



УДК 544.653-022.532

Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода

Горшков В.С., Захаров П.Н., Полянский Л.Н., Чайка М.Ю.,
Кравченко Т.А., Крысанов В.А.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 19.06.2014 г.

Аннотация

Изучена кинетика реакции восстановления кислорода на композите дисперсный металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit 30 методом вращающегося дискового электрода. Композит охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Установлено, что максимальная массовая доля осаждаемого металла составляет 0.3% при 13% содержании мембраны и ~87% содержании активного угля и не изменяется от числа последующих циклов насыщения-восстановления. В качестве углеродного наполнителя выбран активный уголь Norit 30, обладающий на порядок большей площадью поверхности и развитой системой микро- и мезопор по сравнению с распространенными типами саж (Vulcan XC-72, UM-76, П-267Э). Показано, что токи обмена, рассчитанные на электрохимически активную площадь поверхности металлических частиц, имеют близкий порядок, что и для катализаторов на основе наполнителя UM-76. Установлено участие $2.5 \div 2.9$ электронов в реакции восстановления кислорода на полученных композитах.

Ключевые слова: электровосстановление, кислород, нанокompозиты, ионообменная мембрана, электрокатализ

We have worked out the kinetics of the oxygen reduction reaction on the composite particulate metal (Ag, Cu) – exchange membrane MF-4SK – activated carbon Norit 30 by the rotating disk electrode technique. The composite was characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive microanalysis. We have found that the maximum mass fraction of deposited metal is 0.3 % at 13% of the content of the membrane and ~ 87 % active carbon content and is not affected by the number of subsequent cycles of saturation – reduction. We have selected activated carbon Norit 30 as carbon filler, which has an order of magnitude larger surface area and a developed system of micro-and mesopores compared to common types of carbon blacks (Vulcan XC-72, UM-76, P-267E). It is shown that the exchange currents which were calculated by true surface area of the metal particles have the same order as the catalysts based on UM-76 filler. It is shown that the oxygen reduction reaction on the obtained composite take part the $2.5 \div 2.9$ electrons.

Keywords: oxygen electroreduction, nanocomposites, ion-exchange membrane, electrocatalysis

Введение

Реакция электровосстановления кислорода является одной из наиболее изучаемых в связи с её распространенностью и прикладным значением. В промышленности электрохимическое восстановление кислорода используется в

топливных элементах [1-6] и электрокатализе [5-7]. Для топливных элементов в качестве электрокатализаторов реакции восстановления кислорода применяется платина [8-9] и её сплавы [10] из-за своей высокой каталитической активности и стабильности. Однако благородные металлы являются дорогостоящими, поэтому ведутся работы по созданию новых композитных электродных материалов. Для этого используют бинарные сплавы типа Pt-Me [11, 12], уменьшают количество осаждаемого металла с одновременным увеличением удельной поверхности за счет применения новых типов углеродных носителей [12, 13], а также заменяют дорогостоящие металлы иными материалами [14].

Реакция электровосстановления кислорода играет важную роль в коррозии металлов [15-17] и является потенциальным источником получения пероксида водорода [18-20]. Большое внимание уделяется восстановлению кислорода на частицах металла, внедренных в гранулированную ионообменную матрицу [21], что важно для процессов удаления кислорода из воды. Однако чтобы такая система была электрохимически активной, в её состав необходимо ввести значительное количество металла, что требует расхода дорогостоящих реактивов. Одним из вариантов решения проблемы является использование гранулированной углеродной матрицы в качестве основы. Технологически удобными материалами могут служить композиты с частицами металлов (Ag, Cu), внедренных в активный уголь с высокоразвитой поверхностью.

Цель настоящей работы состояла в изучении кинетики электровосстановления кислорода на композитах дисперсный металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit 30.

Эксперимент

Изучение реакции электровосстановления молекулярного кислорода проводили на композите металла (Ag, Cu) с ионообменной мембраной МФ-4СК и активным углем (Me/МФ-4СК/АУ). Получение такого электрода выполняли химическим осаждением частиц металла в раствор полимера МФ-4СК в изопропанол (7 % масс.), смешанный с активным углем Norit DLC Supra 30 (Norit Nederland BV) со средним размером частиц 30 мкм, формируя на поверхности электропроводящего композита дополнительные каталитические центры электровосстановления кислорода. Этот активный уголь с большой площадью поверхности (1900 м²/г) и выраженной микро-мезопористой структурой обладает высокой механической и термической стабильностью [22]. Кроме того, на его поверхности могут содержаться различные функциональные группы: карбоксильные, фенольные, эфирные и карбонильные [23]. Физико-химические свойства активного угля Norit DLC Supra 30 представлены в табл.1. Для сравнения в таблице приведены свойства углеродного наполнителя – сажи УМ-76 [24], использованной в предыдущих исследованиях [25].

Суспензию из активного угля без металла получали следующим образом: навеску массой 3 г Norit 30 диспергировали в 45 мл изопропилового спирта (х.ч.) с помощью ультразвука в течение 5 мин. К полученной смеси добавляли 8.6 мл раствора МФ-4СК в изопропанол (7% полимера) и диспергировали ультразвуком 10 минут.

