

УДК 544.653.3

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА КОБАЛЬТОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ПЕКТАТА НАТРИЯ¹

© 2024 г. П. Я. Эндерс^{a, b, *}, Э. М. Лебедева^{a, b}, Г. Р. Низамеева^{a, b},
Р. Р. Гайнуллин^b, С. Т. Минзанова^{a, b}, Э. И. Галеева^b, Ж. В. Межевич^b,
Е. С. Нефедьев^b, К. В. Холин^{a, b}, М. К. Кадиров^{a, b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова –

обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

^bКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: enderspolina@mail.ru

**e-mail: kamaka59@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 15.08.2024 г.

Принята к публикации 03.09.2024 г.

Разработаны катализаторы восстановления кислорода на основе кобальтовых комплексов пектата натрия, которые интересны с точки зрения применения в протонообменных мембранных топливных элементах. Они изучены методами электрохимии и электронной микроскопии. В результате проведенных исследований определен катализатор-лидер с 15%-ным замещением ионов натрия на катионы Co^{2+} .

Ключевые слова: катализатор реакции восстановления кислорода, кобальтовый комплекс пектата натрия, перенос электрона, каталитическая активность, морфологические характеристики

DOI: 10.31857/S0424857024120023, EDN: NNIFQM

MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL ASPECTS OF ELECTROCHEMICAL CATALYSIS OF THE REACTION OF OXYGEN REDUCTION BY THE COBALT COMPLEX OF SODIUM PECTATE²

© 2024 P. Ya. Enders^{a, b, *}, E. M. Lebedeva^{a, b}, G. R. Nizameeva^{a, b},
R. R. Gainullin^b, S. T. Minzanova^{a, b}, E. I. Galeeva^b, Z. V. Mezhevich^b,
E. S. Nefedev^b, K. V. Kholin^{a, b}, and M. K. Kadirov^{a, b, **}

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

^bKazan National Research Technological University, Kazan, Russia

*e-mail: enderspolina@mail.ru

**e-mail: kamaka59@gmail.com

Oxygen reduction catalysts based on cobalt complexes of sodium pectate have been developed, which are interesting from the point of view of application in proton-exchange membrane fuel cells. They have been studied by electrochemistry and electron microscopy. As a result of the studies, the catalyst- leader with 15% substitution of sodium ions for Co^{2+} cations has been determined.

¹Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

²The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

Keywords: catalyst for oxygen reduction reaction, sodium pectate complex with cobalt, electron transfer, catalytic activity, morphological features

ВВЕДЕНИЕ

Реакции восстановления кислорода (**РВК**) и окисления водорода играют важную роль в электрохимических устройствах преобразования и хранения энергии, таких как топливные элементы и металл-воздушные батареи. Катодный процесс – реакция восстановления кислорода – ограничивает мощностные характеристики топливного элемента из-за низкой скорости РВК. Для их увеличения используют на порядок большую загрузку катализатора на катоде, чем на аноде. Поэтому поиск новых катализаторов РВК является актуальной задачей. Наиболее известными и широко применяемыми на практике являются протонообменные мембранные топливные элементы (**ПОМТЭ**) с катализатором из платиновой черни [1]. Механизм РВК на платиновых катализаторах методами классической электрохимии изучался с использованием гладких электродов (Pt, Pd, Au и углеродные материалы) [2–8]. В водных растворах электролитов в зависимости от условий, состава, pH электролита она протекает в основном по двум возможным путям: первый – это прямое восстановление кислорода с разрывом O–O-связи и образованием воды с переносом четырех электронов, второй – восстановление кислорода через промежуточное образование перекиси водорода с переносом двух электронов. Однако высокая стоимость и низкая стабильность моноплатиновых систем в условиях работы топливных элементов (**ТЭ**) требуют проведения основополагающих исследований с целью снижения содержания платины и уменьшения деградации металла и носителя, при сохранении долговременной стабильности [9–11]. Были изготовлены [12] высокодисперсные катализаторы с равномерным распределением мелких (2–5 нм) наночастиц металлической Pt на саже. Однако уменьшение размеров частиц приводит к меньшей стабильности катализатора [13]. Причин деградации катализаторов Pt/C может быть много [13, 14]. Но главные – это разрушение углеродного носителя, которое непосредственно инициирует осыпание наночастиц Pt, растворение мелких частиц Pt при высоких потенциалах электрода и рост частиц Pt вследствие агломерации [14].

