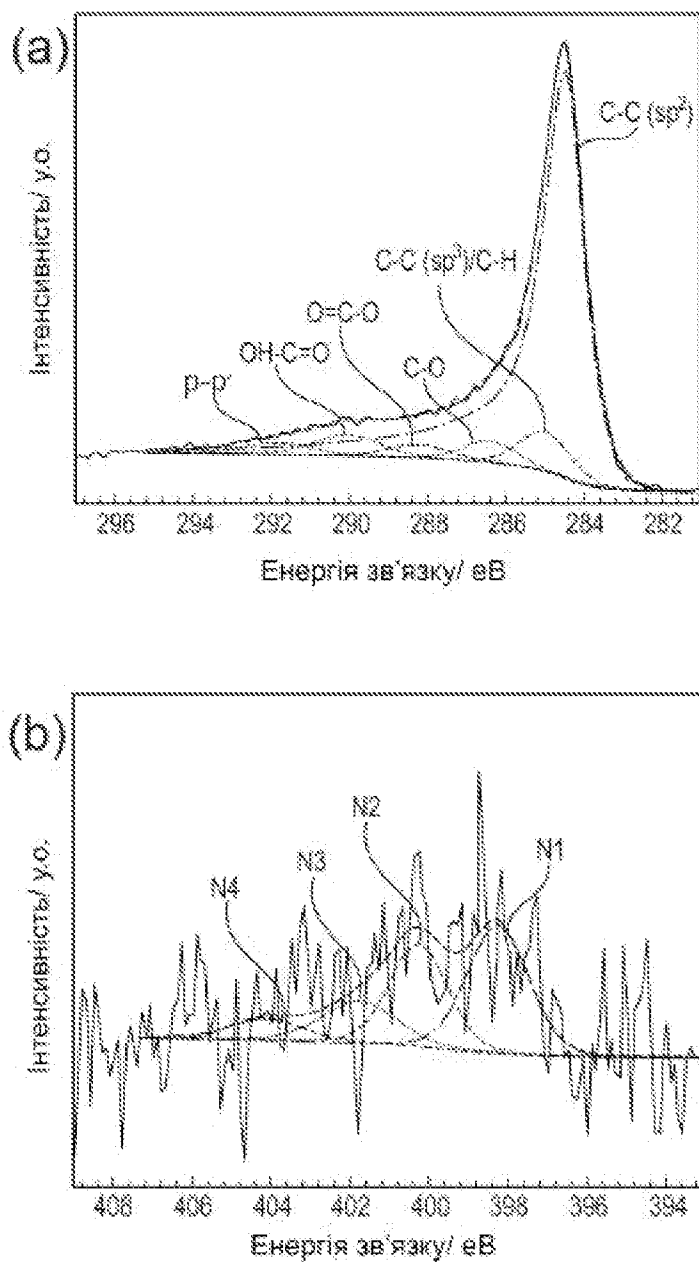


Fig. 2

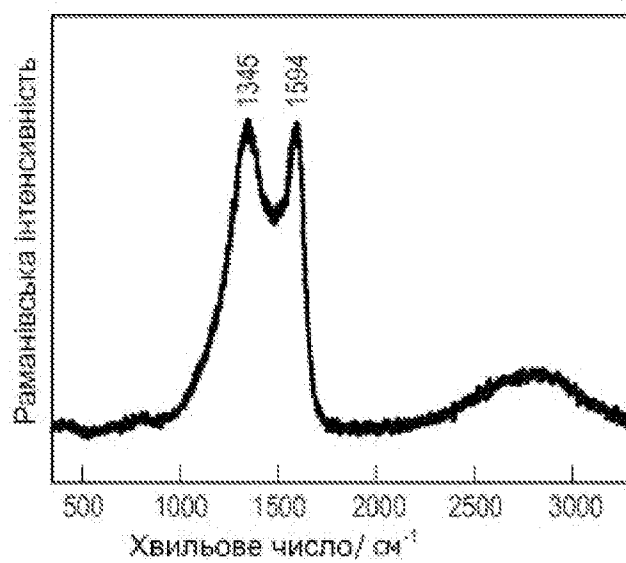


Fig. 3

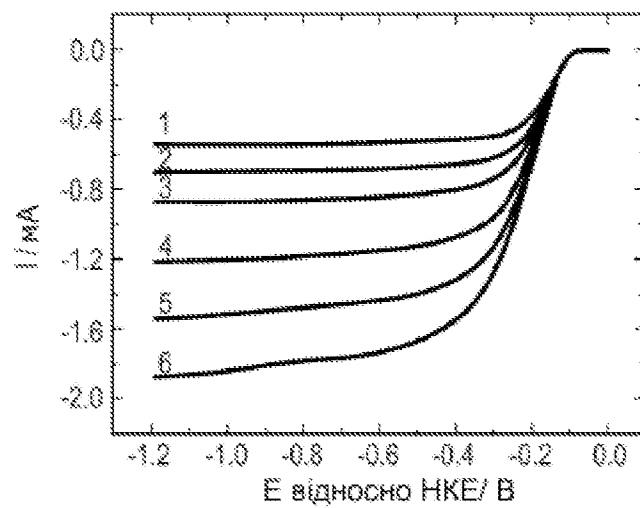


