
НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.352: 544.478

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НИКЕЛЕВОЙ ПЕНЫ
НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА В СИЛЬНОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

©2024 г. К. Р. Таранцева^{1,*}, К. В. Таранцев², Е. А. Полянскова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
“Пензенский государственный технологический университет”,
проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11, Пенза, 440039 Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
“Пензенский государственный университет”, ул. Красная, 40, Пенза, 440026 Россия

*e-mail: krtar2018@bk.ru

Поступила в редакцию 13.10.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Методами циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса исследована каталитическая активность никелевой пены на медной подложке в процессе окисления этанола в сильнощелочных средах, предложенных для безмембранных топливных элементов. Исследования подтвердили, высокую активность катализатора NiFoam/Cu в процессах окисления этанола в данных средах. Выявлено, что окисление этанола на никелевой пене проходит согласно механизму окисления этанола в сильнощелочных средах. Этанол начинает окисляться при потенциалах с -350 мВ, на $\text{Ni}(\text{OH})_2$, далее продолжает окисляться, после образования оксигидроксида $\text{Ni}(\text{OOH})$, когда степень окисления никеля изменяется от +2 до +3. Исследования показали высокую химическую стойкость катализатора, его набухания и отслаивания от подложки не наблюдалось. Показано, что данный катализатор может быть взят за основу для последующего нанесения на него слоев оксидов кобальта, железа и других компонентов с целью улучшения его каталитических характеристик в процессах низкотемпературного окисления этанола.

Ключевые слова: никелевая пена, окисление этанола, сильнощелочные среды, безмембранные топливные элементы

DOI: 10.31857/S0044185624010094, EDN: OOFUWX

ВВЕДЕНИЕ

Спиртовые топливные элементы рассматривают в последнее время как перспективный источник автономного бесперебойного питания для мобильных, стационарных и портативных устройств, особенно в труднодоступных и удаленных районах. Работа данных устройств основана на прямом превращении энергии химической реакции окисления топлива (спирта) в электрическую, минуя малоэффективные процессы горения. От гальванических элементов, которые также напрямую превращают энергию химической реакции в электрическую, они отличаются отсутствием в них соединений свинца, ртути, кадмия, лития и других вредных веществ,

наносящих огромный вред окружающей среде. Продуктами окисления спирта являются вода и углекислый газ, в малом количестве. Топливные элементы не разряжаются, не требуют электричества для повторной зарядки и могут постоянно вырабатывать электроэнергию, пока имеют запас топлива (спирта) и воздуха. Дозаправка топливного элемента топливом может осуществляться периодически. Ввиду отсутствия вредных выбросов в атмосферу и использования восстанавливаемого топлива (этанола) данные источники питания рассматриваются в качестве источников энергии нового поколения и привлекают к себе пристальное внимание исследователей во всем мире [1].

Основными спиртами, используемыми в спиртовых топливных элементах, являются метанол и этанол. Метанол является невозобновляемым источником энергии. Это летучее и легко воспламеняющееся вещество, кроме того, он обладает высокой токсичностью, что вызывает огромные сложности при его хранении, транспортировке и утилизации. Этанол, по сравнению с метанолом, менее токсичен и имеет более высокую удельную энергию – $7,4 \text{ кВт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$ и $6,1 \text{ кВт} \times \text{ч} \times \text{кг}^{-1}$ соответственно. Этанол является источником возобновляемой энергии, поскольку его можно производить из растительных отходов путем сбраживания. Производство, хранение и транспортировка его налажены и не вызывают сложностей. Поэтому предпочтение отдается этанольным топливным элементам.

Главным требованием, предъявляемым к катализаторам, используемым в этанольных спиртовых топливных элементах, является сохранение в условиях эксплуатации высокой каталитической активности и коррозионной стойкости.

При выборе катализаторов для окисления спиртов в последние годы наметилась тенденция к полной замене катализаторов на основе металлов платиновой группы на катализаторы из неблагородных металлов. Это становится возможным при использовании щелочных сред, т.к. при высоких значениях pH значительно улучшается электрокаталитическая активность металлов, их коррозионная устойчивость и стойкость к отравлению катализатора продуктами реакции [2]. Наиболее перспективным из неблагородных металлов является никель [3]. Он обладает высокой каталитической активностью в реакциях окисления этанола в щелочных растворах и коррозионной стойкостью в растворах щелочей и ряде кислот, за счет образования на его поверхности плотной оксидной пленки, обладающей защитным действием. Поскольку атомы Ni являются активными центрами для прохождения реакции окисления этанола и потенциал начала этой реакции совпадает с потенциалом окисления Ni (II), потенциал редокс-пары Ni(II)/Ni(III) предложен в качестве дескриптора для определения активности реакции окисления этанола [2].

Несмотря на огромный интерес к данному металлу и возрастающий поток публикаций, на сегодняшний день отсутствует единая точка зрения на процессы, происходящие при поляриза-

ции никеля в растворах щелочей. Связано это с тем, что на никелевом электроде при поляризации возможно протекание множества реакций, а прямое экспериментальное определение состава и строения продуктов, которые имеются на его поверхности, очень сложно из-за того, что образуются очень тонкие слои, многие соединения неустойчивы, кроме того, имеются фазы переменного состава [4].

В данной работе мы исследуем каталитическую активность никелевой пены, нанесенной на медную подложку в процессе окисления этилового спирта, и ее коррозионную стойкость. Применение никелевой пены позволит обеспечить развитую поверхность катализатора. В последние годы появились сообщения об исключительной каталитической активности пен никеля в процессах окисления спирта [5]. Нанесение никелевых пен на различные металлические подложки позволяет не только увеличить активную поверхность катализатора, но и снизить потери на омическое сопротивление в топливном элементе по сравнению с углеродсодержащими подложками [9]. Кроме того, за счет возникновения синергетического эффекта между никелем и металлической подложкой можно повысить активность восстановления кислорода [2]. Использование меди в качестве подложки позволит снизить омическое сопротивление в топливном элементе по сравнению с углеродсодержащими подложками, поскольку медь обладает хорошей электропроводностью [6]. Нанесение на ее поверхность никелевой пены, имеющей отличную адгезию, позволит исключить применение связующих и не только существенно увеличить активную поверхность катализатора, но и уменьшить сопротивление переносу заряда. Кроме того, как показали ранее проведенные нами исследования, медь сама имеет достаточно высокую каталитическую активность при окислении этилового спирта в сильнощелочных средах [7].

Мы не встречали исследований, посвященных изучению каталитической активности никелевой пены на медной подложке в процессе окисления этанола в средах, предложенных для безмембранных этанольных топливных элементов, имеющих огромные преимущества по сравнению с мембранными и проточными топливными элементами [8], поэтому данные исследования могут представить интерес для разработчиков топливных элементов при выборе катализаторов для окисления этилового спирта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Электрохимические процессы, происходящие в системе, изучались методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.

Использовали потенциостат Р-45Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М и программным обеспечением ЕС-8. Скорость циклической развертки потенциала составляла 10 мВ/с, 25 мВ/с, 50 мВ/с и 100 мВ/с. Исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый.

Исследования проводили в водных растворах гидроксида калия КОН (КОН – 50% м/м, H_2O – 50% м/м), а также в водных растворах гидроксида калия с различным содержанием этанола, эквивалентным содержанию его в верхней и нижней фазах, образовавшихся в результате самопроизвольного разделения системы “этанол–электролит–вода”, предложенной для безмембранных топливных элементов [8]. Верхняя фаза в этой системе жидкостей представляла водные растворы этанола (EtOH – 57% м/м, КОН – 28% м/м, H_2O – 15% м/м), далее по тексту “спиртовой слой”. Нижняя фаза представляла собой водные растворы гидроксида калия КОН со следами этанола, в результате перехода его из верхней фазы (КОН – 50% м/м, EtOH – 5% м/м, H_2O – 45% м/м), далее по тексту “солевой слой”.

В качестве носителя катализатора или подложки использовали гладкие металлические

электроды из меди марки М0 (с содержанием меди не менее 99,9%) размером $10 \times 10 \times 1,5$ мм с осажденной на их поверхности никелевой пеной, толщиной 200 мкм (Nifoam).

Пористое никелевое покрытие (никелевую пену) Nifoam получали в водном растворе, содержащем 0,2М $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 1,0М NaCl и 2М NH_4Cl гальваностатическим методом при плотности тока 2 А/см² в течение 45 секунд при комнатной температуре. За основу была взята методика [5].

Измерение импеданса в области частот 100 кГц – 0,1 Гц (100 точек) проводили сигналом 10 мВ при выбранных потенциалах (потенциалы пиков на циклической вольтамперной кривой).

