

*на правах рукописи*

Мазин Петр Вадимович

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ТУРБОСТРАТНОМ УГЛЕРОДЕ В ШИРОКОМ  
ИНТЕРВАЛЕ рН**

02.00.05 – электрохимия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2011 г.

Работа выполнена в Лаборатории электрокатализа и топливных элементов Учреждения Российской академии наук Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Научный руководитель: *доктор химических наук, профессор.*

**М. Р. Тарасевич**

Официальные оппоненты: *доктор химических наук, профессор.*

**М.И. Базанов**

Ивановский государственный химико-  
технологический университет

*доктор химических наук.*

**В.А. Гринберг**

Учреждение Российской академии наук  
Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН.

Ведущая организация: ОАО Научно-производственное предприятие  
«Квант».

Защита диссертации состоится 11 октября 2011 года

в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.03

при Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский просп., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.259.03,  
кандидат химических наук.

Г.М. Корначева

## **Общая характеристика**

### **Актуальность проблемы.**

Реакция электровосстановления кислорода играет важную роль в токогенерирующих процессах металло-воздушных источников тока, а также различных типах низко- и среднетемпературных топливных элементов (ТЭ) со свободным и твердым полимерным электролитом (ТПЭ). Эта реакция, даже при использовании платиновых катализаторов, протекает с большим перенапряжением. Токи обмена кислородной и водородной реакций на гладкой платине отличаются на много порядков, составляя  $10^{-8}$  и  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> платины, соответственно. При нагрузке в 1 А/см<sup>2</sup> в ТЭ с ТПЭ значения поляризации кислородного и водородного электродов составляют около 0.3 и 0.05 В, соответственно. До настоящего времени для обеспечения эффективной работы ТЭ с ТПЭ в качестве катодного катализатора используется платина, нанесенная на высокодисперсные углеродные материалы. Однако из-за ограниченности ее запасов и высокой стоимости перспективным является разработка катодных катализаторов без платины.

Наиболее изученными и широко используемыми на практике являются низкотемпературные ТЭ с кислым или щелочным электролитом. Элементы со щелочным электролитом имеют определенные преимущества: кинетика катодной реакции восстановления кислорода и анодной реакции окисления топлива являются более благоприятной по сравнению с кислотным электролитом. Кроме того, относительно низкая коррозионная активность щелочного электролита позволяет расширить круг материалов, пригодных для создания катодных катализаторов.

В последнее время для замены платинового катализатора большое внимание привлекают к себе катодные системы на основе углеподобных материалов, полученных путем пиролиза азотсодержащих органических соединений, осажденных на высокодисперсный углеродный носитель. В результате обработки катализаторов на основе N<sub>4</sub>-макроциклов металлов при 600-900<sup>0</sup>С в инертной атмосфере повышается их активность, селективность и стабильность в реакции восстановления кислорода до воды. Однако достигнутые характеристики и уровень устойчивости на настоящий момент не позволяют использовать эти катализаторы в реальных ТЭ с кислым электролитом.

Поскольку факторы увеличения активности и стабильности пиролизованных N<sub>4</sub>-макроциклов до конца не изучены, в настоящее время основные работы ведутся по пути идентификации химической природы их каталитических центров.

Несмотря на большое количество работ, посвященных катодным катализаторам на основе N<sub>4</sub>-комплексов, практически отсутствуют данные по зависимости активности от рН раствора. Такие данные могут внести заметный вклад в развитие бесплатиновых катодных катализаторов.

Таким образом, актуальным на настоящий момент является исследование структуры активного центра (АЦ), которое позволит в дальнейшем создавать более эффективные катодные катализаторы. Другим перспективным направлением развития бесплатиновых катодных систем является совершенствование методик синтеза, использование новых углеродных носителей, прекурсоров, в том числе простых солей металлов.

**Целью настоящей работы** являлось сравнительное исследование механизма и кинетики реакции электровосстановления кислорода в широком интервале рН на турбостратном углероде (сажа ХС-72R) и саже ХС-72R, модифицированной продуктами

пиролиза тетра(п-метоксифенил)порфирина кобальта (ХС-72М) и расширение круга каталитических систем на основе азотсодержащих материалов особенно для щелочных электролитов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследование механизма и пути реакции восстановления кислорода в широком интервале рН (0 ÷ 13) на углеродном носителе саже ХС-72R и катализаторе ХС-72М.
2. Исследование кинетики и механизма восстановления кислорода на турбоэлектродном углероде и ХС-72М в щелочных растворах (рН = 12 ÷ 15).
3. Синтез новых каталитических систем для щелочного электролита с различными азотсодержащими соединениями, а также оксидами марганца.
4. Определение химической и электрохимической коррозионной стабильности.
5. Оптимизация газодиффузионного электрода (ГДЭ) с катализатором на основе ТМФПСо в щелочном полуэлементе.
6. Испытания катализаторов на основе азотсодержащих соединений в щелочном этанольно-кислородном (воздушного) ТЭ с тремя различными типами мембран: протонпроводящей, анионпроводящей и сепарирующей.

#### **Научная новизна работы.**

Проведены исследования структуры поверхности катализатора ХС-72М методами рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Для ХС-72М, по сравнению с ХС-72R, наблюдается увеличение массовой плотности заряда в 2 – 2.5 раза, что свидетельствует о появлении новых активных центров. В процессе пиролиза ТМФПСо на саже ХС-72R происходит деструкция порфирина, при этом фиксируется азот в структуре углеродного носителя. Методом РФЭС показано, что азот в катализаторе находится в трех формах, одна из которых, по-видимому, пиридиновая. При коррозионной обработке катализатора ХС-72М количество Со заметно падает, при этом общее количество азота в составе катализатора меняется незначительно.

Изучено влияние рН раствора на электрохимические параметры реакции восстановления кислорода на ХС-72М. Показано, что допирование углеродного материала азотом приближает свойства синтезированной системы к платине, т.е. для катализатора ХС-72М в интервале рН 0.3 ÷ 9.0 характерно платиноподобное поведение, значение  $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}} \approx -0.060$  В, как и для Pt/C. Таким образом, процесс восстановления кислорода на катализаторе ХС-72М в кислых и нейтральных растворах протекает по механизму схожему с платиновым катализатором, а именно, имеет место протонирование адсорбированной молекулы O<sub>2</sub>, что облегчает перенос электрона и последующий разрыв О-О связи. При переходе к щелочным растворам возможность протонирования молекулы O<sub>2</sub> снижается, о чем свидетельствует уменьшение доли прямой реакции восстановления кислорода до воды с 70 до 50 %. С другой стороны, этот эффект в значительной степени нивелируется сдвигом потенциала поверхности в отрицательную сторону, что приводит к изменению значения  $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}}$  с - 0.060 В для кислых и нейтральных растворов к - 0.015 ÷ - 0.020 В для щелочных, и поляризационные кривые восстановления кислорода как для ХС-72R, так и для ХС-72М приближаются к платиновым.

Показано, что бинарный катализатор ХС-72М + Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> отличается от катализатора ХС-72М более высокой селективностью в реакции восстановления O<sub>2</sub> до воды. Как было

показано методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК), увеличение селективности происходит благодаря восстановлению  $\text{H}_2\text{O}_2$  до воды на АЦ оксидов марганца.

Частично оптимизированы ГДЭ с катализаторами ХС-72М и ХС-72М +  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  в макете щелочного полуэлемента. Полученные характеристики в атмосфере воздуха составляют 160 и 110  $\text{mA}/\text{cm}^2$  для ХС-72М и ХС-72М +  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ , соответственно.

Проведены исследования катодных катализаторов в щелочном ТЭ с прямым окислением этанола с тремя различными типами мембран. В результате испытаний на стабильность показано, что материалы, использованные для формирования мембрано-электродного блока (МЭБ), позволяют сохранять рабочие характеристики в течение более 100 часов непрерывной работы.

#### **Практическая значимость работы.**

Проведено сравнительное исследование восстановления кислорода в широком интервале рН на турбостратном углероде и катализаторе ХС-72М. Показано, что для катализатора ХС-72М механизм восстановления кислорода в кислых и нейтральных растворах близок к платиновому катализатору.

Предложен ряд азотсодержащих прекурсоров для синтеза катализаторов на высокодисперсном углеродном носителе. Сопоставимая активность с катализатором ХС-72М была получена при использовании следующих прекурсоров: 1 ПАН и ацетат кобальта; 2 Фц и соли - ацетат Со и сульфат Fe.

Проведена оптимизация ГДЭ с катализаторами ХС-72М и ХС-72М +  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  в щелочном полуэлементе.

Испытания ТЭ с прямым окислением этанола с бесплатиновыми катодными катализаторами позволили получить результаты, превышающие характеристики ТЭ с платиновыми катализаторами. Проведены ресурсные испытания МЭБ с катализатором ХС-72М в составе этанольно-кислородного ТЭ со щелочным электролитом (ЭКЩТЭ).

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на II-м Международном симпозиуме по водородной энергетике (Москва, 2007 г.), I-й международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2008 г.), научной конференции «Результаты фундаментальных исследований в области энергетике и их практическое значение» (Москва, 2008 г.), XIII Международном Фрумкинском Симпозиуме (Москва, 2010г.) и ежегодных конференциях молодых учёных в ИФХЭ РАН (Москва, 2007 ÷ 2010 г.).

#### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 8 публикаций, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК.

#### **Личный вклад автора.**

Вклад автора в настоящую работу заключается в проведении синтеза катализаторов, экспериментов методом вращающегося дискового электрода, а также по химической и электрохимической коррозии, испытании макетов полуэлемента и этанольно-воздушного ТЭ с твердым полимерным электролитом в щелочной среде. Структурные исследования были выполнены профессором Казанским Л. П. Часть результатов, полученных методом

вращающегося дискового электрода с кольцом, были выполнены совместно с сотрудниками лаборатории и использованы автором для анализа, сопоставления и обсуждения.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов экспериментального исследования, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (.. наименования). Общий объем диссертации составляет ... страниц машинописного текста, включая .. рисунка и .. таблиц.

### **Основное содержание работы.**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, охарактеризована научная новизна и область применения полученных результатов.

**В обзоре литературы** представленный материал разбит на четыре части. В первой части литературного обзора подробно описан механизм и возможные пути реакции восстановления кислорода в кислой и щелочной средах, а также особенности электровосстановления кислорода на углеродных материалах и макрогетероциклах, осажденных на углеродный носитель. Во второй части описаны структурные особенности катализаторов на основе азотсодержащих органических комплексов, в том числе альтернативные методы синтеза таких систем. Третья часть работы посвящена перспективам развития щелочных ТЭ, в том числе как щелочных метало-воздушных источников тока, так и этанольно-воздушных ТЭ с анионообменными мембранами. При этом основная часть третьей главы посвящена бесплатиновым катализаторам, которые используются в этанольно-воздушном ТЭ со щелочным электролитом (ЭВЩТЭ). Вопрос толерантности катодных катализаторов к метиловому и этиловому спиртам, используемых в ТЭ в качестве жидкого топлива, рассматривается также в третьей главе. И, наконец, в последней, четвертой главе сформулированы основные задачи и цели исследования.