Fig. 4

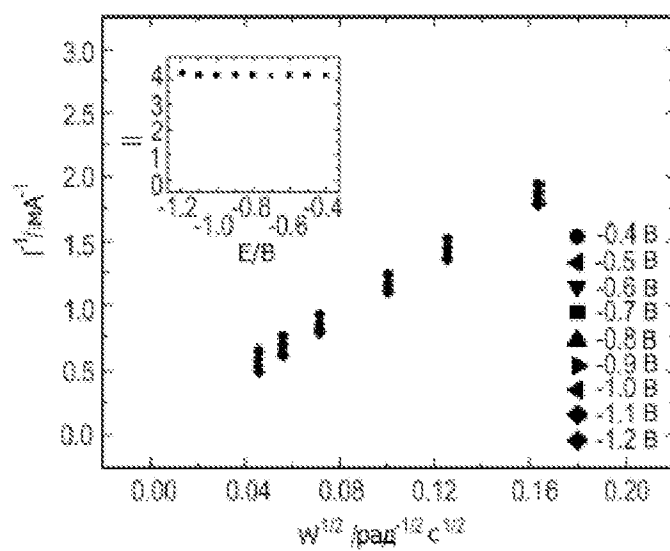


Fig. 5

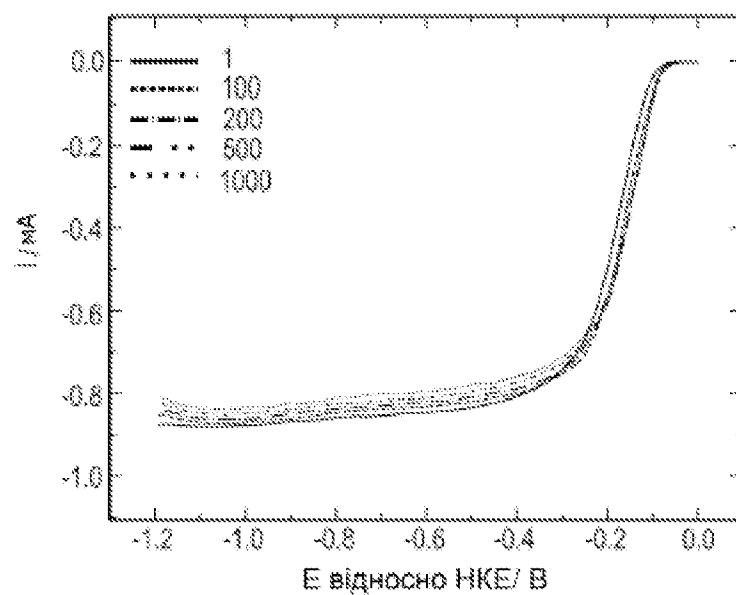
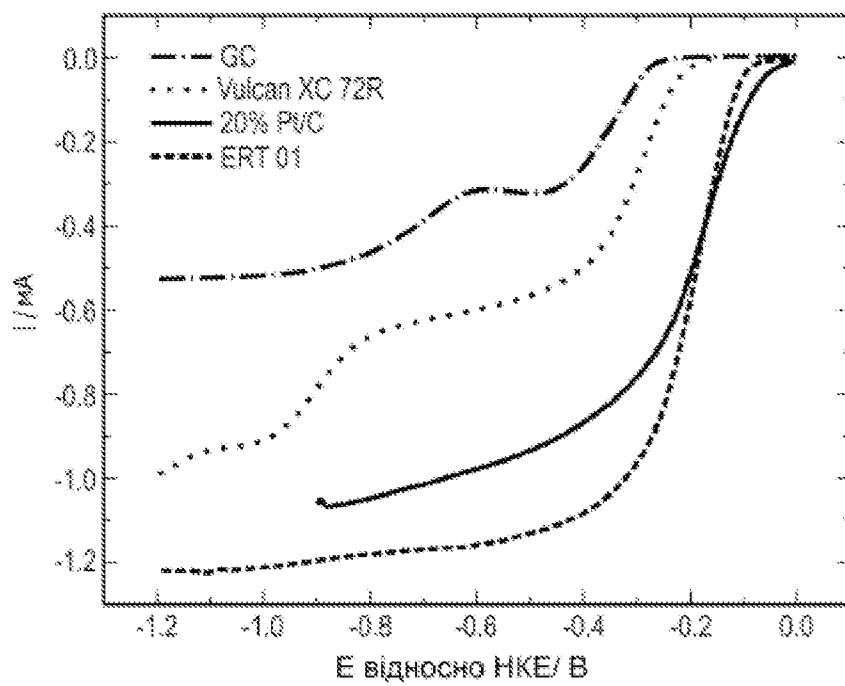