Для анализа поверхности рабочих электродов использовали металлографический микроскоп “МЕТАМ-Р1” с встроенной цифровой камерой высокого разрешения.

На рис. 1 приведены фотография и 3D-изображение полученного покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На сегодняшний день общепризнано, что высокая электрокаталитическая активность никеля обусловлена окислительно-восстановительной парой $Ni(OH)_2/NiOOH$, однако механизм окисления спиртов на никеле в щелочах авторами предлагается разный. Считается, что окисление спиртов может протекать как через взаимодействие с промежуточными продуктами образования гидроксидной пленки никеля $Ni(II)/Ni(III)$ по уравнениям (1–3), так и при

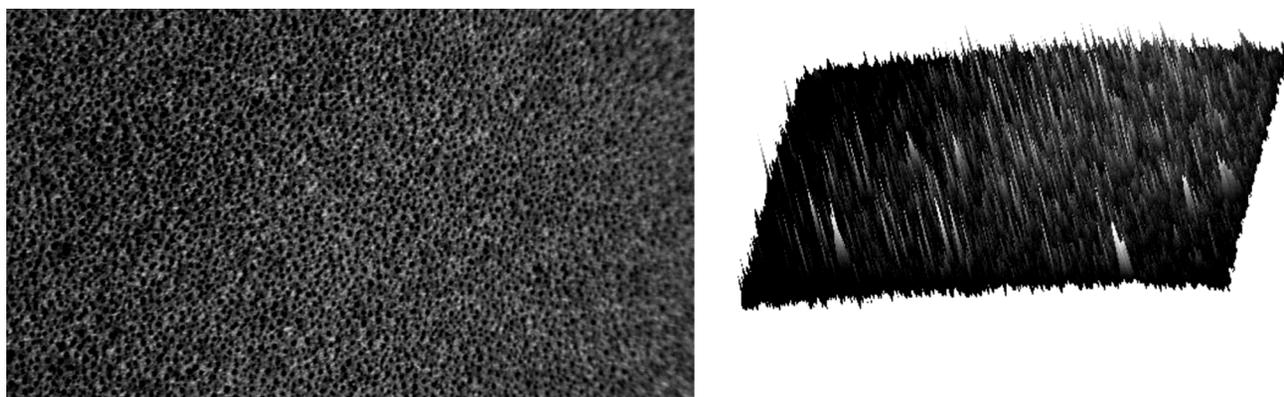
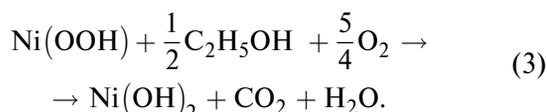


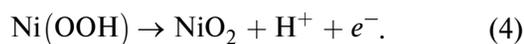
Рис. 1. Фотография и 3D-изображение электрода Nifoam/Cu, увеличение $\times 50$.

взаимодействии его с высшими оксидами никеля по уравнениям (4, 5) [9, 10]:

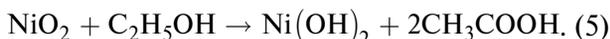


В сильнощелочных растворах предлагается механизм окисления этанола на никеле в растворах гидроксида калия с помощью образования оксидов никеля более высокой валентности. В этом случае на первом этапе этого механизма OH^- в щелочном растворе разряжается и степень окисления никеля изменяется от +2 до +3 по уравнению (2). Перед этой реакцией поверхность электрода полностью пассивируется с $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

На втором этапе оксигидроксид окисляется до валентности +4, образуя на поверхности высший оксид NiO^2 , который нестабилен и разлагается с образованием кислорода:



В области, где поверхность покрыта NiO_2 , этанол может дополнительно подвергаться избыточному окислению по следующей реакции:



Эти реакции очень сложны, и поток электронов между внутренними слоями гидроксида/оксида, поверхностью и органической молекулой представляет собой процессы, имеющие различное время релаксации. Это приводит к появлению индуктивной петли и сдвигу фаз в спектрах импеданса, наблюдаемых в этой области потенциалов.

Циклическая вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала (CV-вольтамперная кривая) позволяет исследовать электродные процессы и получать первичные характеристики окислительно-восстановительных процессов на различных электродах, в том числе анализировать смешанную кинетику процессов, при лимитировании процесса как стадией диффузии реагирующих частиц в растворе, так и реакцией на поверхности электрода.

Регистрируемый в ходе развертки потенциала ток равен поляризационной емкости, умножен-

ной на скорость развертки потенциала v , и пики, их высота и положение по шкале потенциалов, являются характеристическими параметрами. Высота пика позволяет судить о концентрации вещества, а положение пика по шкале потенциалов характеризует природу реагирующего вещества.

Пики тока на CV-кривых зависят не только от концентрации вещества (C), но и от числа электронов, участвующих в переносе заряда (z), площади поверхности электрода (S) коэффициента диффузии (D) и скорости развертки (v):

$$I_{\text{max}} = \frac{z\sqrt{(\alpha z)F^3}}{\sqrt{RT}} S\sqrt{DC}\sqrt{v}, \quad (6)$$

где αz – кажущийся коэффициент переноса, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Анализ развертки потенциала в обратном направлении позволяет установить механизм электродных процессов. Если электрохимический процесс, протекающий на поверхности электрода, является обратимым, то при обратном направлении развертки восстановленное вещество может быть окислено в исходное соединение, и на CV-вольтамперограмме будут наблюдаться равные по высоте пики окисления и восстановления.

Если реакция необратимая, разностью потенциалов пиков катодного и анодного процессов будет некоторая величина, являющаяся сложной функцией таких параметров электрохимической системы, как гетерогенная константа скорости k_s , коэффициент переноса α , число электронов, участвующих в скорости определяющей реакции z и скорости развертки потенциала v [11].

Анализ полученной CV-кривой для электрода Ni foam/Cu в растворе KOH, показал (рис. 2), что на анодной кривой видны 3 пика: первый (A1) при -350 мВ, второй (A2) при $+150$ мВ и третий (A3) при $+280$ мВ соответственно. При катодной развертке потенциала наблюдается два катодных пика: первый (K1) при $+280$ мВ и второй (K2) при -50 мВ.

Пик A1, по всей видимости, обусловлен процессом перезарядки гидроксида никеля, согласно уравнению (1). В ходе этой реакции поверхность электрода полностью пассивируется с образованием α - и β -фаз $\text{Ni}(\text{OH})_2$, что подтверждают представленные ниже спектры импеданса,

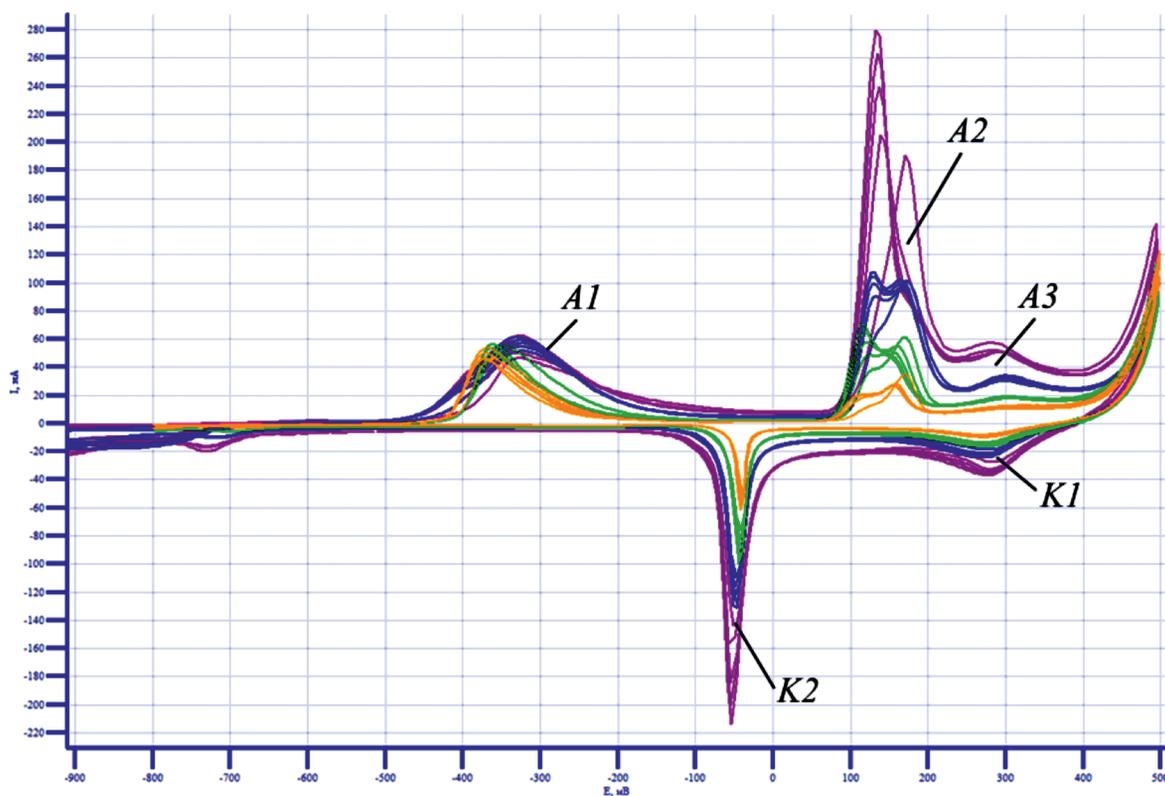


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые катализатора NiFoam/Cu в растворе КОН при скоростях развертки: 10 мВ/с (оранжевый); 25 мВ/с (зеленый); 50 мВ/с (синий); 100 мВ/с (фиолетовый).

