

На правах рукописи



Клейникова Софья Алексеевна

**ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ  
(МЕТАНОЛ, ЭТАНОЛ) И АЛЬДЕГИДОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ  
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.6. Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черноголовка-2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

**Научный  
руководитель:**

**Золотухина Екатерина Викторовна**  
доктор химических наук

**Официальные  
оппоненты:**

**Смирнова Нина Владимировна**  
доктор химических наук, доцент  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Химические технологии», профессор

**Алексеевко Анастасия Анатольевна**  
кандидат химических наук  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», кафедра электрохимии, ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита состоится «18» февраля 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 по адресу: 143432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, КОИ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ и на сайте [www.icp-ras.ru](http://www.icp-ras.ru) по адресу

[https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Kleinikova/Dissert\\_Kleinikova.pdf](https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Kleinikova/Dissert_Kleinikova.pdf)

Автореферат разослан «\_\_» декабря 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н.



Шмыглева Любовь Вячеславовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Процесс электроокисления спиртов на наноструктурированных катализаторах, состоящих из наночастиц металлов (преимущественно Pt и Pt-содержащие системы) на различных носителях (углерод, оксиды), находит свое применение в спиртовых топливных элементах (ТЭ). Однако существует ряд проблем, препятствующих широкой коммерциализации этих устройств, в частности, кроссовер, т.е. диффузия топлива через мембрану, приводит к ухудшению вольтамперных характеристик топливного элемента (уменьшение напряжения разомкнутой цепи, уменьшение плотности тока), а образующийся в результате окисления спирта СО способствует отравлению катализатора. Одним из путей решения этих проблем, предлагаемых в литературе, является использование катализаторов сложного состава. Для подбора оптимального состава катализатора необходимо учитывать механизм электродной реакции, который является многостадийным, рН-зависимым и до сих пор окончательно не установлен даже на индивидуальных металлах. Подходы к характеристике электрохимических свойств катализаторов сложного состава в реакции электроокисления спиртов (РОС) заметно варьируют в разных работах, что не позволяет провести сравнение и обосновано выбрать природу добавок, оптимальный состав и способ синтеза используемого катализатора. Кроме того, как правило, не учитываются свойства дополнительных компонентов и используются те же методические подходы для характеристики сложных по составу катализаторов, что и для чистых платиновых катализаторов. В результате эффективность работы катализатора может оцениваться некорректно.

Аналогичные проблемы возникают и при разработке активных слоев электрохимических сенсоров для определения спиртов и альдегидов в растворах. Отдельной до сих пор не решенной задачей является селективное определение альдегидов в спиртовых растворах такими сенсорами. Для этой цели в литературе предлагаются биосенсоры на основе ферментов, но и в этих устройствах стоит задача по сопряжению биохимической и электродной реакций и подбору электрокатализатора.

**Степень разработанности темы исследования.** Механизм электроокисления спиртов подробно изучен в основном для чистых Pt<sup>1</sup> и Pd<sup>2</sup> и в меньшей степени для многокомпонентных систем. В то же время в литературе описано множество платиносодержащих катализаторов сложного состава, предлагаемых для РОС<sup>3,4</sup>. При этом считается, что второй металлический компонент катализатора увеличивает его толерантность к СО за счет, например, изменения электронной структуры платины или повышения поверхностной концентрации ОН<sub>ад</sub> в реакционной зоне. Однако, добавочный компонент может оказывать влияние и на механизм электроокисления.

Стоит отметить, что в литературе при рассмотрении механизма РОС сравнительно небольшое внимание уделяется роли химических стадий. Например, в последнем обзоре Петрия О.А., посвященном реакции электроокисления метанола (РОМ) и реакции электроокисления муравьиной кислоты<sup>1</sup>, обсуждены современные представления о механизмах этих реакций, однако лишь немногие работы рассматривают стадии гидратации промежуточных продуктов, кислотно-основную диссоциацию и рН-зависимые органические

---

<sup>1</sup> Petrii O.A. // Russian Journal of Electrochemistry. 2019. Vol. 55. № 1. P. 3-38.

<sup>2</sup> Wang Y. et al. // Catalysts. 2015. Vol. 5. № 3. P. 1507-1534.

<sup>3</sup> Yuda A. et al. // Catalysis Reviews - Science and Engineering. 2022. Vol. 64. № 1. P. 126-228.

<sup>4</sup> Yaqoob L. et al. // International Journal of Energy Research. 2021. Vol. 45. № 5. P. 6550-6583.

превращения (таутомеризация, альдольно-кетоновая конденсация, димеризация и др.), ведущие к изменению состава реакционной среды. В литературе для объяснения экспериментальных данных опираются, как правило, на 2 основных механизма: лестнично-матричный, предложенный В.С. Багоцким и Ю.Б. Васильевым<sup>5,6</sup>, и механизм, предложенный R. Buck и L. Griffith, учитывающий ряд диссоциативных стадий и гидратацию промежуточных продуктов<sup>7</sup>. Вследствие этого до сих пор дискутируется природа электрохимических откликов, возникающих на различных электрокатализаторах при электроокислении спирта в РОМ и РОЭ и стабильные промежуточные продукты, оказывающие влияние на активность катализатора.

Электрокаталитическая активность катализаторов сложного состава в РОС определяется в современных работах теми же методами, что и для Pt/C катализаторов в водородно-воздушных топливных элементах<sup>8</sup>. При этом условия экспериментов варьируют от работы к работе. Это касается методов определения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП), пределов и скоростей развертки в потенциодинамическом режиме поляризации, состава электролита и концентрации рабочего раствора. Отсутствие единой методологии исследования катализаторов сложного состава крайне затрудняет их сравнение.

Проведенный анализ позволяет заключить, что сравнительное изучение механизма РОС на модельных системах, содержащих наночастицы индивидуальных и соосажденных металлов, полученные одинаковым методом, в отсутствие влияния природы носителя, и охарактеризованные в одинаковых условиях, представляется важной задачей.

**Цель работы:** определить закономерности электрокаталитического окисления этанола, метанола и некоторых интермедиатов, образующихся при их окислении на электродах, модифицированных наночастицами Pd, Ag, Pt, Rh, Ru и соосажденными частицами PdRh, PtRu.

**Задачи работы:**

1. Подобрать условия для аттестации активности электрокатализаторов (наночастицы металлов, электроосажденные на стеклоуглерод) в реакции электроокисления спиртов (метанол, этанол) и некоторых интермедиатов (альдегиды, кислоты).
2. Установить влияние некоторых параметров процесса (рН, природа фонового электролита, концентрация реагента, присутствие кислорода, режим поляризации) на электрохимические отклики окисления спиртов в рассматриваемых электродных системах.
3. Установить возможность селективного определения ацетальдегида в водно-этанольных растворах.
4. Установить влияние состава катодного катализатора на ток кроссовера в метанольном топливном элементе.

**Научная новизна основных результатов:**

Установлено, что электроактивной частицей, определяющей основной токовый отклик катализаторов на основе благородных металлов в растворах спиртов (метанол, этанол), является гем-диолат, образующийся в ходе предшествующих химических и электрохимических стадий из спирта или соответствующего альдегида.

<sup>5</sup> Bagotzky V.S., Vassilyev Y.B. // *Electrochimica Acta*. 1967. Vol. 12. № 9. P. 1323-1343.

<sup>6</sup> Bagotzky V.S. et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1977. Vol. 81. № 2. P. 229-238.

<sup>7</sup> Buck R.P., Griffith L.R. // *Journal of The Electrochemical Society*. 1962. Vol. 109. № 11. P. 1005.

<sup>8</sup> *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells* / H. Liu, J. Zhang eds. Wiley-VCH, 2009. 582 p.

Доказано, что в смешанном растворе спирта и соответствующего альдегида (формальдегид, ацетальдегид) основной токовый отклик на циклических вольтамперограммах (ЦВА) увеличивается пропорционально концентрации добавляемого альдегида, то есть именно он является основным источником электроактивного компонента – гем-диолята, даже в условиях избытка спирта.

Показано, что использование условий и режимов поляризации, подходящих для платины, для характеристики электрохимической активности биметаллических катализаторов на ее основе (PtRu, PtRu/C), приводит к недостоверным результатам. Предложены новые методические подходы, учитывающие свойства второго компонента катализатора, для сравнительной характеристики разных по составу каталитических материалов.

Впервые показана возможность селективного электрохимического определения альдегидов в присутствии спиртов на палладий- и серебросодержащих катализаторах.