### **Методика эксперимента.**

Все каталитические системы были получены методом высокотемпературного синтеза.

В качестве прекурсоров были использованы следующие соединения: сажа ХС-72R, тетра (п-метоксифенил) порфирина кобальта (ТМФПСо) фирмы «Aldrich», полиакрилонитрил (ПАН)(«Sigma»), фенантролин (Фт)(«Sigma»), динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na-ЭДТА) («ХИММЕД»); безметалльный фталоцианин (Фц) фирмы «Aldrich»; хлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) («Реахим»); ацетат кобальта ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) («Реахим») и сульфат железа ( $\text{FeSO}_4$ ) («Реахим»). С целью изучения кинетических параметров синтезированных катодных каталитических систем были выбраны методы ВДЭ и ВДЭК с тонким слоем катализатора на диске в растворах со значением pH в интервале от 0.3 до 14.6. Исследования, проведенные на ХС-72R и ХС-72М, по влиянию количества нанесенного на ВДЭ катализатора на электрохимические характеристики позволили определить количество катализатора, при котором его поверхность является электрохимически равнодоступной. В качестве электродов сравнения были использованы сульфатно-ртутный и окисно-ртутный электроды. Испытания газо-диффузионных электродов с катализатором ХС-72М были проведены в полуэлементе со щелочным электролитом в атмосфере кислорода и воздуха. Катодный катализатор ХС-72М был испытан в трех типах этанольно – кислородного топливного элемента со щелочным электролитом (ЭКЩТЭ). В качестве ТПЭ были использованы следующие мембраны:

анионообменная Fumasep FAA, катионообменная Nafion 117 и сепарирующая полибензимидазольная (ПБИ).

### Результаты эксперимента и их обсуждение.

#### 1. Структурные особенности турбостратного углерода и катализатора ХС-72М

Для выявления особенностей пиролиза катализатора ХС-72М был проведён термогравиметрический анализ. Особенностью образца, в котором ТМФПСо нанесён на углеродный носитель, в отличие от чистого ТМФПСо, является появление пика при  $70 \div 110$  °С, что, вероятно, соответствует, десорбции воды с поверхности углеродного носителя. Общее изменение массы при анализе каталитических смесей ТМФПСо + ХС-72R и чистого ТМФПСо составляет 22 и 70%, соответственно. По результатам атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) количество Со в полученном катализаторе ХС-72М, составило от 2.2 до 2.8 % в зависимости от партии катализатора. При последующей обработке в 0.5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 2-х часов количество Со снизилось до 0.7 %.

Таблица 1. Атомное содержание компонентов порфирина Со и продуктов его пиролиза а- исходный порфирин, б- порфирин пиролизованный при 850 °С, в- катализатор ХС-72М.

Атом	а	б	в
	%	%	%
C1s	85,2	75,1	92.4
O1s	7,9	5,6	2.6
N1s	5,6	1,2	2.5
Co2p	1,4	6,6	0.7

Для исследования поверхности сажи ХС-72R и катализаторов на различных стадиях коррозионного воздействия в 0.5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 60°С были измерены РФЭ спектры. Кроме того были измерены РФЭ спектры исходного ТМФПСо и продуктов его пиролиза при 800°С.

В исходном углеродном носителе отсутствует азот, а количество адсорбированного кислорода не превышает 1ат.%. Коррозионная обработка в течение 50 часов приводит к увеличению содержания кислорода почти на порядок.

В табл.1 представлены данные анализа РФЭ спектров для ТМФПСо, пиролизованного ТМФПСо при 850°С и катализатора ХС-72М. В результате пиролиза ТМФПСо на поверхности снижается интенсивность линий, соответствующих C1s, O1s, N1s и увеличивается для Co2p.

Термообработка порфирина без носителя приводит к заметным изменениям в спектрах: часть азота удаляется вместе с углеродом, кобальт реагирует с кислородом, давая оксид (табл. 1).

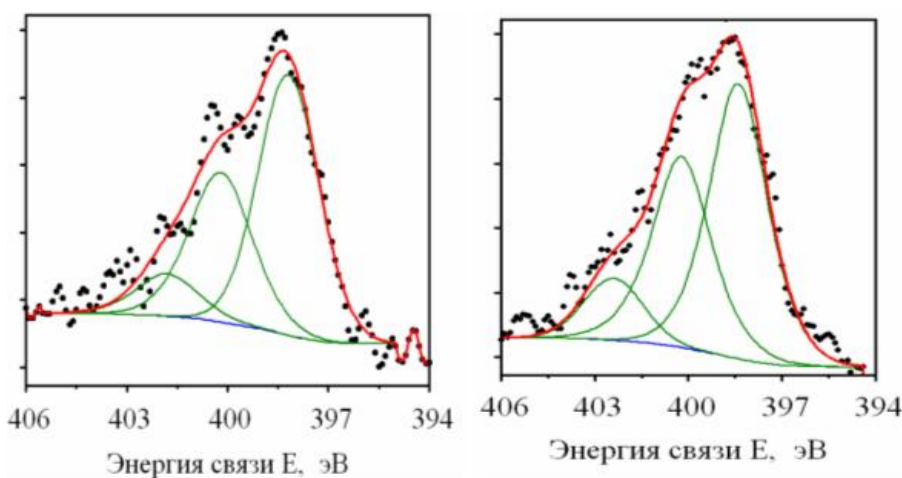


Рис. 1. РФЭ спектры N1s электронов образцов: а) катализатор ХС-72М б) ХС-72М после обработки в течение 10ч.

Ассиметричный вид РФЭ спектров азота (рис. 1) предполагает существование нескольких состояний азота. Первый, наиболее значительный пик может относиться к пиридиновой форме азота, а второй и третий могут быть обусловлены пиррольными и графитными (квартенальными) формами азота. Обработка исходного образца при-

водит к некоторому уменьшению общего содержания азота, причем в основном низкоэнергетического С-N-С.

В табл.2 представлены характеристики турбостратного углерода и катализатора ХС-72М, до и после коррозионной обработки в 0.5М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение различного времени. Для катализатора ХС-72М, по сравнению с ХС-72R, наблюдается существенное увеличение массовой плотности заряда (Q) Это выражается в наличии размытых обратимых максимумов, положение которых смещено (~ на 0.1 В) в сторону менее положительных потенциалов по сравнению с максимумом хинон-гидрохинонного перехода, наблюдаемого на ХС-72R. На основании РФЭ спектров это может быть обусловлено образованием в процессе пиролиза углеродобного материала и новых АЦ, представляющих собой различные формы азота, отличающиеся по энергии связи, как было показано выше. Для сажи, после 50 часов коррозионного воздействия величина заряда снижается приблизительно в 6 раз. На катализаторе ХС-72М, обработанном в кислоте в течение 10ч., также происходит значительное (~ на 60%) падение емкости по сравнению с исходным катализатором. Следует отметить, что для сажи в процессе коррозионного воздействия особенно заметно уменьшение количества электричества в области потенциалов хинон-гидрохинонного перехода.

Таблица 2. Влияние коррозионной обработки на электрохимические характеристики для ХС-72М и сажи ХС-72R. ВДЭ, 0.5М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 635 об/мин, 0.002 В/с, 25 °С.

Время обработки при 60 °С, ч. (общее время обработки, ч)	E <sub>ст</sub> , В (овэ)	i, мА/см <sup>2</sup> при E = 0.6 В	i, мА/см <sup>2</sup> при E = 0.7 В	n, E = 0.2 В (∂E/∂lgI, мВ)	Q (А+К), мКл/мг
ХС-72М					
Исходный катализатор	0.86	1.25	0.4	3.03(68;120)	99.4
10 (24)	0.84	0.39	0.22	2.53(67;123)	34.2
Сажа ХС-72R					
Время обработки при 60 °С, ч	E <sub>ст</sub> , В (овэ)	i, мА/см <sup>2</sup> при E = 0.2 В	i, мА/см <sup>2</sup> при E = 0.1 В	-	Q (А+К), мКл/мг
Исходная сажа	0.75	0.41	1.24	-	50.7
50 (204)	0.71	0.35	0.72	-	8.1

После коррозионной обработки скорость восстановления О<sub>2</sub> снизилась, также как и значение Q. Вследствие низкой активности турбостратного углерода в реакции восстановления О<sub>2</sub>, сопоставление степени снижения активности с ХС-72М после коррозии при одинаковом потенциале невозможно. Поэтому, для ХС-72М сопоставление величины токов проводили при потенциалах E = 0.6 и 0.7 В, а для сажи ХС-72R – при E = 0.1 и 0.2 В. В указанных областях потенциалов скорость реакции контролируется кинетическими ограничениями.

На углеродном носителе, модифицированном азотсодержащим комплексом, наблюдаются близкие наклоны тафелевских кривых (~ 0.070 и ~ 0.120 В), как до коррозионного воздействия, так и после. Это позволяет предположить, что механизм электровосстановления кислорода остается неизменным.

На основании анализа РФЭ спектров ТМФПСо без носителя можно сделать следующие выводы: термообработка порфирина при 800<sup>0</sup>С приводит к практически полному разру-



шению ТМФПСо с удалением части азота и части углерода, при этом кобальт переходит в оксиды. В случае пиролиза порфирина, нанесенного на сажу, количество азота незначительно снижается, причем обнаруживается три состояния азота, а кобальт находится, в двух состояниях, в окружении атомов N и O. Коррозионная обработка катализатора ХС-72М приводит к уменьшению количества одного из состояний Со (вероятно, связанного с кислородом), причем общее содержание Со снижается значительно. Очевидно, что синтез катализатора на саже, хотя и приводит к разрушению структуры ТМФПСо и удалению части азота, тем не менее, N остается в образце и фиксируется на определенных местах в структуре сажи.

Таким образом, можно предполагать, что общее снижение активности катализатора ХС-72М в результате коррозионного тестирования связано с изменением свойств как носителя, так и катализатора, однако этих данных недостаточно для обоснования структуры АЦ.

## 2. Кинетика и механизм реакции восстановления кислорода на ХС-72R и ХС-72М в широком интервале рН.

Исследование свойств поверхности турбостратного углерода и катализатора ХС-72М было проведено методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в широком интервале рН.