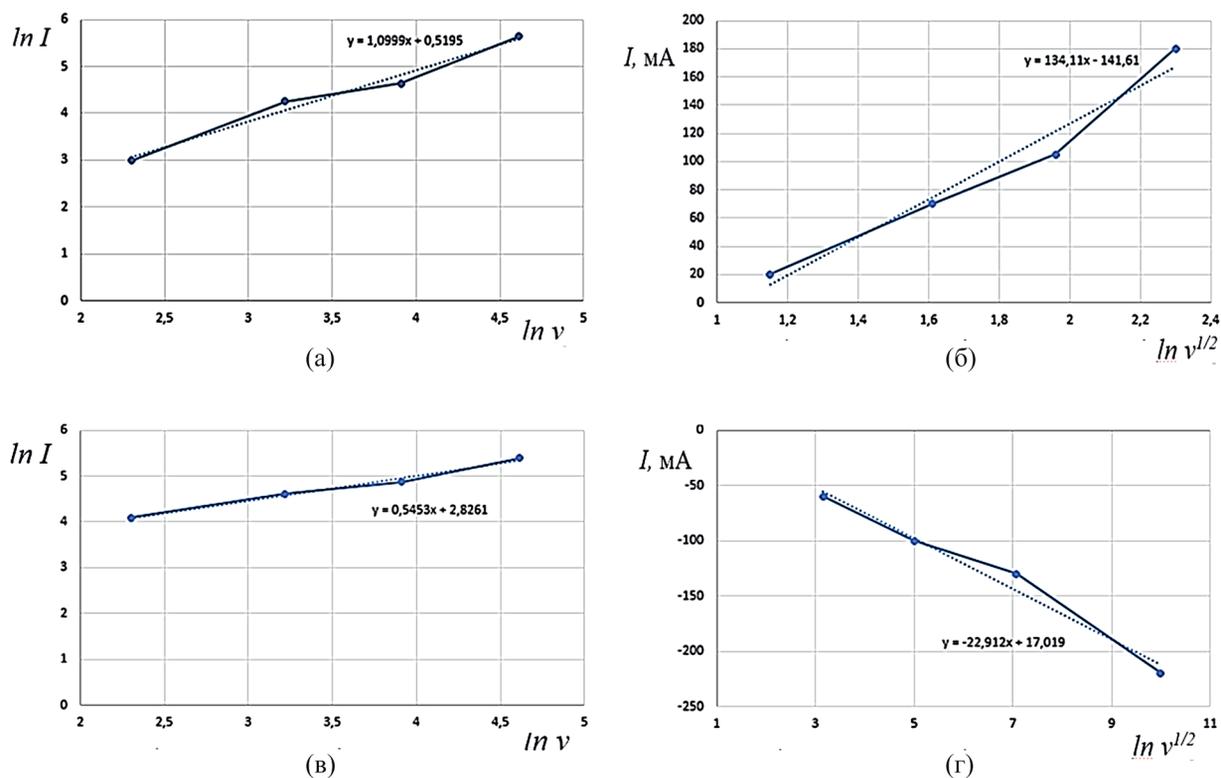


Рис. 3. Пиковые анодные A2 (а и б) и катодные K2 (в и г) токи на циклических вольтамперных кривых в зависимости от скорости развертки потенциала в растворе КОН.

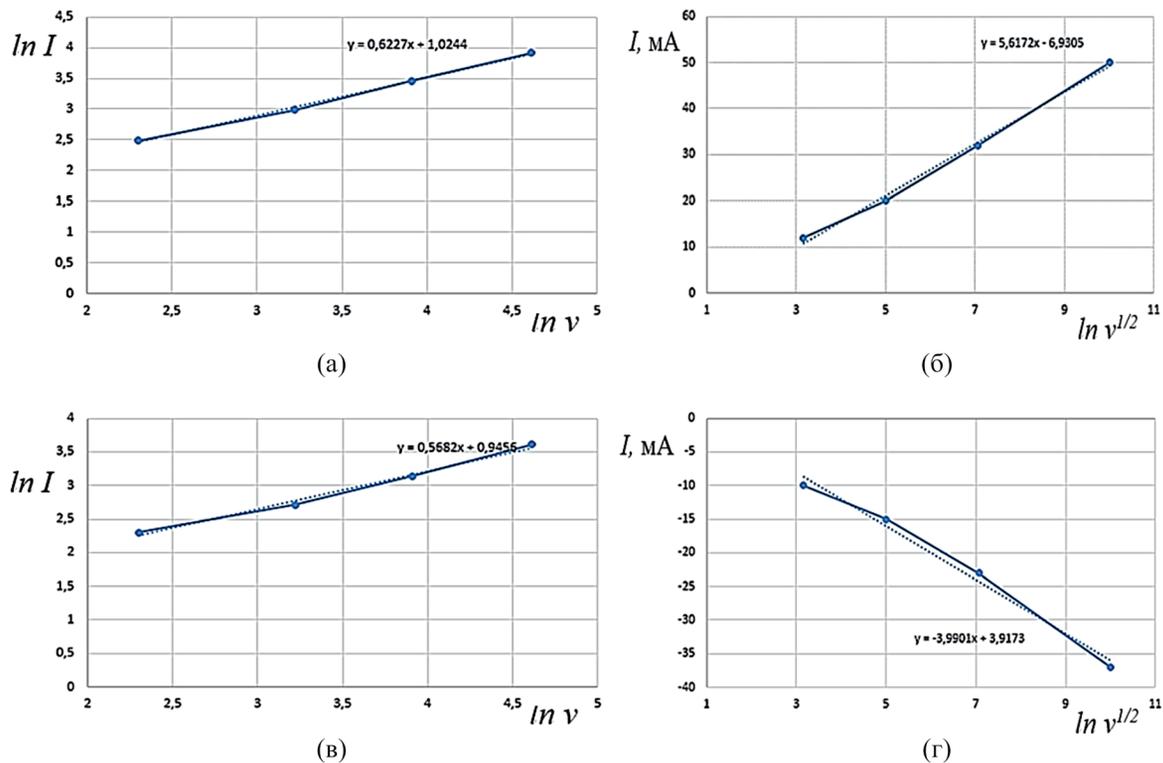


Рис. 4. Пиковые анодные АЗ (а и б) и катодные К1 (в и г) токи на циклических вольтамперных кривых в зависимости от скорости развертки потенциала.