Среди новых альтернативных катализаторов перспективными являются координационные биополимеры на основе металлических комплексов пектата натрия, характеризующиеся своей

дешевизной и доступностью. В рамках данной работы в качестве катализатора реакции восстановления кислорода исследовались кобальтовые комплексы пектата натрия (Co(*n*%)–NaPG) с различной степенью замещения ионов Na на Co – Co(5%)–NaPG, Co(10%)–NaPG, Co(15%)–NaPG, Co(20%)–NaPG, Co(25%)–NaPG.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пектат натрия NaPG, который служил исходным реагентом для получения кобальтовых комплексов пектата натрия, был получен путем обработки цитрусового пектина гидроксидом натрия NaOH при контролируемых значениях pH (pH 8.5–9.0). Далее ионы натрия Na⁺ были замещены на катионы Co²⁺ и получены металлические комплексы пектата натрия. Схема синтеза представлена ниже.

Для ряда катализаторов Co–NaPG различной степенью замещения Na кобальтом (от 5% до 25%) методами атомно силовой микроскопии (ACM) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована зависимость электрохимической активности и стабильности от морфологии и структуры. Для проведения ACM- и ПЭМ-исследований были приготовлены взвеси комплексов Co(*n*%)–NaPG с различным содержанием кобальта в водном растворе изопропилового спирта с соотношением 1:1. Далее взвеси были диспергированы ультразвуком в течение 15 мин. Для исследования на атомно-силовом микроскопе готовые препараты наносились на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) и были высушены до испарения растворителя. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V в прерывисто-контактном режиме при скорости сканирования 0.5 Гц. Для получения достоверной картины, сканирование поверхности проводилось на различных участках. Для исследования комплексов Co(*n*%)–NaPG методом ПЭМ готовые препараты наносились на поверхность пленки-подложки из формвара с медной сеткой. Съемка проводилась ПЭМ Hitachi HT7700 в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ. Источником электронов служил вольфрамовый катод.

Электрохимические исследования проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовалась фторопластовая цилиндрическая трубка, в торец

