

К.В. ЛИХНИЦКИЙ, КНУТД, г. Киев

В.Г. ХОМЕНКО, КНУТД, г. Киев

В.З. БАРСУКОВ, докт. хим. наук, КНУТД, г. Киев

РАЗРАБОТКА НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Розроблені методи синтезу та виготовлені зразки неплатинових каталізаторів для електровідновлення кисню. Каталізатори ґрунтовані на використанні композитів графітізованої сажі із сполуками перехідних металів та деякими електропровідними полімерами. Досліджені механізм та кінетика процесу електрокаталізу, розроблені найбільш ефективні каталізатори.

The methods for synthesis and the samples of non-platinum electrocatalysts for oxygen electroreduction have been developed. Electrocatalysts based on the composites of graphitized carbon black, transition metal compounds and some conducting polymers. The mechanism and kinetics of oxygen electroreduction was investigated, the most effective catalysts was developed.

Введение

Использование кислорода воздуха как активного компонента положительных электродов химических источников тока (ХИТ) позволяет создать электрохимические системы, обладающие высокой удельной энергией. В связи с этим, основное внимание в данной работе уделено разработке пригодных для широкого практического использования композитных электродов с воздушной деполяризацией (ВД) на основе неплатиновых катализаторов. В качестве катализаторов использованы новые материалы (графитизированная сажа и некоторые электропроводящие полимеры), которые были модифицированы известными катализаторами восстановления кислорода на основе оксидов Ni, Co, Mn [1 – 3].

Экспериментальная часть.

Электропроводящие полимеры были получены химическим окислением соответствующих мономеров. Методы получения электропроводящих полимеров изложены в ранее опубликованных нами работах [4 – 6].

Катализаторы на основе соединений Ni и Co были приготовлены путем термического разложения азотнокислых солей соответствующих металлов на поверхности графитизированной сажи PureBlack® (производства Superior

Graphite Co., Chicago, USA) при 400 °С в течение 1 часа. Для построения лабораторной модели электрода с воздушной деполяризацией была приготовлена электродная масса на основе полимерного связующего (Nafion® или фторопластовой эмульсии). Активный материал со связующим в количестве 30 % от массы композита был нанесен на углеграфитовый вращающийся дисковый электрод (Ø 3 мм). Электрохимические испытания проводились в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и ртутнооксидным ($E^{\circ}_{\text{HgO}/\text{Hg}} = 0.098 \text{ В}$) электродом сравнения.

Результаты и их обсуждение

В работах [4 – 6] была показана каталитическая активность ряда электропроводящих полимеров (ЭПП) по отношению к реакции восстановления кислорода воздуха и рассмотрены предпосылки разработки достаточно эффективных воздушно-металлических химических источников тока (ХИТ). В работе [6] нами было показано, что восстановление кислорода протекает на ЭПП с образованием пероксида водорода. Образование пероксида водорода при разряде ЭПП газодиффузионного электрода также подтверждено прямым экспериментом по окрашиванию проб электролита при введении раствора KI, что является качественной реакцией на пероксид водорода. Данный механизм лимитирует плотность тока разряда газодиффузионного ЭПП электрода. В условиях непрерывного разряда также может достигаться значительное содержание пероксида водорода в электролите, что неизбежно приведет к коррозии цинкового электрода. Исходя из изложенного, можно определить некоторые дальнейшие пути повышения удельной энергоемкости и срока службы разрабатываемых нами электродов на основе ЭПП. Одним из возможных решений может быть разработка композитов на основе ЭПП и соединений переходных металлов, которые обладают хорошей каталитической активностью по отношению к восстановлению пероксида водорода. Электровосстановление кислорода на композитах такого рода происходит поэтапно. На первом этапе происходит электровосстановление кислорода до пероксида водорода на ЭПП, а на втором этапе – восстановление пероксида водорода на соединениях переходных материалов. В работе разработаны катализаторы на основе аморфного диоксида марганца (АДМ) и полианилина (ПАН). Эффективность катализаторов оценивали по результатам гальваностатических испытаний в растворе ZnCl_2 , насыщенного кислородом.