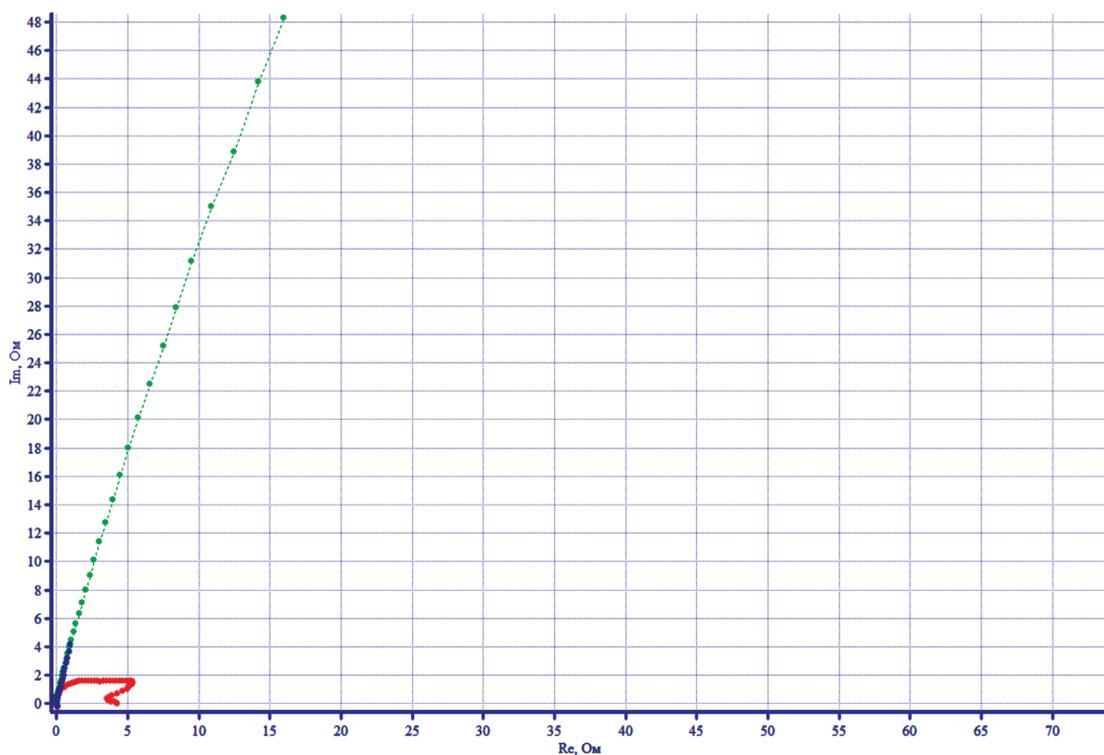


Рис. 5. Диаграмма Найквиста для NiFoam в КОН при потенциалах -375 мВ (красный), -40 мВ (зеленый), $+150$ мВ (голубой).

полученные при -375 мВ в растворах КОН без этанола (см. рис. 5). Появление полукруга на диаграмме Найквиста связано с образованием β -Ni(OH)₂, из которых видно, что при более положительных потенциалах на диаграммах Найквиста наблюдается только прямая линия из-за заряда двойного слоя. Величина пика А1 не зависит от скорости развертки, из чего можно сделать вывод, что диффузия OH⁻ не является лимитирующей стадией процесса, протекающего при данном потенциале, ввиду высокого значения рН электролита.

Пик А2 связан с процессом окисления Ni(OH)₂ до NiOOH по уравнению (2), тогда как катодный пик К2 связан с процессом его восстановления. Высота второго пика А2 линейно зависит от скорости развертки потенциала. Раздвоение анодных пиков, наблюдаемое при скоростях развертки потенциала вплоть до 50 мВ/с связано с окислением α - и β -фаз Ni(OH)₂ в NiOOH. Данное поведение соответствует ранее опубликованным данным об образовании и взаимопревращении α - и β -фаз Ni(OH)₂, его превращение в NiOOH и обогащение частицами Ni³⁺ на поверхности или непосредственно под ней [12].

Сообщалось также, что с течением времени на электроде из гидроксида никеля образуются четыре фазы, а именно: β -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂, β -NiOOH и γ -NiOOH. β -Ni(OH)₂ сначала окисляется до β -NiOOH, а последующее восстановление при разряде ячейки можно рассматривать как интеркаляцию в β -фазу одного протона и одного электрона на атом Ni. γ -NiOOH восстанавливается до гидратированной фазы α -Ni(OH)₂, которая неустойчива в сильных щелочах и стареет до β -формы. Кроме того, β -NiOOH частично превращается в γ -NiOOH в экспериментальных условиях перезаряда, высоких скоростей заряда/разряда и высоких концентраций щелочи. Поскольку эти превращения происходят медленно и, как правило, не до конца, α/γ - и β/β -системы сосуществуют в стационарных условиях [12].

Из CV-вольтамперограмм, представленных на рис. 2, видно, что скорость сканирования увеличивает плотность тока без изменения потенциала анодного пика окисления А2. Зависимость величины пикового тока, соответствующего пику, от скорости CV-сканирования, приведена на рис. 3(а и б). Зависимость между скоростью сканирования и плотностью тока при А2 для катализатора NiFoam/Cu является

линейной, соотношение между пиковыми токами (рис. 3б) и квадратным корнем скорости сканирования также является линейным. Отношение $dlnI/dln\nu$ составляет для пика А2 значение 0.95. Полученные результаты подтверждают, что переход Ni(OH)₂ до NiOOH на катализаторе необратим и контролируется, скорее всего, переносом заряда.

Пик К2. Зависимость величины пикового катодного тока К2 от скорости CV-сканирования приведена на рис. 3 (в и г). Зависимость между скоростью сканирования и плотностью тока при К2 является линейной, соотношение между пиковыми токами и квадратным корнем скорости сканирования (рис. 3 г) также является линейным. Отношение $dlnI/dln\nu$ составляет для пика К2 величину 0.57. Полученные результаты подтверждают, что катодный процесс контролируется диффузией молекулярного кислорода к поверхности электрода.

При малых скоростях развертки потенциала отношение величины плотности катодного пика I_{K2}/I_{A2} к плотности тока анодного пика выше единицы, что свидетельствует о том, что в этом случае поверхность электрода успевает восстановиться от окисных и гидрооксидных пленок. При скоростях развертки выше 50 мВ/с оно меньше единицы, что свидетельствует об обратном.

Пик А3 связан с окислением оксигидроксида NiOOH до валентности +4 с образованием на поверхности высшего оксида NiO₂, данный оксид нестабилен и разлагается с образованием кислорода. Катодный пик К1 связан с процессом восстановления оксида NiO₂ до оксигидроксида NiOOH.

Из приведенных на рис. 4(а, б, с, д) зависимостей видно, что соотношение между пиковыми токами А3 и К1 и квадратным корнем скорости сканирования является линейным. Потенциалы пиков А3 и К1 практически не зависят от скорости развертки. Данные расчетов косвенно подтверждают, что процесс контролируется диффузией.

Для лучшего понимания наблюдаемых электрохимических явлений на границе раздела металл–электролит была применена электрохимическая импедансная спектроскопия. Известно, что явление на границе раздела поверхности с твердым металлическим покрытием и водного электролита представляет собой сложный про-

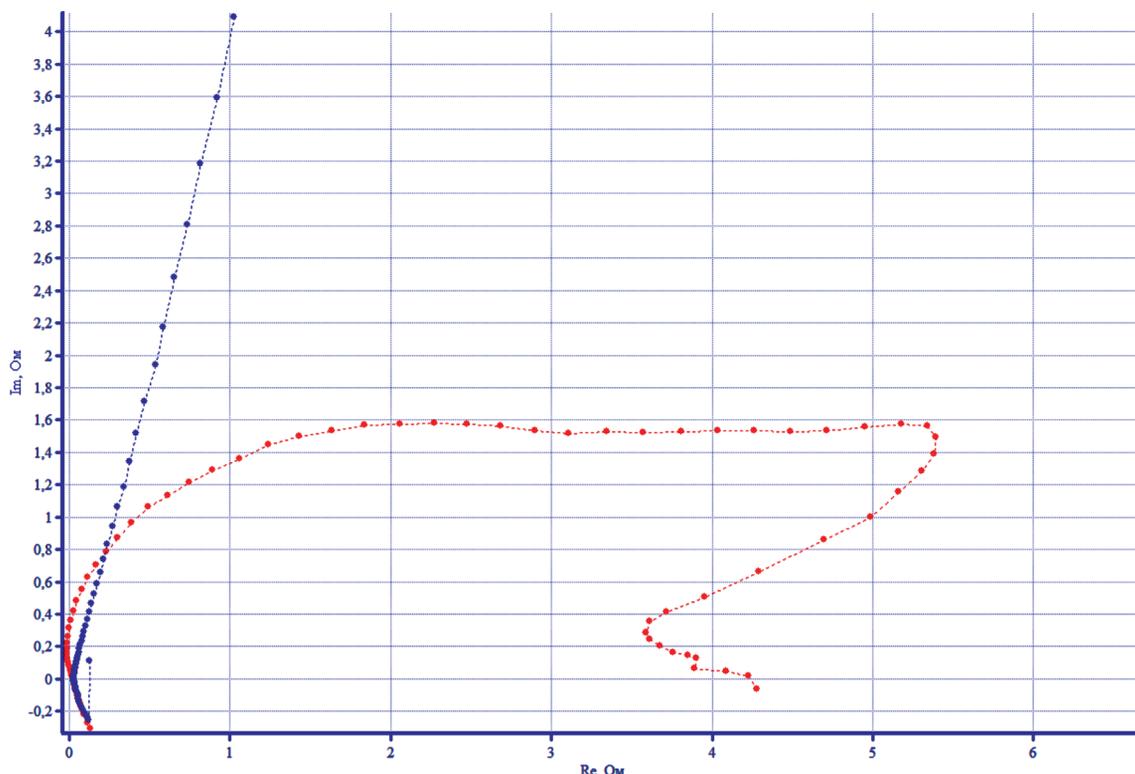


Рис. 6. Диаграмма Найквиста для NiFoam в растворе КОН при потенциалах -375 мВ (красный), $+150$ мВ (голубой).