Таблица 1. Физико-химические свойства углеродных материалов [22-25]

Углеродный материал	Тип углеродного материала	Максимальный размер частиц углерода d , нм	Удельная площадь поверхности углерода $S_{уд}$, м ² /г	Размер пор	Зольность, %, не более
Norit DLC Supra 30	Активный уголь	$3 \cdot 10^4$	1900	Микропоры < 2 нм Мезопоры 2-50 нм	2
УМ-76	Технический углерод (сажа)	$3 \cdot 10^1$	230	-	1

Осаждение металлов проводили методом ионообменного насыщения – восстановления по известным методикам [21]. Сначала на поверхность графитового электрода микрошприцем наносили 2 мкл композита и оставляли сохнуть при комнатной температуре в течение 0.5 ч. Затем один графитовый электрод помещали (на 1 сутки) в 0.1 М раствор $AgNO_3$, второй – в 0.38 М раствор $CuSO_4$. В результате взаимодействия мембраны МФ-4СК в H^+ -форме с раствором ионы металла поступали в мембрану и локализовались возле ионогенных центров в виде противоионов. Отмывку композита от необменно поглощенного электролита выполняли дистиллированной водой. Процесс восстановления композита проводили в условиях естественной конвекции при комнатной температуре. По завершении процесса восстановления электрод отмывали деаэрированной дистиллированной водой. Для перевода композита в H^+ -форму электрод помещали на 1 час в обескислороженный 6% раствор серной кислоты.

Характеристика объектов исследования была проведена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6380LV (Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДА) и сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Интегра Прима (НТ-МТД, Россия). Подготовку образцов к исследованию проводили путем нанесения полученных смесей в количестве 2 мкл при помощи микрошприца на обезжиренную поверхность графитовых дисков и высушивания их на открытом воздухе. Электрохимические исследования выполняли на вращающемся дисковом графитовом электроде, покрытом тонкой пленкой композита. Схема продольного сечения системы представлена на рис.1. Слой композита объемом 2 мкл (1) наносили на открытую поверхность графитового электрода (2) площадью 0.28 см², впрессованного в пластиковый корпус (3), препятствующий затеканию электролита. Область электрода, не закрытая поверхностью пленки композита, покрывалась химически стойким лаком (4). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались графитовый и хлоридсеребряный электроды соответственно.

Измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, содержащей 150 см³ 0.1 М рабочего раствора, насыщенного кислородом при давлении 1 атм. и температуре 20° С. Туда же помещали рабочий электрод, к которому подводили капилляр Лuggина с хлоридсеребряным электродом сравнения. Вспомогательный графитовый электрод находился в том же растворе, что и рабочий электрод. Концентрация кислорода в растворе поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента путем непрерывной подачи газа. В работе применялись реактивы марки х.ч. и растворы, приготовленные на дистиллированной воде.

Поляризация рабочего электрода осуществлялась при помощи потенциостата Elins P-8 с компьютерным управлением.

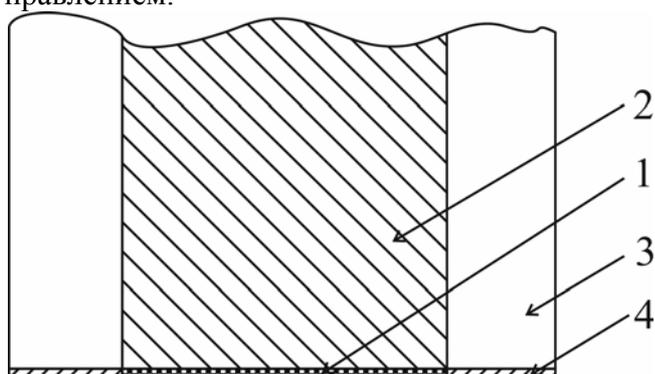


Рис. 1. Вращающийся дисковый электрод для поляризации композита:
1 – композит Me/МФ-4СК/АУ; 2 – графитовый электрод;
3 – кожа; 4 – химически инертный лак.

Согласно [26] для сравнения скоростей электродных реакций на разных материалах необходимо относить их к единице площади поверхности раздела, измеренной одним методом. Для серебра и меди электрохимически активную площадь поверхности с наибольшей точностью можно определить осаждением монослоя свинца в области недонапряжения (UPD) [24]. Измерения выполняли в термостатируемой трехэлектродной ячейке, содержащей 150 см³ раствора 0.5 М NaClO₄ + 2·10⁻³ М Pb(ClO₄)₂, доведенного до рН 1.5 добавлением HClO₄ для композита с медью [27] и 0.1 М NaOH + 5·10⁻⁴ М Pb(NO₃)₂ для серебра [28]. Монослой свинца образуется при потенциале недонапряжения E_{UPD} , который примерно на 10 мВ положительнее равновесного потенциала и вычисляется по формуле [29]:

$$E_{UPD} = \frac{E_p^a + E_p^c}{2},$$

где E_p^a и E_p^c – потенциалы анодного и катодного пика соответственно.