В кислых и нейтральных растворах величина Q с повышением значения рН раствора снижается. Для ХС-72R и ХС-72М в кислых растворах в интервале потенциалов от 0.300 до 0.700 В как в катодном, так и в анодном направлениях наблюдаются максимумы тока, которые соответствуют редокс-превращению поверхностных оксигенированных групп, в первую очередь, хинон-гидрохинонных. Для ХС-72R этот пик сохраняется до рН = 4.2. Величина  $\frac{\partial E}{\partial pH}$  как для анодного, так и для катодного максимума близка к 0.060 В. Таким образом, при обратимом протекании процесса переход каждого электрона сопровождается переносом одного протона. При снижении концентрации  $H^+$  процесс становится необратимым, т.к. для протонирования необходимо использовать протон из молекулы воды.

С ростом концентрации щелочи, как показано на рис. 2, увеличивается массовая плотность заряда, как в случае ХС-72R, так и ХС-72М, что вероятно, обусловлено увеличением адсорбции  $OH^-$  - ионов на поверхности катализаторов. При этом должно снижаться количество адсорбционных мест, доступных для  $O_2$ , и поверхность будет приобретать все более отрицательный заряд при возрастании рН.

В кислых растворах с рН 0.3 и 2.2 на поляризационных кривых восстановления кислорода для углеродного материала ХС-72R (рис. 3А, кр. 1) присутствует только одна площадка предельного тока в отличие от растворов с рН 7.0 и 13.0. При переходе к слабокислому (рН = 4.2) и нейтральному (рН = 7.0), а также щелочным растворам на поляризационных кривых,

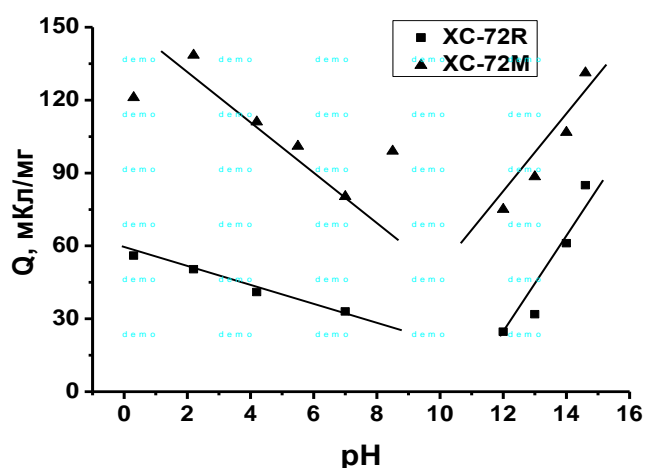


Рис. 2. Зависимость массовой плотности заряда от рН раствора для ХС-72R (■) и ХС-72М (▲). 25°C, 0.100 В/с, Ar.

помимо площадки предельного тока восстановления кислорода до  $H_2O_2$ , проявляется вторая площадка, соответствующая восстановлению  $H_2O_2$  до воды. Также следует отметить, что все поляризационные кривые располагаются близко друг к другу.

В отличие от сажи XC-72R, на катализаторе XC-72M наблюдается иная картина (рис. 3Б). Поляризационные кривые имеют одну площадку предельного тока (среднее число электронов 3.2), которая, по-видимому, соответствует протеканию реакции восстановления кислорода по двум параллельным путям, как до воды, так и до пероксида водорода. Следует отметить, что поляризационные кривые, в отличие от кривых на саже XC-72R при повышении pH раствора на единицу смещаются друг относительно друга приблизительно на 0.060 В.

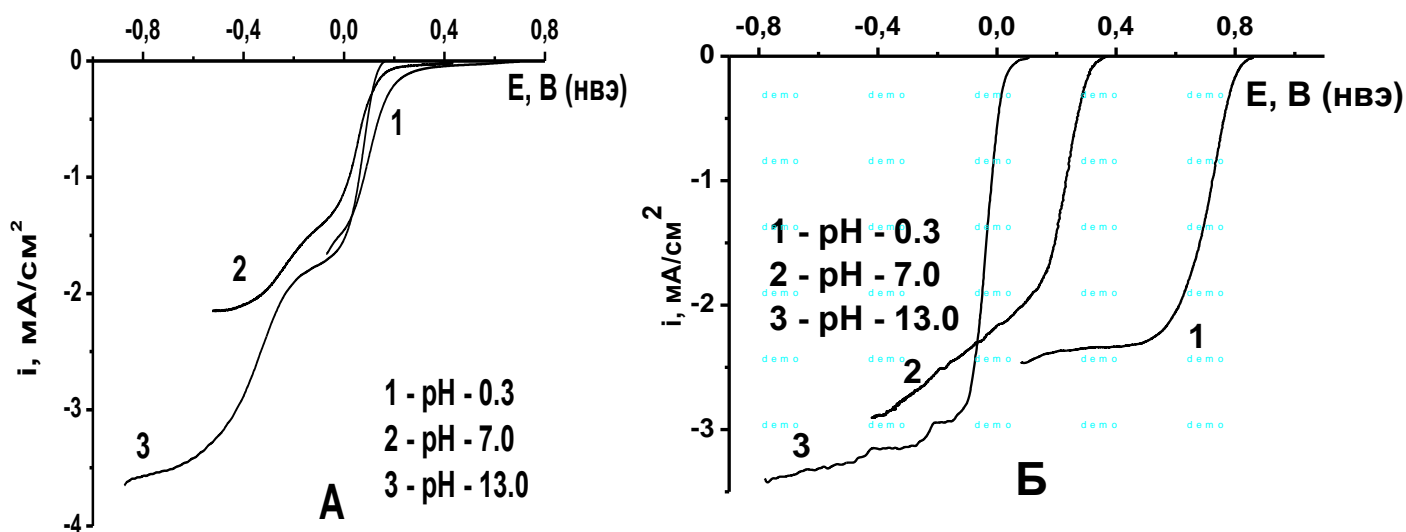


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления кислорода, полученные на ВДЭ для XC-72R (рис. А) и XC-72M (рис. Б) при pH = 0.3; 7.0; 13.0. 635 об/мин, 0.002 В/с, 25<sup>0</sup>С, O<sub>2</sub>.

Для изучения кинетики и пути реакции восстановления кислорода на исследуемых каталитических системах в кислой, нейтральной и щелочной средах был использован метод ВДЭК. Для расчёта констант скоростей отдельных стадий реакции восстановления кислорода по схеме параллельно-последовательных реакций были использованы уравнения:

$$\frac{(I_D^{теор} - I_D)N}{I_K} = 1 + 2 \frac{k_3 + k_4 + k_2'}{k_2} \frac{\gamma_A}{\gamma_B} + \frac{2\gamma_A}{k_2} \omega^{0.5} \quad (1);$$

$$\frac{I_D N}{I_K} = 1 + 2 \frac{k_1}{k_2} + \frac{1}{\omega^{0.5} \gamma_B} [(k_3 - k_2') + (k_3 + k_4 + k_2')(1 + 2 \frac{k_1}{k_2})] \quad (2).$$

В этих уравнениях константа  $k_1$  характеризует скорость прямой реакции восстановления кислорода до воды;  $k_2$  – через промежуточное образование  $H_2O_2$ ;  $k_3$ ,  $k_2'$  и  $k_4$  – реакция восстановления, окисления и каталитического распада  $H_2O_2$ , соответственно. Вследствие низких электрохимических характеристик, наблюдаемых на саже в кислом растворе, для оценки тенденции изменения констант парциальных реакций восстановления O<sub>2</sub> с изменением значения потенциала расчёты проводили вплоть до  $E = -0.1$  В (нвэ). Как видно из табл. 3, соотношение  $k_1/k_2$  на саже XC-72R близко к 0, и прямая реакция до воды отсутствует. Значение константы  $k_2$  при смещении потенциала в катодную сторону увеличивается в 7 раз, в свою очередь сумма констант ( $k_3 + k_4$ ) снижается вплоть до 0. При этом, по-видимому, значение константы  $k_3$  близко к 0, т.к. вторая волна восстановления

кислорода на турбостратном углероде не достигается, а образовавшийся пероксид водорода

Таблица 3. Кинетические константы реакции восстановления кислорода, рассчитанные для сажи ХС-72R в 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 25 °С.

Е, В (овэ)	k <sub>1</sub> ·10 <sup>3</sup> , см/с	k <sub>2</sub> ·10 <sup>2</sup> , см/с	k <sub>1</sub> /k <sub>2</sub>	(k <sub>3</sub> +k <sub>4</sub> ) 10 <sup>2</sup> , см/с
0.05	0,36	0,96	0.0325	3,7
0	0,6	1,75	0.035	1,88
-0.05	1	4,2	0.025	1,55
-0.1	1,5	6	0.026	0,23
-0.115	2	7,1	0.03	0,03

Таблица 4. Кинетические константы реакции восстановления кислорода, рассчитанные для катализатора ХС-72М в 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 25 °С.

Е, В (овэ)	k <sub>1</sub> 10 <sup>2</sup> , см/с	k <sub>2</sub> 10 <sup>2</sup> , см/с	k <sub>1</sub> /k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub> +k <sub>4</sub> 10 <sup>3</sup> , см/с
0.6	1.1	0.46	2.38	0.6
0.5	3	1.34	2.22	1.3
0.4	5.9	2.77	2.15	1.4
0.2	16.5	7.86	2.1	1.1

(овэ) электрохимическая активность наблюдается только на катализаторе ХС-72М. Сравнивая, таким образом, полученные экспериментальные данные, можно прийти к выводу, что, вероятно, в реакции восстановления кислорода в этом интервале потенциалов участвуют каталитические центры, образованные при пиролитическом разложении ТМФПСо. В более катодной области кислородная реакция, видимо, также начинает протекать и на самом углеродном носителе, однако, существенного вклада в общий процесс реакция на носителе не вносит. Такой подход (сравнение электрохимических характеристик катализатора ХС-72М и углеродного носителя ХС-72R) позволяет выделить при относительно малых поляризациях вклад собственно каталитических центров восстановления кислорода, образующихся при пиролизе ТМФПСо.

Измерения методом ВДЭК на электроде с катализатором ХС-72М и сажей ХС-72R были также проведены и в нейтральном растворе (рН = 7) (рис. 4). Вследствие отсутствия в литературе значений некоторых параметров, константы скоростей парциальных реакций не были рассчитаны. В отличие от кислых растворов, где разница между ХС-72R и ХС-72М в величинах E<sub>1/2</sub> составляет 0.600 В, на поляризационных кривых в нейтральном растворе наблюдается их сближение. При небольших поляризациях на ХС-72М процесс восстановления кислорода протекает на активных центрах, образовавшихся в результате пиролиза ТМФПСо. При сдвиге потенциала в сторону менее положительных значений проявляется влияние АЦ, относящихся к ХС-72R. Как видно из представленных данных, ход поляризационных кривых на кольцевом электроде для обоих материалов имеет сходный

подвергается только каталитическому распаду.

