

PACS numbers: 61.48.De, 68.35.bp, 68.37.Lp, 68.43.Mn, 68.47.Gh, 82.45.Jn, 82.45.Yz

## **Электродный катализ на нанокompозитах в кислородных электродах низкотемпературных топливных элементов**

М. О. Данилов, И. А. Слободянюк, Г. Я. Колбасов, И. А. Русецкий

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Получены нанокompозиты из углеродных нанотрубок с нанесёнными катализаторами, которые исследовали в кислородных электродах. Определены коэффициенты  $a$  уравнения Тафеля для выделения молекулярного кислорода на этих катализаторах. Обнаружена зависимость характеристик кислородных электродов от величины коэффициента  $a$  для реакции выделения кислорода. Дано объяснение и высказано предположение о возможности прогнозирования каталитических свойств материалов.

Одержано нанокompозити вуглецевих нанотрубок з нанесеними катализаторами, які дослідили в якості кисневих електрод. Визначено коефіцієнти  $a$  в рівнянні Тафеля для виділення молекулярного кисню на цих катализаторах. Встановлено залежність характеристик кисневих електрод від величини коефіцієнту  $a$  для реакції виділення кисню. Дано роз'яснення та висловлено припущення про можливість прогнозування каталітичних властивостей матеріалів.

Nanocomposites are fabricated from carbon nanotubes with supported catalysts, which are investigated as the oxygen electrodes. The coefficients  $a$  in the Tafel equation for the evolution of molecular oxygen on these catalysts are determined. Dependence of the oxygen electrodes characteristics on magnitude of the  $a$  coefficient for oxygen-evolution reaction on catalysts is revealed. The explanation is proposed and the possibility of predicting the catalytic properties of materials is suggested.

**Ключевые слова:** углеродные нанокompозиты, катализаторы, электродный катализ, химические источники тока.

*(Получено 17 ноября 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Химические источники тока и топливные элементы, в которых происходят электрокаталитические процессы, относятся к альтернативной или малой энергетике. В настоящее время по суммарной энергетической емкости энергия, вырабатываемая всеми существующими в мире источниками тока, равняется энергии, генерируемой атомными, тепловыми и гидроэлектростанциями вместе взятыми. Поэтому исследования связанные с генерацией электрического тока очень актуальны в настоящее время.

В обзоре по электрокатализу [1] показано, что основным механизмом, с помощью которого объясняли его закономерности, основывался на модели активированной хемосорбции.

В настоящее время в ряде работ [2–4] показан альтернативный механизм, известный как модель «зарождающегося гидроксид/адатом-медиатора» (ЗГАМ) [5]. Потребность в новых подходах к катализу стала особенно насущной после того, как Харута и другие [6] обнаружили удивительную каталитическую активность наночастиц золота нанесенных на оксидные подложки. В своей работе Бёрк и другие [5] описывая ЗГАМ, сделали особый упор на роль неравновесных поверхностных состояний металла, в которых активные атомы на поверхности могут претерпевать быстрые окислительно-восстановительные электронные переходы при низких потенциалах и служить медиаторами в электрокаталитических процессах. Поверхностные атомы или оксидные группы, — активные центры, — рассматриваются не просто как «якоря» для адсорбции; эти частицы с небольшим заполнением поверхности претерпевают химические или электрохимические превращения как часть электрокаталитических процессов.

В работе [7,8] для платины предлагается два механизма: это активированная хемосорбция и ЗГАМ которые работают для разных реакций на этом катализаторе. В работе [9] показана роль интенсивных параметров, таких как тафелевский наклон и точка нулевого заряда для оксидных электродов, с помощью которых можно разделить электронные и геометрические факторы в электрокатализе. Однако как следует из этих работ, не существует единой теории позволяющей описать электрокаталитические процессы. Поэтому, основываясь на описанных в литературе подходах можно предложить следующее.