Электрохимически активная площадь поверхности катализатора вычислялась по формуле:

$$S_{эa} = \frac{Q_{UPD}}{Q_{UPD}^S},$$

где Q_{UPD} – измеренное количество электричества, Q_{UPD}^S – количество электричества, необходимое для формирования монослоя свинца на 1 см² поликристаллического металла [27-29].

Обсуждение результатов

Морфология поверхности тонкопленочного композитного электрода исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа. На рис.2 представлена СЗМ-фотография исходной поверхности композита МФ-4СК/АУ. Как видно, на поверхности имеются неровности с перепадами высот 60÷80 нм.

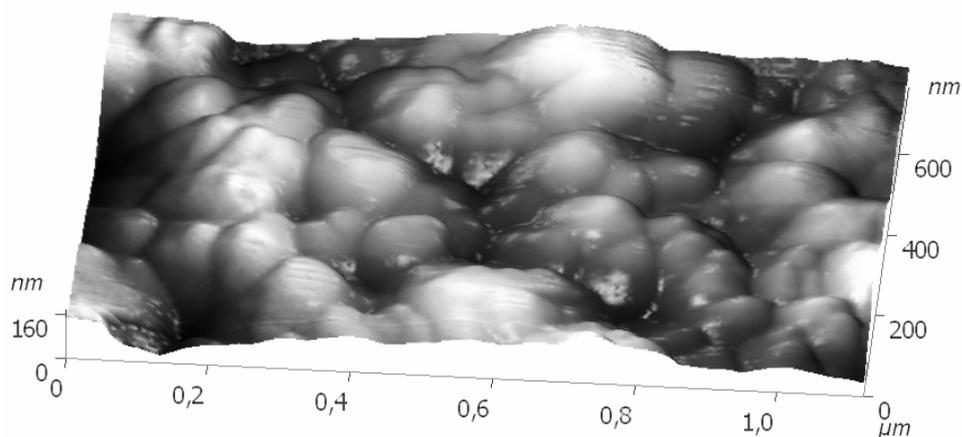


Рис. 2. СЗМ-фото поверхности графитового электрода, покрытого композитом МФ-4СК/АУ

Наличие металла в порах матрицы было установлено с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). На микрофотографиях (рис.3) четко наблюдаются наночастицы металлов размерами до 5 нм, распределенные по порам матрицы разрозненно и неравномерно. Данные ЭДА указывают на то, что при 13% (масс.) содержании мембраны МФ-4СК массовая доля осаждаемого металла составляет $0.24 \div 0.30\%$ и не изменяется от числа последующих циклов ионообменного насыщения-восстановления. Следовательно, можно сделать вывод о том, что основная часть металла осаждается на ионогенные центры мембраны, и лишь незначительная доля – на активный уголь.

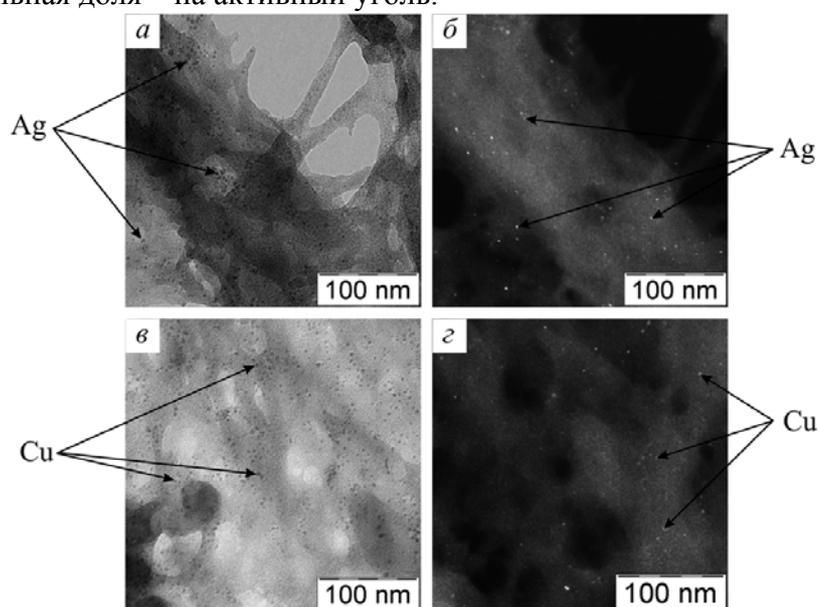


Рис. 3. ПЭМ-фото нанокompозитов Me/МФ-4СК/АУ в режиме светлопольного (а, в) и темнопольного (б, г) изображений. Металлы: а, б – Ag; в, г – Cu.