**Теоретическая значимость результатов работы.** Выявлена определяющая роль стадии образования и окисления гем-диолята в процессе электроокисления метанола, этанола и соответствующих альдегидов на катализаторах ряда металлов платиновой группы, что позволило установить причины селективного электроокисления альдегидов в спирте на некоторых исследованных электродах. Установлены особенности электрохимического поведения платины, родия, рутения и палладия, электроосажденных на инертный стеклоуглеродный электрод, а также некоторых их бинарных сочетаний в реакциях окисления метанола и ряда его интермедиатов, свидетельствующие о необходимости модификации общепринятых методик аттестации электрохимической активности электрокатализаторов РОС.

**Практическая значимость результатов работы.** На основании найденных в работе закономерностей электроокисления метанола, этанола и соответствующих интермедиатов их окисления найдены условия и подобраны электроды, позволяющие селективно определять ацетальдегид в водно-этанольных растворах. Предложены методические подходы к аттестации электрохимической активности катализаторов сложного состава для спиртовых топливных элементов прямого действия.

#### **Методология и методы, использованные в диссертационной работе.**

Методологической основой работы послужили известные теоретические представления о механизмах и кинетике электроокисления спиртов на благородных металлах и подходы, используемые в классической электрохимии для изучения электрохимической активности электродов и закономерностей кинетики электродных процессов. В работе использованы известные и неоднократно апробированные методы синтеза наночастиц благородных металлов на электродах и композитных материалов на основе благородных металлов и полипиррола. Ряд условий синтеза варьировали. Морфологию и физико-химические свойства исследуемых катализаторов, состав исследуемых растворов характеризовали с использованием традиционных физических методов термогравиметрического, рентгенофазового анализов, растровой электронной микроскопии, спектроскопии ЯМР и др. В качестве электрохимических методов анализа использовали методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. При электроокислении спиртов (метанол, этанол) и соответствующих альдегидов (метаналь, этаналь) на серебре, рутении, родии и палладии, на платине в разбавленных растворах спирта, а также бинарных композициях PdRh, PtRu основной ток-

определяющей частицей является гем-диолят, приэлектродная концентрация которого регулируется рН раствора или режимом поляризации электрода.

2. Присутствие растворенного молекулярного кислорода облегчает реакцию окисления спирта на платине и палладии, несмотря на мешающий катодный процесс электровосстановления кислорода.

3. Причиной снижения электроактивности платины и платина-рутениевых катализаторов в отношении реакции окисления метанола в щелочной среде является потеря электроактивности данных электродов к формиат-аниону.

4. Для характеристики площади электрохимически активной поверхности бинарных катализаторов на основе платины или палладия наиболее подходящим методом является метод оценки по десорбции монослоя СО с заранее подобранным потенциалом адсорбции.

5. За счет высокой концентрации основной ток-определяющей частицы, гем-диолята, в смешанных водных растворах альдегидов (метаналь, этаналь) и соответствующего спирта и медленной реакции ее образования из спирта возможно селективное определение альдегидов на палладиевом и серебряном электродах в щелочных растворах.

**Личный вклад автора.** Постановка задач, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных журналах выполнены автором совместно с научным руководителем. Выбор методов исследования и все экспериментальные работы, обработка полученных данных, формулировка основных выводов сделаны лично соискателем. <sup>1</sup>H-ЯМР спектры, микрофотографии, данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии получены в аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Запись кривых термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии выполнена инженером Блиновой Л.А. Интерпретация результатов этих анализов выполнена лично соискателем.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических, электрохимических и химических методов исследования, а также непротиворечивостью полученных в работе результатов с данными, известными из литературы. Все экспериментальные данные в работе получены с использованием современного сертифицированного оборудования.

По материалам диссертации опубликовано 18 работ (общий объем 58 стр.), из них 3 статьи в высокорейтинговых журналах (категория K1<sup>9</sup>), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, 15 тезисов докладов.

Основные результаты работы неоднократно докладывались на конференциях и симпозиумах: Всероссийское совещание с международным участием «Электрохимия органических соединений (ЭХОС)» (2018, 2022, г. Новочеркасск); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2019, г. Москва); International Conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» (2019, г. Сочи); International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM) (2019, г. Боровец, Болгария); Всероссийская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (2019, г. Санкт-Петербург); 6th International Symposium on

---

<sup>9</sup> Уровень У1 по «белому списку» журналов

Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS) (2021, г. Краков, Польша); IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2021, г. Казань); 64-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (2021, г. Москва); VI International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (2022, г. Сан-Франциско); Научно-практическая конференция «Водородная маёвка» (2022, 2023, 2024, п. Мезмай); 16th International Meeting «Fundamental Problems of Solid State Ionics» (2022, Черногоровка), 17th International Meeting «Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics» (2024, Черногоровка).

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 74 рисунка и 18 таблиц. Список литературы включает 182 библиографических наименования.

**Плановый характер работы.** Исследования по теме диссертации выполнены в рамках тематической карты ФИЦ ПХФ и МХ РАН (АААА-А19-119061890019-5, 124013000692-4). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведён обзор научно-технической литературы, в котором описаны физические и химические свойства низших алифатических спиртов (метанол, этанол) и альдегидов (муравьиный, уксусный), рассмотрены предлагаемые механизмы электроокисления вышеупомянутых соединений на индивидуальных металлах (Pt, Pd). Описывается устройство спиртового топливного элемента и обсуждаются проблемы, приводящие к снижению мощности: кроссовер, активационные потери, неполное окисление, отравление катализатора продуктами реакции. Приводятся возможные подходы для увеличения активности катализаторов в отношении спиртов и кислорода. Даны общие представления о влиянии морфологии на электроактивность катализаторов, о роли оксидных и металлических добавок и полимерной матрицы. Обоснована необходимость изучения механизма электроокисления спиртов и альдегидов на моно- и биметаллических наночастицах.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. Наночастицы различных металлов были получены в результате электроосаждения на поверхность инертного стеклоуглеродного электрода при постоянном токе в трехэлектродной ячейке с неразделенным анодно-катодным пространством, заполненной деаэрированным раствором синтеза, под инертной атмосферой аргона на потенциостате Autolab 101 (Metrohm). В качестве электрода сравнения применялись насыщенный хлоридсеребряный (в кислой и нейтральной среде) и ртутно-оксидный электроды (в щелочной) с двойной стеклянной фриттой. Для получения нанокомпозитов металл-проводящий полимер применялся метод одностадийного химического (редокс-) синтеза<sup>10</sup> путем прямой редокс-реакции между окислителем (соль металла) и восстановителем (пиррол, взятый в избытке) в их смешанном разбавленном водном растворе на основе нитратного электролита. Для сравнения в работе использовали катализаторы на саже: коммерческие Pt/C, PtRu/C и синтезированный PdRh/C.

Морфологию и состав синтезированных катализаторов изучали методами растровой (сканирующей) электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа. Для характеристики электрокаталитических свойств катализаторов измерялась

---

<sup>10</sup> Gor'kov K. V. et al. // Electrochimica Acta. 2020. Vol. 345. P. 1-10.

ЭХАП разными методами (десорбция меди, СО, кислорода, водорода), проводилось электроокисление спиртов и альдегидов в трехэлектродной электрохимической ячейке. Некоторые катализаторы тестировались в мембранно-электродном блоке (МЭБ) спиртового топливного элемента.

**Третья и четвертая главы** содержат основные экспериментальные результаты работы. Третья глава посвящена характеристике используемых электродов и факторам, определяющим их активность в реакциях окисления альдегидов и спиртов; обсуждаются подходы к аттестации ЭХАП, определены некоторые закономерности электроокисления спиртов и промежуточных продуктов их окисления (альдегиды, кислоты) на металлических наночастицах. В четвертой главе обсуждаются возможности использования катализаторов разной природы для конкретных практических приложений: селективное определение альдегидов в водных и водно-спиртовых растворах (на примере ацетальдегида и этанола), уменьшение эффекта кроссовера в спиртовых топливных элементах с прямым преобразованием спирта (на примере метанола).

В работе использовались 4 типа электродов (таблица 1). Электроды А- и Б-типа использовали как модельные системы для установления особенностей электроокисления спиртов на электродах более сложного состава, а также для поиска электрокатализаторов, способных к селективному определению альдегидов.