Для катализатора ХС-72М значение константы прямой реакции k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> и сумма (k<sub>3</sub>+k<sub>4</sub>) увеличиваются с ростом поляризации (табл. 4). Как показывает расчёт отношения k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub>, вклад прямой реакции восстановления кислорода при этом изменяется незначительно и равен ≈ 2, что говорит о том, что приблизительно на 65 % суммарная реакция протекает с образованием воды. Величина суммы констант (k<sub>3</sub>+k<sub>4</sub>) на катализаторе ХС-72М увеличивается с ростом поляризации, что, по-видимому, указывает на электрохимическое восстановление пероксида водорода.

При сопоставлении экспериментальных данных, полученных методом ВДЭК на турбостратном углероде и ХС-72М электрохимические параметры катализатора ХС-72М существенно выше, чем на саже ХС-72R и в интервале потенциалов 0.8 ÷ 0.4 В

характер. Возможно, это свидетельствует о том, что восстановление  $O_2$  до  $H_2O_2$  при  $E < 0.00$  В протекает преимущественно на АЦ углеродного носителя (XC-72R).

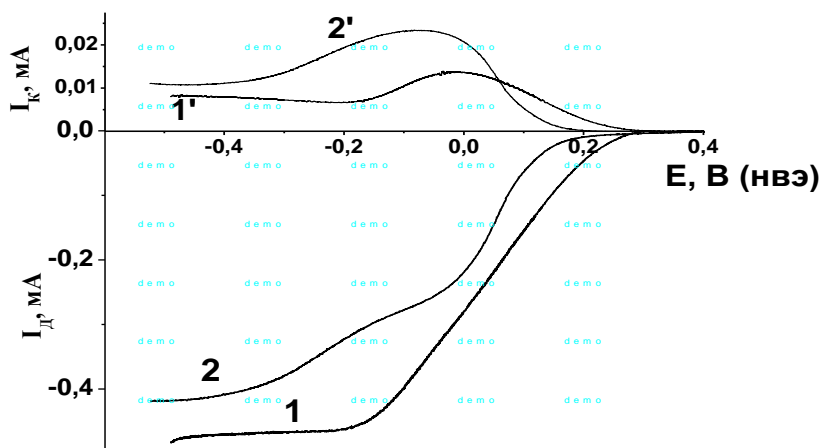


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом электроде с XC72M (1) и XC-72R (2), соответствующие им токи окисления пероксида водорода на Pt-кольцевом электроде (1', 2'), измеренные в растворе с  $pH = 7.0$ .  $\omega = 700$  об/мин (1, 2).  $0.002$  В/с.

Таблица 5. Кинетические параметры электро-восстановления кислорода на катализаторе XC-72M в  $0.1M$  KOH.  $25^\circ C$ .

E, В (нвэ)	$k_1 \cdot 10^2$ , см/с	$k_2 \cdot 10^2$ , см/с	$k_1/k_2$	$(k_3+k_4) 10^2$ , см/с
0.13	1.24	1.32	0.94	0.43
0.08	2.40	2.52	0.95	—
0.03	3.00	3.30	0.91	0.43
-0.02	2.80	3.00	0.93	—

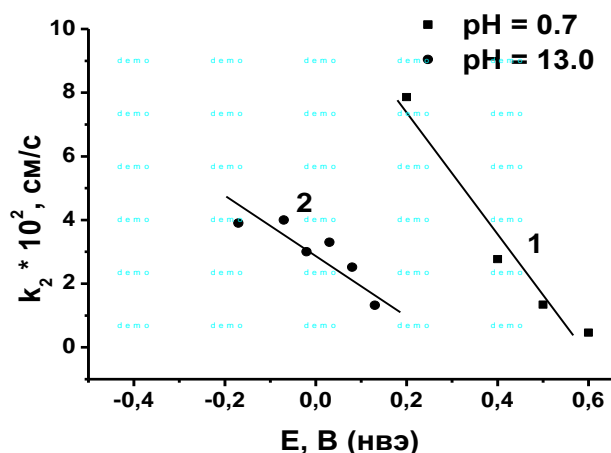


Рис. 5. Зависимость величин константы скорости  $k_2$  для XC-72M от потенциала при  $pH$ :  $0.7$  (1),  $13.0$  (2).

Анализируя экспериментальные данные, полученные на XC-72M в щелочном растворе (табл. 5), можно заключить, что протекает как прямая реакция восстановления кислорода с образованием  $OH^-$  - ионов, так и 2-х электронная реакция. При этом лишь некоторая часть ионов  $HO_2^-$  подвергается каталитическому разложению или электрохимическому восстановлению.

Сопоставление констант парциальных реакций на катализаторе XC-72M для растворов с  $pH$  0.7 и 13 дано на рис. 5, 6 и 7. Как видно из рис. 5 и 6, скорости как прямой реакции до воды (в щелочи до  $OH^-$ ), так и параллельной – до пероксида водорода (в случае щелочного электролита до  $HO_2^-$ ) увеличиваются при смещении потенциала в катодную сторону. При этом за увеличение константы  $k_1$  отвечают АЦ, образовавшиеся в процессе пиролиза, а за рост константы  $k_2$  - АЦ как углеродного носителя, так и АЦ, сформировавшихся после синтеза. На рис. 7 представлена зависимость величины отношения констант  $k_1/k_2$  от потенциала при различных  $pH$ . Как видно из данного рисунка, для области низких и высоких значений  $pH$  при смещении потенциала в катодную сторону отношение констант  $k_1/k_2$  остается постоянным. Однако, величина  $k_1/k_2$  в кислом электролите выше по сравнению со щелочным в 2 раза. Такая разница связана с увеличением доли прямой реакции для кислых электролитов.

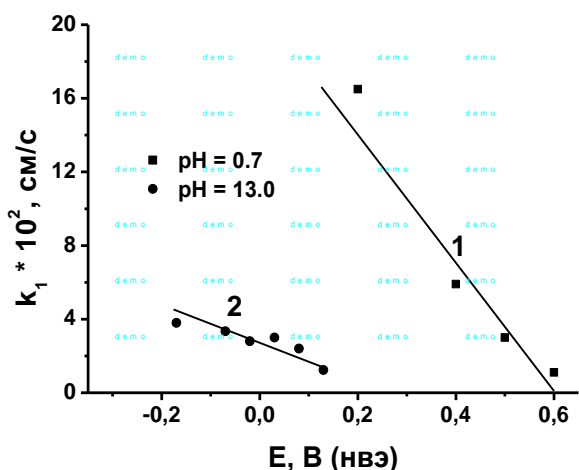


Рис. 6. Зависимость величин константы скорости  $k_1$  для XC-72M от потенциала при pH: 0.7 (1), 13.0 (2).

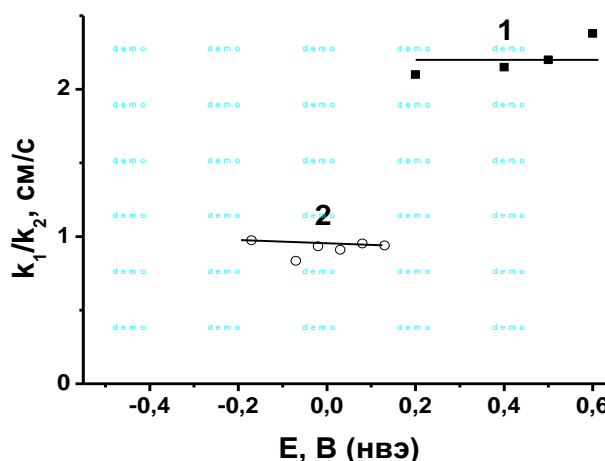


Рис. 7. Зависимость величин отношения констант  $k_1/k_2$  для XC-72M от потенциала при pH: 0.7 (1), 13.0 (2).

На рис. 8А и 8Б приведены тафельские зависимости для XC-72R и XC-72M, соответственно, с учетом поправки на концентрационную поляризацию по уравнению Коутецкого-Левича. Поляризационные кривые, относящиеся к XC-72R, имеют один наклон для растворов с pH = 0.3 и 7.0. При pH = 0.3 величина наклона составляет  $0.120 \div 0.130$  В, при увеличении pH раствора до 7.0 значение снижается до 0.100 В. На поляризационной кривой, полученной в щелочном растворе (pH = 13.0) наблюдается малый наклон  $\sim 0.030$  В на декаду тока, который при сдвиге потенциала в катодную сторону плавно изменяется на более высокий: около  $0.040 \div 0.050$  В и затем около  $0.080 \div 0.090$  В. Величина наклона в  $0.030$  В близка к коэффициенту в уравнении Нернста для пары  $O_2/NO_2^-$ , что указывает на ее равновесие в области щелочных pH. Для XC-72M в  $0.5M H_2SO_4$  (pH = 0.3) величина наклона

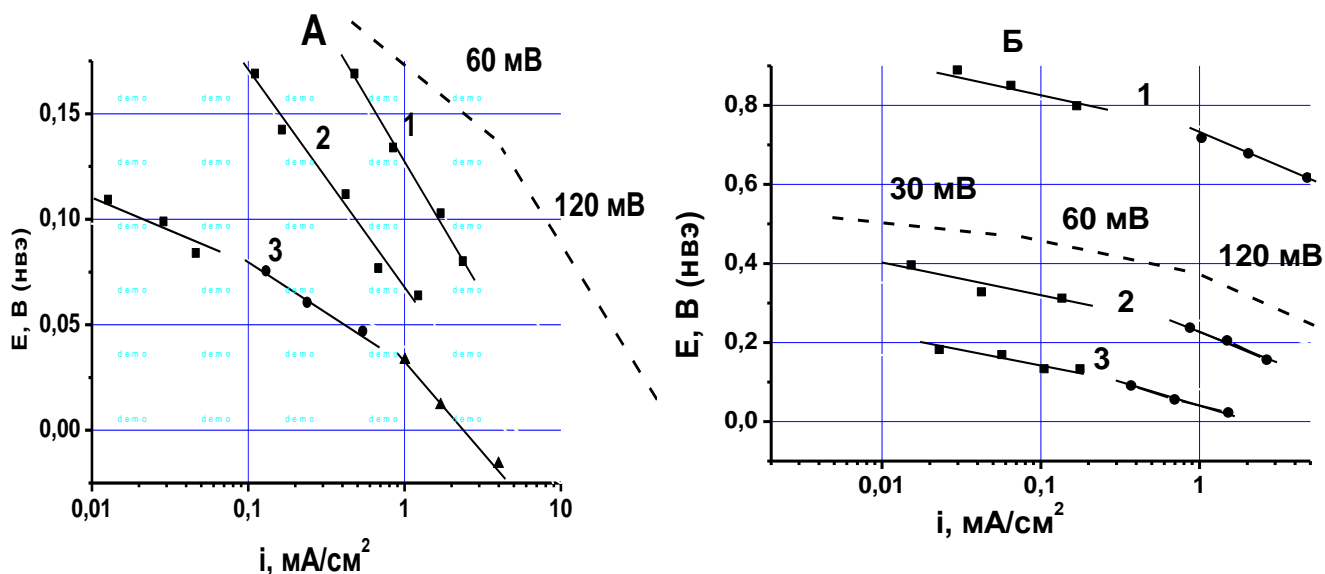


Рис. 8. Поляризационные кривые в тафельских координатах с учетом поправки на концентрационную поляризацию для XC-72R (А) и XC-72M (Б) при pH = 0.3 (1); 7.0 (2); 13.0 (3).  $0.002$  В/с,  $25^{\circ}C$ ,  $O_2$ .