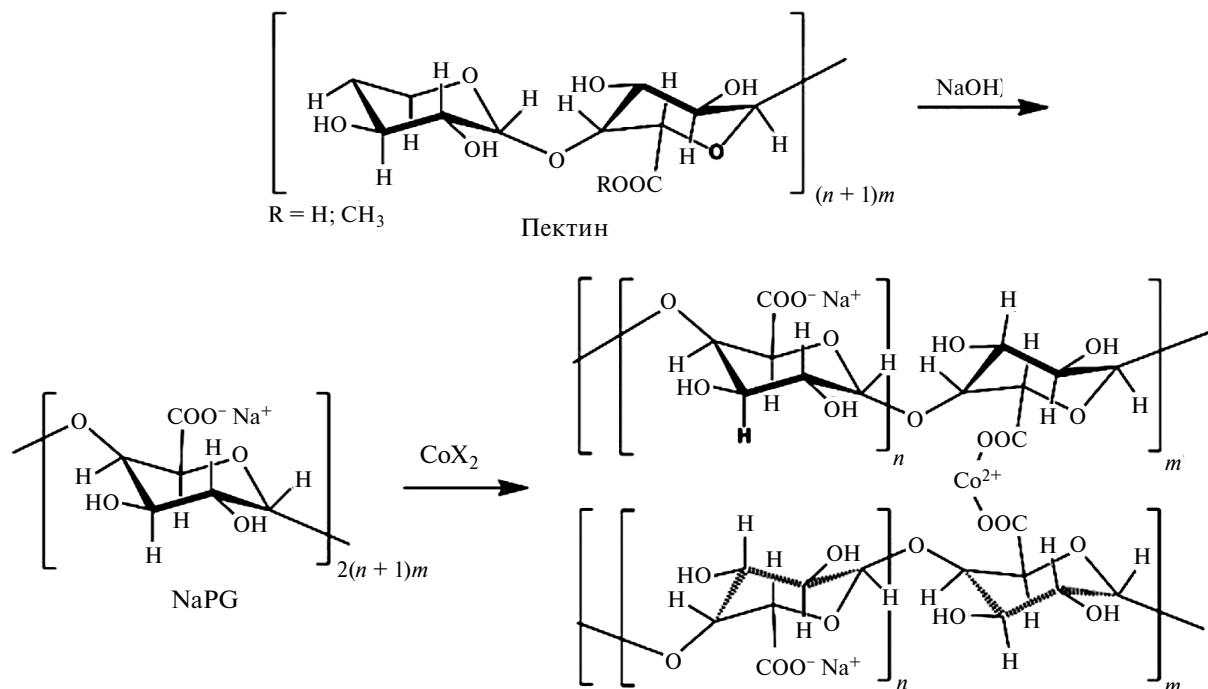


Схема. Схема синтеза кобальтовых комплексов пектата натрия.

которой впрессован стеклоуглерод диаметром 3 мм. Общий диаметр трубки со стеклоуглеродом составляет 6 мм. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl). Водный раствор 0.5 М H_2SO_4 использовался в качестве электролита. Все значения потенциала исследуемого электрода приведены относительно хлоридсеребряного электрода. Измерительная установка включала в себя потенциостат Elins P-20x для определения потенциала рабочего электрода и вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) Basi RDE-2 для определения количества переносимых электронов в реакции восстановления кислорода.

Каталитические чернила готовили по следующей методике: к смеси растворителей изопропиловый спирт (ИПС): деионизованная вода (удельное сопротивление = 18.2 МОм см при 25 °C) в соотношении 1:1 добавляли комплекс $\text{Co}(n\%)-\text{NaPG}$ и технический углерод Vulcan XC-72. Чернила сначала обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, затем к чернилам добавляли 10 мас. % раствора Nafion® (Aldrich) в ИПС в таком объеме, чтобы масса иономера Nafion в сухом эквиваленте была равна массе технического углерода Vulcan XC-72, и снова обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Полученные чернила были нанесены на стеклоуглеродный электрод равномерно тонким слоем в объеме 20 мкл.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) для $\text{Co}(n\%)-\text{NaPG}$ были исследованы в диапазоне напряжения от -450 до 800 мВ. Для подтверждения, что пик на кривой действительно соответствует пику восстановления кислорода, сравнивались ЦВА-кривые кобальтовых комплексов в среде аргона и кислорода (рис. 1).

Также комплексы $\text{Co}(n\%)-\text{NaPG}$ были испытаны на потенциостатическую стабильность на электроде в течение 10800 с как в кислороде, так и в аргоне при приложенном onset-потенциале.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным ЦВА-кривым, представленным на рис. 1 (слева), был определен предельный катодный ток восстановления кислорода для $\text{Co}(15\%)-\text{NaPG}$. А также на рис. 1 (справа) представлены результаты исследования долговременной стабильности РВК в хроноамперометрическом режиме для комплекса $\text{Co}(15\%)-\text{NaPG}$. В табл. 1 указаны значения потенциала полуволны и предельного катодного тока восстановления кислорода для ряда $\text{Co}(n\%)-\text{NaPG}$. Согласно полученным данным, амплитуда пика восстановления кислорода для ряда $\text{Co}(n\%)-\text{NaPG}$ лежит в пределах от 0.389 до 0.440 мА. При этом значения потенциала полуволны меняются от -0.176 до -0.229 В. Из табл. 1 видно, что для каталитической системы с комплексом $\text{Co}(15\%)-\text{NaPG}$ наблюдаются максимальное значение амплитуды

