

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

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

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины
пр. Палладина 32/34, Киев-142, 03680, Украина, kolbasov@ionc.kiev.ua*

Получены нанокompозитные электрокаталитические материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок с металлами (платиной, никелем, свинцом), оксидами (марганца, молибдена, хрома, кобальта, ниобия) и сульфидом кадмия. Обнаружена корреляция каталитической активности электродов с величиной коэффициента «а» в уравнении Тафеля для реакции выделения кислорода. Выдвинуто предположение о том, что адсорбция реагента и перенос электронов локализуются и протекают параллельно на катализаторе и носителе, а частицы реагента диффундируют через границу раздела фаз катализатора и носителя. Высказана возможность прогнозирования и оценки каталитических свойств материалов для кислородных электродов источников тока.

Введение

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

В обзоре по электрокатализу [1] показано, что основной механизм, с помощью которого объясняли его закономерности, основывался на модели активированной хемосорбции. В настоящее время в ряде работ [2–4] предложен 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 др. [6] обнаружили аномальную каталитическую активность наночастиц золота, нанесенных на оксидные подложки. В своей работе Бёрк и др. [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 работах [7, 8] для платины предлагается два механизма: активированная хемосорбция и ЗГАМ, по которым протекают разные реакции на этом катализаторе. В [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 имеющихся в литературе подходах, можно предложить следующее: адсорбция реагента и присоединение электронов локализуются

и протекают или на катализаторе, или на носителе, а реагенты диффундируют через границу раздела катализатор-носитель; подбирая соответствующую пару катализатор – носитель, можно влиять на электрокаталитические свойства такого электрода. Рассмотрим возможность такого влияния на каталитические свойства электродов в реакции восстановления кислорода, протекающей в кислородных электродах топливных элементов.

В работе исследованы электрокаталитические свойства полученных наноструктурных композитов для применения их в качестве электродных материалов для кислородных электродов химических источников тока и возможности оценки их каталитической активности.

Экспериментальная часть

В качестве носителя катализаторов использовали многостенные углеродные нанотрубки (МНТ), полученные каталитическим пиролизом этилена на катализаторе [10]. Получали продукт с насыпной плотностью 25–30 г/дм³. Внешний диаметр нанотрубок составлял около 10–30 нм, удельная поверхность 230 м²/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/см² ацетиленовой сажи с 25% - ним содержанием политетрафторэтилена, а активный слой содержал 0,02 г/см² МНТ, модифицированных разными катализаторами, с 5% содержанием политетрафторэтилена. Электрохимические исследования проводили в 6 М электролите на основе гидроксида калия. В качестве электрохимической ячейки использовали макет топливного элемента, изготовленный из оргстекла. В качестве анода использовали цинк. Схема ячейки приведена на рис. 1. 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 1 ч.

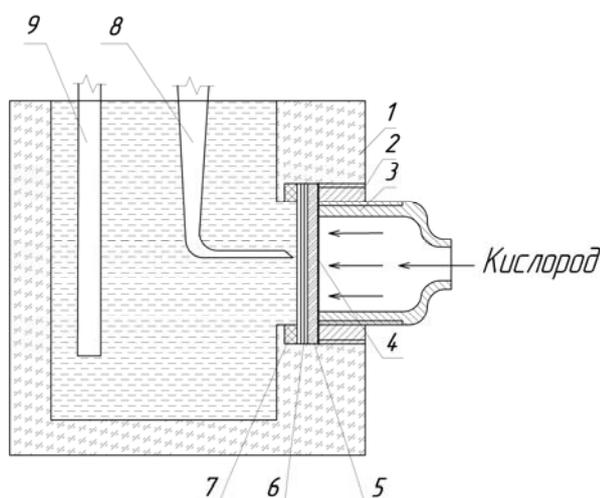


Рис. 1. Схема ячейки: 1 – корпус ячейки; 2 – прижимная муфта; 3 – металлический токоотвод и трубка для подачи кислорода; 4 – металлическая сетка кислородного электрода; 5 – гидрофобный слой кислородного электрода; 6 – активный слой кислородного электрода; 7 – прокладка из политетрафторэтилена; 8 – электрод сравнения; 9 – цинковый анод.