На рисунке 1 показано, что при гальваностатическом разряде отдельных ПАН и АДМ электродов устанавливается область постоянного значения потенциала (кривые 1 и 2) при ~ -200 мВ (относительно ртутно-оксидного электрода).

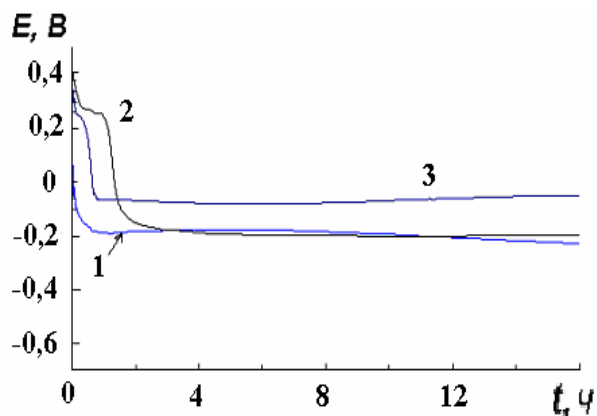


Рис. 1. Разрядные кривые электродов на основе: 1 – ПАН, 2 – АДМ, 3 – композита ПАН/АДМ в 40 % растворе $ZnCl_2$ при плотности тока 20 мА/г

Согласно результатам испытаний, использование композита ПАН/АДМ дает устойчивую область электровосстановления кислорода при потенциалах, близких к -50 мВ (кривая 3). Таким образом, применение композита позволяет заметно снизить поляризацию электровосстановления кислорода.

Дальнейшее повышение характеристик может быть достигнуто за счет применения специальных углеродных материалов и их композитов с ЭПП. В связи с этим, задачей последующей работы было исследование каталитической активности подложки на основе нового углеродного материала – графитизированной сажи (PureBlack®), имеющего наноразмерные частицы.

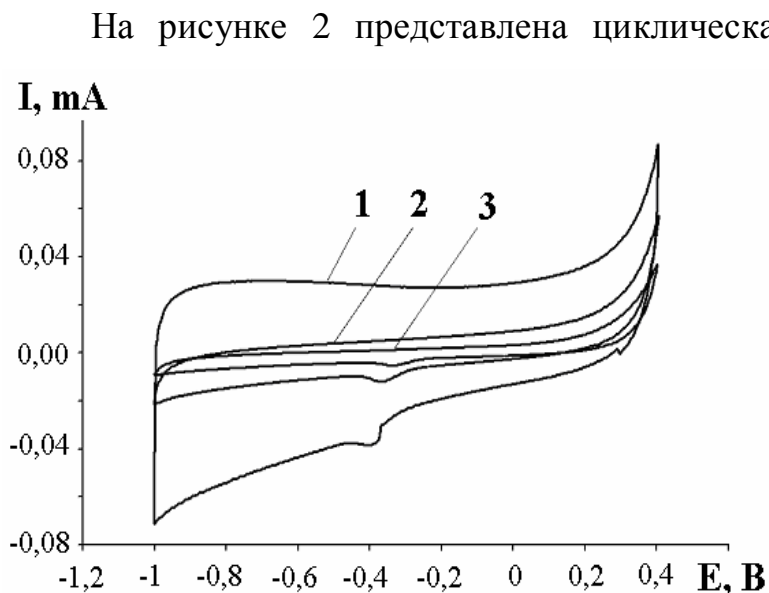


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые графитизированной сажи PureBlack® при разных скоростях развертки потенциала: 1 – 100, 2 – 40, 3 – 10 мВ/с

На рисунке 2 представлена циклическая вольтамперограмма (ЦВА) электрода на основе графитизированной сажи в 1 М растворе КОН. Как видно, графитизированная сажа обладает высокой емкостью двойного электрического слоя, что свидетельствует о высокой удельной поверхности углеродного материала. Следует отметить, что отсутствие явно выраженных пиков на ЦВА позволяет утверждать об отсутствии кислородсодер-

жащих поверхностных групп (типа хинон/гидрохинон).