При определении ЭХАП вышеперечисленных электродов было обнаружено, что разные методы, такие как десорбция водорода, СО, кислорода и металла<sup>11</sup> дают удовлетворительно согласующиеся между собой результаты для Pt и Pd, тогда как для других металлов платиновой группы и их комбинаций наблюдаются расхождения в результатах ЭХАП, полученных разными способами. Оказалось, что наиболее универсальным методом, подходящим для всех исследуемых систем, является десорбция СО, однако заряд и потенциал десорбции зависят от условий адсорбции СО и состояния поверхности<sup>12</sup>.

**Таблица 1.** Типы электродов, используемых в работе.

	Тип электрода	Способ получения	Способ нанесения
А	Гладкие <b>Pt, Ag, Au, стеклоуглерод (СУ)</b>	-	-
Б	Модификация СУ или ИТО электроосажденными наночастицами <b>Pd, Pt, Rh, Ru, PtRu, PdRh</b>	Электроосаждение из 1 мМ растворов солей в 0.1 М КСl при $i = -20 \text{ мА/см}^2$ , 30 с	-
В	Катализаторы на саже <b>Pt/C, PtRu/C, PdRh/C</b>	Коммерческие, химический синтез	Нанесение капли каталитических чернил с Nafion на СУ
Г	Композит металл-полипиррол <b>Pd-PPy, Ag-PPy</b>	Химический синтез из солей и мономера пиррола	Нанесение капли суспензии композита с Nafion на СУ

<sup>11</sup> Trasatti S., Petrii O.A. // Pure and Applied Chemistry. 1991. Vol. 63. № 5. P. 711-734.

<sup>12</sup> Gerasimova E. V. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. Vol. 48. № 88. P. 34396-34409.

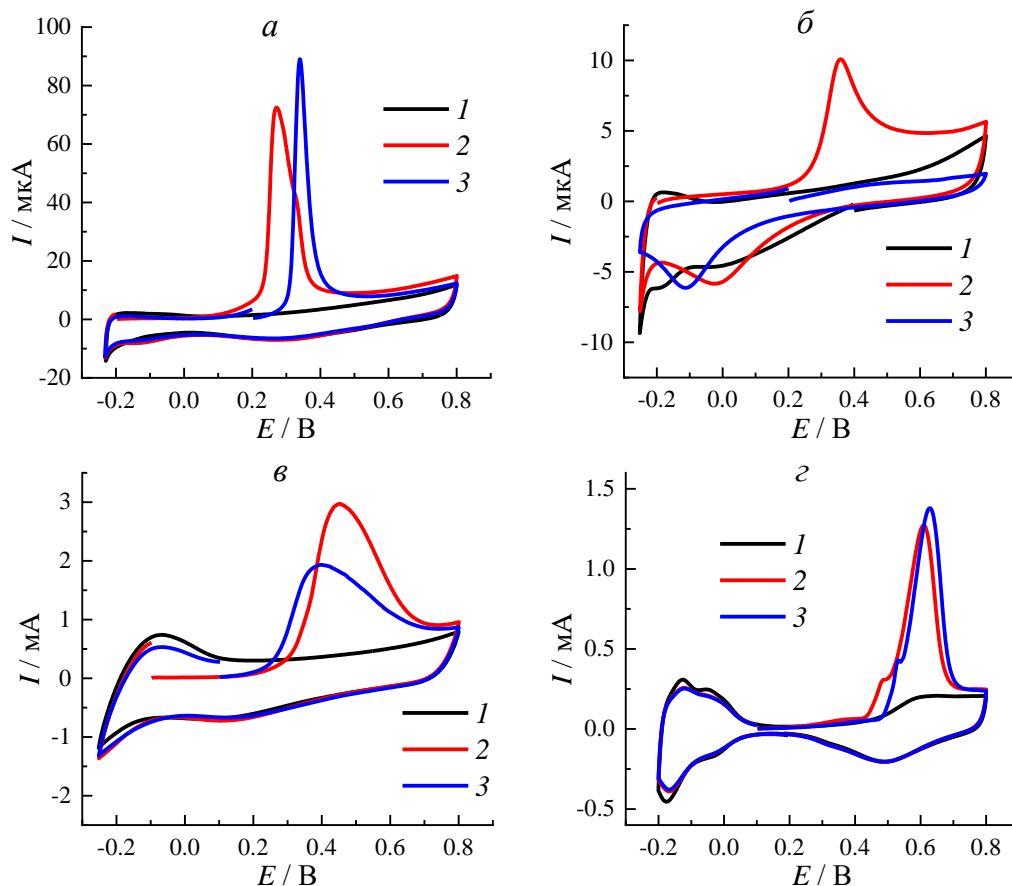


Для унификации условий измерения ЭХАП катализаторов сложного состава и сопоставления с чисто платиновыми катализаторами в данной работе предлагается использование двух подходов, условия которых подобраны для катализаторов бинарного типа (на примере состава PtRu) (рис. 1):

1. Поверхность всего катализатора поддерживается в восстановленном состоянии, при этом адсорбция СО возможна на поверхности всех каталитических центров (т.е., для бинарных катализаторов, на поверхности центров металлов разной природы), измеряется общая ЭХАП полностью восстановленной поверхности (Pt и Ru);

2. Поверхность Pt или Pd полностью восстановлена, остальные металлы (более оксофильные), входящие в состав катализатора, имеют полностью окисленную поверхность, следовательно, она недоступна для адсорбции СО (см. рис. 1б), измеряется ЭХАП только Pt или Pd. Это возможно из-за более низких перенапряжений восстановления оксидов для Pt и Pd по сравнению с другими металлами (Rh, Ru и др.). В то же время, такой подход гарантирует, что поверхность более оксофильного металла не даст вклад в ЭХАП, определяемую по СО.

Результаты измерения ЭХАП двумя предложенными подходами, представленные в таблице 2, показывают, что, как и ожидалось, для Pt/C значения одинаковы, а для составов с Ru значительно отличаются из-за отсутствия адсорбции СО на поверхности оксида рутения.



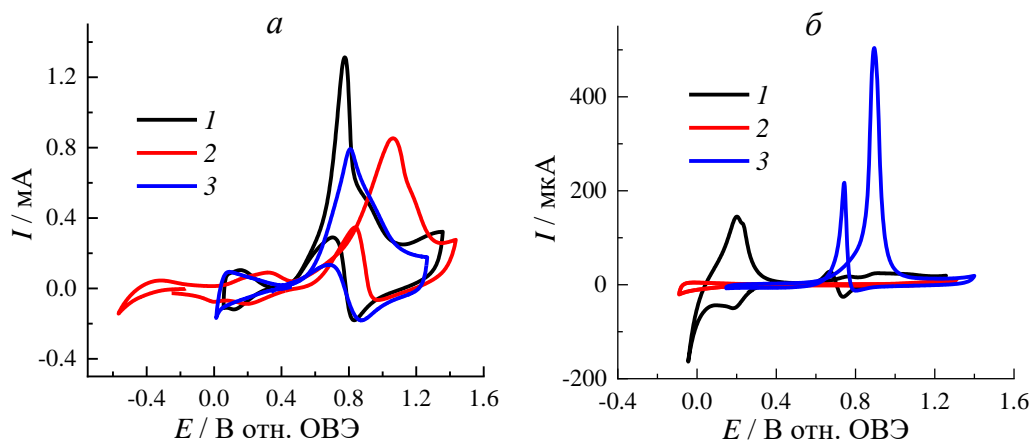
**Рис. 1.** ЦВА десорбции СО в 0.1 М  $\text{HClO}_4$  на СУ со слоем PtRu (а), Ru (б), PtRu/C (в) и Pt/C (г). 1 – фоновая ЦВА, 2 – поверхность предварительно восстановлена (подход 1), 3 – поверхность предварительно окислена (подход 2).