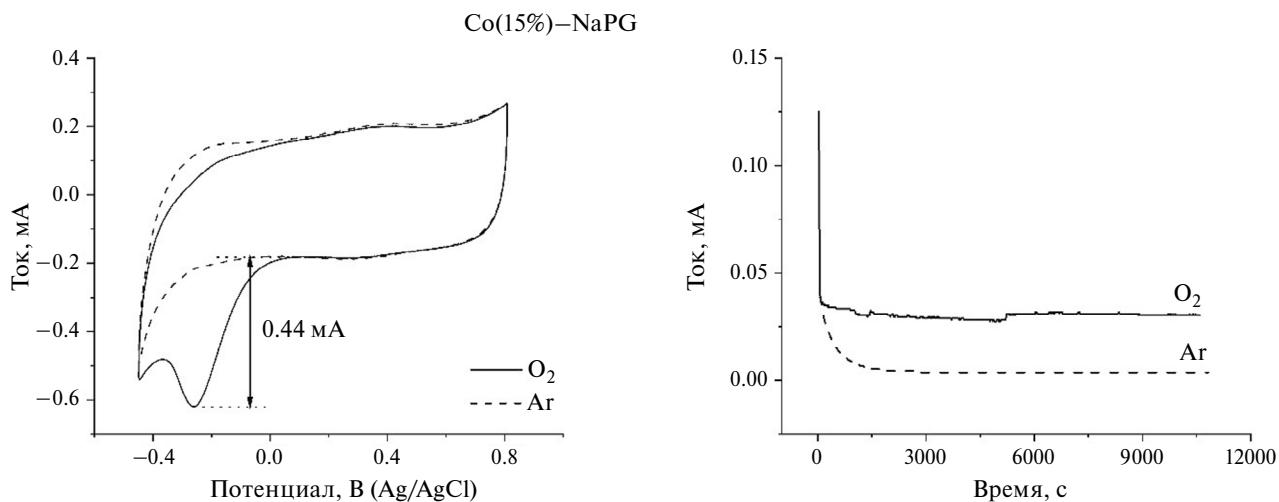


Рис. 1. Кривая ЦВА Co(15%)–NaPG в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 с указанием амплитуды пика восстановления кислорода (слева) и хроноамперометрическая кривая при потенциале –0.3 В (справа). Скорость развертки потенциала – 50 мВ/с.

катодного пика и менее отрицательный потенциал РВК. Перенапряжения РВК на поверхности каталитических систем с другими комплексами показывают большие значения как при уменьшении, так и при увеличении концентрации ионов Co^{2+} .

По хроноамперометрическим данным ток в атмосфере аргона стабилизируется на минимальном значении 0.003 мА, в то время как его значение в атмосфере кислорода составляет 0.04 мА.

Для определения количества электронов, переносимых в реакции восстановления кислорода, ЦВА записывались при различных скоростях вращения рабочего электрода (400–1200 об/мин) в среде кислорода с использованием циклической и линейной разверток. Результаты представлены на рис. 2.

Из зависимости Коутецкого–Левича было рассчитано число переносимых электронов N при восстановлении кислорода для Co($n\%$)–NaPG. Результаты исследований приведены в таблице. Согласно данным 4-го столбца таблицы, по числу перенесенных за один каталитический цикл электронов в ходе РВК композит с комплексом Co(15%)–NaPG занимает самое выгодное положение с точки зрения применимости в качестве катодного электрокатализатора в ПОМТЭ.

