

## Исследование электрокаталитических свойств наноструктурных композитов для химических

подставу для висновку, що реакція електровідновлення молекулярного кисню на розробленому катодному матеріалі відбувається за чотириелектронною схемою.

### Висновки

Таким чином, результати виконаних експериментальних досліджень показали, що електроди композиційного матеріалу ТРГ/Со/С виявляють каталітичну активність як в реакції електровідновлення кисню, так і в процесах відновлення/розкладу пероксиду водню, що надає їм перспективу використання як катодів паливних елементів.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction Review // J. Power Sources. —

2005. — Vol.152. — № 1. — P.1-15.

2. Quantum chemical modelling of oxygen reduction on cobalt hydroxide and oxyhydroxide // J.R.T.J. Wass, I. Panas, J. Asbjornsson, E. Ahlberg // J. Electroanal. Chem. — 2007. — Vol.599. — № 2. — P.295-312.

3. Сидоренко І.Г., Загоровський Г.М., Лобанов В.В. Нанокompозитні каталізатори системи терморозширеного графіт-кобальт для синтезу вуглецевих нанотрубок // Укр. хім. журн. — 2007. — Т.73. — № 1. — С.32-35.

4. Выделение меди из разбавленных растворов на дисперсном графитовом катоде / Г.М. Загоровский, Г.П. Приходько, В.М. Огенько, И.Г. Сидоренко // Журн. прикл. химии. — 2001. — Т.74. — Вып.3. — С.416-418.

5. Casella I.G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions, containing Co(II)-tartrate complexes // J. Electroanal. Chem. — 2002. — Vol.520. — № 1-2. — P.119-125.

Надійшла до редакції 12.05.2011

ДК 541.13+549.21

М.О. Данилов, И.А. Русецкий, И.А. Слободянюк

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

Получены нанокompозиты из углеродных нанотрубок с нанесенными 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.

### Введение

Химические источники тока и топливные элементы, в которых происходят электрокаталитические процессы, относятся к альтернативной малой энергетике. Поэтому исследования, связанные с генерацией электрического тока, очень актуальны в настоящее время.

В работах [1–2] предложены различные механизмы электрокатализа. 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. Если предположить, что адсорбция реагента и присоединение электронов локализируются и протекают парал-

лельно или на катализаторе или на носителе, а частицы реагирующего вещества диффундируют через границу раздела фаз катализатора и носителя, 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.

### Экспериментальная часть

В качестве носителя катализаторов использовали многостенные углеродные нанотрубки (МНТ), предоставленные НТТМ «Спецмаш» г. Киев. 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.

Двухслойные кислородные электроды гото-

Данилов, И.А. Русецкий, И.А. Слободянюк, 2011

вили прессованием. Макет для испытания газодиффузионных электродов в щелочном электролите приведен в работе [3]. Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Источником кислорода служил U-образный электролизер со щелочным электролитом.

### Результаты и обсуждение

Для исследований в качестве катализатора использовали металлы и оксиды. Катализаторы были нанесены разработанными нами электрохимическими и химическими методами [3–5]. Электронные микрофотографии наноконпозитов приведены на рис. 1. Как видно из этих микрофотографий (рис. 1, а–1, с) нанесенные катализаторы имеют примерно одинаковый размер частиц. Были исследованы композиты с нанесенным диоксидом марганца, который обладает высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Для сравнения был выбран наиболее дешевый материал свинец, обладающий большим значением перенапряжения выделения молекулярного кислорода, и никель. На рис. 2 представлены вольт-амперные кривые кислородных электродов на основе композиции МНТ с 10% диоксидом марганца (рис. 2, кривая 1), МНТ с 10% содержанием свинца (рис. 2, кривая 2) и 10% содержанием никеля (рис. 2, кривая 3). По электрическим характеристикам эти электроды расположились в ряд: свинец, диоксид марганца и никель. Для дальнейших исследований были изготовлены электроды на основе многостенных углеродных нанотрубок с различными катализаторами. Те же катализаторы в одинаковых условиях были нанесены на электроды из гладких никелевых пластин. Эти электроды были исследованы в реакции выделения молекулярного кислорода в 6 М КОН. Часть этих исследований приведена в виде поляризационных кривых, рис. 3 (кривые 1–5). На рис. 4 приведена зависимость потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активной массой на основе композитов из МНТ с нанесенными на них различными катализаторами. Определены коэффициенты  $a$  в уравнении Тафеля для реакции выделения молекулярного кислорода на этих ката-

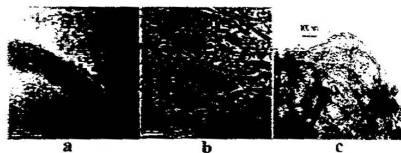


Рис. 1. Микрофотографии наноконпозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными катализаторами: а – оксидом молибдена с содержанием 5 мас. % элементарного молибдена со средним размером частиц 3–10 нм; б – оксидом хрома с содержанием 5 мас. % элементарного хрома со средним размером частиц 10–15 нм; с – оксидом марганца в количестве 20 мас. %. Средний размер частиц 10–15 нм

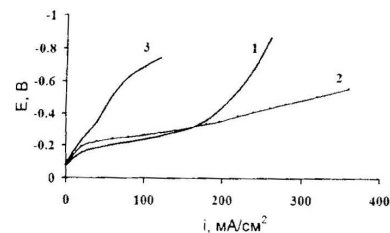


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики кислородных электродов для топливных элементов с различными наноконпозициями: 1 – МНТ содержащие 10% диоксида марганца; 2 – МНТ содержащие 10% свинца; 3 – МНТ содержащие 10% никеля