Получены циклические вольтамперометрические кривые электровосстановления кислорода в насыщенном кислородом 0.1 М водном растворе серной кислоты на композитах Ag(Cu)/МФ-4СК/АУ (рис. 4). Все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

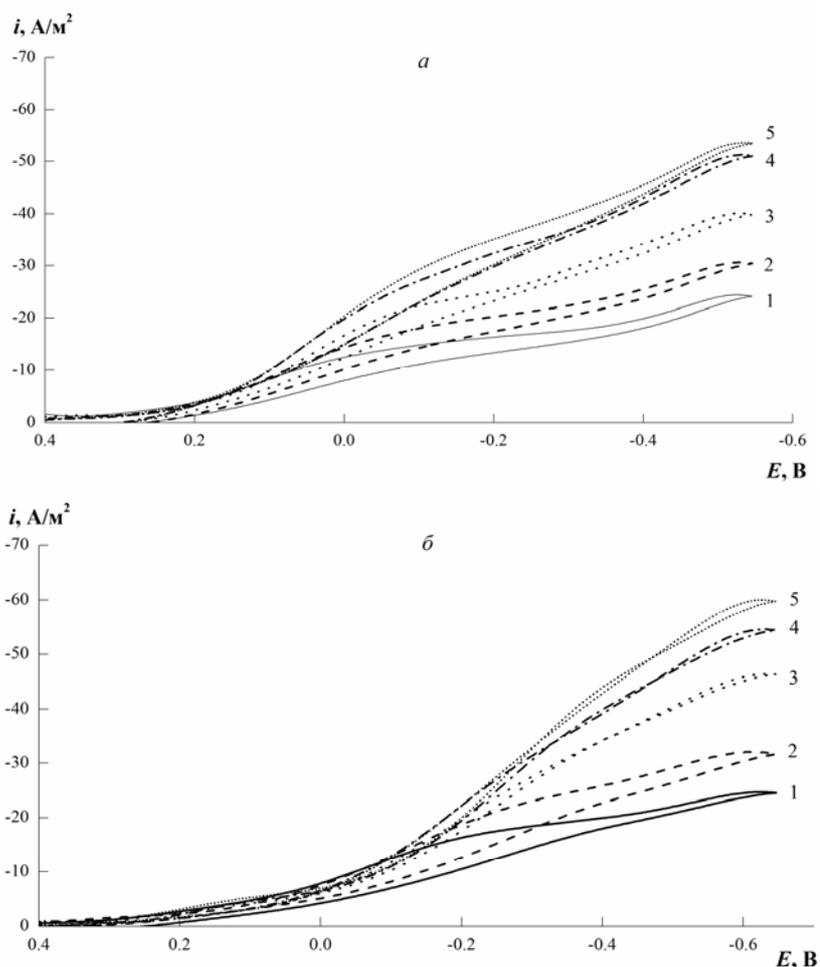


Рис. 4. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода в 0.1 М растворе H_2SO_4 на исследуемых системах: а – $\text{Ag}/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$; б – $\text{Cu}/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$. Восстановитель – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Скорость вращения электрода ω , об/мин: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 600, 4 – 900, 5 – 1200. Скорость развертки потенциала 0.002 В/с.

На потенциодинамических кривых можно выделить область потенциалов, в которой проявляются диффузионные токи. Числовые значения габаритной плотности предельного диффузионного тока приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения массовой доли осажденного металла W и плотности предельного диффузионного тока i_{lim} для металл-полимерных систем. $\omega = 600$ об/мин, $\nu = 0.002$ В/с

Система	Восстановитель	W , масс %	$-i_{\text{lim}}$, A/M^2
$\text{С}_{\text{КОМП}}$	-	-	16.6 ± 0.8
$\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$	-	-	16.7 ± 0.8
$\text{Ag}_{\text{КОМП}}$	-	-	40.0 ± 1.0 [25]
$\text{Ag}/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$	N_2H_4	0.25 ± 0.09	25.9 ± 1.3
$\text{Ag}/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$	NaBH_4	0.30 ± 0.09	29.6 ± 1.5
$\text{Cu}_{\text{КОМП}}$	-	-	30.4 ± 1.2
$\text{Cu}/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$	N_2H_4	0.25 ± 0.07	24.7 ± 1.2
$\text{Cu}/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$	NaBH_4	0.24 ± 0.07	28.0 ± 1.4
$\text{Ag}/\text{МФ-4СК}/\text{УМ-76}$	N_2H_4	0.40 ± 0.02	40.0 ± 1.0 [25]

Для серебросодержащих композитов значения плотности предельного тока составляют $(25.9 \div 29.6) \pm 1.5 \text{ A/m}^2$, а для медьсодержащих композитов составляют $(24.7 \div 28.0) \pm 1.4 \text{ A/m}^2$. Из полученных данных видно, что плотности тока, зафиксированные при поляризации металлсодержащих композитов, полученных боргидридом натрия, незначительно выше плотностей тока на композитах, синтезированных гидразином.

Обсуждение результатов

Реакция электровосстановления кислорода проходит преимущественно на поверхности пленки композита Me/МФ-4СК/АУ, но также может проходить в объеме композита и на поверхности компактного графитового электрода, на который нанесен композит. Из табл.2 видно, что при переходе от компактного графита к электроду, покрытому композитом МФ-4СК/АУ, плотность предельного диффузионного тока практически не изменяется, что можно объяснить одинаковой скоростью и механизмом процесса на компактном графите и дисперсном активном угле. При переходе к металлсодержащим композитам происходит увеличение плотности диффузионного тока, что, по-видимому, свидетельствует о появлении новых каталитических центров электровосстановления кислорода.