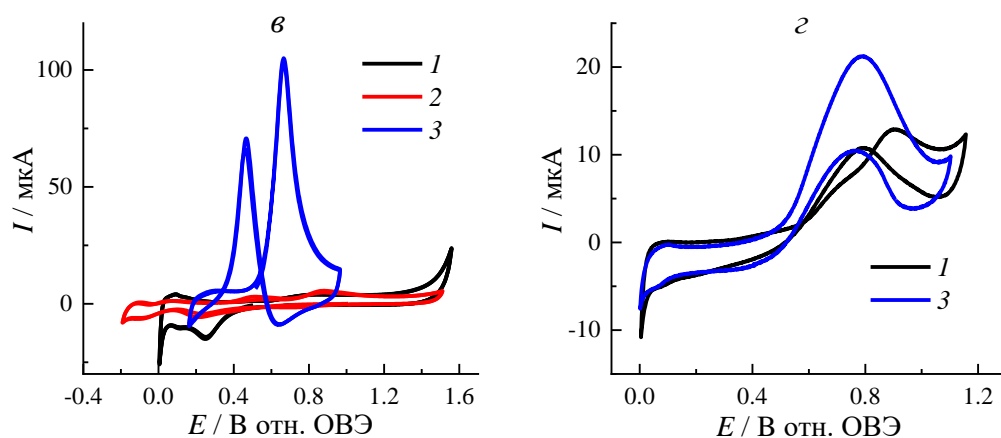
Далее проводили сравнительный анализ активности катализаторов разного состава в реакциях электроокисления спиртов и альдегидов, варьируя условия эксперимента, чтобы установить влияние различных факторов на измеряемые токовые отклики.

**Таблица 2.** Условия и результаты измерения ЭХАП по десорбции СО двумя предлагаемыми в работе подходами

Катализатор	Потенциал восстановления металла и адсорбции СО, В	ЭХАП, см <sup>2</sup>	Потенциал предварительного окисления, В	Потенциал адсорбции СО, В	ЭХАП, см <sup>2</sup>
	Подход (1)		Подход (2)		
PtRu	-0.2	0.92	0.8	0.2	0.60
Ru	-0.2	0.24	0.8	0.2	-
PtRu/C	-0.1	68	0.9	0.1	49
Pt/C	0.1	15	0.8	0.1	15

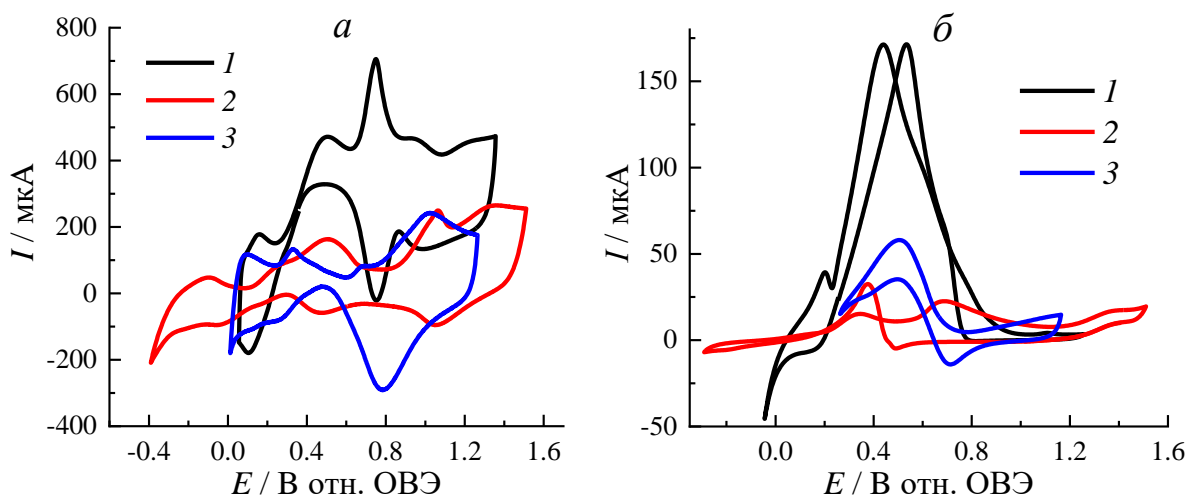
*Влияние pH электролита.* Проводили анализ ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного электроосажденными слоями Pt, Pd, Rh и Ru, в растворе 1 М или 10 мМ метанола в разных электролитах (рис. 2): 0.1 М HClO<sub>4</sub> (pH 1), 0.1 М NaClO<sub>4</sub> (pH 7) и 0.1 М NaOH (pH 13). Для Pd, Rh и Ru наблюдаются интенсивные пики электроокисления метанола на прямом и обратном ходу поляризации (прямой и обратный пики) в щелочной среде, и пренебрежимо малые отклики – в кислой и нейтральной. Напротив, Pt показывает примерно одинаковую электрокаталитическую активность независимо от pH электролита, хотя потенциал пика в нейтральной среде на 0.3 В положительнее (потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) (рис. 2).





**Рис. 2.** ЦВА стеклогуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Pt (а), Pd (б), Rh (в) и Ru (г) в растворах 1 М метанола (10 мМ для Pt). 1 – рН 1; 2 – рН 7; 3 – рН 13.

При этом наибольший токовый отклик наблюдается на Pt в кислой среде. Активность Pt в кислой среде делает ее уникальным катализатором для спиртовых ТЭ с протонообменной мембраной. В то же время, влияние рН на активность Pt можно обнаружить в отношении промежуточных продуктов, например, муравьиной кислоты/формиата. На рисунке 3а показаны ЦВА модифицированного наночастицами Pt СУ в электролитах с разным рН с добавлением муравьиной кислоты/формиата. Интенсивность токовых откликов в нейтральной и щелочной среде значительно ниже по сравнению с кислой средой, т.е. Pt активна в электроокислении муравьиной кислоты и слабо активна в отношении формиата<sup>13,14</sup>, что объясняет меньшую активность Pt при электроокислении спиртов в щелочных средах.

