

03;04;11

Особенности электровосстановления кислорода на нанокompозите платинированная углеродная сажа – функционализированные углеродные нанотрубки

© Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, В.Н. Гурин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 февраля 2011 г.

Методами циклической вольтамперометрии и постоянноточковой полярографии на стационарном и вращающемся дисковом электроде изучено электрохимическое поведение многостенных углеродных нанотрубок, содержащих поверхностные функциональные группы. Изучена поверхностная каталитическая активность платины по отношению к реакции электровосстановления молекулярного кислорода и особенности влияния на нее функционализированных многоступенчатых углеродных нанотрубок.

Разработка эффективных катализаторов — важное направление, во многом определяющее развитие водородной энергетики и ее будущую конкурентоспособность. Ранее [1] была продемонстрирована возможность существенного увеличения удельной мощности воздушно-водородных мембранно-электродных блоков за счет использования каталитического композита на основе платинированной углеродной сажи и функционализированных многостенных углеродных нанотрубок (ФМСУНТ). В настоящей работе приведены результаты исследования причин и физической природы эффекта усиления электрокатализа углеродными нанотрубками (УНТ). Такие исследования необходимы для эффективного, целенаправленного использования новых материалов при разработке катализаторов и электрохимических устройств прямого преобразования энергии (топливные элементы (ТЭ), электролизеры) на их основе.

Авторами было изучено электрохимическое поведение различным образом функционализированных УНТ и реакция электровосстановления кислорода на композитных каталитических системах, содержащих Pt/C и ФМСУНТ. Как известно, скорость именно этой реакции лимитирует работу кислородно-водородных ТЭ.

Электрокинетические характеристики определяли методом потенциодинамических кривых: снятие циклических вольтамперограмм (ЦВА) и снятие полярограмм восстановления кислорода в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке на стационарном и вращающемся дисковом электроде. Поляризацию при снятии полярограмм восстановления кислорода проводили в катодном направлении. В качестве электролита использовали 0.5 М раствор серной кислоты. Измерения проводили на установке типа ВЭД-06 со стеклографитовыми рабочими электродами (площадь рабочей поверхности 0.07 cm^2) и с потенциостатом типа IPC-Pro. Истинную активность площади поверхности платины на электроде определяли методом ЦВА по десорбции водорода. Электродные потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

В качестве УНТ использовали многостенные УНТ (МСУНТ) типа Плазмас, которые получали методом электродугового разряда в среде жидких ароматических углеводородов по оригинальной технологии [2,3]. Привитие функциональных групп к УНТ (функционализацию) проводили тремя способами. 1. Плазмохимическая обработка в высокочастотной плазме аргона с последующей выдержкой в атмосфере азота и на воздухе. 2. Обработка в окислительной среде в азотной кислоте в мягких условиях (при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$). 3. Обработка в окислительной среде в смеси азотной и серной кислот в жестких условиях (при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$). В качестве платинированной углеродной сажи использовали коммерческий катализатор типа Е-ТЕК (20% Pt). Процесс функционализации контролировали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [4].

Образцы для измерений готовили путем диспергирования смесей системы Е-ТЕК–ФМСУНТ в и-пропанол в ультразвуковой ванне в течение 1 h, с последующим нанесением на поверхность дискового электрода и сушкой на воздухе.

Общим для всех ФМСУНТ является наличие на циклических вольтамперограммах характерных пиков токов разной степени выраженности в анодной и катодной областях (рис. 1, показано сплошными

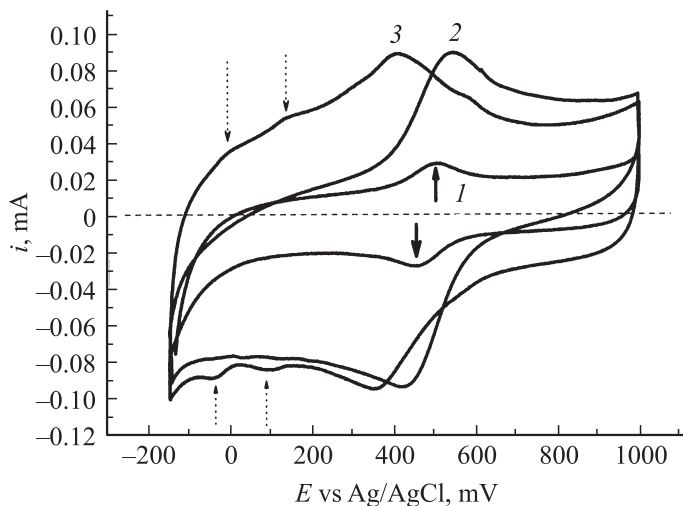


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ФМСУНТ: 1 — плазмохимическая функционализация, 2 — функционализация в HNO_3 , 3 — функционализация в $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, стационарный дисковый электрод, скорость поляризации 50 мВ/с, 0,5 М H_2SO_4 , на воздухе.