Для исследования поляризационных кривых выделения кислорода использованы пластины из гладкого никеля площадью 1 см^2 с нанесенными на поверхность катализаторами при тех же условиях, что и на углеродные нанотрубки. Исследование поляризационных кривых проводили на потенциостате IPS-Pro (Россия) по стандартной трехэлектродной схеме. В качестве вспомогательного электрода использовали цилиндрический платиновый электрод площадью 7 см^2 . Линейную развертку потенциала проводили в растворе 6М КОН от установившегося потенциала до потенциала +0,5 В со скоростью развертки 1 мВ/с. В работе все потенциалы приведены относительно хлор-серебряного электрода сравнения, соединенного через солевой мостик.

Электронные микрофотографии были получены на электронном микроскопе JEM-100 CXII. Исследование композитов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 при рентгеновском излучении $\text{CuK}\alpha$.

Результаты и обсуждение

Для исследований в качестве катализатора использовали металлы (платина, никель и свинец) и оксиды марганца, молибдена, хрома, кобальта и ниобия. Катализаторы были нанесены разработанными нами электрохимическими и химическими методами [11–15].

Электронные микрофотографии нанокompозитов на основе оксида молибдена, оксида хрома и диоксида марганца приведены на рис. 2 и 3 соответственно.

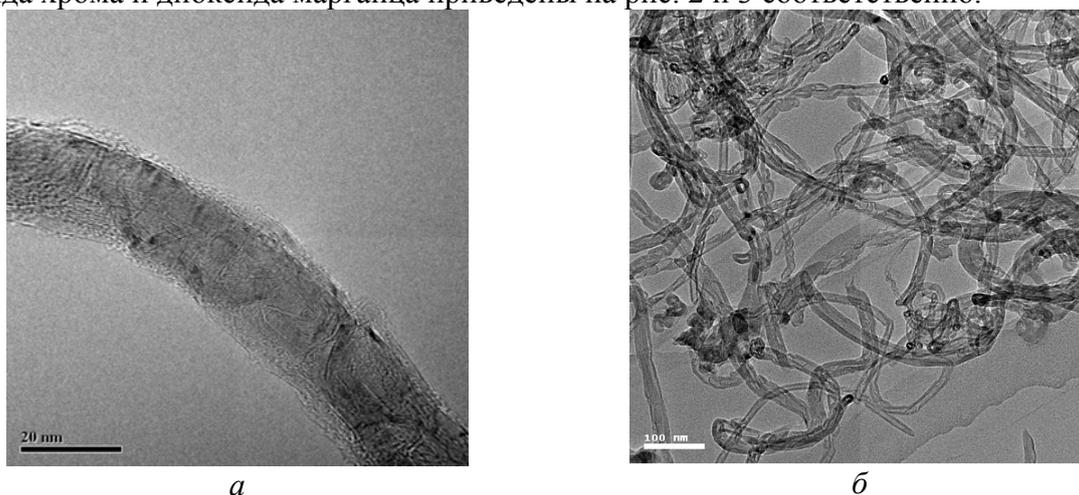


Рис. 2. Электронная микрофотография нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными: *a* – оксидом молибдена, содержащим 5 % масс. элементарного молибдена со средним размером частиц от 3 до 10 нм; *б* – оксидом хрома, содержащим 5 % масс. элементарного хрома со средним размером частиц от 10 до 15 нм.

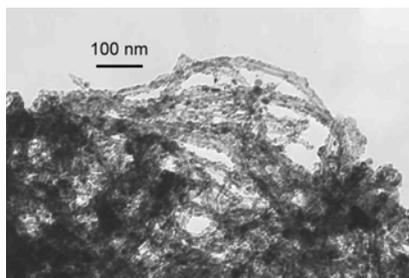


Рис. 3. Микрофотография нанокompозита на основе многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным диоксидом марганца (20 % масс.). Средний размер частиц от 10 до 15 нм.

Как видно из этих микрофотографий, нанесенные катализаторы имеют примерно одинаковый средний размер частиц (~ 10 – 15 нм). На рис. 4 приведены зависимости потенциалов от плотностей 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, кобальта, марганца и ниобия.