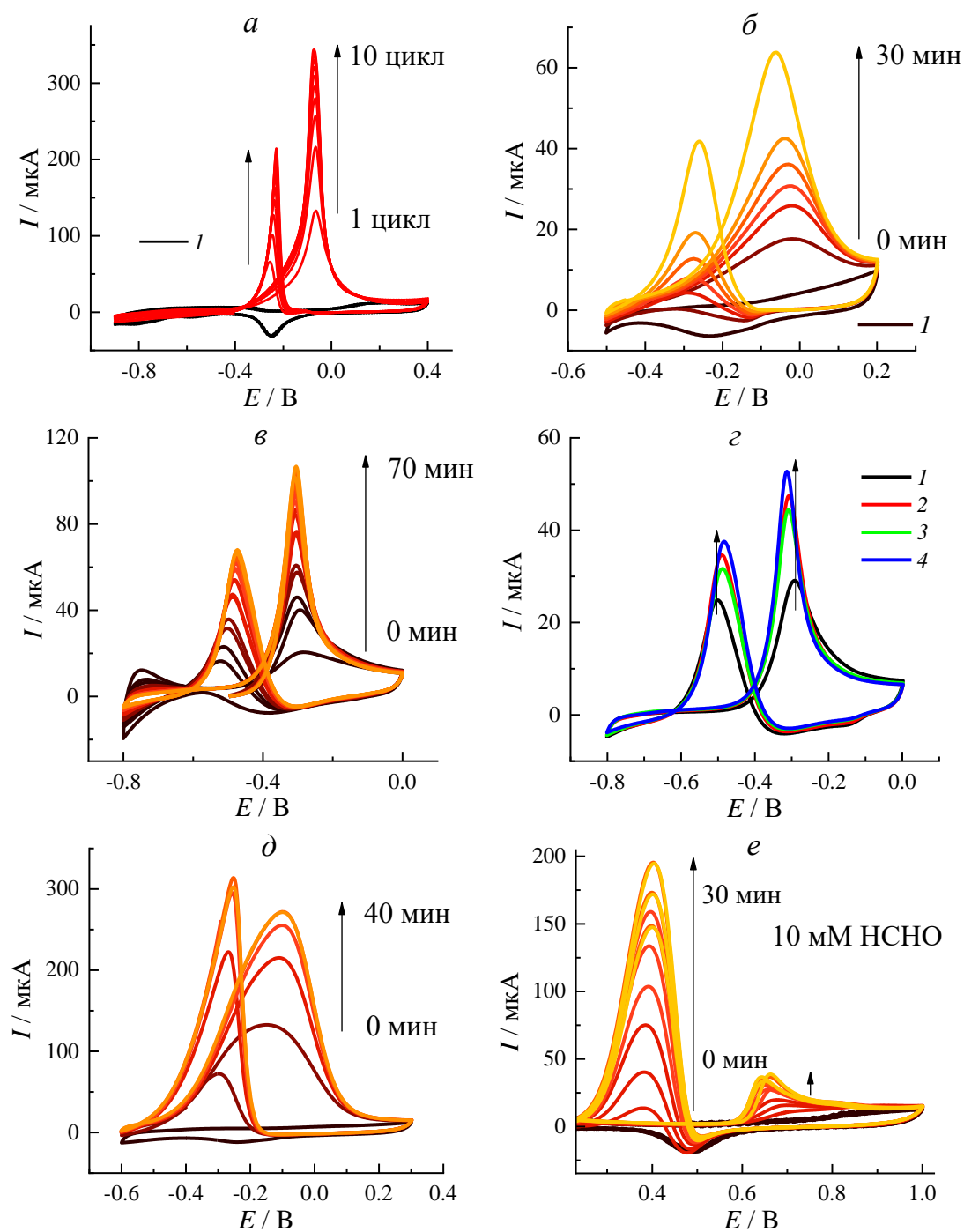


**Рис. 3.** ЦВА для наночастиц Pt (а) и Pd (б) на СУ в 0.1 М HClO<sub>4</sub> (1), в 0.1 М NaClO<sub>4</sub> (2) и 0.1 М NaOH (3). а) 1 – 10 мМ HCOOH, 2, 3 – 10 мМ HCOONa. б) 1 – 50 мМ HCOOH (ток разделен на 5), 2 – 1 М MeOH + 10 мМ HCOONa, 3 – 50 мМ HCOONa. Скорость 50 мВ/с.

*Влияние режима поляризации.* При изучении электроокисления спиртов в щелочной среде на всех изученных электродах был обнаружен ранее не описанный в литературе эффект:

<sup>13</sup> Folkman S.J. et al. // *Molecules*. 2021. Vol. 26. № 16. P. 4756.

<sup>14</sup> John J. et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116. № 9. P. 5810-5820.



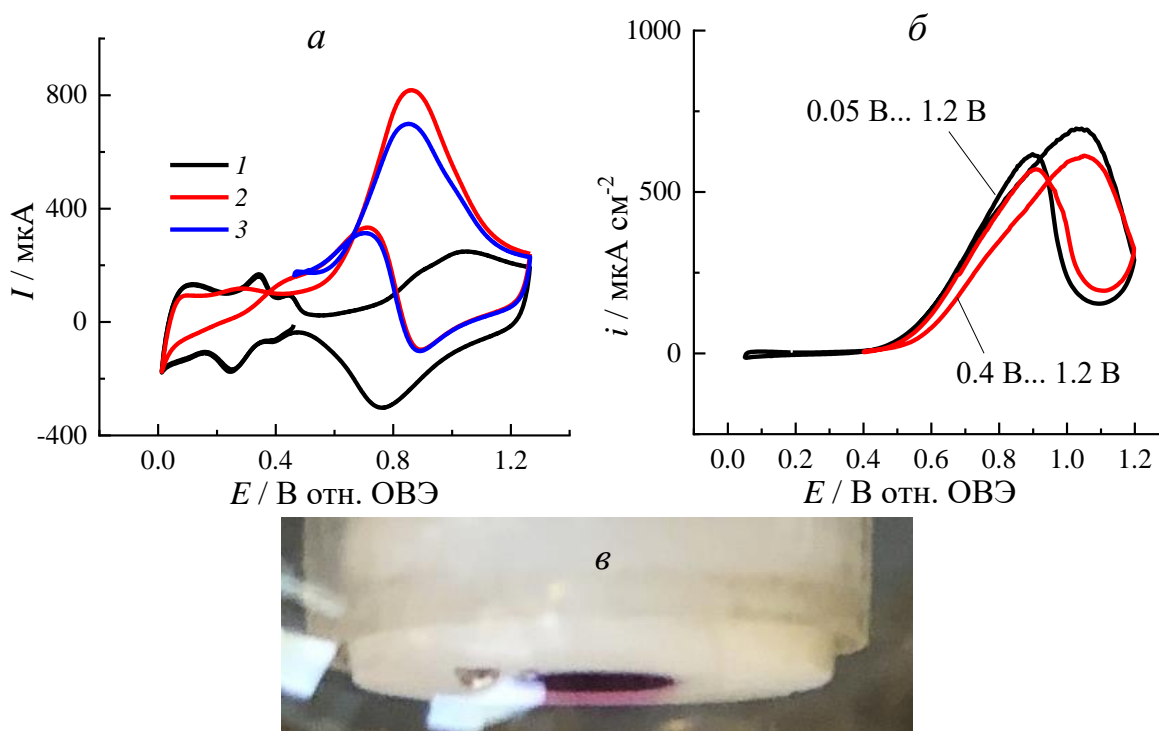
**Рис. 4.** Изменение ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Pd (а, б, д, е) и Rh (в, г) в растворе 0.1 М NaOH в 1 М метаноле или этаноле (д) при непрерывном циклировании со скоростью 0.1 В/с (а) и с релаксацией между циклами со скоростью 0.05 В/с (б-д) (для сравнения даны фоновые ЦВА без метанола (1)). (г) 1 – ЦВА сразу после добавления метанола, 2 – ЦВА через 10 мин (электрод погружен в р-р), 3 – ЦВА через 10 мин (электрод изъят и промыт), 4 – ЦВА через 10 мин (электрод погружен в р-р).

токовые отклики прямого и обратного пиков на ЦВА увеличивались от цикла к циклу до достижения некоторого стационарного значения не только при непрерывном циклировании, но и после периодов релаксации, когда поляризация электрода была отключена (рис. 4). После регистрации нескольких циклов ЦВА поляризацию выключали на 5-10 мин (релаксация), затем снимали новую кривую ЦВА, на которой регистрировали увеличенный ток (рис. 4б,в).

При этом рост тока пропадает, если электрод изъят из раствора и промыт, и возникает снова при возвращении электрода в раствор (рис. 4г).

Обнаруженный эффект позволил предположить, что к увеличению тока приводит накопление электроактивного компонента на поверхности электрода, образующегося в ходе химических превращений.

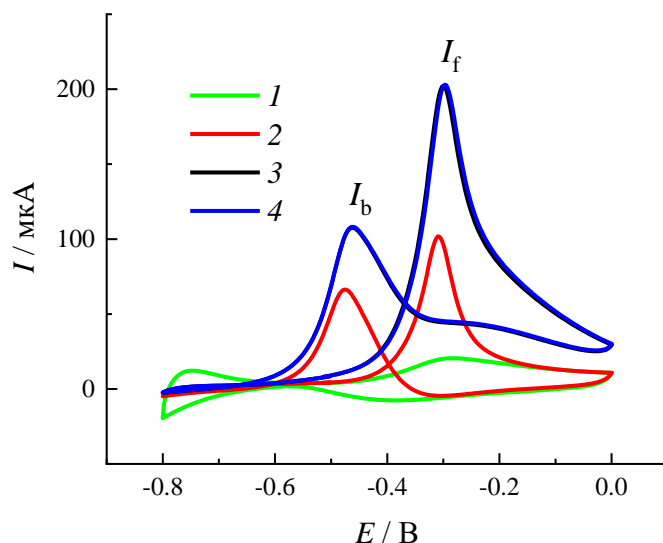
Кроме того, на измеряемые в режиме ЦВА токовые отклики оказывает влияние катодный предел поляризации. В результате катодной поляризации с заходом в область адсорбции водорода рН приэлектродного слоя резко увеличивается, что, очевидно, сказывается на составе раствора в приэлектродном слое и приводит к увеличению концентрации электроактивного компонента с закономерным ростом анодных токовых откликов на ЦВА (рис. 5). Увеличение приэлектродного рН при катодной поляризации было подтверждено в нейтральной среде по изменению окраски добавленного в раствор индикатора – фенолфталеина. Такое влияние предела катодной поляризации наблюдается при любом рН электролита, и, в том числе, для PtRu катализатора.



**Рис. 5.** Влияние катодной поляризации на примере ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного Pt (а) и PtRu/C (б), в 0.1 М NaOH с добавлением 10 мМ метанола (а) и в 0.1 М HClO<sub>4</sub> с 1 М метанола (б). (в) фото приэлектродного слоя, окрашенного фенолфталеином, во время катодной поляризации в рН 7.