цесс, зависящий от емкости двойного электрического слоя, образовавшихся пленок, оксидов и покрытий на поверхности электрода, сопротивления поляризации, сопротивления пор и различных сопротивлений (импедансов), возникающих вследствие диффузии ионов, перемещения заряда внутрь или от поверхности металла, адсорбции катионов и анионов.

Данные электрохимической импедансной спектроскопии исследуемого электрода NiFoam/Cu в растворе КОН представлены на графиках Найквиста (рис. 5, 6) и Боде (рис. 7), показывающих импеданс на разных частотах и сдвиг по фазе.

На диаграммах Найквиста (рис. 5, 6) видно, что при потенциале -375 мВ присутствует круг небольшого диаметра, соответствующий образованию гидроксида никеля на поверхности электрода (пик A1). Судя по полученным данным при -325 мВ, окисление никеля контролируется кинетически (переносом заряда). Считается, что чем меньше диаметр круга на графиках Найквиста, тем лучше электрокаталитические свойства материала [13]. На графиках Боде чем

меньше импеданс (значение оси y), тем лучше свойства катализатора и тем больше плотность тока или скорость высвобождения электронов [13–15]. Результаты Боде подтверждают приведенные выше выводы, особенно тот факт, что график Найквиста представляет собой полукруг с контролируемым процессом переноса заряда.

Результаты показывают (рис. 7), что фазовый угол составляет менее 90° ($\theta = 85^\circ$), что означает, что NiFoam/Cu ведет себя не как идеальный конденсатор и подтверждает неидеальность емкостного поведения гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

На рис. 8 приведены циклические вольтамперные кривые катализатора NiFoam/Cu в солевом слое. На вольтамперных кривых четко виден анодный пик A1 при потенциалах от -350 мВ до -300 мВ, в зависимости от скорости развертки, и пик A2 при потенциалах от $+70$ мВ (при 100 мВ/с) до $+150$ мВ (при 10 мВ/с), сопровождающийся выделением кислорода. При обратной развертке виден катодный пик K1 при потенциалах от $+50$ мВ (25 мВ/с) до -25 мВ (при 100 мВ/с).

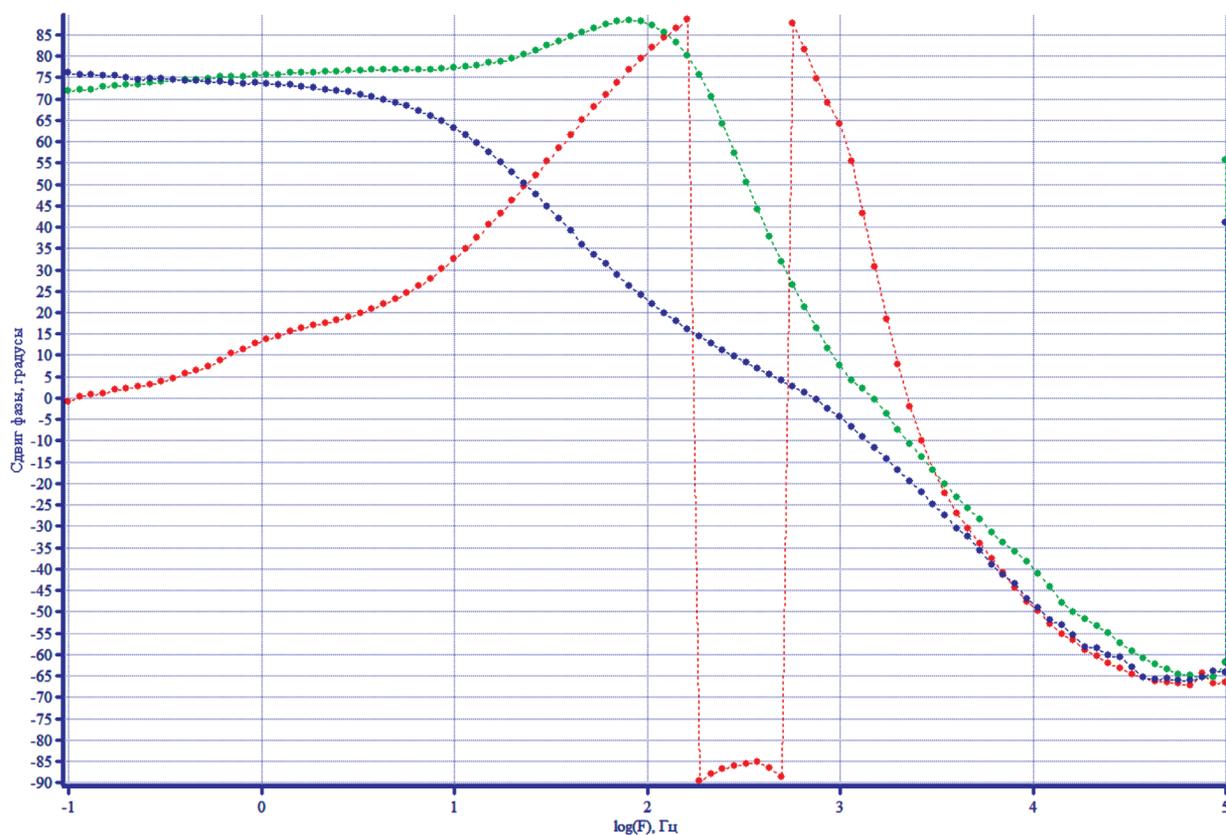


Рис. 7. Диаграмма Боде Ni foam/Cu в растворе KOH: при -375 мВ (красный), -40 мВ (зеленый), $+150$ мВ (голубой).

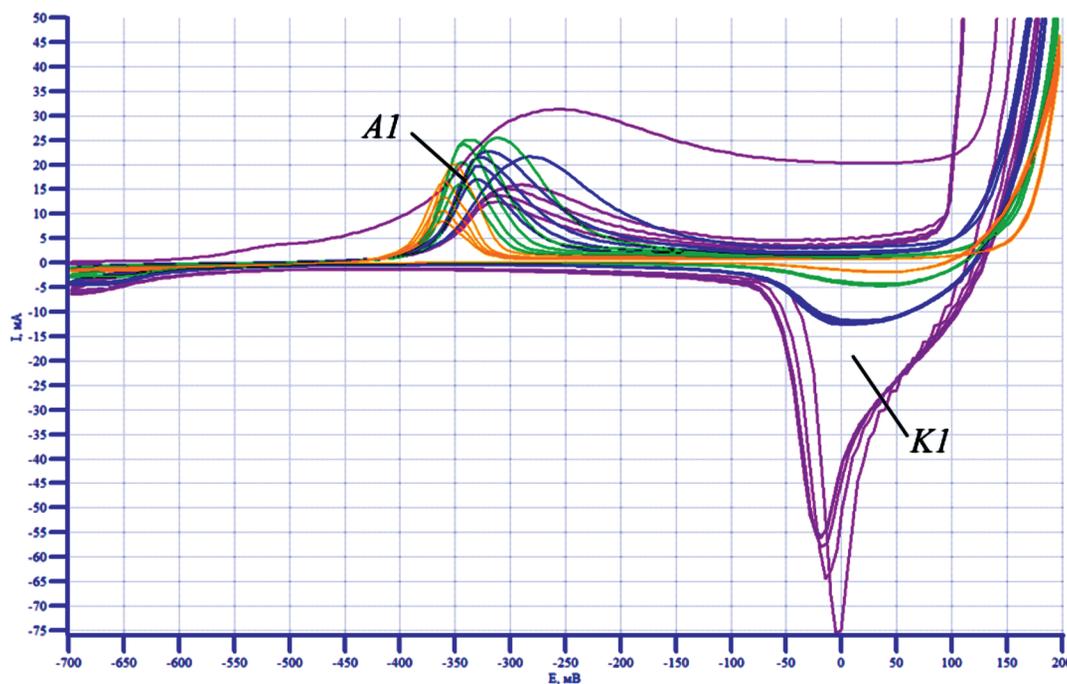


Рис. 8. Циклические вольтамперные кривые Ni foam/Cu в растворе KOH, содержащем этанол при скоростях развертки: 10 мВ/с (оранжевый); 25 мВ/с (зеленый); 50 мВ/с (синий); 100 мВ/с (фиолетовый).