в области малых поляризаций составляет 0.060 В, при большей поляризации наклон увеличивается до 0.130 В. Как видно из представленных кривых (рис. 8Б), при переходе к нейтральным растворам область с наклоном 0.060 В расширяется. При увеличении рН раствора для катализатора ХС-72М участок с наклоном около 0.030 В, в отличие от сажи ХС-72R, отсутствует, а область кривой с наклоном  $\sim 0.050$  В на декаду тока выражена более отчетливо. Следует отметить, что отнесение участков  $\lg i - E$  кривой к различным наклонам является достаточно условным вследствие изменения хода всей кривой в исследуемой области потенциалов.

Поскольку в настоящей работе основное внимание на возможное применение катализатора ХС-72М ограничено щелочными ТЭ, было проведено подробное исследование влияния концентрации щелочного раствора в интервале концентраций КОН 0.01 ÷ 4 М на электрохимические характеристики исследуемой системы. Для сравнения приведены также данные для турбостратного углерода.

На саже ХС-72R при всех концентрациях КОН на поляризационных кривых наблюдаются хорошо выраженные две волны тока (рис. 9А). Значение среднего числа электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, для первой и второй площадки предельного тока, приближается к расчетным значениям:  $n = 2$  и  $n = 4$ .

В случае ХС-72М (рис. 9Б) во всех изученных щелочных растворах (рН 12 ÷ 14,6) наблюдается одна волна, и среднее количество электронов составляет от 3.0 до 3.4.

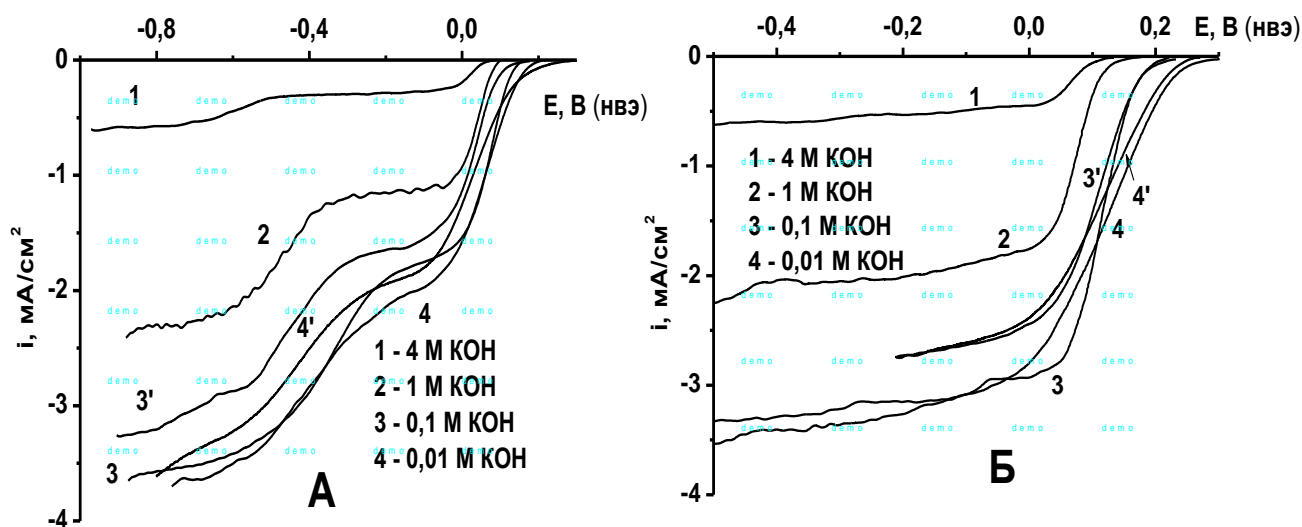


Рис. 9. Поляризационные кривые восстановления кислорода, полученные на ВДЭ для ХС-72R (рис. А) и ХС-72М (рис. Б) в растворах с различной концентрации щелочи (1-4) и с корректировкой ионной силы раствора (3', 4').

Для более глубокого понимания механизма реакции восстановления кислорода на ХС-72R и ХС-72М были сопоставлены зависимости  $E_{1/2}$  от рН (0.3 ÷ 14.6) (рис. 10) (щелочные растворы подробно будут рассмотрены ниже). На этом же рисунке также представлены значения  $E_{1/2}$  для катализатора Pt/C, для получения которых были проведены специальные измерения при 3-х значениях рН: 0.3, 7.0 и 13.0. Согласно полученным данным для турбостратного углерода наблюдается постоянство скорости восстановления молекулярного кислорода в интервале рН от 0.3 до 14.6, т.е.  $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}} \approx 0.000$  В. В свою очередь, для

модифицированной сажи характерно платиноподобное поведение в отношении зависимости

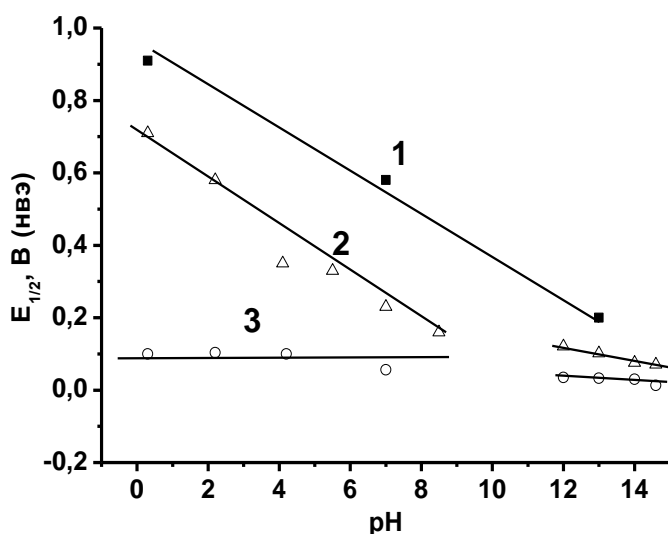


Рис. 10. Зависимость  $E_{1/2}$  от pH раствора на катализаторах: 1 – Pt (HiSPEC 4000); 2 – XC-72M; 3 – XC-72R.

Наиболее распространенным подходом к описанию механизма восстановления кислорода является предположение, что медленной стадией реакции является:



стандартный равновесный потенциал которой не зависит от pH и составляет,  $E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}^0 = -0.31$  В. В отличие от этого равновесные потенциалы 4-х и 2-х электронных реакций восстановления кислорода,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23$  и  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0.682$  В, зависят от pH с коэффициентом  $\frac{\partial E}{\partial \text{pH}} = 0.059$  В. Поэтому перенапряжение реакции восстановления кислорода по отношению к замедленной стадии переноса первого электрона постепенно снижается при переходе от кислых растворов к щелочным.

Квантово-химические расчеты [3] подтверждают снижение энергии активации реакций восстановления адсорбированных  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$  и  $\text{OH}$  частиц в щелочном растворе по сравнению с кислым. Хотя величина энергии активации диссоциации  $\text{O}_2^-$  в щелочи незначительна ( $\sim 0.1$  эВ), распад иона может не происходить, если энергия адсорбции  $\text{O}_2$  мала. Это объясняет характерные данные для восстановления кислорода (протекание только 2-х электронной реакции) на турбостратном углероде и других электродах, на которых молекулярный кислород адсорбируется слабо.

скорости реакции от pH ( $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}} \approx -0.060$  В) в интервале от 0.3 до 9.0 и снижение величины наклона  $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}}$  до  $-0.010 \div -0.015$  В в области pH от 12 до 14.6.

По селективности процесса восстановления кислорода до воды перечисленные материалы, как в кислых, так и в щелочных растворах образуют ряд: Pt > XC-72M > XC-72R. Анализ литературных данных [1, 2] позволяет считать, что в этом же ряду уменьшается энергия адсорбции  $\text{O}_2$ : для Pt 1.61 эВ и для углеродного материала 0.25 эВ.

<sup>1</sup> Dan C. Sorescu, Kneth D. and Jordan Phaedon Avouris. Theoretical Study of Oxygen Adsorption on Graphite and the (8,0) Single-walled Carbon Nanotube. // J. Phys. Chem. B. 2001. 105. 11227-11232.

<sup>2</sup> Greely J., Rossmesl J., Hellman A., Norskov J.K. Theoretical Trends in Particle Size Effects for the Oxygen Reduction Reaction // Z. Phys. Chem. 2007. V. 221. P. 1209.

<sup>3</sup> Anderson A.B., Zhang T. Oxygen reduction on platinum electrodes in base: Theoretical study // Electrochimica Acta. 2007. V. 53. P. 982.

В работе [4] на основании сопоставления реакционной способности кислорода в химических и биохимических процессах и кинетики его электровосстановления на различных электродных материалах было обосновано предположение, что медленной стадией катодной реакции кислорода является переход первого электрона к предварительно протонированной адсорбированной молекуле кислорода:



Особенности предшествующей стадии протонирования и сама возможность ее реализации определяются характером адсорбции (координирования) молекулы кислорода. Только достаточно прочная адсорбция молекулы кислорода, сопровождающаяся существенной локализацией на ней отрицательного заряда, создает условия для протонирования. Протонирование облегчает протекание стадии (II), снижает активационный барьер переноса электрона с 0.74 эВ для  $\text{O}_2$  до 0.06 эВ для  $\text{HO}_2$ , ослабляет связь О-О и способствует повышению селективности в отношении 4-х электронного маршрута. По мнению авторов [3], влияние протонирования на ускорение реакций обусловлено повышением средства системы к электрону в поле протона.

Замедленность стадии (II) позволяет объяснить зависимость скорости реакции от рН на электродах подобных платине в широком интервале рН, причем источником протонов в нейтральных и щелочных растворах может служить вода. Изменение наклона поляризационной кривой, при сохранении зависимости от рН, обусловлено уменьшением заполнения поверхности блокирующими частицами. В отличие от этого на турбостратном углеводе, где скорость адсорбции кислорода чрезвычайно низка, отсутствует зависимость  $E_{1/2}$  от рН. В исследованном интервале рН реакция восстановления кислорода протекает по последовательному механизму без участия протона в замедленной стадии реакции (стадия I).