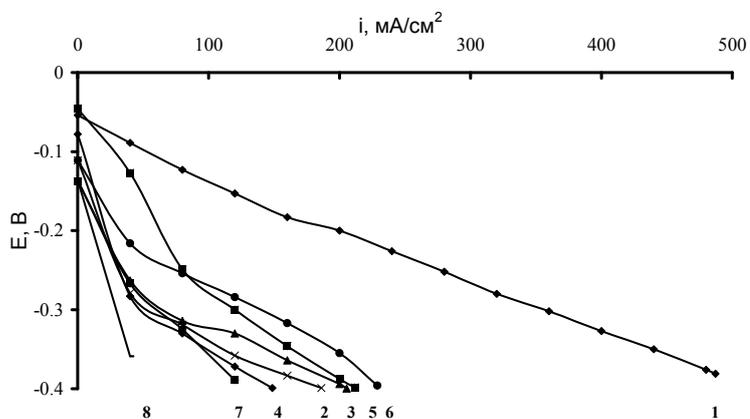


Рис. 4. Зависимость потенциала от плотности тока для кислородных электродов с активным слоем в количестве $0,02 \text{ г/см}^2$ на основе композитов из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным катализатором в количестве 10 % масс.: 1 – платины; 2 – оксида молибдена; 3 – оксида ниобия; 4 – оксида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

Полученные поляризационные кривые выделения кислорода на этих катализаторах, нанесенных на никелевые электроды, представлены на рис 5.

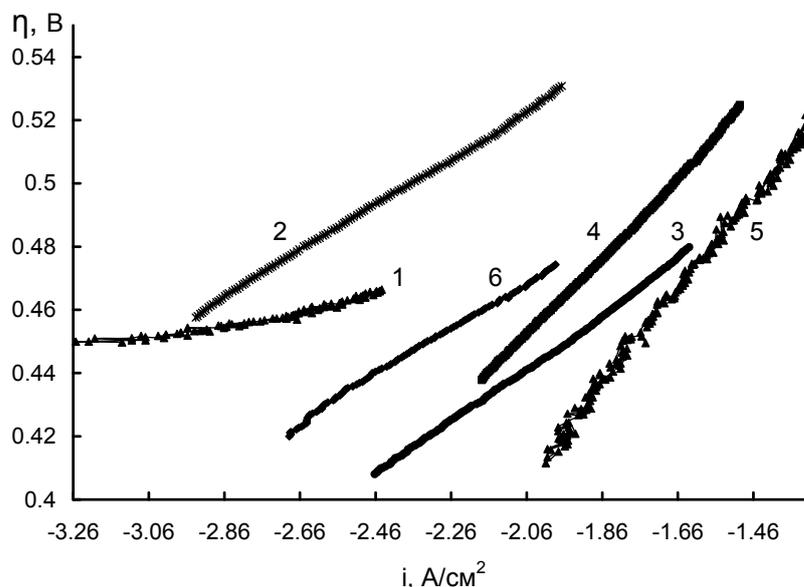


Рис. 5. Поляризационные кривые выделения кислорода в 6 М растворе КОН для никелевого электрода с разными покрытиями: 1 – металлический никель толщиной 20 мкм; 2 – оксид хрома (20 мкм); 3 – оксид кобальта (20 мкм); 4 – оксид ниобия (20 мкм); 5 – диоксид марганца (20 мкм); 6 – платиновая чернь (15 мкм).

При малых значениях плотностей тока и небольшой поляризации рассчитаны коэффициенты a для уравнения Тафеля в реакции выделения молекулярного кислорода на этих катализаторах. В табл. 1 сравниваются электрохимические характеристики кислородных электродов, изготовленных из нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок с нанесенными на них катализаторами, и величины коэффициента a для выделения кислорода на этих же катализаторах.