Для оценки каталитической активности графитизированной сажи нами были проведены исследования с использованием вращающегося дискового электрода. На рисунке 3 представлены ЦВА графитизированной сажи в 1 М растворе NaOH, насыщенном кислородом при разных скоростях вращения электрода. Количество электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, определялось по известному уравнению Левича [7]:

$$i_{\text{dif}} = 0,62 \cdot nF \cdot S \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C \cdot \omega^{0,5} \quad (1)$$

где n – количество электронов, F – константа Фарадея, D – коэффициент диффузии, ν – вязкость, C – концентрация кислорода, S – площадь электрода, ω – скорость вращения (рад/с).

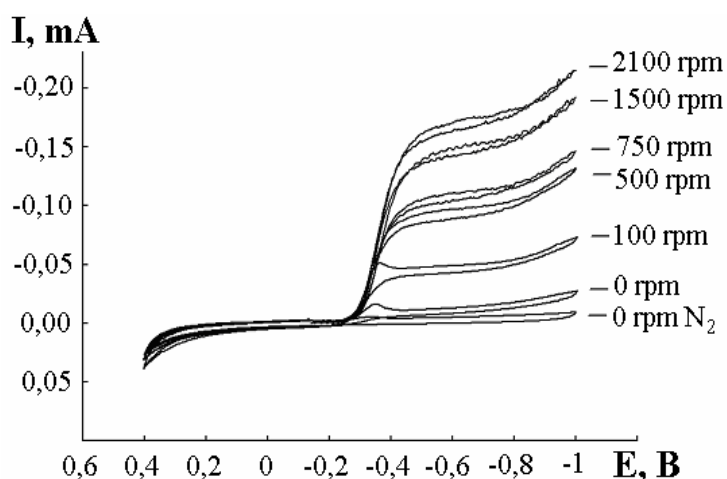


Рис. 3. Кривые восстановления кислорода на PureBlack при различных скоростях вращения дискового электрода в 1 М NaOH

Результаты исследования показали, что графитизированная сажа сама по себе обладает определенной каталитической активностью по отношению к реакции восстановления кислорода. При этом «формальное» количество электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода на таком материале, составляет 2,5.

Таким образом, можно утверждать, что электровосстановление кислорода на поверхности графитизированной сажи также приводит к образованию пероксида водорода. Поэтому нами рассмотрены методы модифицирования графитизированной сажи катализаторами на основе соединений Ni и Co.

На рисунке 4 представлены ЦВА электродов на основе графитизированной сажи, содержащей 5 % Ni_xO_y (кривая 1), $NiCoO_x$ (кривая 2) и Co_xO_y , (кривая 3) в 1 М растворе NaOH, насыщенного кислородом. Согласно рис. 4.,

потенциал восстановления кислорода на модифицированной графитизированной саже более отрицательный, чем на немодифицированной.

На основе использования известного уравнения Кутежки–Левича [7] для кинетических (i_{kin}) и диффузионных (i_{dif}) токов была рассчитана кинетическая составляющая реакции восстановления кислорода и определен наклон тафелевского участка поляризационной кривой.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{i_{dif}}, \quad (2)$$

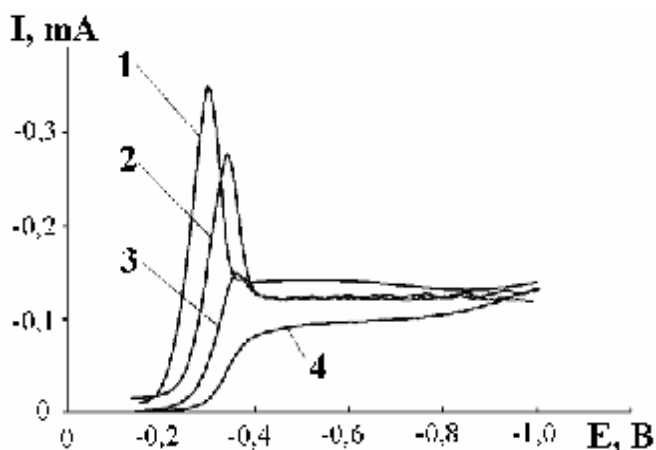


Рис. 4. Кривые восстановления кислорода на графитизированной саже PureBlack®, содержащей по 5 % Ni_xO_y (1), $NiCoO_x$ (2), Co_xO_y (3), а также PureBlack® без добавок (4) в 1 М NaOH при скорости вращения 500 об/мин.