В основе всех электрокаталитических процессов лежит компромиссный потенциал электрохимических реакций, протекающих на электроде, состоящем из катализатора и носителя. Величина этого компромиссного потенциала зависит от потенциалов и токов обмена электрохимических реакций, проходящих параллельно на этом электроде. Если предположить, что адсорбция реагента и присо-

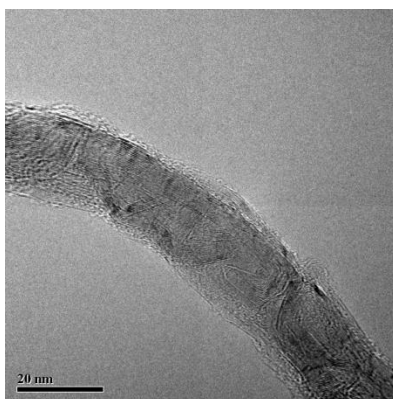
единение электронов локализуются и протекают или на катализаторе, или на носителе то, подбирая соответствующую пару катализатор–носитель можно влиять на электрокаталитические свойства такого электрода. Рассмотрим возможность такого влияния на каталитические свойства электродов для реакции восстановления кислорода, протекающей в кислородных электродах топливных элементов.

Целью нашей работы явилось исследование возможности оценки электрокаталитических свойств получаемых наноструктурных композитов для применения их в качестве электродных материалов для кислородных электродов химических источников тока.

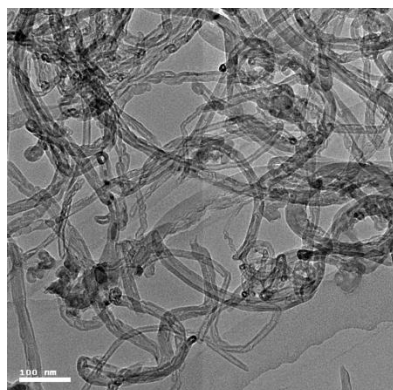
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя катализаторов использовали многостенные углеродные нанотрубки (МНТ). Их получали каталитическим пиролизом этилена на катализаторе [10]. Получали продукт в виде черного порошка с насыпной плотностью 25–30 г/дм<sup>3</sup>. Внешний диаметр нанотрубок составлял около 10–30 нм, удельная поверхность 230 м<sup>2</sup>/г, массовое содержание минеральных примесей в неочищенном продукте 15–20%. МНТ очищали от примесей катализатора путем обработки раствором фтористоводородной кислоты.

Двухслойные кислородные электроды готовили прессованием. Гидрофобный слой содержал 0,07 г/см<sup>2</sup> ацетиленовой сажи с 25% содержанием политетрафторэтилена, а активный слой содержал 0,02 г/см<sup>2</sup> МНТ, модифицированных разными катализаторами, с 5% содержанием политетрафторэтилена. Исследования проводили в макете топливного элемента [11]. В качестве анода использовали цинк. Для исследований в качестве катализатора использовали металлы и оксиды. Из металлов были выбраны платина, никель и свинец [12, 13]. Из оксидов использовали марганец [14], молибден [15], хром [16], кобальт и ниобий. Катализаторы были нанесены разработанными нами электрохимическими и химическими методами нанесения [12–16]. Электрохимические характеристики снимали в гальваностатическом режиме. Источником кислорода служил U-образный электролизер со щелочным электролитом. Кислород подавался к газовым электродам под избыточным давлением 0,01 мПа. Перед работой кислородный электрод продували кислородом в течение часа. Для исследования поляризационных кривых выделения кислорода были использованы пластины из гладкого никеля площадью 1 см<sup>2</sup> с нанесенными на поверхность катализаторами при тех же условиях что и на МНТ. Электролитом служил раствор 6М КОН марки «ЧДА». Для всех исследований электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод, соединенный через солевой мостик.



**Рис. 1.** Микрофотографии нанокomпозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными оксидом молибдена с содержанием 5 масс.% элементарного молибдена со средним размером частиц 3–10 нм.

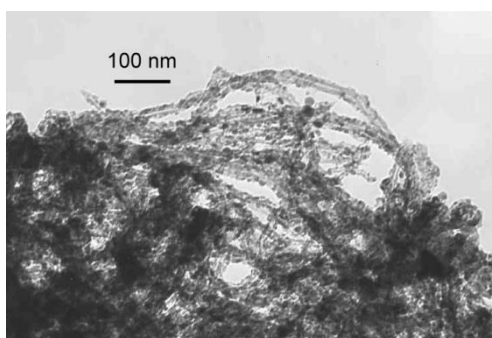


**Рис. 2.** Микрофотографии нанокomпозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными оксидом хрома с содержанием 5 масс.% элементарного хрома со средним размером частиц 10–15 нм.