Таблица. Электрохимические характеристики разных каталитических материалов

Катализатор	j , мА/см ² для кислородных электродов при поляризации 350 мВ	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

Как следует из анализа рис. 4 и данных табл. 1, наблюдается корреляция между величиной коэффициента a для выделения молекулярного кислорода на катализаторах с электрохимическими характеристиками кислородных электродов, изготовленных на основе нанокompозитов из этих же материалов, нанесенных на углеродные нанотрубки, в реакции восстановления кислорода. Чем больше значение коэффициента a для реакции выделения молекулярного кислорода на исследуемом катализаторе, тем выше электрохимические характеристики кислородных электродов на основе нанокompозитов из этих катализаторов и углеродных нанотрубок.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить следующим образом. Во время протекания на электроде электрокаталитической реакции восстановления кислорода проходит подвод реагента, электрохимический акт переноса электрона и отвод реагентов. Исходя из предположения о различной локализации стадий электрохимического процесса на поверхности гетерогенной системы катализатор – носитель с разными энергетическими барьерами, подбирая соответствующую пару катализатор-носитель, можно изменять каталитическую активность этой композиции. Это подтверждается увеличением каталитической активности на композитных электродах по сравнению с чистыми материалами [16]. 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 [17]. Процесс в этом случае протекает через присоединение электрона к адсорбированной молекуле кислорода, которое лимитирует весь процесс восстановления кислорода. 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 [18], а следовательно и большим значением коэффициента a в уравнении Тафеля для выделения молекулярного кислорода.

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

Приняв за основу модель зарождающегося гидроксидного атома медиатора [5] и учитывая результаты последующих публикаций [7, 8], можно сказать следующее. На основе принципа локализации реакций для углеродных нанотрубок с низкой энергией адсорбции кислорода следует применять катализатор с высокой энергией адсорбции молекулярного кислорода и, соответственно, с большим значением коэффициента a , на котором легче будет адсорбироваться молекула кислорода и происходить растягивание связи в ней с возможным присоединением электронов.

Как известно, значение коэффициента a зависит от природы материала, удельной поверхности, ориентации граней монокристалла, состава раствора, окисленности поверхности [19]. Ориентация грани кристалла катализатора влияет на величину каталитической активности в реакции восстановления кислорода [20], следовательно, влияет на величину коэффициента a .

Обнаруженная нами корреляция между каталитической активностью кислородных электродов и перенапряжением выделения молекулярного кислорода на катализаторе (рис. 4, таблица), полностью укладывается в предположение о локализации реакций. Добавки железа к диоксиду марганца, как известно, приводят к ухудшению электрохимических характеристик диоксид-марганцевых кислородных электродов, что объясняется низким значением перенапряжения выделения кислорода на железе, что также подтверждает предположение о локализации реакций.

На основании описанных выше результатов исследований можно объяснить, почему те или иные материалы являются катализаторами выбранной реакции и сделать предварительную оценку их электрокаталитических свойств. Например, для реакции восстановления кислорода в щелочном электролите, если в качестве носителя катализатора выбран 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 величине электрохимического перенапряжения выделения кислорода в данной среде на катализаторе можно оценивать каталитическую активность выбранного композита в реакции восстановления кислорода. На основании 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.

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 разнице величин перенапряжений выделения кислорода на катализаторе и носителе оценивать каталитическую активность полученных композитных электродов в реакции восстановления кислорода.

Литература

1. Pletcher D. Electrocatalysis: present and future // J. Appl. Electrochem. – 1984. – V. 14, N. 4. – P. 403 – 415.
2. Burke L.D. Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis // Electrochim Acta. – 1994. – V. 39, N. 11 – 12. – P. 1841 – 1848.