Комpleксы Co–NaPG с различной степенью замещения Na металлом (от 5% до 25%) образуют равномерно распределенные на поверхности подложки агрегаты. Наиболее крупные агрегаты (340 нм) соответствуют Co(5%)–NaPG (рис. 3а). Дальнейшее увеличение количества металла приводит к уменьшению размеров агрегатов.

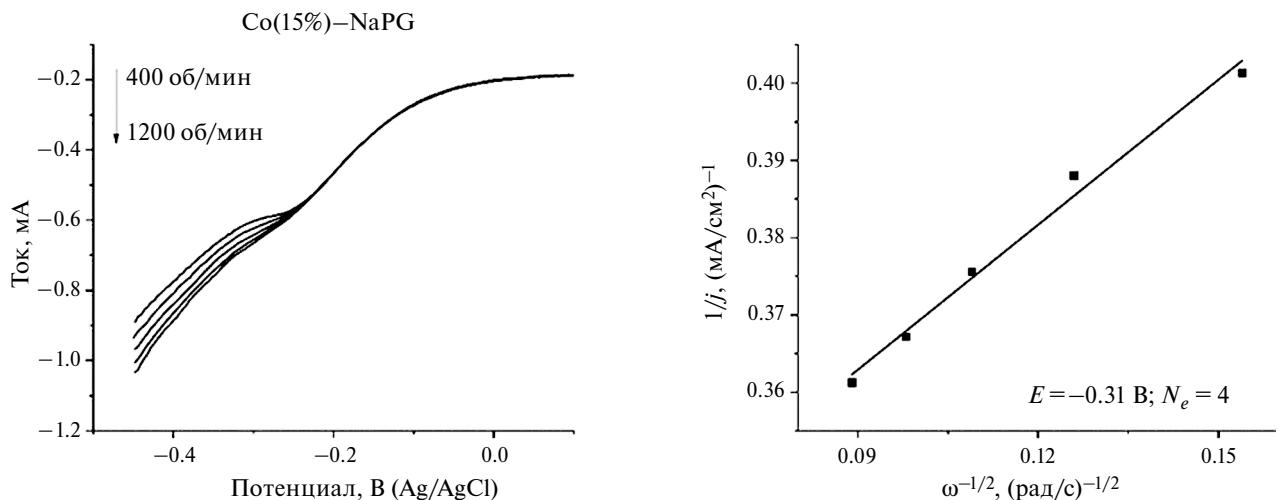


Рис. 2. Кривые линейной вольтамперометрии Co(15%)–NaPG в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 , полученные при различных скоростях ВДЭ (слева), и зависимость Коутецкого–Левича для РВК. Скорость развертки потенциала – 50 мВ/с.

Таблица 1. Значения потенциала полуволны отн. Ag/AgCl, предельного катодного тока и числа перенесенных электронов, по данным ЦВА с ВДЭ (800 об/мин) для Co($n\%$)–NaPG в водном растворе 0.5 M H₂SO₄ со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с

Co($n\%$)–NaPG, n	$E_{1/2}$, мВ	Амплитуда катодного пика РВК, мА	Число перенесенных электронов
5	−225	−0.43	3.4
10	−190	−0.39	3.4
15	−175	−0.44	4.0
20	−220	−0.40	3.7
25	−230	−0.39	2.7