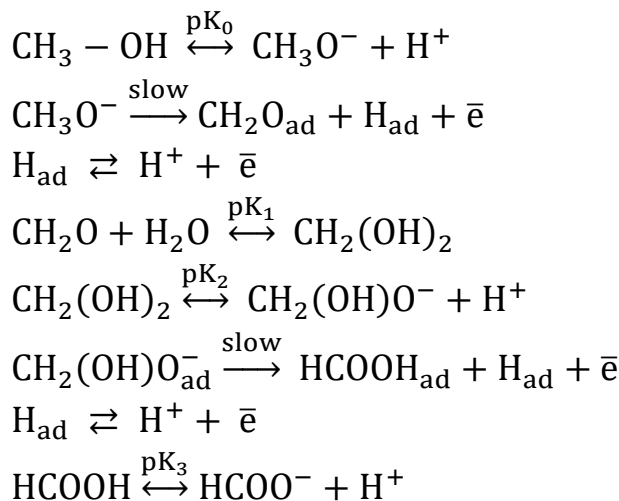
*Влияние интермедиатов окисления.* Установить влияние образующихся при окислении спиртов интермедиатов (альдегид, кислота) на активность катализаторов можно путем введения добавок этих компонентов в исследуемый раствор спирта. В ходе такого анализа методом добавок было обнаружено, что добавление альдегида к раствору соответствующего спирта после стабилизации токов на ЦВА, приводит к росту тока пика в спиртовом растворе как для  $I_f$  так и для  $I_b$  (рис. 6, показано на примере формальдегида в метаноле), хотя потенциал пика не меняется. Напротив, добавка спирта к раствору соответствующего альдегида со

стабилизированными токовыми откликами не вызывает дополнительного роста токовых откликов ни в одной из исследованных каталитических систем, кроме Pt. Обнаруженные эффекты позволили предположить, что электроокисление спирта и альдегида идет через одну и ту же электроактивную частицу, которая в спиртовом растворе накапливается со временем.



**Рис. 6.** ЦВА для наночастиц Rh на СУ в 0.1 М КОН в 1 М метаноле сразу после добавления (1), после 70 мин с периодическим отключением поляризации (стабилизированные циклы) (2), после добавления 10 мМ формальдегида (3), после добавления 10 мМ муравьиной кислоты (4).

Объяснить описанные выше закономерности можно, рассматривая рН-зависимые стадии прямого маршрута электроокисления спиртов, упоминаемые в разных источниках<sup>7,15</sup> (показано на примере метанола):



Спирты обладают слабыми кислотными свойствами, в щелочных растворах равновесие диссоциации смещается в сторону образования аниона алкоголята, который адсорбируется на поверхность металла. Вероятно, Pt в отличие от других металлов лучше катализирует отрыв водорода от молекулы спирта, в результате чего на ней возможно электроокисление в кислой среде, тогда как Pd, Rh, Ru приобретают активность именно в щелочной среде.

<sup>15</sup> Lai S.C.S. et al. // Catalysis Today. 2010. Vol. 154. № 1-2. P. 92-104.

Адсорбция алкоголята с отрывом водорода приводит к образованию альдегида, который гидратируется с образованием гем-диола. Гем-диол обладает кислотными свойствами, поэтому щелочная среда смещает равновесие в сторону образования гем-диолята. Предположительно, именно эта форма образуется из спирта и накапливается со временем в приэлектродном слое, пока электрод находится в контакте с раствором, в результате чего наблюдается рост токовых откликов со временем. Добавление в спиртовой раствор аликвоты альдегида приводит к резкому росту концентрации гем-диолята в приэлектродном слое, и это регистрируется на ЦВА ростом тока пика в той же области потенциалов, где находился пик электроокисления спирта.

Подтверждение идеи, что электроактивной частицей является гем-диолат, было получено с помощью ЯМР-спектроскопии рабочих растворов. В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР в водном растворе ацетальдегида наблюдаются пики, соответствующие карбонильной и гидратированной форме (гем-диол). В растворе с pH 13 наблюдаются только химические сдвиги, соответствующие гем-диолу и гем-диолату (рис. 7). Таким образом, электроактивной частицей является именно гем-диолат, его концентрация растет с ростом pH и со временем в отсутствие поляризации, что и объясняет описанные выше эффекты.

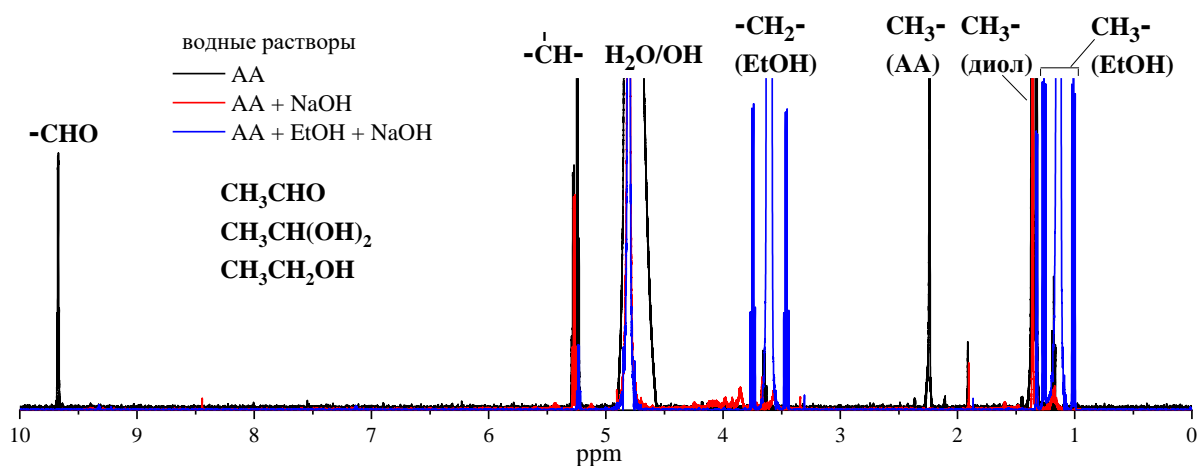
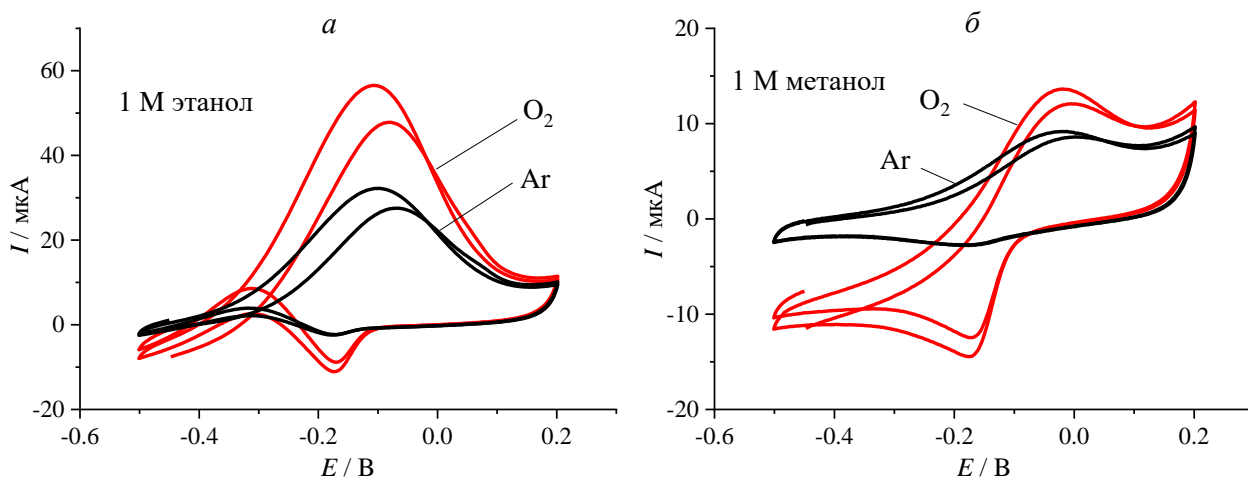


Рис. 7. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР водных растворов ацетальдегида.

Таким образом, можно заключить, что электроокисление альдегидов и спиртов идет через одну и ту же электроактивную частицу – гем-диолат анион. Дегидрирование спирта, приводящее в конечном итоге к образованию гем-диолята, является медленной стадией (для всех металлов, кроме платины), тогда как добавление альдегида сразу обеспечивает большую концентрацию электроактивной формы, поэтому в присутствии альдегидов электроокисление спирта будет подавлено.

*Влияние растворенного кислорода.* Стоит отметить, что при проведении измерений в спиртовых топливных элементах спирт не деаэрируют, тогда как исследования активности электрокатализаторов обычно ведут в инертной среде. Возникает вопрос о роли молекулярного кислорода при электроокислении спирта.