3. Burke L.D. Nugent P.F. The electrochemistry of gold: II the electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media // *Gold Bull.* – 1998. – V. 31, N. 2. – P. 39 – 50.
4. Burke L.D., Collins J.A., Murphy M.A. Redox and electrocatalytic activity of copper in base at unusually low, premonolayer potentials // *J. Solid State Electrochem.* – 1999. – V. 4, N. 1. – P. 34 – 41.
5. Бёрк Л.Д., Кинзелла Л.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.
6. Haruta M., Yamada M., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // *J. Catal.* – 1989. – V. 115, N. 2. – P. 301 – 309.
7. Parsons R., VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research // *J. Electroanal. Chem.* – 1988. – V. 257, N. 1–2. – P. 9 – 45.
8. Burke L.D., Nugent P.F. Dichromate reduction on gold and platinum electrodes in aqueous acid solutions // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, N. 3. – P. 399 – 411.
9. Гуэррини Е., Трасати С. Некоторые последние достижения в понимании факторов электрокатализа // *Электрохимия.* – 2006. – Т. 42, № 10. – С. 1131 – 1140.
10. Melezhik A.V., Sementsov Yu.I., Yanchenko V.V. Synthesis of Fine Carbon Nanotubes on Coprecipitated Metal Oxide Catalysts // *Russian J. Appl. Chem.* – 2005. – V. 78, N. 6. – P. 917 – 923.
11. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Melezhyk A.V. Electrodes For Fuel Cells Based On Carbon Nanotubes And Catalysts // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems.* – 2009. – P. 279 – 281.
12. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Melezhyk A.V. Electrocatalytic properties of nanostructured compositions for alkaline fuel cells // *Advanced Batteries and Accumulators (Proceedings of the 8th ABA, June 3 – 7 th., 2007, Brno, Czech Republic).* – P. 131 – 135.
13. Danilov M.O., Melezhyk A.V. Carbon nanotubes modified with catalyst – promising materials for fuel cells // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 163, – N 1. – P. 376 – 381.
14. Danilov M.O., Ivanova N.D., Melezhyk A.V., Boldyrev E.I., Stadnik O.A. Molybdenum oxide–carbon nanotubes nanocomposites for fuel cell oxygen electrode // *Advanced Batteries and Accumulators (Proceedings of the 9th ABA, July 3th, 2008, Brno, Czech Republic).* – P. 83 – 85.
15. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya. Electrochemical method for the preparation nanocomposites based on carbon nanotubes and chromium oxides for oxygen electrodes // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – V. 14, N. 12. – P. 2169 – 2172.
16. Cattaria S., Musiani M. Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52, N. 8. – P. 2796 – 2805.
17. Коровин Н.В. Химические источники тока с воздушными электродами // *Электрохимическая энергетика.* – 2001. – Т. 1, № 1-2. – С 16 – 23.
18. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. – Ленинград: Химия, 1976. – 424 с.
19. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – Москва: Высшая школа, 1975. – 568 с.
20. Vockris J. O'M. A primer on electrocatalysis // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2005. – V. 70, N. 3. – P. 475 – 487.

**ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ, НАНЕСЕНИХ НА
ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, ДЛЯ КИСНЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ
ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ**

І.О. Слободянюк, М.О. Данилов, І.А. Русецький, Г.Я. Колбасов

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національної академії наук України
пр. Паладіна 32/34, Київ-142, 03680, Україна*

Отримані нанокмпозитні електрокаталітичні матеріали на основі багатошарових вуглецевих нанотрубок з металами (платиною, нікелем, свинцем), оксидами (марганцю, молібдену, хрому, кобальту, ніобію) і сульфідом кадмію. Виявлено кореляцію каталітичної активності електродів з величиною коефіцієнта «а» у рівнянні Тафеля для реакції виділення кисню. Висунуто припущення про те, що адсорбція реагенту й перенос електронів локалізуються та протікають паралельно на каталізаторі й носії, а частинки реагенту дифундують через межу поділу фаз каталізатора та носія. Зроблено висновок, що для вуглецевих нанотрубок з низькою енергією адсорбції кисню, варто застосовувати каталізатор з високою енергією адсорбції молекулярного кисню, а отже з більшим значенням перенапруги в реакції виділення на ньому молекулярного кисню.

**ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF THE CATALYSTS DEPOSITED ON
CARBON NANOTUBES, FOR OXYGEN ELECTRODES
OF CHEMICAL CURRENT SOURCES**

I.A. Slobodyanyuk, M.O. Danilov, I.A. Rusetskii, G.Ya. Kolbasov

*Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Palladina Pr., Kiev 142, 03680, Ukraine*

Nanocomposite electrocatalytic materials on the basis of multiwall carbon nanotubes with metals (Pt, Ni, Pb), oxides (manganese, molybdenum, chromium, cobalt, niobium) and cadmium sulphide are gained. Correlation catalytic activity of electrodes from magnitude of the coefficient «a» in the equation for Tafel reaction of oxygen evolution is detected. It is assumed that adsorption of a reagent and carrying over electrons are localized and proceed in parallel on the catalyst and the carrying agent, and reagent particles diffuse through a catalyst and carrying agent phase boundary. The leading-out is drawn that for carbon nanotubes, with a low adsorption energy of oxygen, it is necessary to apply the catalyst with a high adsorption energy of molecular oxygen, and consequently with great value of an overstrain in allocation reaction to it of molecular oxygen.