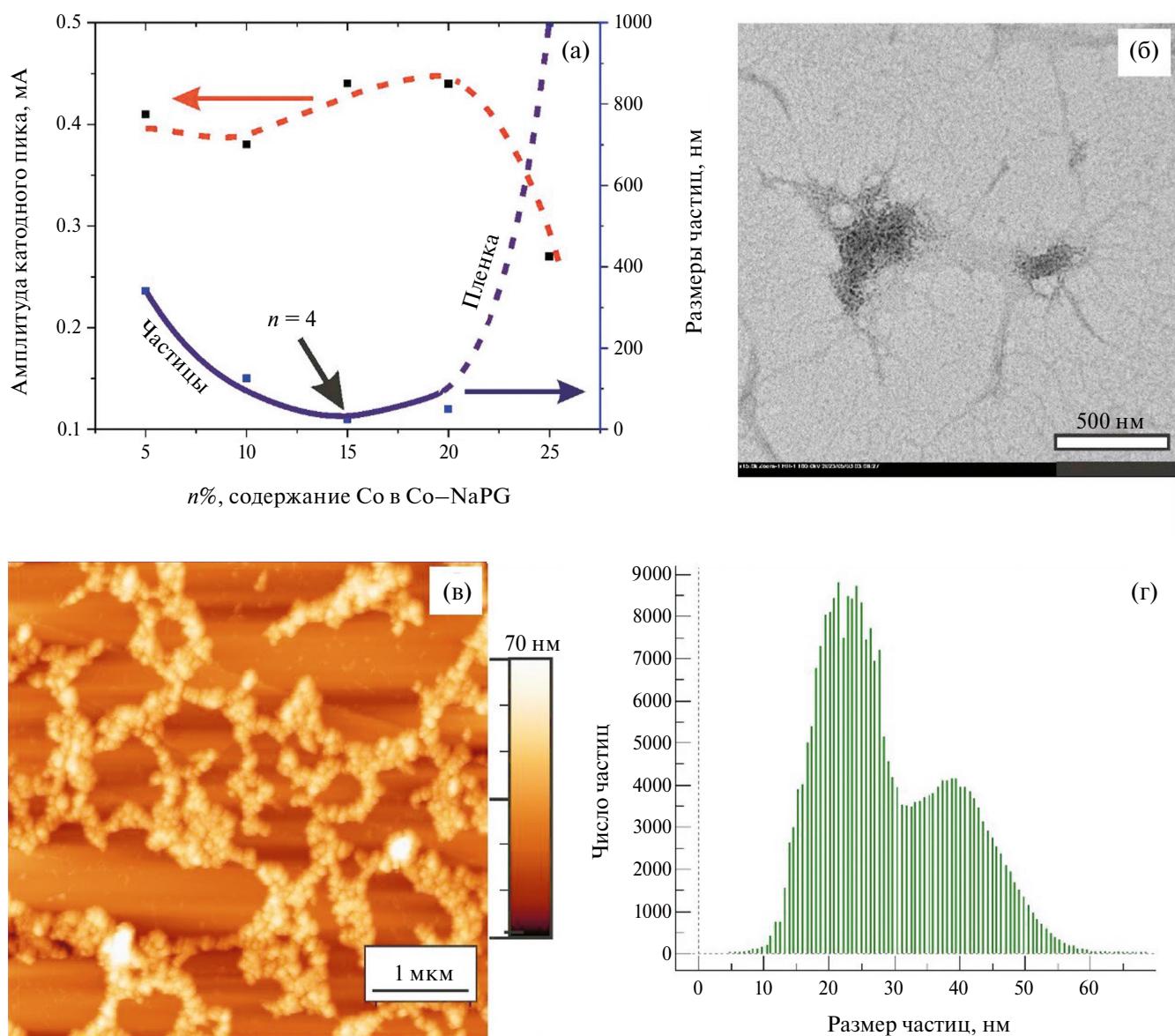


Рис. 3. Морфологические характеристики и амплитуды пика восстановления кислорода на кривых ЦВА образцов Co($n\%$)–NaPG от содержания кобальта (а); ПЭМ- (б) и АСМ- (в) изображения агрегатов Co–NaPG с содержанием кобальта 15% и соответствующая АСМ-изображению топографическая гистограмма (г).