**Рис. 8.** ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd, в 1 М КОН с добавлением 1 М этанола (а) и 1 М метанола (б) в инертной и кислородной атмосфере.

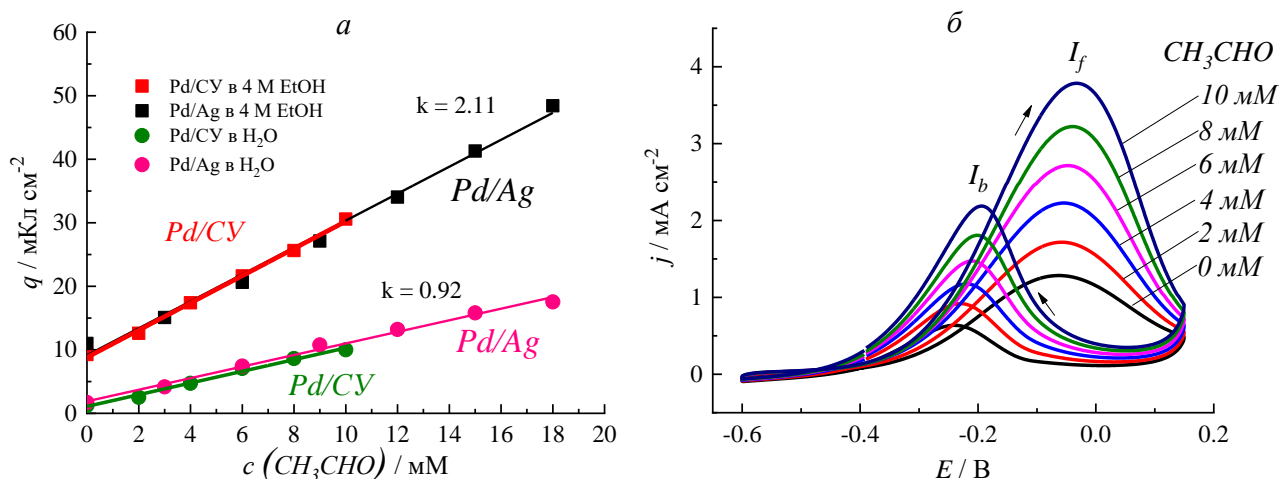
На рисунке 8 представлены ЦВА палладиевых наночастиц в спиртовых растворах в инертной и кислородной атмосферах. На катодной ветви при потенциале  $< -0.1$  В наблюдается параллельный процесс электровосстановления кислорода, который должен уменьшать суммарный регистрируемый ток. Однако, при анодной развертке наблюдается рост токового отклика в сравнении с инертной атмосферой, т.е. кислородная атмосфера способствует увеличению концентрации электроактивной формы и может оказывать положительное влияние при работе реального топливного элемента. Можно предположить, что растворенный кислород служит естественным «деполяризатором» на первых стадиях электроокисления спирта, обсужденных выше. Обнаруженные эффекты получили независимое подтверждение<sup>16</sup> при рассмотрении влияния кислорода в процессе электроокисления глицерина на палладию с привлечением кислородного люминесцентного минисенсора. Было отмечено, что кислород является непосредственным участником реакции, потребляемым в ходе циклирования в растворах глицерина. В другой работе<sup>10</sup> отмечалось положительное влияние растворенного кислорода на электроокисление формальдегида.

Обнаруженная особенность механизма РОС – подавление электроокисления спиртов в присутствии альдегидов – представляет интерес с точки зрения селективного определения альдегидов в водно-спиртовых растворах, рассмотренного в Главе 4 работы.

В электроокислении ацетальдегида в водных щелочных растворах были испытаны Pt, Au, Pd и Ag, однако линейная зависимость анодного заряда и тока пика от концентрации ацетальдегида была обнаружена только для палладий- и серебросодержащих катализаторов. Для электроосажденных наночастиц Pd и композита палладий-полипиррол чувствительность к ацетальдегиду сохранилась в 4 М этанольном растворе (рис. 9), однако на «фоновой» кривой наблюдаются токовые отклики, соответствующие электроокислению гем-диолята, образующегося на поверхности электрода из спирта. Следовательно, в такой системе невозможно обнаружение ацетальдегида, но возможно количественное определение с помощью метода стандартной добавки.

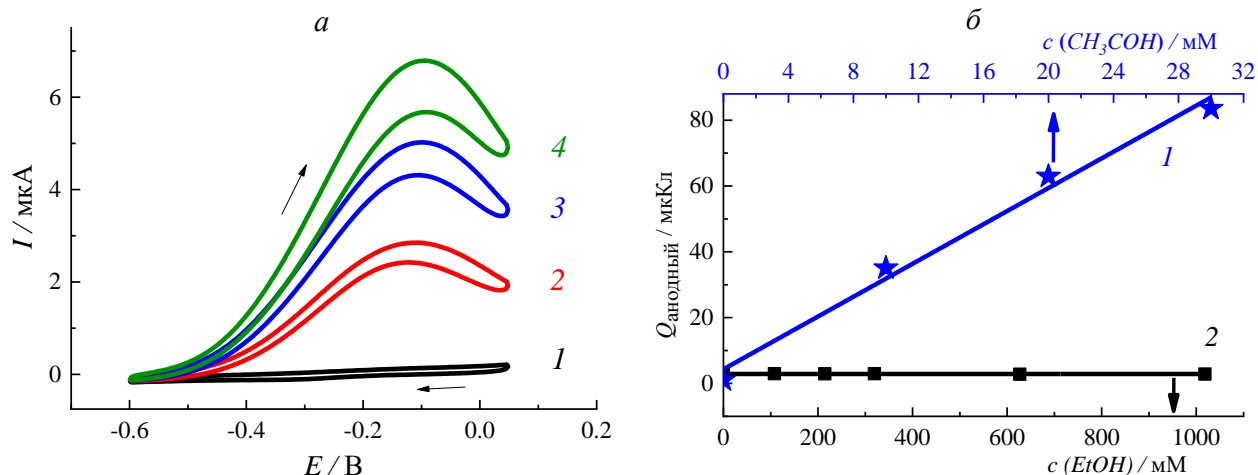
<sup>16</sup> Silina Y.E. et al. // *Electrochimica Acta*. 2024. Vol. 497. P. 144479.





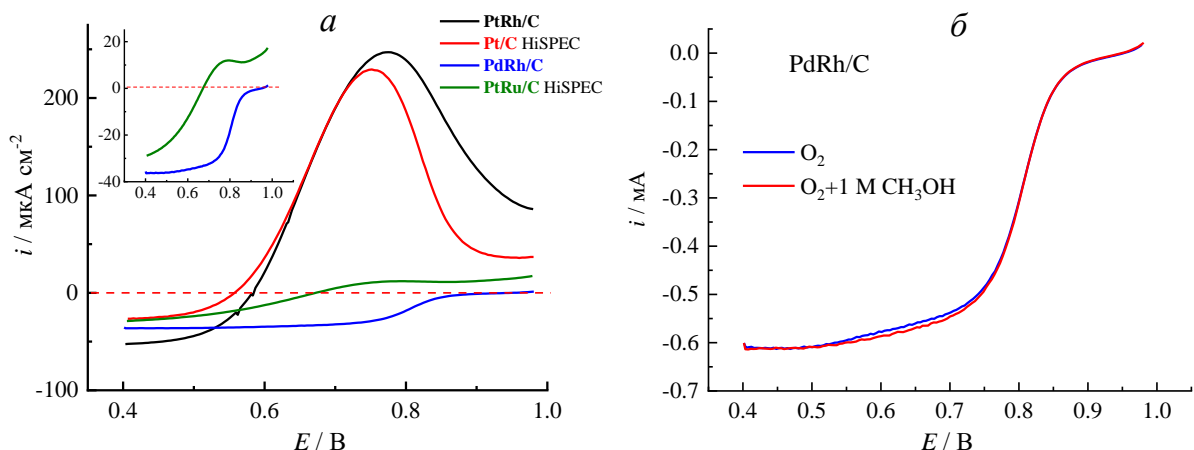
**Рис. 9.** а) Зависимость положительного заряда на ЦВА палладированных СУ и Ag в 0.1 М NaOH в воде и 4 М этаноле от концентрации ацетальдегида в растворе. б) ЦВА палладированного СУ в 0.1 М NaOH в 4 М этаноле с добавлением ацетальдегида.