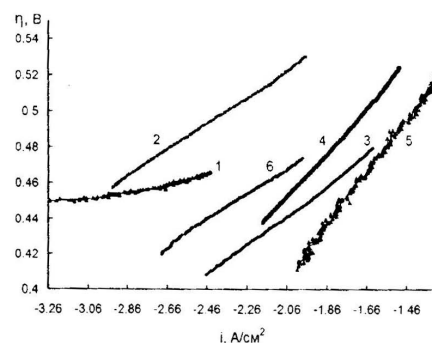


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения кислорода в 6 М растворе КОН на гладком никелевом электроде 1 – покрытом слоем металлического никеля толщиной 2 мкм; 2 – покрытом слоем оксида хрома толщиной 20 мкм; 3 – покрытом слоем оксида кобальта толщиной 20 мкм; 4 – покрытом слоем оксида ниобия толщиной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

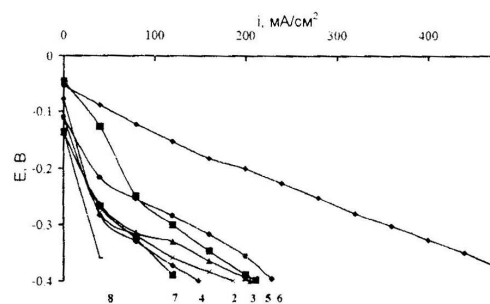


Рис. 4. Зависимость потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активным слоем в количестве 0,02 г/см² на основе композитов из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным катализатором в количестве 10 мас. %: 1 – платины; 2 – оксида молибдена; 3 – оксида ниобия; 4 – оксида кобальта; 5 – диоксида марганца; 6 – свинца; 7 – оксида хрома; 8 – никеля

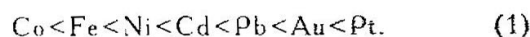
затоках. В таблице приведены полученные величины коэффициента  $\alpha$  для выделения кислорода на разных катализаторах, а также ток на кислородных электродах на основе МНТ с нанесенными на них катализаторами. Как видно из рис. 4 и данных таблицы наблюдается зависимость между величиной коэффициента  $\alpha$  для выделения молекулярного кислорода на этих материалах с током кислородных электродов на основе нанокompозитов при фиксированной поляризации. Чем больше значение коэффициента  $\alpha$  для реакции выделения молекулярного кислорода на катализаторе, тем выше ток на кислородных электродах из нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок с нанесенными катализаторами. Полученные экспериментальные данные можно объяснить следующим образом.

Электрохимические характеристики разных каталитических материалов

Катализатор	$j$ , мА/см <sup>2</sup> при 350 мВ для кислородных электродов	коэффициент $\alpha$ 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

На активированном угле, пирографите и некоторых других 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 [6]. То же происходит и на другом углеродном материале — углеродных нанотрубках. Эту зависимость можно объяснить тем, что для углеродных нанотрубок, с низкой энергией адсорбции кислорода, следует применять катализатор с высокой энергией адсорбции молекулярного кислорода, где легче будет адсорбироваться молекула кислорода и происходит растягивание связи в ней и возможно присоединение электронов. Катализаторы, имеющие значительную энергию адсорбции молекулярного кислорода, обладают более высоким перенапряжением выделения кислорода в случае, если лимитирующей будет стадия электрохимической десорбции. Этот факт подтверждается тем, что по энергии хемосорбции кислорода и водорода металлы, в общем и целом также располагаются во взаимном обратном порядке. Поэтому при применении композитных материалов на основе углеродных нанотрубок с нанесенными катализаторами в кисло-

родных электродах лучшими катализаторами будут материалы с большим значением коэффициента  $\alpha$  в уравнении Тафеля, а отсюда, с большей величиной перенапряжения выделения молекулярного кислорода на них. Катализаторы с меньшим значением коэффициента  $\alpha$ , следовательно, с меньшим значением перенапряжения выделения молекулярного кислорода на них, будут иметь меньшую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода на композитных кислородных электродах на их основе. Если выстроить ряд известных металлов соответственно увеличению коэффициента  $\alpha$  для выделения кислорода в щелочной среде при малых значениях тока, он будет следующий [7]:



Значение коэффициента  $\alpha$  зависит от природы материала, удельной поверхности, ориентации граней монокристалла, состава раствора, окисленности поверхности [7]. Следовательно, в ряду (1) каталитическая активность катализаторов, нанесенных на углеродный носитель, в реакции восстановления кислорода в щелочной среде должна увеличиваться от Co к Pt. Это предположение позволяет объяснить, почему те или иные материалы являются катализаторами выбранной реакции. По разнице в величине электрохимического перенапряжения выделения исследуемого реагента в данной среде на катализаторе можно судить о каталитической активности материала в реакции восстановления реагента.

#### 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 его ионизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берк А.Д., Кинзель А.М., О'Коннел А.М. Роль метастабильных состояний в электрокаталитических процессах на поверхности металлов в водных растворах // Электрохимия. — 2004. — Т.40. — № 11. — С.1289-1300.
2. Гуэррини Е., Трасати С. Некоторые последние достижения в понимании факторов электрокатализа // Электрохимия. — 2006. — Т.42. — № 10. — С.1131-1140.
3. Danilov M.O., Melezhyk A.V. Carbon nanotubes