стрелками на примере одной кривой). Кроме того, на вольтамперограммах образца, обработанного в жестких условиях, присутствуют еще две пары пиков (пунктирные стрелки). Пики соответствуют процессам окисления (анодная ветвь) и восстановления (катодная ветвь) углеродного материала. Анодная и катодная ветви симметричны, высоты анодных и соответствующих катодных пиков для разных скоростей поляризации практически равны. Высота пиков для всех образцов линейно зависит от скорости поляризации (по крайней мере, в пределах 10–500 мВ/с). Однако при увеличении скорости поляризации потенциал пика немного сдвигается в направлении, соответствующем направлению поляризации. Эти факты свидетельствуют о том, что окислительно-восстановительные процессы квазиобратимы. Пики, помеченные сплошными стрелками, связывают с присутствием поверхностных хинонных (окисленная форма) и гидрохинонных (восстановленная форма) функциональных групп [5]. Наибольшая выраженность хинон-гидрохинонных

пиков наблюдалась у УНТ, обработанных в азотной кислоте. После жесткого воздействия структура УНТ подвергалась сильному разрушению в противоположность УНТ после плазмохимической обработки (данные просвечивающей электронной микроскопии). Стандартный электродный потенциал (E^0) исследованных материалов, вычисленный исходя из циклических вольтамперограмм как среднеарифметическое потенциалов анодного и катодного пиков, составил 484, 486, 386 mV для МСУНТ, подвергнутых плазмохимической функционализации, функционализации в HNO_3 , в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ соответственно. Обращает внимание факт, что у первых двух образцов МСУНТ E^0 на ~ 100 mV, чем у последнего. Это значит, что такой материал при более низких перенапряжениях легче восстанавливает кислород.

Для вычисления плотностей кинетических токов восстановления кислорода на разных образцах использовали полярограммы восстановления кислорода, снятые при разной скорости вращения дискового электрода. В данной системе имеет место три последовательных процесса: внешняя диффузия кислорода из объема раствора к электроду, внутренняя диффузия кислорода в слое образца на электроде и реакция на поверхности образца. Скорости отдельных стадий, выраженные через плотности тока, принято связывать соотношением (1)

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} + \frac{1}{j_l}, \quad (1)$$

где j — суммарная плотность тока; j_k — плотность кинетического тока; j_d — плотность внешнедиффузионного тока; j_l — плотность внутридиффузионного тока.

На полярограммах (рис. 2) видны два характерных участка: первый +700–350 mV с относительно большой крутизной кривых и второй +350–0 mV более пологий. При этом при увеличении скорости вращения электрода плотность катодных токов возрастает. Это свидетельствует о протекании процесса в области смешанной кинетики (при соизмеримых скоростях отдельных процессов). При небольших поляризациях процесс лимитируется кинетической стадией, тогда как при приближении потенциала к 0 mV кинетический ток настолько велик, что лимитирующими являются диффузионные стадии. На рис. 2 горизонтальными линиями отмечены предельные внешнедиффузионные плотности токов для каждой скорости вращения электрода, вычислен-

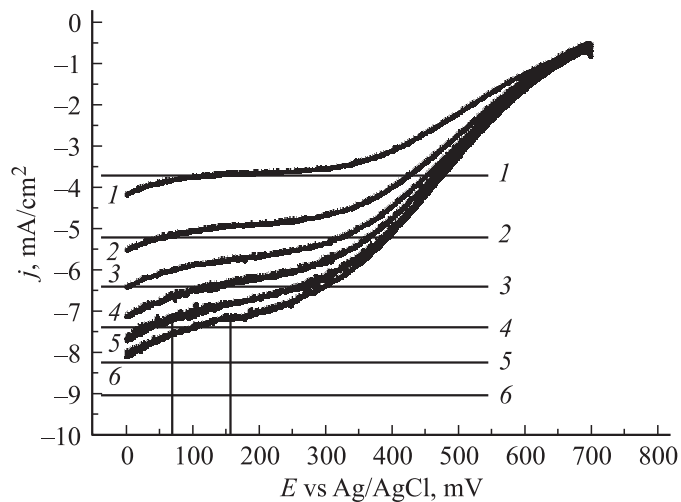


Рис. 2. Полярограммы восстановления кислорода на композите E-ТЕК + ФМСУНТ (плазмохимическая функционализация); скорости вращения дискового электрода: 1 — 1000, 2 — 2000, 3 — 3000, 4 — 4000, 5 — 5000, 6 — 6000 min^{-1} .