Напротив, серебросодержащие электроды (типов А, Б, Г) продемонстрировали отсутствие активности в электроокислении этанола, а при добавлении ацетальдегида в водно-этанольные (1, 4, 12 М) растворы наблюдался линейный рост анодного заряда от концентрации ацетальдегида (рис. 10). Таким образом, серебросодержащие катализаторы подходят для качественного и количественного анализа ацетальдегида в этанольных растворах.



**Рис. 10.** а) ЦВА серебряного электрода в растворе ацетальдегида в 0.1 М NaOH + 1 М EtOH. Концентрация ацетальдегида, mM: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, скорость развёртки потенциала 50 мВ/с; б) Зависимость анодного заряда цикла от (1) концентрации ацетальдегида в 1 М EtOH + 0.1 М NaOH и (2) этанола в 0.1 М NaOH.

Еще одно практическое применение результатов, описанных в Главе 3, связано с отсутствием электроокисления спирта на Pd в кислой среде. Оно позволило предположить, что в спиртовом ТЭ палладий может быть катодным катализатором, толерантным к метанолу, который проникает в катодное пространство ТЭ в результате кроссовера через мембрану. Действительно, на кривых электровосстановления кислорода на PdRh/C не обнаруживается влияние метанола, в отличие от платиносодержащих катализаторов (рис. 11). Следовательно, можно предположить, что кроссовер топлива в топливном элементе с PdRh/C катодом должен меньше влиять на характеристики ТЭ.

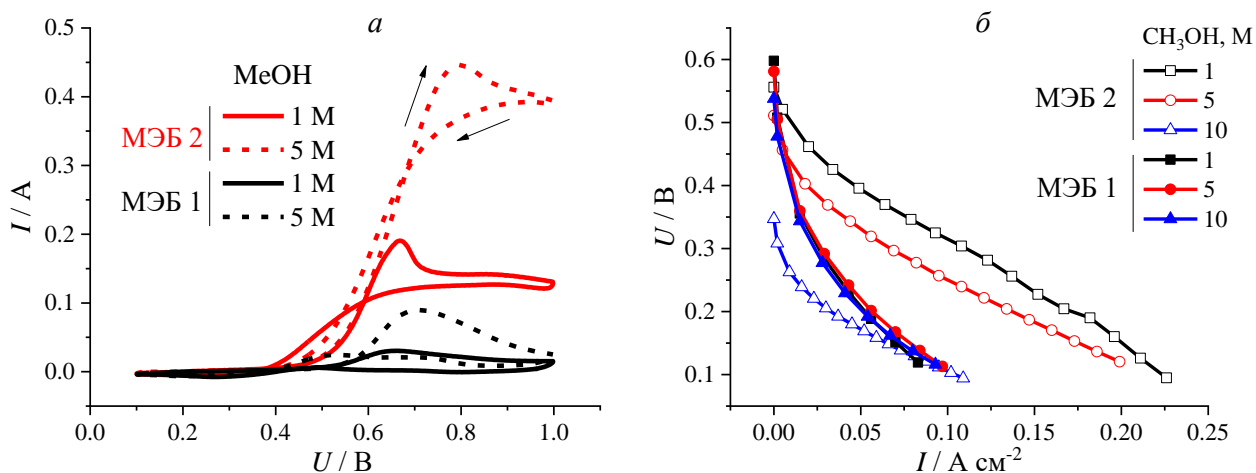


**Рис. 11.** Стационарные вольтамперограммы электровосстановления кислорода в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии метанола, скорость вращения 1000 об/мин.

Оценить влияние кроссовера в ТЭ можно, измеряя ток электроокисления метанола на «катодной» стороне ТЭ в отсутствии кислорода, так называемый ток кроссовера. Его измеряли в МЭБ с одинаковыми анодными, но различными катодными каталитическими слоями (таблица 3). Для катализатора PdRh/C ток кроссовера оказался меньше, чем для Pt/C (рис. 12а). ВАХ ТЭ с PdRh/C на катоде почти не зависит от концентрации метанола, а также не демонстрирует характерного для платины падения напряжения разомкнутой цепи в концентрированных растворах (рис. 12б), хотя активность изученного катализатора в реакции восстановления кислорода оказалась невысока.

Таблица 3. Состав каталитических слоев исследуемых МЭБ.

МЭБ	Катод	Анод
1	PdRh/C (71.5% мет.) 1.75 мг $\text{cm}^{-2}$	PtRu/C HiSPEC (75% мет.) 1.4 мг $\text{cm}^{-2}$
2	Pt/C (50% мет.) 1.13 мг $\text{cm}^{-2}$	PtRu/C HiSPEC (75% мет.) 1.4 мг $\text{cm}^{-2}$



**Рис. 12.** а) Ток кроссовера для Pt/C и PdRh/C. б) ВАХ для метанольного ТЭ с катодами Pt/C и PdRh/C и анодом PtRu/C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена изучению закономерностей электрокаталитического окисления этанола, метанола и интермедиатов их окисления (альдегидов и карбоксилатов) на электродах, модифицированных наночастицами Pt, Pd, Rh, Ru, Ag и бинарными комбинациями PdRh, PtRu, а также композитах серебра и палладия с полипирролом. Найдены методические подходы к исследованию электроактивности перечисленных катализаторов, позволяющие сопоставлять результаты для катализаторов разного состава и способа синтеза, что важно для развития материалов для спиртовых топливных элементов с прямым преобразованием топлива. Предложены варианты электрохимического селективного окисления этанола в присутствии некоторых мешающих компонентов, что открывает возможности его электроаналитического определения в спиртовых растворах.

По результатам работы можно сделать следующие **основные выводы**:

1. Установлено, что электроокисление спиртов и соответствующих им альдегидов на всех исследованных катализаторах, в том числе на платине в разбавленных спиртовых растворах, идет через одну электроактивную частицу – гем-диолат, концентрация которого регулируется рН среды, концентрацией анализируемого вещества, и скоростью предшествующих химических стадий диссоциации и гидратации.

2. Показано, что для оценки закономерностей процесса электроокисления спиртов требуется учитывать адсорбцию анионов фонового электролита и способ определения ЭХАП при сопоставлении активности катализаторов разного состава. Наиболее подходящим электролитом является хлорная кислота, а способом определения ЭХАП – метод окислительной десорбции СО.

3. Предложен методический подход, позволяющий проводить сравнительный анализ ЭХАП разных по составу катализаторов окисления спирта, основанный на выборе потенциала предварительной поляризации электрода в атмосфере СО.

4. Доказано, что на палладии и серебре при одновременном присутствии альдегида и спирта в растворе происходит преимущественное окисление альдегида, что позволяет проводить электроаналитическое определение, а на серебряных электродах – еще и обнаружение альдегидов в растворах спирта.

5. Показано, что наличие активного кислорода на поверхности серебра облегчает электроокисление ацетальдегида, что позволяет повысить чувствительность электрода при селективном электроокислении альдегида в спиртовом растворе. Показано, что катодные катализаторы, неактивные к метанолу в кислой среде, обеспечивают меньший ток кроссовера и меньшее падение напряжения разомкнутой цепи в метанольном топливном элементе в сравнении с Pt/C, что позволит использовать более концентрированные топлива с меньшими потерями напряжения.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Kleinikova, S.A.** Selective electrooxidation of acetaldehyde in aqueous ethanol alkaline solutions on silver-containing electrodes / S.A. Kleinikova, K.V. Gor'kov, E.V. Gerasimova, N.N. Dremova, E.V. Zolotukhina. – DOI 10.1016/j.electacta.2021.138076 // *Electrochimica Acta.* – 2021. – V. 377. – 138076.

2. **Kleinikova, S.A.** Some features of alcohols electrooxidation process on Pd, Rh and PdRh catalysts / S.A. Kleinikova, M.G. Levchenko, A.B. Yalmaev, N.V. Talagaeva, N.N. Dremova, E.V.

Gerasimova, E.V. Zolotukhina – DOI 10.1016/j.electacta.2022.139998 // *Electrochimica Acta*. – 2022. – V. 409. – 139998.

3. Gerasimova, E.V. New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt-group metals: important methodological aspects / E.V. Gerasimova, **S.A. Kleinikova**, N.V. Talagaeva, K.V. Gor'kov, M.G. Levchenko, E.V. Zolotukhina. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2023.05.233 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – № 88. – 34396-34409.