Зависимость предельной плотности тока электровосстановления кислорода i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения электрода $\omega = 100 \div 1200 \text{ об/мин}$ представлена на рис.5. Линейная зависимость $i_{lim} - \omega^{0.5}$, экстраполирующаяся в ноль, указывает на внешнедиффузионную лимитирующую стадию при электровосстановлении кислорода на композитах и описывается уравнением

$$i_{lim} = 0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_{\infty}\omega^{1/2}, \quad (1)$$

где z – число электронов; F – постоянная Фарадея; D – коэффициент диффузии O_2 ; ν – вязкость раствора; ω – скорость вращения электрода, c_{∞} – объемная концентрация молекулярного кислорода.

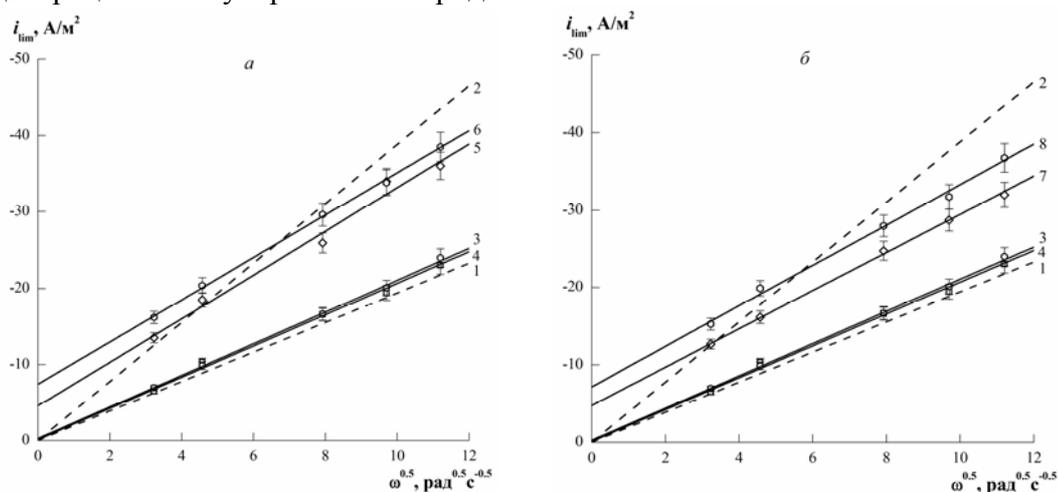


Рис. 5. Зависимость предельной плотности тока i_{lim} электровосстановления кислорода от корня квадратного из скорости вращения электрода ω для систем: 1 – теоретический двухэлектронный механизм; 2 – теоретический четырехэлектронный механизм; 3 – компактный графитовый электрод; 4 – МФ-4СК/АУ; 5 – Ag/МФ-4СК/АУ, восстановитель N_2H_4 ; 6 – Ag/МФ-4СК/АУ, восстановитель – $NaBH_4$; 7 – Cu/МФ-4СК/АУ, восстановитель – N_2H_4 ; 8 – Cu/МФ-4СК/АУ, восстановитель – $NaBH_4$.

По уравнению Левича (1) было рассчитано число электронов, участвующих в реакции электровосстановления кислорода (табл. 3). Можно сделать предположение, что на металлосодержащих композитах более вероятно участие приблизительно трех электронов. Это свидетельствует о появлении второго пути реакции электровосстановления кислорода. Кроме двухэлектронного механизма, характерного для углеродных материалов [30], добавляется ещё и четырехэлектронный, характерный для компактного металла [31, 32].

Повышение числа электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, характерно и для композитов, состоящих из дисперсного серебра с мембраной МФ-4СК и технического углерода (сажи УМ-76) [25]. На таких композитах вклад реакции, протекающей на частицах металла по четырехэлектронному механизму, существенно больше, поскольку величина удельной площади поверхности сажи на порядок ниже, чем на активном угле (табл.1). Однако стоит отметить, что при высокой массовой доле углеродного наполнителя у композитов с сажой нарушаются механические свойства [25].

На зависимостях, построенных в исправленных тафелевских координатах $\lg\left(\frac{i \cdot i_{lim}}{i_{lim} - i}\right) - E$ на исследуемых системах в области 0.2÷0.0 В были найдены два наклона, составившие 0.057÷0.073 и 0.103÷0.131 В. Можно предположить, что первый наклон связан со стадией адсорбции кислорода [30], а второй наклон, близкий к 0.118 В, отвечает механизму замедленного присоединения первого электрона к молекуле кислорода [33] по уравнению:



Зависимости предельной плотности тока электровосстановления кислорода i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения электрода ω на композитах Ме/МФ-4СК/АУ не экстраполируются в начало координат, что говорит о наличии иных стадий, кроме внешней диффузии. Были применены критериальные координаты Фрумкина-Тедорадзе [34]:

$$\frac{1}{|i|} = \frac{1}{|i_{lim}^{ext}|} + \frac{1}{|i_{lim}^{film}|} + \frac{1}{|i_k|} = \frac{1}{0.62zFD^{2/3} \nu^{-1/6} c_0 \omega^{1/2}} + \frac{1}{|i_{lim}^{film}|} + \frac{1}{|i_o| \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}, \quad (3)$$

где i – измеряемая плотность тока, i_{lim}^{ext} – предельный внешнедиффузионный ток, i_{lim}^{film} – предельный диффузионный ток кислорода в тонкопленочном электроде, i_k – кинетический ток, i_o – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса заряда, η – перенапряжение.