ные по соотношению Коутецкого–Левича (2).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{BnC_0\sqrt{\omega}}, \quad (2)$$

где $B = 0.62FD^{2/3}\nu^{-1/6}$ (F — постоянная Фарадея, D — коэффициент диффузии кислорода, ν — кинематическая вязкость раствора); n — число электронов в электрохимической реакции; C_0 — концентрация кислорода в объеме раствора; ω — угловая скорость вращения электрода. Видно, что полярографические кривые в диффузионной области отстают от этих предельных значений, следовательно, процесс в этой области ограничивается внутренней диффузией. На рис. 3 построены кинетические кривые электровосстановления кислорода, полученные на основании полярограмм, в координатах Левича. Кривые приведены для образца на основе плазмохимических ФМСУНТ. Пунктирная линия соответствует обратной величине предельной плотности внешнедиффузионного тока. Кривые для остальных образцов имеют аналогичный

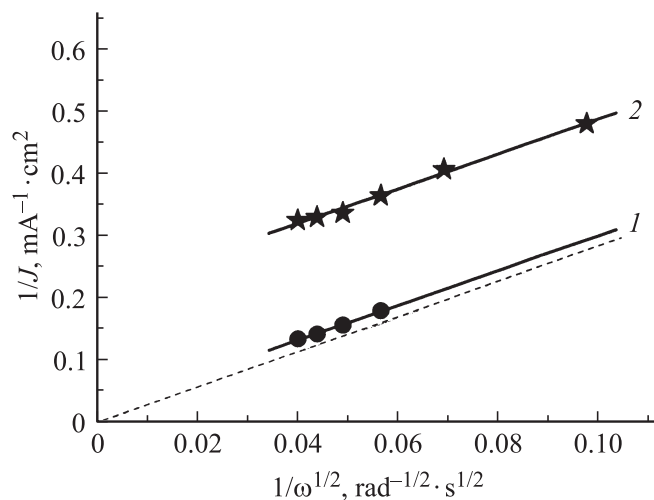


Рис. 3. Кинетические кривые восстановления кислорода на образце Е-ТЕК + ФМСУНТ (плазмохимическая функционализация): 1 — при 100 мВ, 2 — при 450 мВ.

характер. Прямые имеют наклон, соответствующий 4х-электронному процессу восстановления кислорода. При экстраполяции прямых на ось, соответствующую бесконечной скорости вращения электрода, вычислены значения плотностей внутридиффузионных (при 100 мВ) и кинетических (при 450 и 550 мВ) токов (таблица). Если плотности внутридиффузионных токов зависят от условий приготовления слоя на электроде, то плотности кинетических токов характеризуют электрокаталитическую активность материала. Считается [6], что для достоверной оценки плотность кинетического тока должна составлять $\sim 10\%$ или меньше плотности внутридиффузионного тока. Как видно из таблицы, образец на основе плазмохимически функционализированных МСУНТ показал примерно двукратное превышение плотности кинетического тока по сравнению с коммерческим катализатором Е-ТЕК, а образец с МСУНТ после обработки в HNO_3 — четырехкратную. Плотности кинетического тока для образца с МСУНТ, обработанных в жестких условиях, имеют сопоставимые значения с чистыми Е-ТЕК.

Плотность тока (mA/cm^2) процесса восстановления кислорода на разных композитных катализаторах при разных потенциалах

Катализатор	Удельная плотность диффузионного тока, mA/cm^2 (истинной поверхности Pt)	Удельная плотность кинетического тока mA/cm^2 (истинной поверхности Pt)	
	100 mV	450 mV	550 mV
Е-ТЕК	0.17	0.052	0.024
Е-ТЕК+ Плазмас 1:1	0.90	0.091	0.060
Е-ТЕК+ Плазмас (HNO_3) 1:1	1.8	0.22	0.060
Е-ТЕК+ Плазмас ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) 1:1	0.96	0.057	0.024

Таким образом, впервые установлено четырехкратное увеличение поверхностной каталитической активности платины по отношению к реакции электровосстановления молекулярного кислорода в присутствии ФМСУНТ. Эффект связан с наличием хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия, определяемого наличием одноименных функциональных групп на УНТ, и сильно зависит от величины стандартного Red-Ox потенциала материала.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ ГК № 02.740.11.0051, НШ-3306.2010.2 (Грант президента РФ „Ведущие научные школы“).

Авторы благодарят фирму Плазмас за предоставление УНТ, Аллу Алексеевну Ситникову за проведение электронной микроскопии образцов.

Список литературы

- [1] *Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 23. С. 98–105.
- [2] *Filippov A.K., Fedorov M.A.* 4-th International Conference on Electronic Processing of Materials. EPM 2003. October 14–17. LYON, FRANCE.
- [3] *Ryzhkov V.A., Filippov A.* Carbon Nanotubes realizing the potential of revolutionary new materials. 25–26 April. 2006. Royal Crown Hotel, Brussels, Belgium.
- [4] *Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 19. С. 8–15.
- [5] *Садов С.В., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2027–2029.
- [6] *Paulus U.A., Schmidt T.J., Gasteiger H.A., Behm R.J.* // J. Electroanalyt. Chem. Soc. 2001. V. 495. P. 134.