Допирование углеродных материалов азотом приближает свойства синтезированных систем к металлическим. Формирование квартенальной и особенно пиридиновой связи азота с углеродом обеспечивает частичный перенос отрицательного заряда на  $\text{O}_2$ , разрыхление связи О-О, возможность ее протонирования и разрыва. Поэтому платиноподобное поведение модифицированной сажи (ХС-72М) в интервале рН 0.3 ÷ 9.0 свидетельствует о близости механизма восстановления кислорода к платине в указанном интервале рН и области потенциалов. Меньшая величина энергии адсорбции  $\text{O}_2$  на ХС-72М по сравнению с платиной приводит к сдвигу значения потенциала полуволны в отрицательную сторону.

При переходе к щелочным электролитам значение  $E_{1/2}$  увеличивается и приближается к платине. Для потенциала полуволны как для ХС-72R, так и ХС-72М, средние величины  $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}}$  в чисто щелочных растворах составляют - 0.015 ÷ - 0.020 В (рис. 10). При восстановлении кислорода на ХС-72R и ХС-72М в растворах с одинаковой ионной силой влияние рН на значение  $E_{1/2}$  для турбостратного углевода уменьшается (рис. 10А), а для ХС-72М остается неизменным (рис. 10Б). В щелочных растворах протонирование молекулы  $\text{O}_2$ , менее прочно адсорбированной на ХС-72М (блокировка поверхности  $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ ), затруднено, и вклад медленной стадии реакции (I), скорость которой от рН не зависит, возрастает. Одновременно при переходе от кислых к щелочным электролитам на ХС-72М уменьшается

<sup>4</sup> Тарасевич М.Р. Обобщенное кинетическое уравнение электровосстановления молекулярного кислорода // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 1208.



доля прямой реакции восстановления кислорода до воды с 65 до 50 %, что связано со снижением возможности протонирования  $O_2$ . С другой стороны, этот эффект в значительной степени нивелируется сдвигом потенциала поверхности в отрицательную сторону. Это приводит к изменению значения  $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial pH}$  с - 0.060 В для кислых и нейтральных растворов к - 0.015 ÷ - 0.020 В для щелочных.

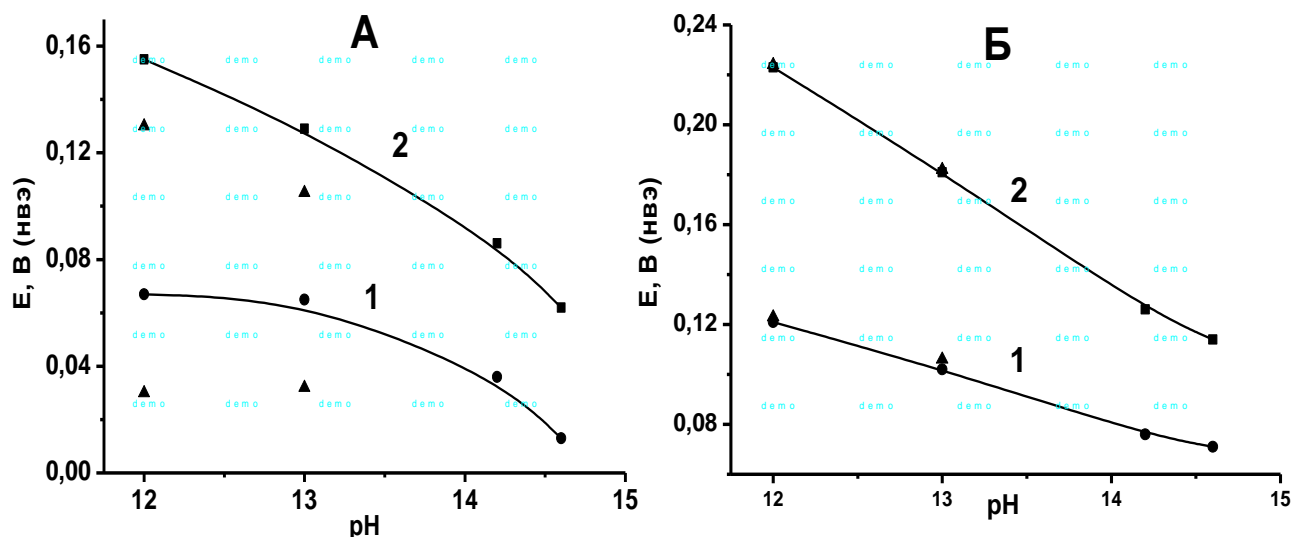


Рис. 11. Зависимость потенциала для XC-72R (А) и XC-72М (Б) при  $i_{np}/2$  (1) и  $i_{np}/20$  (2) от pH раствора ( $\blacktriangle$  – с добавкой  $K_2SO_4$ ).

Таким образом, проведенные исследования позволили обосновать платиноподобное поведение модифицированного турбоостратного углерода и наметить подходы к дальнейшему повышению активности и стабильности, среди которых одним из наиболее важных является тестирование электрохимических характеристик новых каталитических систем в широком интервале pH.

### 3. Влияние типа азотсодержащего органического прекурсора на каталитические характеристики катализатора

Электрохимические характеристики бесплатиновых катализаторов в кислородной реакции на основе различных азотсодержащих соединений были определены методом ВДЭ и представлены в таблице 6. Величина стационарного потенциала для катализаторов с Na-ЭДТА + Со и Фт + Со меньше приблизительно на 0.100 В, по сравнению с катализаторами, синтезированными с использованием ТМФПСо, ПАН+Со и Фц+Со+Fe. При потенциале 0.100 В плотность тока, полученная на катализаторах с ТМФПСо, ПАН+Со и Фц+Со+Fe на 0.3 ÷ 0.4  $mA/cm^2$  выше, чем на катализаторах с Na-ЭДТА + Со и Фт + Со. Еще больше значения токов различаются при больших поляризациях – при потенциале 0.075 В для тех же систем разница достигает 0.8 ÷ 0.9  $mA/cm^2$ . Близкие значения тафелевских наклонов свидетельствуют о схожести механизма восстановления кислорода на всех исследуемых катализаторах. По количеству электронов, участвующих в реакции, можно предположить, что на всех катализаторах, за исключением XC-72R + Фт + Со, протекает как 2-х, так и 4-х электронный процесс восстановления кислорода. Активность катализаторов с ПАН и Фц вполне сопоставима с активностью катализатора, синтезированного на основе ТМФПСо. На

основании данных табл. 6 синтезированные катализаторы по активности в кислородной реакции можно расположить в следующий ряд ХС-72R + ТМФПСо > Фц+Со+Fe > ПАН+Со > Na-ЭДТА+Со > Фт+Со.

Таким образом, использование более дешевых азотсодержащих соединений ПАН и Фц позволяет не только снизить стоимость катодного катализатора, но и рекомендовать их как замену для ХС-72М.

Таблица 6. Влияние типа азотсодержащего органического прекурсора на электрохимические параметры катализатора, измеренные в 1М КОН методом ВДЭ при 40 °С.

	Катализатор ХС72R+	$E_{ст}$ , В (нвэ)	$i$ , мА/см <sup>2</sup> $E = 0.100$ В	$i$ , мА/см <sup>2</sup> $E = 0.075$ В	$\partial E/\partial \lg i$ , (0.05 ÷ 0.15 В)	Кол-во электронов
1	ТМФПСо	0.15	0.54	1.18	35; 65	3.2
2	Фт+Со	0.08	-	0.05	40; 65	2.0
3	Na-ЭДТА+Со	0.12	0.04	0.10	50	2.9
4	ПАН+Со	0.15	0.37	0.97	45; 65	3.3
5	Фц+Со+Fe	0.21	0.48	0.93	35; 75	3.0

Другим направлением развития неплатиновых катодных каталитических систем на основе азотсодержащих органических комплексов является синтез бинарных катализаторов. В данной работе исследовалась катодная каталитическая система ХС-72М + Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Сравнивая катализаторы ХС-72М + Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и ХС-72М, можно отметить, что на бинарном катализаторе наблюдается не только увеличение предельного тока, но и возрастание скорости восстановления кислорода, как в кинетической области, так и в области смешанной кинетики (рис. 12, кр. 1 и 2).

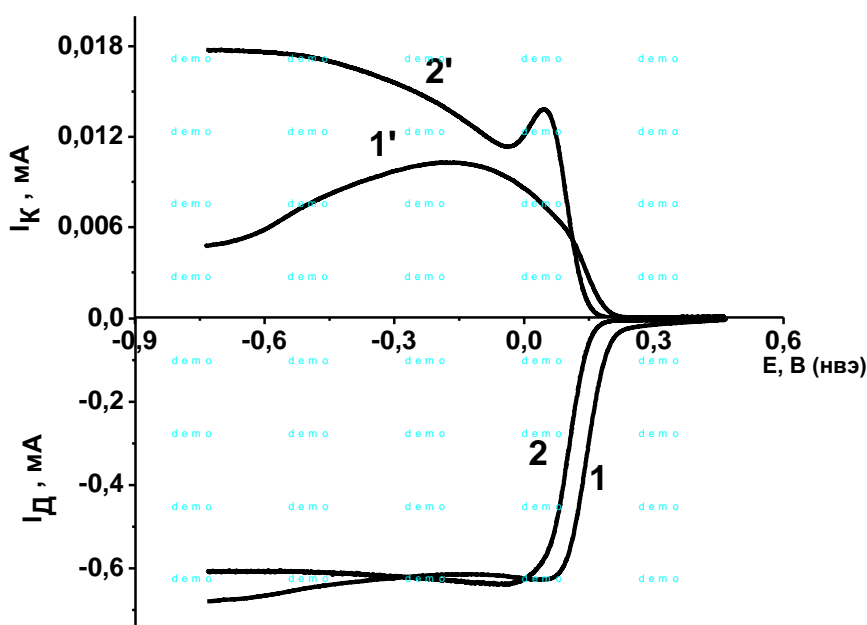


Рис. 12. Поляризационные кривые восстановления O<sub>2</sub> на ВДЭ с катализаторами ХС-72М + Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (1, 1'), ХС-72М (2, 2') и соответствующие им токи окисления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на Pt-кольцевом электроде (1', 2'). 0.1М КОН. 25 °С, 700 об/мин, 0.005 В/с.

Исследование влияния добавления оксидов марганца к катализатору ХС-72М на путь и механизм реакции восстановления O<sub>2</sub> проводили методом ВДЭК (рис. 12, табл. 7). Видно, что при уменьшении значений

потенциалов значения констант  $k_1$  и  $k_2$  увеличиваются, а их отношение не изменяется, но возрастает по сравнению с ХС-72М. Значение суммы констант  $k_3+k_4$  не зависит от поляризации и в 3 ÷ 6 раз ниже по сравнению с  $k_2$ , что свидетельствует об образовании достаточно большого количества пероксида водорода, который в дальнейшем переходит в раствор.