Построив зависимость $1/|i_k| - E$ (рис.6), можно определить предельный диффузионный ток в пленке i_{lim}^{film} . Для определения тафелевского наклона, а также тока обмена воспользуемся следующим уравнением [34-36]:

$$z = E - E_p = -b \left[\ln \left| \frac{i_k}{(i_{lim}^{film} - i_k)} \right| + \ln \left| \frac{i_{lim}^{film}}{i_o} \right| \right]. \quad (4)$$

Построив график зависимости $\ln \left| i_k / (i_{lim}^{film} - i_k) \right|$ от η , получили прямую линию с углом наклона $-1/b$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует $-\ln \left| i_{lim}^{film} / i_o \right|$ [36]. Из этих результатов могут быть вычислены b и i_o . При вычислении

плотности тока обмена использовали как геометрическую площадь электрода, так и электрохимически активную площадь поверхности металла (табл.4). Рассчитанная плотность предельного тока в пленке для металлсодержащего композита показывает вклад стадии внутренней диффузии в реакцию электровосстановления кислорода.

Таблица 3. Величины тафельских наклонов b и числа электронов z при электровосстановлении кислорода в 0.1 М растворе H_2SO_4 для систем Me/МФ-4СК/АУ

Система	Восстановитель	b , В	z
$C_{\text{КОМП}}$	-	0.137 ± 0.011	2.1 ± 0.1
$Ag_{\text{КОМП}}$	-	0.112 ± 0.008	3.7 ± 0.1 [25]
$Cu_{\text{КОМП}}$	-	0.139 ± 0.012	3.8 ± 0.3
МФ-4СК/АУ	-	0.058 ± 0.006 0.103 ± 0.009	2.2 ± 0.1
Ag/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	0.057 ± 0.007 0.131 ± 0.013	2.9 ± 0.2
Ag/МФ-4СК/АУ	$NaBH_4$	0.057 ± 0.005 0.127 ± 0.010	2.8 ± 0.2
Cu/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	0.060 ± 0.005 0.120 ± 0.013	2.5 ± 0.2
Cu/МФ-4СК/АУ	$NaBH_4$	0.073 ± 0.009 0.131 ± 0.015	2.4 ± 0.2
Ag/МФ-4СК/УМ-76	N_2H_4	0.057 ± 0.008 0.121 ± 0.014	3.7 ± 0.1 [25]

Значения плотности тока обмена (табл.4), приведенного в расчете на истинную площадь поверхности металлических частиц, имеют близкий порядок с данными для композитов Ag/МФ-4СК/УМ-76 [25], Pt/PAni [35], 20Au/C [37]. Это свидетельствует о каталитической активности композитов Me(Ag,Cu)/МФ-4СК/АУ в реакции электровосстановления кислорода, обусловленной наличием малой доли дисперсных частиц металла.

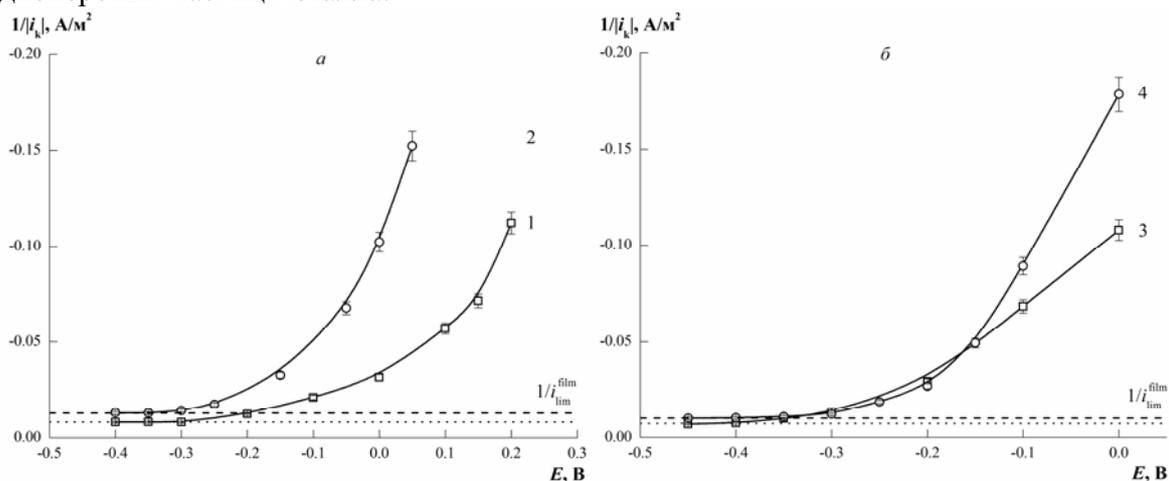


Рис. 6. Зависимость обратной величины плотности кинетического тока $1/|i_k|$ от потенциала в реакции электровосстановления кислорода на системах: 1 – Ag/МФ-4СК/АУ, восстановитель N_2H_4 ; 2 – Ag/МФ-4СК/АУ, восстановитель $NaBH_4$; 3 – Cu/МФ-4СК/АУ, восстановитель N_2H_4 ; 4 – Cu/МФ-4СК/АУ, восстановитель $NaBH_4$.