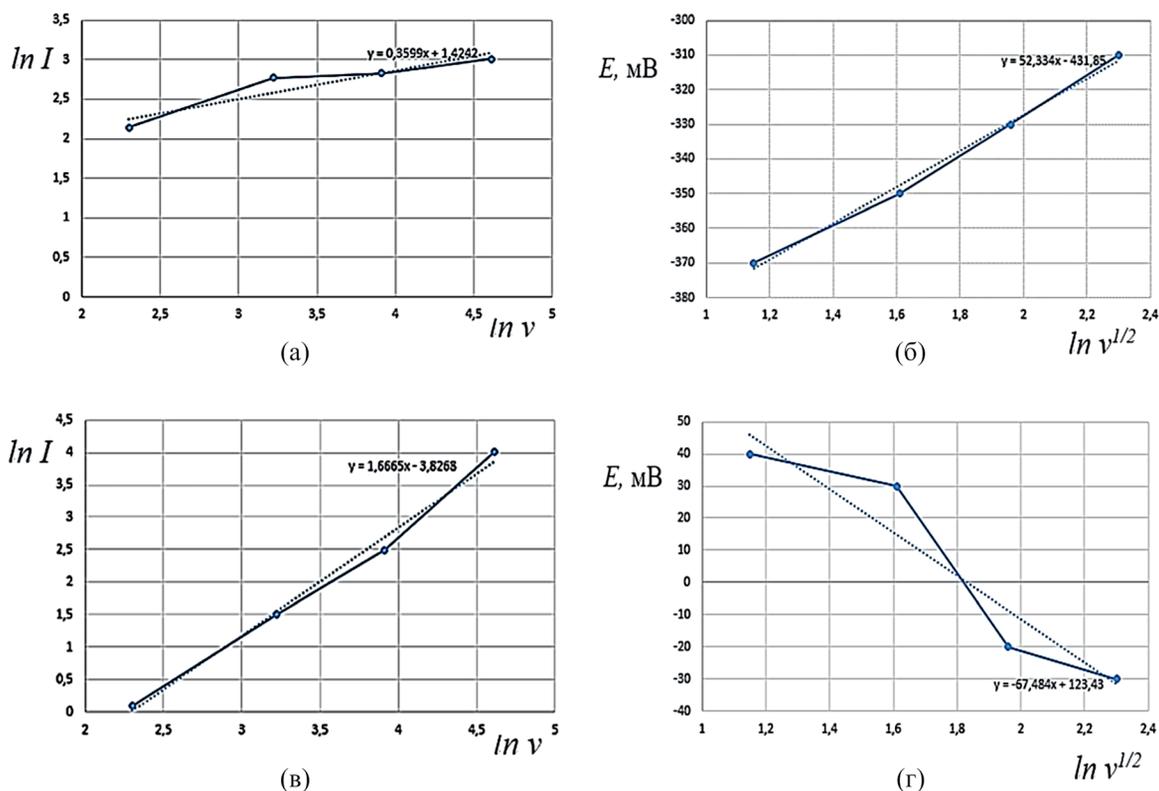


Рис. 9. Пиковые анодные А1 и катодные К1 токи на циклических вольтамперных кривых в зависимости от скорости развертки потенциала (а и в) и потенциалы анодных (б) и катодных (г) пиков.

Обычно окисление органических соединений, таких как этанол, требует присутствия оксидов, гидроксидов и/или оксигидроксильных групп СО [16]. CV-сканирование электрода Ni foam/Cu в солевом слое (рис. 8) показало анодный пик при -350 мВ (пик А1), соответствующий адсорбции OH^- и наличию промежуточных продуктов, возникающих в результате начала электроокисления этанола на поверхности катализатора. Этот пик обычно связывают также как с образованием ацетальдегида (продукта электроокисления этанола), так и с конкурирующей адсорбцией между OH^- и СО [16].

Из CV-кривых, представленных на рис. 8, видно, что в солевом слое процесс выделения кислорода начинается при потенциалах начиная с 70 мВ. При обратной развертке катодный процесс, т.е. процесс восстановления кислорода, зависит от скорости развертки потенциала. Наблюдается линейная зависимость $\ln I = f(\ln v)$ анодного (рис. 9а) и катодного (рис. 9в) токов от скорости развертки. А также линейная зависимость $E = f(\ln v^{1/2})$ потенциалов анодного (рис. 9б) и катодного (рис. 9г) пиков от скорости

развертки потенциала. В то же время вследствие образования на поверхности электрода продуктов окисления этанола и конкурирующей адсорбции ионов гидроксида OH^- и молекул этанола на поверхности электрода возникают ограничения процесса, лимитирующие скорость окисления этанола. Это и подтверждают результаты импедансных измерений (рис. 10, 11).

На диаграмме Найквиста в солевом слое (рис. 10), видно, что емкостная петля при -350 мВ, соответствующая сопротивлению переноса заряда, имеет гораздо больший диаметр, по сравнению с этой же петлей в растворе КОН, в отсутствие этанола (рис. 5, 5а), что подтверждает осаждение на электроде продуктов окисления этанола, существенно увеличивающих омическое сопротивление, по сравнению с гидроксидами в $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Анализ сдвига фаз (рис. 11) показывает появление двух фазовых углов менее 90° при потенциалах -350 мВ и 0 мВ, связанных соответственно с образованием продуктов окисления этанола и выделением кислорода.

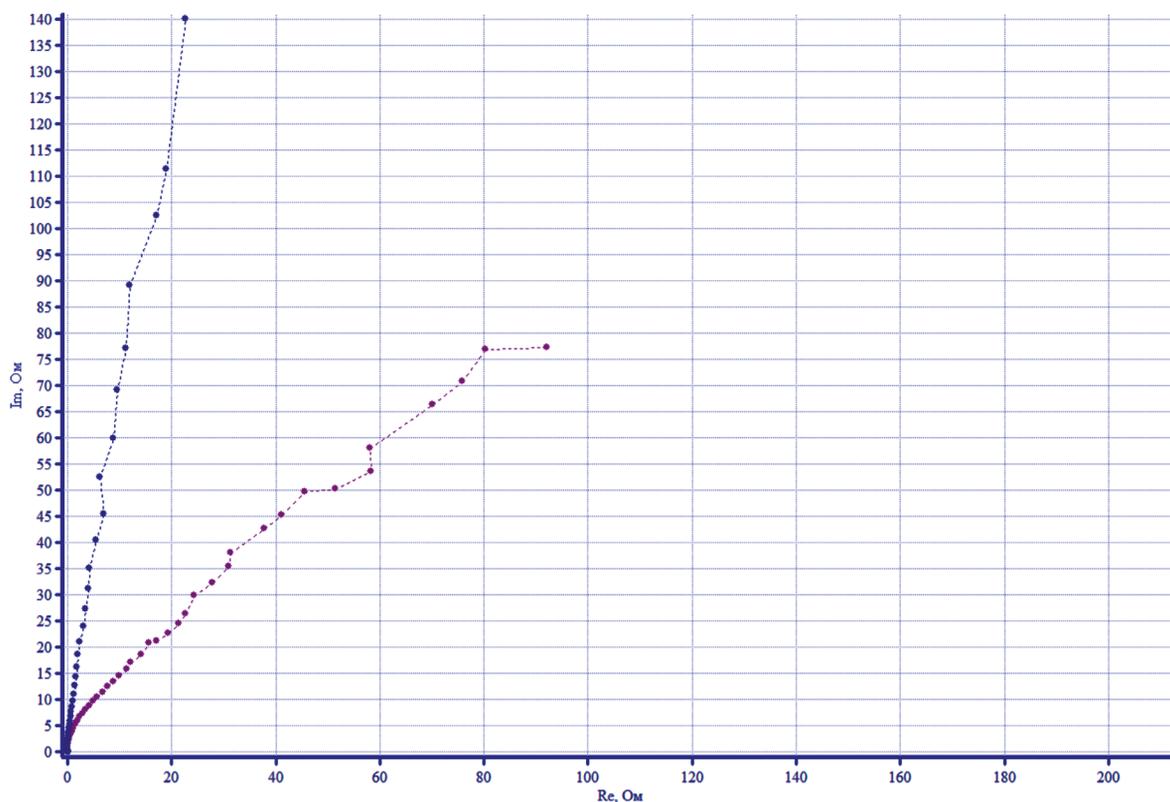


Рис. 10. Диаграмма Найквиста NiFoam/Cu в растворе КОН + этанол при потенциалах: -350 мВ (фиолетовый) и 0 мВ (голубой).