Табл. 7. Кинетические параметры восстановления  $O_2$  для катализатора ХС-72М +  $Mn_xO_y$ .

E, В	$k_1 \cdot 10^2$ , см/с	$k_2 \cdot 10^2$ , см/с	$k_1/k_2$	$(k_3+k_4) 10^3$ , см/с
0.10	3.48	0.45	7.7	1.7
0.00	4.6	0.93	4.98	3.9
-0.1	4.7	1	4.7	2.8
-0.15	4.8	1.03	4.65	2.6

При смещении потенциала дискового электрода в катодную сторону в интервале потенциалов 0.10 ÷ 0.00 В наблюдается увеличение доли последовательной реакции по сравнению с прямой в 2 раза. При дальнейшем сдвиге потенциала отношение констант  $k_1/k_2$  так же как и сумма констант  $k_3+k_4$ , несколько уменьшается. Значения констант  $k_1$  и  $k_2$  при увеличении катодной поляризации

наоборот – увеличиваются. В целом, если сравнивать каталитические системы ХС-72М +  $Mn_xO_y$ , ХС-72М, можно отметить, что на комбинированном катализаторе ХС-72М +  $Mn_xO_y$  селективность и скорость реакции электровосстановления кислорода выше, чем на ХС-72М. Таким образом, на основании расчетов констант отдельных стадий реакции восстановления кислорода видно, что введение  $Mn_xO_y$  в систему увеличивает вклад прямой реакции до воды.

Для выяснения устойчивости наиболее активных катализаторов ПАН+Со/ХС72R, Фц+Со+Fe\ХС-72R и ХС-72М были проведены сравнительные краткосрочные коррозионные испытания. Устойчивость катализаторов к коррозионному воздействию в щелочном электролите определяли методом циклического наложения потенциала при скорости его развёртки 0.100 В/с в интервале 0.2 ÷ - 0.1 В (нвэ), соответствующему поляризации катода в ТЭ.

Представленные данные (табл. 8) свидетельствуют о том, что в кинетической области после 2000 циклов поляризации наименьшее снижение активности при  $E \geq 0.10$  В наблюдалось для катализатора ХС-72М. При снижении потенциала ( $E \leq 0.10$  В) различия между катализаторами в значительной степени нивелируются, и уменьшение активности представленных систем составляет ~ 25 ÷ 35% по отношению к начальной.

Наибольшей коррозионной стабильностью обладает каталитическая система ХС-72М (снижение в среднем на 20 ÷ 25%). Катализаторы ПАН+Со/ХС-72R и Фц+Со+Fe/ХС-72R менее стабильны (снижение активности на 30 ÷ 35%).

Таблица 8. Характеристики катодных катализаторов, синтезированных на саже ХС-72R, на различных этапах коррозионных испытаний. 1М КОН, 20 °С.

n, циклов	$i/i_{исх}$ , E = 0.125 В (нвэ)			$i/i_{исх}$ , E = 0.100 В (нвэ)			$i/i_{исх}$ , E = 0.075 В (нвэ)		
	ПАН +Со	Фц+ Со+Fe	ТМФП Со	ПАН +Со	Фц+ Со+Fe	ТМФП Со	ПАН +Со	Фц+ Со+Fe	ТМФП Со
100	1	0.96	1	1	0.94	1	0.95	0.98	0.96
500	1	0.86	0.94	0.95	0.82	0.93	0.92	0.90	0.90
1000	0.74	0.75	0.88	0.84	0.72	0.87	0.86	0.85	0.83
2000	0.65	0.64	0.81	0.72	0.62	0.80	0.74	0.73	0.78

Коррозионное тестирование катализаторов ХС-72М и ХС-72М +  $Mn_xO_y$  проведено методом циклирования в диапазоне потенциалов 0.2 ÷ - 0.2 В (нвэ), при температуре 40 °С, в 0.1М КОН и скорости развертки потенциала 0.100 В/с. Несмотря на то, что реакция восстановления  $O_2$  на ХС-72М происходит с большей поляризацией, относительное снижение активности на обеих системах практически одинаково. Это позволяет сделать вывод о том, что стабильность комбинированного катализатора не ниже катализатора ХС-72М.

#### 4. Катодные каталитические системы для источников тока со щелочным электролитом

##### 4.1. Катализаторы ХС-72М и ХС-72М + $Mn_xO_y$ в щелочном полуэлементе

Основным преимуществом ЩТЭ, применяемых в мобильных устройствах и в установках с низким потреблением энергии, в сравнении с ТЭ с ТПЭ, является возможность использования в них жидкого электролита, а также катализаторов, не содержащих драгоценные металлы. На основании модельных исследований были выбраны два катализатора ХС-72М и ХС-72М +  $Mn_xO_y$  для испытания в щелочном полуэлементе, в некоторой степени позволяющего приблизиться к реальным условиям работы металл-воздушных источников тока.

Оптимизацию газодиффузионного электрода осуществляли в несколько этапов. Во-первых, проводили оптимизацию толщины газодиффузионного электрода, т.к. при существенном превышении “характерной длины процесса” увеличение толщины активного слоя не будет приводить к росту габаритной плотности тока. Во-вторых, оптимизировали количество катализатора в активном слое по отношению к гидрофобной добавке, чтобы

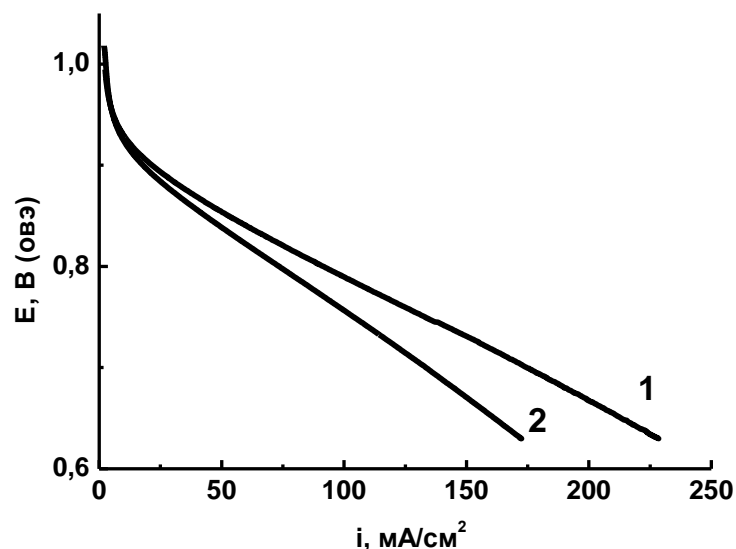


Рис. 13. Поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на ГДЭ с катализаторами ХС-72М (1) и ХС-72М +  $Mn_xO_y$  (2) в атмосфере воздуха при 60 °С. 9М КОН. 0.002 мВ/с.

рассчитан удельный фактор эффективности ( $\Phi$ ), характеризующий транспортные затруднения на ГДЭ. Для этого на одном и том же катоде были измерены вольт-амперные кривые в атмосфере кислорода и воздуха. Именно эта величина представляет собой меру

найти наиболее благоприятное соотношение гидрофильных и гидрофобных пор. В-третьих, варьировали давление прессования электрода для достижения максимальной прочности при сохранении достаточного объема макро- и микропор в активном слое. В-четвертых, определяли количество ГФС в запорном слое для обеспечения лучшего газораспределения. Результаты оптимизации представлены на рис. 13.

Для оценки качества проведенной оптимизации двух катализаторов ХС-72М и ХС-72М +  $Mn_xO_y$  был

транспортных затруднений на электроде, т.е. фактически совершенство его конструкции. В табл. 9 приведены величины факторов эффективности для катализаторов ХС-72М и ХС-72М +  $Mn_xO_y$  при различных плотностях тока. Из этой таблицы видно, что при увеличении плотности тока значение удельного фактора эффективности уменьшается, что

*Таблица 9. Факторы эффективности ( $\Phi$ ) для газодиффузионных катодов с катализаторами ХС-72М и ХС-72М +  $Mn_xO_y$ .*

Катализатор	$\Phi$ при 50 мА/см <sup>2</sup>	$\Phi$ при 100 мА/см <sup>2</sup>	$\Phi$ при 150 мА/см <sup>2</sup>
ХС-72М	0.14	0.13	0.13
ХС-72М + $Mn_xO_y$	0.12	0.11	0.10

указывает на рост транспортных затруднений с увеличением скорости реакции. Полученный результат указывает на то, что дополнительная оптимизация состава данных катодов возможна, и она может дать ощутимое улучшение вольт-амперных характеристик.

Проведенная оптимизация по двум катодным катализаторам ХС-72М и ХС-72М +  $Mn_xO_y$  наглядно демонстрирует ее необходимость для каждой каталитической системы. Сравнивая полученные электрохимические данные по активности для катализатора ХС-72М с литературными, можно говорить о близости полученных значений, что пока нельзя сказать о бинарной системе ХС-72М +  $Mn_xO_y$ . Несмотря на то, что активность катодов с бинарной системой по сравнению с ХС-72М на данный момент оказалась ниже, разработка таких каталитических систем является перспективным направлением развития бесплатиновых катодных катализаторов.

#### **4.2. Этанольно-воздушные ТЭ с использованием катодного катализатора ХС-72М**

В работе рассмотрены 3 типа щелочных мембран, которые в значительной мере определяют разрядные характеристики ТЭ. Это – катионообменная (протонпроводящая), анионообменная и сепарирующая мембрана. Мембраны не только заметно различаются своими физико-химическими свойствами (проводимостью, влагоемкостью, набухаемостью), но и транспортными характеристиками в ТЭ.

При использовании в МЭБ в качестве электролита катионообменной мембраны Nafion -117 в  $Na^+$ -форме на катоде образуется щелочь NaOH. В этом случае, если в состав активного слоя также входит Nafion, то не возникает трудностей с дефицитом электролита на катоде, и запуск ТЭ не представляет сложностей. Основные трудности связаны с отводом щелочи, которая постепенно, по мере ее наработки на катоде, накапливается в активном слое и затапливает его. В результате рабочая поверхность, на которой генерируется ток, уменьшается, и характеристики катода снижаются.

Трудностей с отводом щелочи из катода можно избежать, если вместо катионообменной мембраны в качестве твердого электролита использовать анионообменную мембрану, например мембрану Fumasep FAA. В этом случае  $OH^-$  - ионы, которые генерируются на катоде, переносятся через анионообменную мембрану в анодную камеру ТЭ, где в итоге образуется вода. В катодной камере, таким образом, щелочь отсутствует.