Fig. 6



Фіг. 7

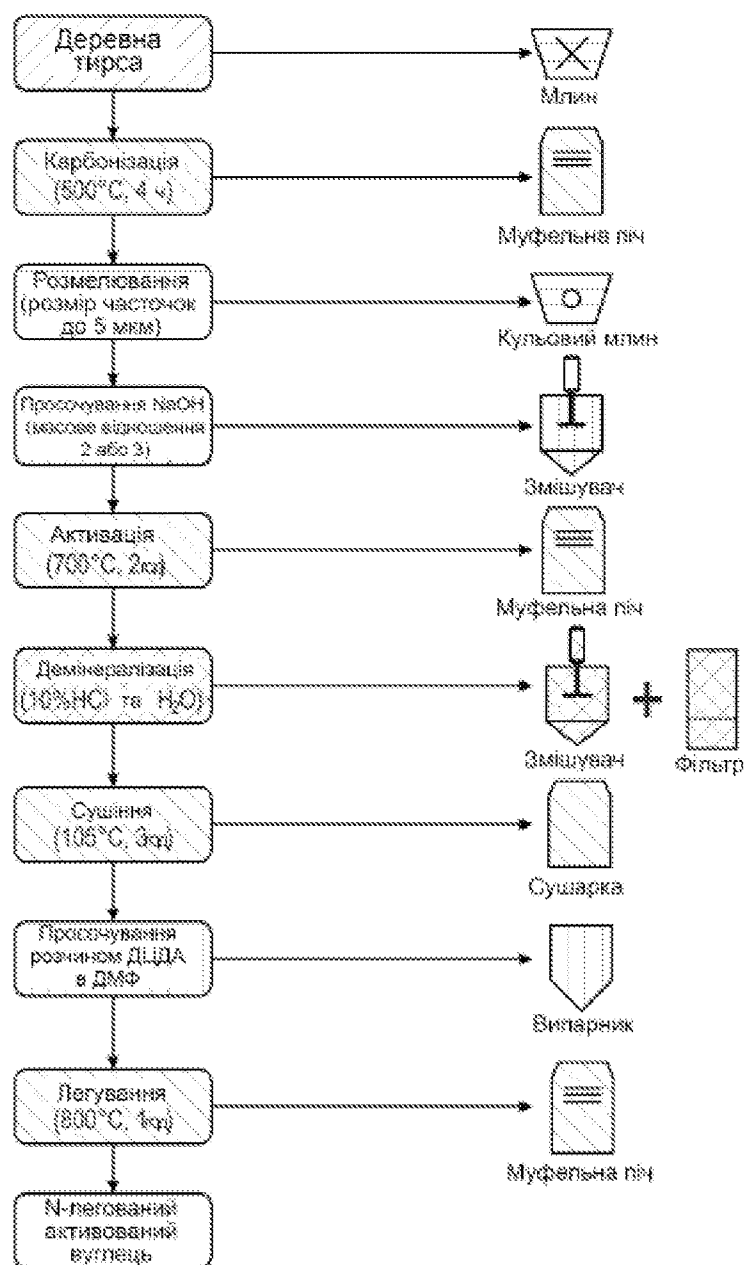
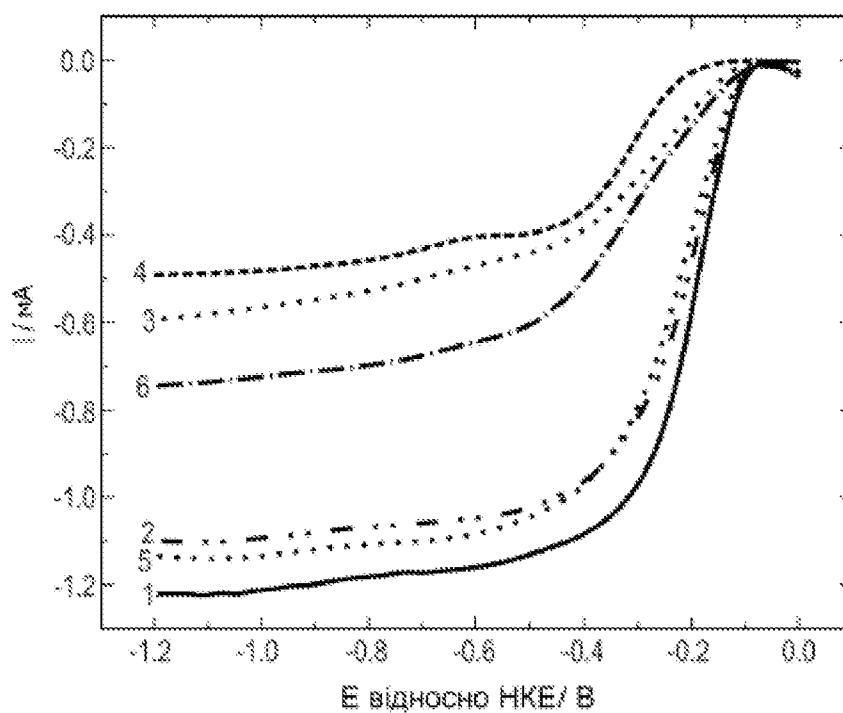


Fig. 8



Фиг. 9