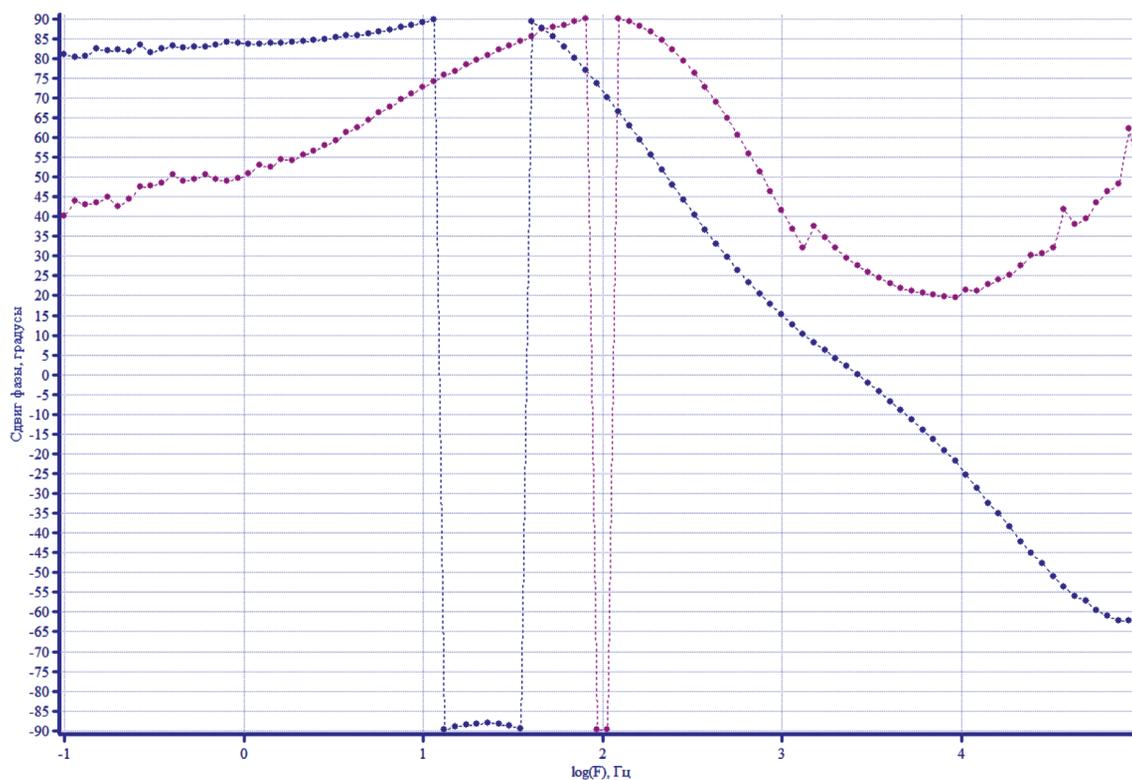


Рис. 11. Диаграмма Бодэ NiFoam/Cu в растворе КОН + этанол при потенциалах: -350 мВ (фиолетовый); 0 мВ (голубой).

Сравнение диаграмм Бode в солевом слое и в растворе КОН (рис. 12) показывает, что в присутствии этанола фазовые углы менее 90° наблюдаются в более низкочастотной области. При одном и том же потенциале -375 мВ эта разница достигает больше порядка, по логарифмической шкале.

С увеличением содержания этанола (верхний слой) видно (рис. 13), что высота пиков А1 и К1 уменьшается по сравнению с таковыми в солевом слое и в растворе КОН, что связано в первую очередь с уменьшением электропроводности спиртового слоя. Появление двух фазовых углов менее 90° (до -75°) при потенциалах -320 мВ и 0 мВ (рис. 14) по-прежнему обусловлено, с началом окисления этанола на $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и образованием продуктов его окисления, а также выделением кислорода, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые были проведены исследования каталитической активности никелевой пены,

нанесенной на медную подложку в процессах низкотемпературного окисления в спиртовой и солевой фазах системы двух несмешивающихся жидкостей, предложенных ранее для безмембранных топливных элементов.

Проведенные исследования подтвердили достаточно высокую активность катализатора NiFoam/Cu в процессах окисления этанола в данных средах. Выявлено, что окисление этанола на никелевой пене проходит согласно механизму окисления этанола в сильнощелочных средах. Этанол начинает окисляться при потенциалах с -350 мВ, на $\text{Ni}(\text{OH})_2$, далее продолжает окисляться, после образования оксигидроксида $\text{Ni}(\text{OOH})$, когда степень окисления никеля изменяется от $+2$ до $+3$.

Исследования показали высокую химическую стойкость катализатора, его набухания и отслаивания от подложки не наблюдалось.

Данный катализатор может быть взят за основу для последующего нанесения на него

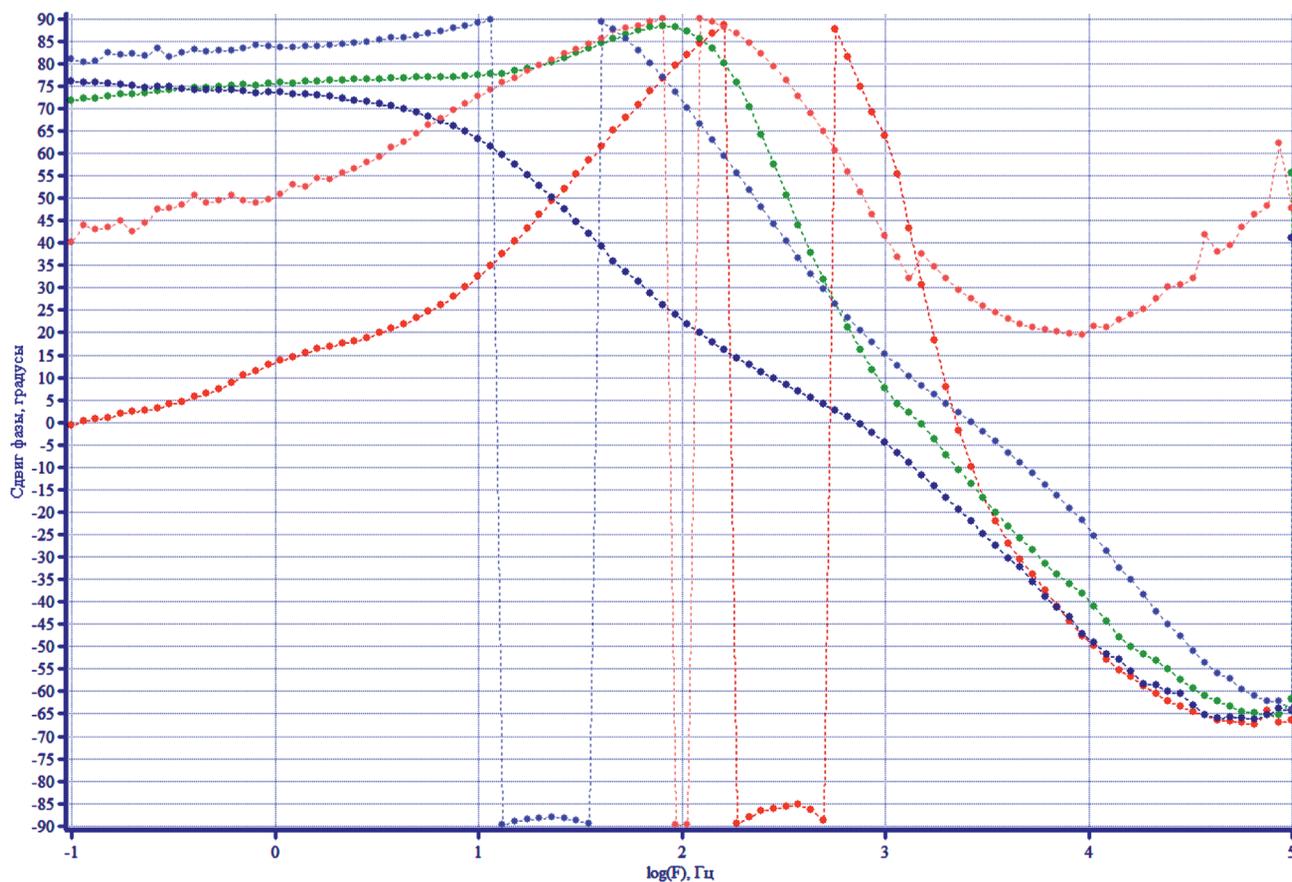


Рис. 12. Диаграмма Бode NiFoam/Cu в растворе КОН + этанол при потенциалах: -350 мВ (голубой); 0 мВ (голубой) и КОН (яркие) — $df(F)$ -375 мВ (ярко-красный), -40 мВ (ярко-зеленый), $+150$ мВ (ярко-голубой).