В третьем варианте ТЭ с жидким электролитом (с сепарирующей мембраной ПБИ) также нет трудностей с накоплением щелочи в катоде.

Разрядные характеристики МЭБ этанольно-кислородного (воздушного) ТЭ были измерены в макете одиночного элемента фирмы Electrochem с площадью электродов 5 см<sup>2</sup>.

При использовании сепарирующей мембраны из ПБИ (рис. 14, кр. 1, 1') величина максимальной удельной мощности составляет  $90 \text{ мВт/см}^2$ . Столь высокое значение удельной мощности объясняется тем, что электропроводность в ТЭ элементе обеспечивается щелочным электролитом, а не твердым полимерным электролитом, как в ниже описанных ТЭ.

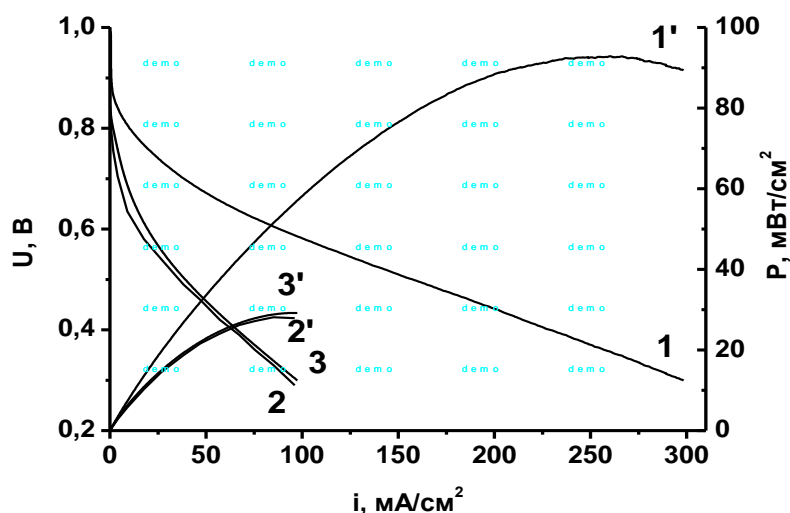


Рис.14. Разрядные кривые (1, 2, 3) и кривые удельной мощности (1', 2', 3') щелочного этанольно – воздушного ТЭ с тремя различными типами мембран: 1 - сепарирующая (ПБИ), 2 – катионообменная (Nafion-117), 3 – анионообменная (Fumasep FAA). Катод XC-27M, анод RuV/XC72.

Для спиртового ТЭ с катионообменной мембраной Nafion 117 проведена оптимизация состава анода и катода. В результате удалось достигнуть следующих характеристик (рис. 14, кр. 2, 2'): при напряжении элемента 0.5 В плотность тока составляет  $\sim 45 \text{ мА/см}^2$  (кр. 2); максимальная величина удельной мощности (кр. 2') равна  $\sim 27 \text{ мВт/см}^2$ .

На рис. 14, кр. 3 представлены характеристики ТЭ с прямым окислением этанола с использованием анионообменной мембраны Fumasep FAA. Полученные значения максимальной

плотности мощности  $32 \text{ мВт/см}^2$  при  $40^\circ\text{C}$  и концентрации топливной смеси 2М КОН и 1М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  не уступают данным, опубликованным в литературе. В результате испытаний ЭКЩТЭ с анионообменной мембраной на стабильность материалы, использованные для формирования МЭБ, позволяют сохранять рабочие характеристики в течение более 100 часов непрерывной работы.

Также в составе МЭБ щелочного ТЭ с прямым окислением этанола и анионообменной мембраной Fumasep FAA были испытаны катодные катализаторы  $\text{Фц} + \text{Co} + \text{Fe/XC-72R}$  и  $\text{ПАН} + \text{Co/XC-72R}$ , продемонстрировавшие в модельных условиях сопоставимую активность с катализатором XC-72M. В результате при напряжении 0.5 В для обоих катализаторов максимальная плотность мощности составила  $35 \text{ мА/см}^2$ , что несколько уступает спиртовому ТЭ с катализатором XC-72M.

#### Выводы:

1. Методом высокотемпературного пиролиза синтезирован катализатор XC-72M. Показано, что в процессе пиролиза ТМФПСо на саже XC-72R происходит деструкция порфирина, при этом азот захватывается сажей и фиксируется в ее структуре. Для XC-72M, по сравнению с турбостратным углеродом, наблюдается увеличение массовой плотности заряда в 2 – 2.5 раза, что свидетельствует о появлении новых активных центров. Методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии показано, что азот в катализаторе находится в трех формах, одна из которых, по-видимому, пиридиновая.

При коррозионной обработке количество кобальта заметно падает, причем его состояние становится химически более однородным, и, вероятней всего, он связан в большей степени с атомами азота.

2. Впервые проведены сравнительные исследования кинетики и механизма восстановления кислорода на двух системах: турбостратном углероде (саже ХС-72R) и катализаторе ХС-72М в широком интервале рН.
3. Установлено, на турбостратном углероде для реакции восстановления кислорода наблюдается независимость  $E_{1/2}$  от рН раствора, а на катализаторе ХС-72М в интервале рН 0.3 ÷ 9.0 величина  $\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \text{pH}}$  составляет 0.060 В. Последняя величина характерна также для платинового катализатора. Методом ВДЭК показано, что на катализаторе ХС-72М доля прямой реакцией до воды составляет 65%, против 90 ÷ 95 % для платины. Проведенный анализ позволяет считать, что замедленной стадией реакции восстановления кислорода в исследуемом интервале рН является перенос первого электрона к предварительно протонированной молекуле  $O_2$ .
4. Показано, что на ХС-72М при переходе к щелочным растворам наблюдается увеличение скорости реакции восстановления  $O_2$  и приближение значения  $E_{1/2}$  к платиновому катализатору. Предполагается, что данный эффект обусловлен возрастанием доли реакции с замедленной стадией переноса первого электрона на адсорбированную молекулу  $O_2$ .
5. Предложен ряд азотсодержащих прекурсоров для синтеза катализаторов на высокодисперсном углеродном носителе. Сопоставимая активность с катализатором ХС-72М была получена при использовании следующих прекурсоров: 1- ПАН и ацетат кобальта; 2 - Фц и соли - ацетат Со и сульфат Fe. Стабильность катализаторов в щелочном электролите с ПАН и Фц ниже модельной системы на основе ТМФПСо на 25%.
6. Показано, что допирование катализатора ХС-72М оксидом марганца приводит к увеличению электрохимической активности системы, а также к повышению селективности реакции электровосстановления кислорода до воды. Коррозионная стабильность каталитической системы ХС-72М+ $Mn_xO_y$  сопоставима со стабильностью катализатора ХС-72М.
7. Катализатор ХС-72М испытан в составе катода МЭБ щелочного этанольно-кислородного ТЭ. Достигнутые максимальные величины удельной мощности зависят от типа используемой мембраны и составляют для анионообменной Fumasep FAA, катионообменной Nafion 117 и сепарирующей ПБИ – 32, 27, 93 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Впервые показано, что ЭКЩТЭ с катодным катализатором ХС-72М сохраняет стабильные характеристики в течение более 100 часов непрерывной работы.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Мазин П.В. Катодные катализаторы для воздушно-алюминиевых батарей с нейтральным электролитом // Москва, ИФХЭ РАН, Конференция молодых учёных, ноябрь 2007г.

2. Академик Цивадзе А. Ю., Тарасевич М. Р., Ефремов Б. Н., Капустина Н.А, Мазин П. В. Топливный элемент с катионообменной мембраной для прямого окисления этанола // Доклады Академии Наук, 2007, том 4156. №6, С. 1-4.
3. Академик Цивадзе А. Ю., Тарасевич М. Р., Андреев В. Н., Богдановская В. А., Ефремов Б. Н., Капустина Н.А, Титова В. Н., Явич А. А., Белова Н. Н., Мазин П.В. Неплатиновые катализаторы для электроокисления биоэтанола и топливные элементы на их основе // Альтернативная энергетика и экология, 2007, №4, С. 64-69.
4. Ефремов Б. Н., Мазин П. В., Тарасевич М. Р. Катодные катализаторы для этанольно-воздушного топливного элемента со щелочным электролитом // Труды II Международного симпозиума по водородной энергетике, 1-2 октября, Москва, 2007. С. 81-83.
5. Мазин П. В. Топливный элемент с прямым окислением этанола с использованием анионообменной мембраны // Москва, ИФХЭ РАН, Конференция молодых учёных, октябрь 2008г.
6. Тарасевич М. Р., Клейменов Б. В., Мазин П. В., Кузнецова Л. Н. Оптимизация газодиффузионного катода для щелочного электролита // Электрохимическая энергетика, 2008, №3. Т. 8. С. 12-19.
7. Мазин П. В., Кузнецова Л. Н., Тарасевич М. Р. Катодные катализаторы для металл-воздушных источников тока // Результаты фундаментальных исследований в области энергетики и их практическое значение, 24-26 марта, Москва. 2008. С. 15-16.
8. Тарасевич М. Р., Титова В. Н., Явич А. А., Мазин П. В., Терентьева О. А., Петрова Н. В. Неплатиновые катализаторы и МЭБ для топливного элемента этанол-воздух со щелочным электролитом // Альтернативная энергетика и экология. 2008. №10. С. 141.
9. Мазин П. В. Топливный элемент с прямым окислением этанола с использованием анионообменной мембраны // Москва, ИФХЭ РАН, Конференция молодых учёных, октябрь 2009г.
10. Мазин П. В, Капустина Н. А., Клейменов Б. В., Тарасевич М. Р. Разработка новых катодных катализаторов для металл-воздушных источников тока // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 3. С. 44.
11. Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Мазин П. В. Электродные катализаторы и мембрана для прямого окисления этанола в этанольно-кислородном топливном элементе со щелочным электролитом // Электрохимия. 2010. №5. С. 1.
12. Mazin P. V., Kapustina N. A. Tarasevich M. R. Direct ethanol oxidation fuel cell with anionite membrane and alkaline electrolyte // Russian Journal of Electrochemistry. 2011. V. 47. № 3. P. 275-281.
13. Mazin P. V. Mechanism of oxygen reduction in alkaline solutions on XC-72R carbon black and Co (XC-72M) carbon black modified by porphyrin pyrolysis products // 9<sup>th</sup> International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century». 24-29 October, Moscow. 2010. P. 112.
14. Тарасевич М. Р., Мазин П. В., Капустина Н. А. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода в кислых и нейтральных растворах на саже XC-72R, модифицированной продуктами пиролиза 5,10,15,20-тетракис (4-метоксифенил) – порфирина кобальта // Электрохимия. 2011, том 47, №8, с. 1-11.