Таблица 4. Плотность предельного тока в композитной пленке $i_{\text{lim}}^{\text{film}}$, электрохимически активная площадь катализатора $S_{\text{за}}$, геометрическая площадь поверхности электрода $S_{\text{геом}}$ и ток обмена i_0 на исследуемых композитных электродах

Материал	$i_{\text{lim}}^{\text{film}}$, А/м ²	Восста- новитель	$S_{\text{геом}} \cdot 10^4$, м ²	$S_{\text{за}} \cdot 10^4$, м ²	i_0 в расчете на $S_{\text{геом}}$, А/м ²	i_0 в расчете на $S_{\text{за}}$, А/м ²
Ag/МФ-4СК/АУ	147.1	N ₂ H ₄	0.283	21.5±3.8	0.83·10 ⁻⁴	1.08·10 ⁻⁶
Ag/МФ-4СК/АУ	76.9	NaBH ₄	0.283	23.0±4.1	1.63·10 ⁻⁴	1.99·10 ⁻⁶
Cu/МФ-4СК/АУ	142.9	N ₂ H ₄	0.283	6.7±1.1	2.28·10 ⁻⁶	0.95·10 ⁻⁷
Cu/МФ-4СК/АУ	97.1	NaBH ₄	0.283	6.8±1.3	2.50·10 ⁻⁶	1.01·10 ⁻⁷
Ag/МФ-4СК/УМ-76 [25]	179.0	N ₂ H ₄	0.155	13	2.33·10 ⁻⁵	2.80·10 ⁻⁷
Pt/PAni[35]	23	-	0.0707	0.63	3.84·10 ⁻⁵	3.84·10 ⁻⁶
20Au/C[37]	-	NaBH ₄	0.2	-	1.40·10 ⁻⁶	9.00·10 ⁻⁸
Bulk Pt[35]	-	-	0.0707	0.10	5.40·10 ⁻⁵	3.90·10 ⁻⁵
Bulk Ag	-	-	-	-	6.00·10 ⁻⁸	6.00·10 ⁻⁸

Из табл.4. также следует, что плотность тока обмена на композитах Ме/МФ-4СК/АУ с серебром в 1.5÷2 раза выше, чем с медью. Возможно, это связано с поведением нанокompозитных материалов типа металл–ионообменная матрица, в частности, с особенностями формирования химически осаждаемых частиц металла в полимере, скоростью протекания реакции на трехфазной границе металл–матрица–кислород, а также большей скоростью саморастворения меди при катодной поляризации [38].

Заключение

В работе получен композит ионообменная мембрана МФ-4СК–активный уголь с малой массовой долей химически осажденного металла (0.3%). Выявлено повышение числа электронов при переходе от компактного графитового электрода к электроду, покрытому пленочным металлсодержащим композитом. На основании рассчитанной плотности предельного диффузионного тока в пленке композита сделан вывод о вкладе не только внешней диффузии, но и стадии внутренней диффузии в исследуемую реакцию. Значения плотности токов обмена в реакции электровосстановления кислорода были рассчитаны на геометрическую и электрохимически активную площадь поверхности катализаторов и свидетельствуют о каталитической активности полученных металлсодержащих композитов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 14-08-00610_a) и Министерством образования и науки России (грант № 675, 2014-2016 гг, Воронежский государственный университет).

Список литературы

1. Gattrell, M., MacDougall, B. Reaction mechanisms of the O₂ reduction/evolution reaction. Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Vol. 2. Electrocatalysis. John Wiley & Sons. 2003.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат. 1981. 360 с.
3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат. 1991. 264 с.
4. Larminie J., Dicks A. Fuel Cells System Explained. -2nd ed. John Wiley & Sons. 2003.
5. Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C. Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces. Marcel Dekker. New York. Basel. 2003.
6. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications. Ed. by Zhang J. Springer. 2008.
7. Murthi V.S., Urian R.C., Mukerjee S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. № 30. P. 11011-11023.
8. Liu Y., Ji C., Gu W., Baker D.R., Jorne J., Gasteiger H.A. Proton conduction in PEM fuel cell cathodes: effects of electrode thickness and ionomer equivalent weight // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157. № 8. P. B1154-B1162.
9. Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J., Wong C.W. Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 1973-1983.
10. Систер В.Г., Фатеев В.Н., Бокач Д.А. Влияние состава и структуры топливного электрода на рабочие характеристики метанольного топливного элемента // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 9. С. 1153-1156.
11. Загудаева Н.М., Тарасевич М.Р., Малеева Е.А. Электрохимические свойства катодных бинарных систем на основе платины для водородно-воздушных топливных элементов с полибензимидазольными мембранами // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 52. № 8. С. 79-83.
12. Михайлова А.А., Тусеева Е.К., Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Крестинин А.В., Хазова О.А. Композиты углеродных нанотрубок и полианилина и их влияние на каталитические свойства нанесенных катализаторов // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 11. С. 1368-1376.
13. Майорова Н.А., Тусеева Е.К., Сосенкин В.Е., Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Крестинин А.В., Зверева Г.И., Жигалина О.М., Хазова О.А. Влияние функционализации углеродных нанотрубок на структуру и каталитические свойства электроосажденных катализаторов // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 9. С. 1168-1177.
14. Тарасевич М.Р., Мазин П.В., Капустина Н.А. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода в кислых и нейтральных растворах на саже ХС-72R, модифицированной продуктами пиролиза 5,10,15,20-тетракис(4-метоксифенил)порфирина кобальта // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 8. С. 986-996.
15. Томашов Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. М.: Изд-во АН СССР. 1947. 258 с.
16. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит. 2002. 336 с.
17. Nakayama S., Notoya T., Osakai T. A Mechanism for the Atmospheric Corrosion of Copper Determined by Voltammetry with a Strongly Alkaline Electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157. № 9. P. C289-C294.

18. Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O'M. Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrodes. II. Alkaline solution // *J. Electroanal. Chem.* 1967. Vol. 15. P. 173-180.
19. Halseid R., Heinen M., Jusys Z., Behm R.J. The effect of ammonium ions on oxygen reduction and hydrogen peroxide formation on polycrystalline Pt electrodes // *J. Power Sources.* 2008. Vol. 176. P. 435-443.
20. Strbac S. The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 1597-1604.
21. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В. Наноконпозиты металл-ионообменник. М.: Наука. 2009. 391 с.
22. Norit DLC Supra 30 datasheet. Document № DLCA3. Version 13 July 2007. Norit Digital Library.
23. Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., Morallon E. et al. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials // *Carbon.* 2005. Vol. 43. P. 2677-2684.
24. Электропроводный технический углерод УМ-76. ТУ 38 10002-02 с изм. №1, 2.
25. Новикова В.В. Электрохимическое восстановление кислорода на наноконпозите серебро/ионообменная мембрана МФ-4СК/углерод: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет. 2013. 156 с.
26. Трасатти С., Петрий О.А. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии // *Электрохимия.* 1993. Т. 29. № 4. С. 557-575.
27. Shiegenthaler H., Juttner K. Voltammetric investigation of lead adsorption on Cu(111) single crystal substrates // *J. Electroanal. Chem.* 1984. Vol. 163. P. 327-343.
28. Вашкялис А., Демонтайте О. Определение величины поверхности серебра путем электрохимического осаждения монослоя свинца // *Электрохимия.* 1978. Т. 14. № 10. С. 1213-1215.
29. Vasilic R., Vasiljevic N., Dimitrov N. Open circuit stability of underpotentially deposited Pb monolayer on Cu(111) // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 580. P. 203-212.
30. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
31. Багоцкий В.С., Некрасов Л.Н., Шумилова Н.А. Электрохимическое восстановление кислорода // *Успехи химии.* 1965. Т. 34. № 10. С. 1697-1720.
32. Jiang T., Brisard G.M. Determination of the kinetic parameters of oxygen reduction on copper using a rotating ring single crystal disk assembly (RRD_{Cu(hkl)E}) // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52. P. 4487-4496.
33. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* М.: Химия, КолосС. 2006. 672 с.
34. Demarconnay L., Coutanceau C., Leger J.-M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts – effect of the presence of methanol // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 4513-4521.
35. Coutanceau C., Croissant M.J., Napporn T., Lamy C. Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film // *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 46. P. 579-588.
36. Croissant M.J., Napporn T., Leger J.-M., Lamy C. Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes // *Electrochim. Acta.* 1998. Vol. 43. P. 2447-2457.
37. Трипачев О.В., Тарасевич М.Р. Размерный эффект в электровосстановлении кислорода на золоте в широком диапазоне pH // *Журн. физич. химии.* 2013. Т. 87. №5. С. 835-841.

38. Горшков В.С., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. Электровосстановление кислорода на нанокompозитах металл (Ag, Cu) – ионообменник в диффузионном режиме // Журн. физич. химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 95-103.

Горшков Владислав Сергеевич – аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Захаров Павел Николаевич – студент 5 курса химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Полянский Лев Николаевич – докторант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Чайка Михаил Юрьевич – к.х.н., докторант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Крысанов Вячеслав Александрович – к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Gorshkov Vladislav S. – post graduated student of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: vgorsh88@gmail.com

Zaharov Pavel N. – student, 5th year of studies of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: fanat.thaharov@yandex.ru

Polyanskii Lev N. – post-doctorate fellow of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: lev@protecgroupp.ru

Chayka Mikhail Yu. – Ph.D., post-doctorate fellow of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: chayka@ricon.ru

Kravchenko Tamara A. – Doctor of Science, professor of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: krav280937@yandex.ru

Krysanov Vyacheslav A. – Ph.D., docent of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: krysanov@chem.vsu.ru