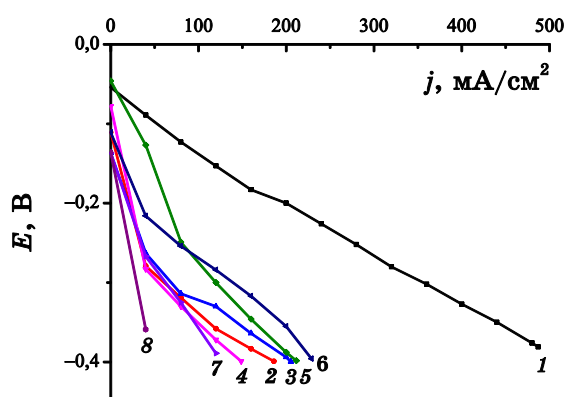
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные микрофотографии нанокomпозитов на основе оксида молибдена оксида хрома и диоксида марганца приведены на **рис. 1–3** соответственно. Как видно из этих микрофотографий нанесенные катализаторы имеют примерно одинаковый размер частиц.

На **рисунке 4** приведены зависимости потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активной массой на основе композитов из углеродных нанотрубок с нанесенными на них различными катализаторами: платина, свинец, никель в виде металла и оксиды молибдена, хрома, марганца и ниобия. Поляризационные



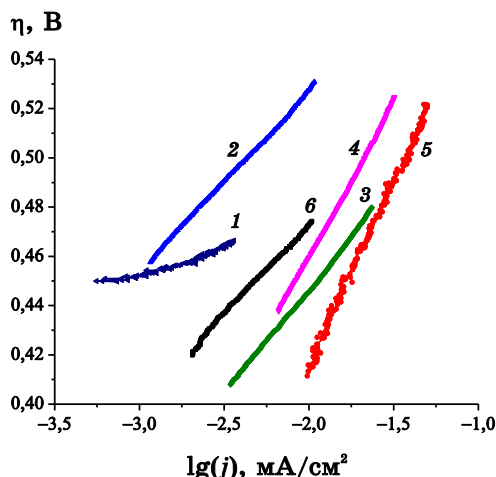
**Рис. 3.** Микрофотографии наноконпозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными оксидом марганца в количестве 20 масс.%. Средний размер частиц 10–15 нм.



**Рис. 4.** Зависимость потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активным слоем в количестве  $0,02 \text{ г/см}^2$  на основе композитов из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным катализатором в количестве 10 мас.%. 1 — платины, 2 — оксида молибдена, 3 — оксида ниобия, 4 — оксида кобальта, 5 — диоксида марганца, 6 — свинца, 7 — оксида хрома, 8 — никеля.

кривые выделения кислорода на этих катализаторах нанесенных на никелевые электроды представлены на рис. 5. При малых значениях плотностей тока и небольшой поляризации были рассчитаны коэффициенты  $a$  в уравнении Тафеля для реакции выделения молекулярного кислорода на этих электродах.

В **таблице** приведены полученные нами величины коэффициента  $a$  для выделения кислорода на Ni электроде с нанесенными на поверхность различными материалами, а также электрические характеристики кислородных электродов изготовленных из наноконпозитов на основе углеродных нанотрубок с нанесенными на



**Рис. 5.** Поляризационные кривые выделения кислорода в 6М растворе KOH на гладком никелевом электроде: 1 — покрытом слоем металлического никеля толщиной 20; 2 — покрытом слоем оксида хрома толщиной 20 мкм; 3 — покрытом слоем оксида кобальта толщиной 20 мкм; 4 — покрытом слоем оксида ниобия толщиной 20 мкм; 5 — покрытом слоем диоксида марганца толщиной 20 мкм; 6 — покрытом слоем платиновой черни толщиной 15 мкм.

них теми же катализаторами. Как видно из анализа рис. 4 и данных таблицы, наблюдается зависимость между величиной коэффициента  $a$  для выделения молекулярного кислорода на исследуемых материалах с электрическими характеристиками кислородных электродов на основе наноконпозитов из этих же материалов нанесенных на углеродные нанотрубки. Чем больше значение коэффициента  $a$  для реакции выделения молекулярного кислорода на исследуемом катализаторе, тем выше электрохимические характеристики имеют кислородные электроды на основе наноконпозитов из этих катализаторов и углеродных нанотрубок.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить следующим образом. Во время протекания на электроде электрокаталитической реакции восстановления кислорода проходит стадия подвода реагента, электрохимический акт переноса электрона и отвод реагентов. Исходя из предположения о локализации электрохимических реакций, применяя неоднородную систему катализатор-носитель с разными энергетическими барьерами для протекания различных стадий электрохимической реакции можно изменять каталитическую активность этой композиции. Подтверждение этому является факт увеличения каталитической активности на композитных электродах, по сравнению с чистыми материалами [17]. На активированном угле, пирографите и некоторых других