Результаты расчетов по уравнению 2 представлены в таблице. Следует отметить, что наклон тафелевской прямой для полученных нами материалов практически такой же, как и у платины, нанесенной на углеродный материал (стандартный образец), что свидетельствует о достаточно высокой каталитической активности полученных нами композитных катализаторов.

Таблица

Кинетические параметры восстановления кислорода

Материал	Наклон тафелевской кривой, В/дек
20 % Pt/C (E-Tek)*	- 0,081
5 % NiO_x /C (PureBlack)	- 0,066
5 % CoO_x /C (PureBlack)	- 0,079
5 % $NiCoO_x$ /C (PureBlack)	- 0,089
PureBlack	- 0,059

* – по литературным данным [3].

Для проверки рассмотренных предпосылок и оценки практических возможностей, нами были проведены гальваностатические испытания газодиффузионных электродов на основе композитов ПАН и графитизированной са-

жи, модифицированной соединениями Ni_xO_y , $NiCoO_x$, Co_xO_y в растворе $ZnCl_2$, насыщенном кислородом. Согласно результатам испытаний, данные композиты позволяют достичь область электровосстановления кислорода при потенциалах -10-30 мВ. Таким образом, применение композита позволяет значительно снизить поляризацию электровосстановления кислорода. По отсутствию окрашивания проб электролита при введении контрольных растворов KI, нами не было обнаружено образования пероксида водорода при разряде данных газодиффузионных электродов. Отсутствие пероксида водорода свидетельствует о его полном восстановлении на катализаторах, нанесенных на графитизированную сажу.

Вывод.

В настоящей работе получены композитные материалы на основе ЭПП и графитизированной сажи, модифицированной соединениями переходных металлов. Как показывают результаты проведенных исследований, эти материалы можно считать достаточно перспективными катализаторами по отношению к реакции электровосстановления кислорода.

Список литературы: 1. N. Heller-Ling, M. Prestat, J.L. Gautier and others. Oxygen electroreduction mechanism at thin $Ni_xCo_{3-x}O_4$ spinel films in a double channel electrode flow cell (DCEFC) // *Electrochimica Acta*. – 1997. – Vol. 42, №. 2. – P. 197 – 202. 2. V. Rashkova, S. Kitova, I. Konstantinov, T. Vitanov. Vacuum evaporated thin films of mixed cobalt and nickel oxides as electrocatalyst for oxygen evolution and reduction // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47, №. 10. – P. 1555 – 1560. 3. J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická and other. Electrochemical Activity of Manganese Oxide/Carbon-based Electrocatalysts // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. – 2005. – Vol. 8 – P. 209 – 212. 4. В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко, С.В. Чивиков, П.А. Антоненко. Физико-химические основы разработки воздушно-металлический источников тока с катализатором на основе полианилина // *Электрохимическая энергетика*. – 2001. – Т. 1, №.1 – 2. – С. 24 – 30. 5. В.Г. Хоменко, В.З. Барсуков, С.В. Чивиков. Воздушно-цинковый источник тока с катализатором на основе полианилина // *Вопросы химии и химтехнологии*. – 2000. № 1 – С. 247 – 249. 6. В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко, А.С. Каташинский, Т.И. Мотронюк. Природа и механизм каталитической активности полианилина в реакции восстановления молекулярного кислорода // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40, №. 11. – С. 1364 – 1368. 7. J. Lipkowski. *Electrocatalysts*. New York: 1998. – 375 с.

Поступила в редколлегию 09.04.08