Наименьший размер агрегатов (25–30 нм) соответствует Co(15%)–NaPG и Co(20%)–NaPG. Однако стоит отметить, что для Co(15%)–NaPG характерна разветвленная структура (рис. 3 б–г), в то время как частицы Co(20%)–NaPG образуют почти равномерную пленку. Выше обсужденные результаты электрохимических исследований показали, что, несмотря на одинаковый размер частиц, наиболее эффективным оказался Co(15%)–NaPG, что говорит о возможной зависимости свойств от морфологии и распределения частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов на основе нанокомпозитов кобальтовых комплексов пектата натрия. В частности, нанокомпозит с 15%-ным замещением ионов натрия на катионы Co^{2+} обеспечивает эффективную реакцию электровосстановления кислорода, при использовании которого число переносимых электронов за один каталитический цикл равно 4, наблюдаются хорошая стабильность в хроноамперометрическом режиме и минимальное перенапряжение реакции восстановления кислорода.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Thandavarayan, S. and Viswanathan, S., *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. Fundamentals and Recent Trends*. Weinheim, Germany: Wiley VCH, 2017. 616 p.
- Tarasevich, M.R., Sadkovski, A., and Yeager, E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. V. 7. Kinetics and Mechanism of Electrode Processes / Eds. Conway, B.E., Bockris, J.O.M., and Yeager, E. N.Y., London: Plenum Press, 1983, p. 301.
- Ramaswamy, N. and Mukerjee, S., Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: acid versus alkaline media, *Adv. Phys. Chem.*, 2012, p. 1.
- Тарасевич, М.Р., Хрущева, Е.И., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*. М.: Наука, 1987. 247 с. [Tarasevich, M.R., Khrusteva, E.I., and Philinovskii, V. Yu., *Rotating ring disk electrode* (in Russian), M.: Nauka, 1987. 247 p.]
- Ma, R., Gaoxin, Lin, Yao, Zhou, Qian, Liu, Tao, Zhang, Guangcun, Shan, Minghui, Yang, and Jia-cheng, Wang, A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts, *Comput. Mater.*, 2019, vol. 5, p. 78.
- Park, J.-W. and Seo, J., Ultrafine TaOx/CB Oxygen reduction Electrocatalysts Operating in Both Acidic and Alkaline Media, *Catalysts*, 2022, vol. 12(1), no. 35.
- Богдановская, В.А., Кольцова, Е.М., Тарасевич, М.Р., Радина, М.В., Жутаева, Г.В., Кузов, А.В., Гаврилова, Н.Н. Активные и стабильные катализаторы для топливных элементов на основе нанотрубок, модифицированных платиной. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 810. [Bogdanovskaya, V.A., Kol'tsova, E.M., Tarasevich, M.R., Radina, M.V., Zhutaeva, G.V., Kuzov, A.V., and Gavrilova, N.N., Highly Active and Stable Catalysts Based on Nanotubes and Modified Platinum for Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 723.]
- Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В. Электрокатализ и pH. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 676. [Tarasevich, M.R. and Korchagin, O.V., Electrocatalysis and pH (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 600.]
- Shinozaki, K., Zack, J.W., Richards, R.M., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no.10, p. 162.
- Li, L., Hu, L., Li, J., and We, Z., Enhanced stability of Pt nanoparticles electrocatalysts for fuel cells, *Nano Res.*, 2015, vol. 3, p. 418.
- Capelo, A., Esteves, M.A., de Sa, A.I., Silva, R.A., Cangueiro, L., Almeida, A., Vilar, R., and Rangel, C.M., Stability and durability under potential cycling of Pt/C catalyst with new surface-functionalized carbon support, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 12962.
- Su, L., Jia, W.Z., Li, C.M., and Lei, Y., Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells, *ChemSus Chem.*, 2014, vol. 7, p. 361.
- Timperman, L., Feng, Y.J., Vogel, W., and Alonso-Vant, N., Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7558.
- Dubau, L., Castanheira, L., Maillard, F., Chatenet, M., Lottin, O., Maranzana, G., Dillet, J., Lamibrac, A., Perrin, J.C., and Moukheiber, E., A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies, *WIREs: Energy Environ.*, 2014, vol. 3, p. 540.