**ТАБЛИЦА.** Электрохимические характеристики разных каталитических материалов.

| Катализатор      | $j$ , мА/см <sup>2</sup> при 350 мВ для кислородных электродов | Коэффициент $a$ для реакции выделения кислорода |
|------------------|--|---|
| Платина          | 487  | 0,76  |
| Свинец           | 228  | 0,72  |
| Диоксид марганца | 211  | 0,7   |
| Оксид ниобия     | 205  | 0,7   |
| Оксид молибдена  | 186  | 0,62  |
| Оксид кобальта   | 148  | 0,61  |
| Оксид хрома      | 120  | 0,61  |
| Никель           | 40   | 0,52  |

катализаторах разрыв связи в молекуле кислорода не происходит из-за относительно небольшой энергии адсорбции на них молекулярного кислорода. Процесс в этом случае протекает через присоединение электрона к адсорбированной молекуле кислорода, которое лимитирует весь процесс восстановления кислорода [18]. То же происходит и на другом углеродном материале — углеродных нанотрубках.

Известно, что катализаторы, имеющие более высокую энергию адсорбции молекулярного кислорода, обладают более высоким перенапряжением выделения кислорода [19], а следовательно, с большим значением коэффициента  $a$  в уравнении Тафеля (1) для выделения молекулярного кислорода:

$$\eta = a + b \lg I. \quad (1)$$

Этот факт подтверждается тем, что по энергии хемосорбции кислорода и водорода металлы, в общем и целом также располагаются во взаимно обратном порядке. Исходя из сказанного для углеродных нанотрубок, с низкой энергией адсорбции кислорода, следует применять катализатор с высокой энергией адсорбции молекулярного кислорода, где легче будет адсорбироваться молекула кислорода и происходить растягивание связи в ней с возможным присоединением электронов. Следовательно, можно предположить, что катализаторы с меньшим значением коэффициента  $a$ , имеют меньшее значение перенапряжения выделения молекулярного кислорода на них и будут иметь меньшую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода на композитных кислородных электродах на их основе. Если выстроить ряд известных металлов соответственно увеличению коэффициента  $a$  для выделения кислорода в щелочной среде при малых значениях тока, он будет иметь следу-

ющий вид [20, 21]:



Следовательно, в ряду (2) каталитическая активность катализаторов, нанесенных на углеродный носитель, в реакции восстановления кислорода в щелочной среде должна увеличиваться от Co к Pt. Это подтверждается литературными данными, где платина обладает более высокой каталитической активностью по отношению к реакции восстановления кислорода в щелочных средах, чем другие металлы, когда они используются в качестве катализатора нанесенного на углеродистый носитель [22]. Как известно, значение коэффициента  $a$  зависит от природы материала, удельной поверхности, ориентации граней монокристалла, состава раствора, окисленности поверхности [20, 21]. При этом как мы видим, величина каталитической активности в реакции восстановления кислорода будет зависеть от ориентации грани кристаллу катализатора, о чем написано в работе [23], что тоже опосредованно подтверждает наше предположение.

Обнаруженная нами зависимость каталитической активности от перенапряжения выделения молекулярного кислорода на катализаторе (рис. 5, табл.), для электродов на основе композитов углеродных нанотрубок с нанесенными катализаторами также подтверждает выдвинутое предположение. В это же предположение укладывается факт каталитической активности у электродов на основе композиции МНТ и свинца, имеющего высокое значение перенапряжения выделения молекулярного кислорода в щелочных растворах. Диоксид марганца, обладающий высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода, также имеет высокие значения перенапряжения выделения кислорода в щелочных средах. У металлического никеля величина перенапряжения для реакции выделения кислорода значительно меньше, чем у свинца и диоксида марганца, что подтверждает уменьшение каталитической активности этих электродов в реакции восстановления кислорода. Добавки железа к диоксиду марганца, как известно, приводят к ухудшению электрохимических характеристик диоксида марганцевых кислородных электродов, что объясняется, как мы видим из приведенного выше ряда, более низким перенапряжением выделения кислорода, что также подтверждает предположение о локализации реакций.