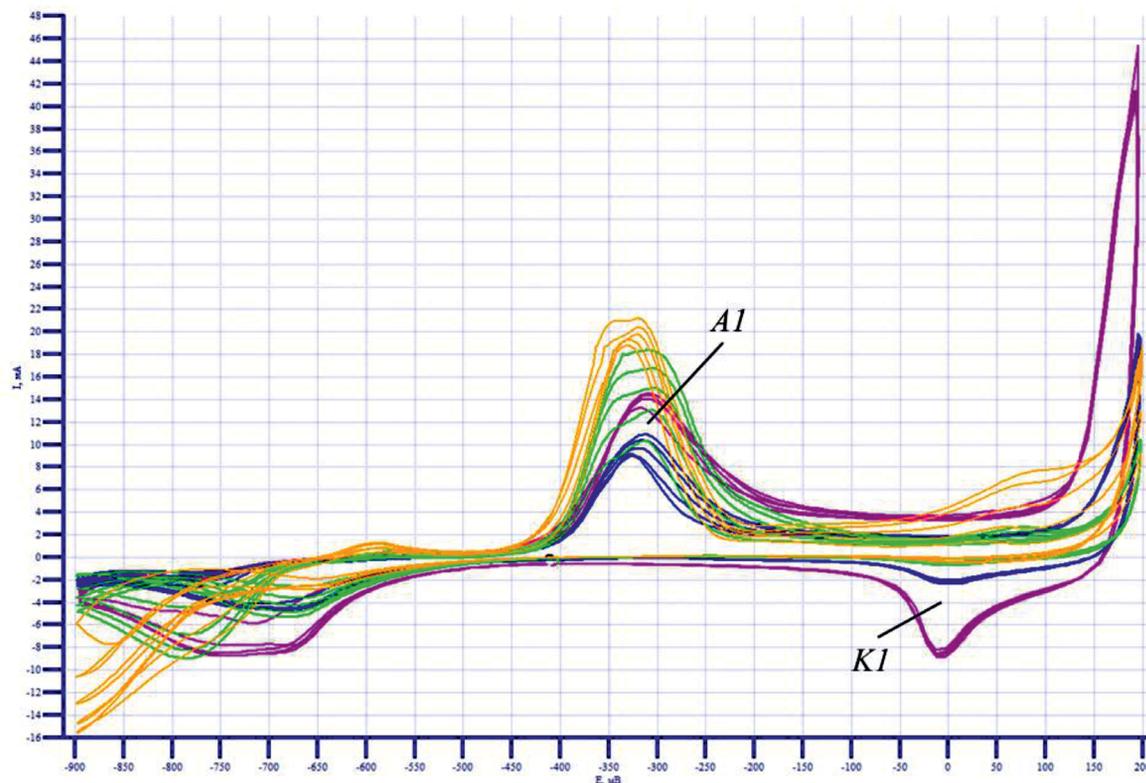


Рис. 13. Циклические вольтамперные кривые NiFoam/Cu в спиртовом слое при скоростях развертки: 10 мВ/с (оранжевый); 25 мВ/с (зеленый); 50 мВ/с (синий); 100 мВ/с (фиолетовый).

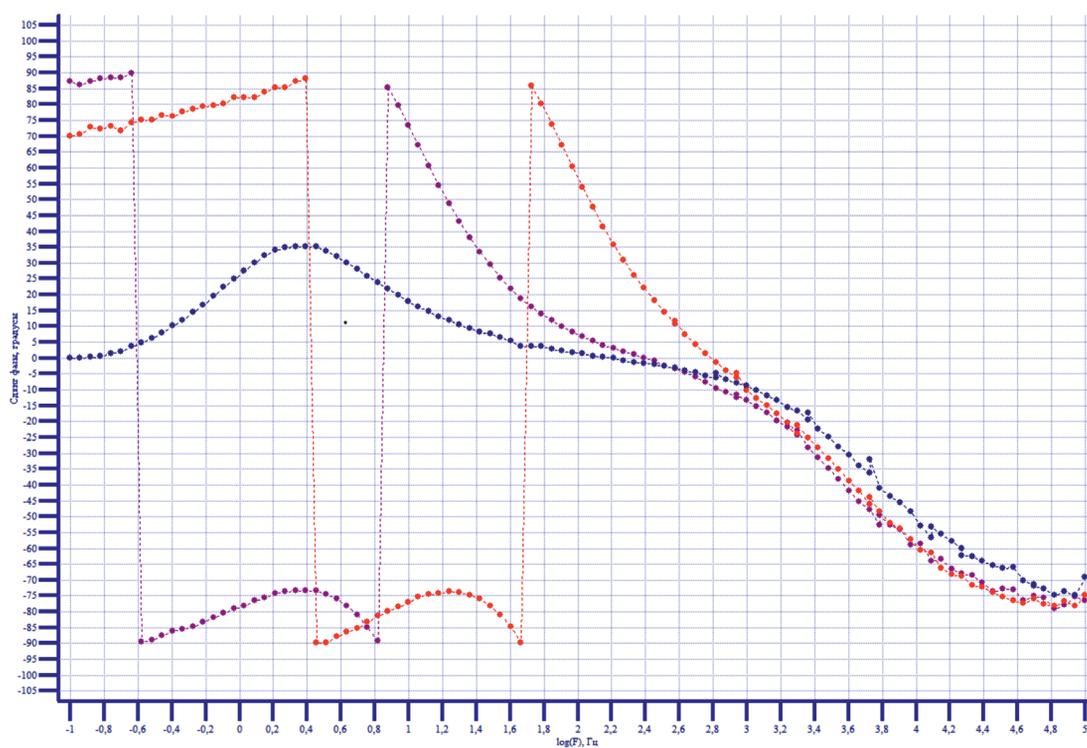


Рис. 14. Диаграмма Бодэ NiFoam/Cu в спиртовом слое при потенциалах: -325 мВ (красный), 0 мВ (фиолетовый), +150 мВ (голубой).

слоев оксидов кобальта, железа и других компонентов с целью улучшения его каталитических характеристик в процессах низкотемпературного окисления этанола.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01422, <https://rscf.ru/project/22-29-01422/>: Разработка безмембранных щелочных спиртовых топливных элементов на основе двух несмешивающихся жидкостей с использованием наноструктурированных биметаллических и три-металлических катализаторов на металлических и углеродных носителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burhan H., Yilmaz M., Cellat K. et al.* Direct ethanol fuel cells (DEFCs). in: Direct Liquid Fuel Cells. Elsevier. 2021. P. 95–113.
2. *Zheng Y., Wan X., Cheng X. et al.* // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 2. P. 166.
3. *Zolfaghari M., Arab A., Asghari A.* // *Chemistry Select*. 2019. V. 4. P. 4487–4495.
4. *Килимник А.Б., Острожкова Е.Ю.* Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов. Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО ТГТУ, 2012. 144 с.
5. *Yu X., Wang M., Wang Z. et al.* // *Applied Surface Science*. 2016. V. 360. P. 502–509.
6. *Yaqoob L., Noor T., Iqbal N.* // *RSC Advance*. 2021. V. 11. P. 16768.
7. *Tarantseva K., Polilaeva N., Tarantsev K. et al.* // *International Journal of Technology*. 2021. V. 12. № 4. P. 676–689.
8. *Tarantseva K., Yakhkind M., Mishra A. et al.* // *E3S Web of Conferences*. 2020. V. 161. P. 01062.
9. *Motheo A.J., Machado S.A., Rabelo F.J. et al.* // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 1994. V. 5. № 3. P. 161–165.
10. *Hatamie A., Ehsan R., Armin S. et al.* // *Electroanalysis*. 2018. V. 30. P. 1–9.
11. *Aristov N., Habekost A.* // *World Journal of Chemical Education*. 2015. V. 3. № 5. P. 115–119.
12. *Danaee I., Jafariana M., Forouzandeh F. et al.* // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 4367–4376.
13. *Subir P.* // *Journal of Electrochemical Science and Technology*. 2016. V. 7. № 2. P. 115–131.
14. *Syafei H., Kurniawan D.G.* // *Chemistry and Materials*. 2023. V. 2. № 1. P. 14–18.
15. *Tammam R.H., Fefery A.M., Saleh M.M.* // *International journal of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 275–283.
16. *Chaitree W., Kalu E.* // *Journal of the Electrochemical Society*. 2019. V. 166. № 10. P. H392–H403.