Рассматривая описанные выше результаты исследований можно сформулировать следующее предположение, которое позволяет объяснить, почему те или иные материалы являются катализаторами выбранной реакции. Для электрокаталитической реакции, протекающей на электроде, состоящем из неоднородной системы



катализатор-носитель, необходимо подбирать материалы для катализатора и носителя с диаметрально противоположными свойствами по отношению к катализируемой реакции. Например, для реакции восстановления кислорода в щелочном электролите, если в качестве носителя катализатора выбрали углеродистый материал, у которого в щелочной среде относительно низкое перенапряжение выделения кислорода, то в качестве катализатора для этой среды необходимо взять материал с высоким перенапряжением выделения кислорода в щелочной среде. Следовательно, по разнице в величине электрохимического перенапряжения выделения исследуемого реагента в данной среде между катализатором и носителем можно судить о каталитической активности выбранной неоднородной композиции в реакции восстановления реагента. Чем больше эта разница в величине электрохимического перенапряжения выделения, тем выше каталитическая активность получаемой композиции в реакции восстановления.

Предполагается, что на основе этого можно проводить целенаправленный синтез или подбор каталитических материалов для химических источников тока, а также для других электрохимических систем и реакций. Ограничением при подборе материалов на основе принципа локализации электрохимических реакций является коррозионная устойчивость выбранных материалов в данном электролите.

#### 4. ВЫВОДЫ

Установлено, что для кислородного электрода топливного элемента в щелочной среде с углеродным носителем на основе многостенных нанотрубок, хорошими катализаторами являются материалы с большим перенапряжением выделения молекулярного кислорода.

Выдвинуто предположение о локализации стадий электрохимических реакций на катализаторе и носителе, что позволяет по величине перенапряжения выделения кислорода на катализаторе, оценивать каталитическую активность полученных на его основе электродов в реакции восстановления.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, **14**: 403 (1984).
2. L. D. Burke, *Electrochim. Acta*, **39**: 1841 (1994).
3. L. D. Burke and P. F. Nugent, *Gold Bull*, **31**: 39 (1998).
4. L. D. Burke, J. A. Collins, and M. A. Murphy, *J. Solid State Electrochem.*, **4**: 34 (1999).
5. Л. Д. Бёрк, Л. М. Кинзелла, А. М. О'Коннел, *Электрохимия*, **40**, № 11: 1289 (2004).

6. M. Haruta, M. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **4**: 34 (1989).
7. R. Parsons and T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, **257**: 9 (1988).
8. L. D. Burke and P. F. Nugent, *Electrochim. Acta*, **42**: 399 (1997).
9. Е. Гуэррини, С. Трасати, *Электрохимия*, **42**, № 10: 1131 (2006).
10. A. V. Melezhik, Yu. I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, *J. of Applied Chem.*, **78**: 938 (2005).
11. М. О. Danilov and A. V. Melezhik, *J. of Applied Chem.*, **77**, No. 12: 1980 (2004).
12. М. О. Danilov, G. Ya. Kolbasov, and A. V. Melezhyk, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Eds. B. Baranowski, S. Yu. Zaginai-chenko, D. V. Schur et al.) (Dordrecht, The Netherlands: Springer: 2009).
13. М. О. Danilov, G. Ya. Kolbasov, and A. V. Melezhyk, *Advanced Batteries and Accumulators—8-th ABA* (Brno, Czech Republic: 2007).
14. М. О. Danilov and A. V. Melezhyk, *J. Power Sources*, **163**, No. 1: 376 (2006).
15. М. О. Danilov, N. D. Ivanova, A. V. Melezhyk, E. I. Boldyrev, and O. A. Stadnik, *Advanced Batteries and Accumulators—9<sup>th</sup> ABA* (Ed. Ju. Vondrak) (Brno, Czech Republic: 2008).
16. М. О. Danilov and G. Ya. Kolbasov, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **14**, No. 12: 2169 (2010).
17. S. Cattaria and M. Musiani, *Electrochimica Acta*, **52**, No. 3: 1339.
18. Н. В. Коровин, *Электрохимическая энергетика*, **1**, № 1, 2: 16 (2001).
19. А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, *Электрохимический синтез органических веществ* (Ленинград: Химия: 1976).
20. А. Н. Фрумкин, *Избранные труды: Электродные процессы* (Москва: Наука: 1987).
21. Л. И. Антропов, *Теоретическая электрохимия* (Москва: Высшая школа: 1975).
22. X. Wang, M. Waje, and Y. Yan, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**: 42 (2005).
23. J. O'M Bockris, *J. Serb. Chem. Soc.*, **70**, No. 3: 475 (2005).