

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 по адресу

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 Pt¹ и Pd² и в меньшей степени для многокомпонентных систем. В то же время в литературе описано множество платиносодержащих катализаторов сложного состава, предлагаемых для РОС^{3,4}. 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_{ад} 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 кислоты¹, обсуждены современные представления о механизмах этих реакций, однако лишь немногие работы рассматривают стадии гидратации промежуточных продуктов, кислотно-основную диссоциацию и рН-зависимые органические

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

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

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

⁴ 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^{5,6}, и механизм, предложенный R. Buck и L. Griffith, учитывающий ряд диссоциативных стадий и гидратацию промежуточных продуктов⁷. 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 элементах⁸. 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 соосаженных 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 соосаженными 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.

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

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

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

⁸ *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. ¹Н-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 K1⁹), 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

⁹ 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-) синтеза¹⁰ 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

¹⁰ 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 металла¹¹ 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 поверхности¹².

Таблица 1. Типы электродов, используемых в работе.

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

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

¹² 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.

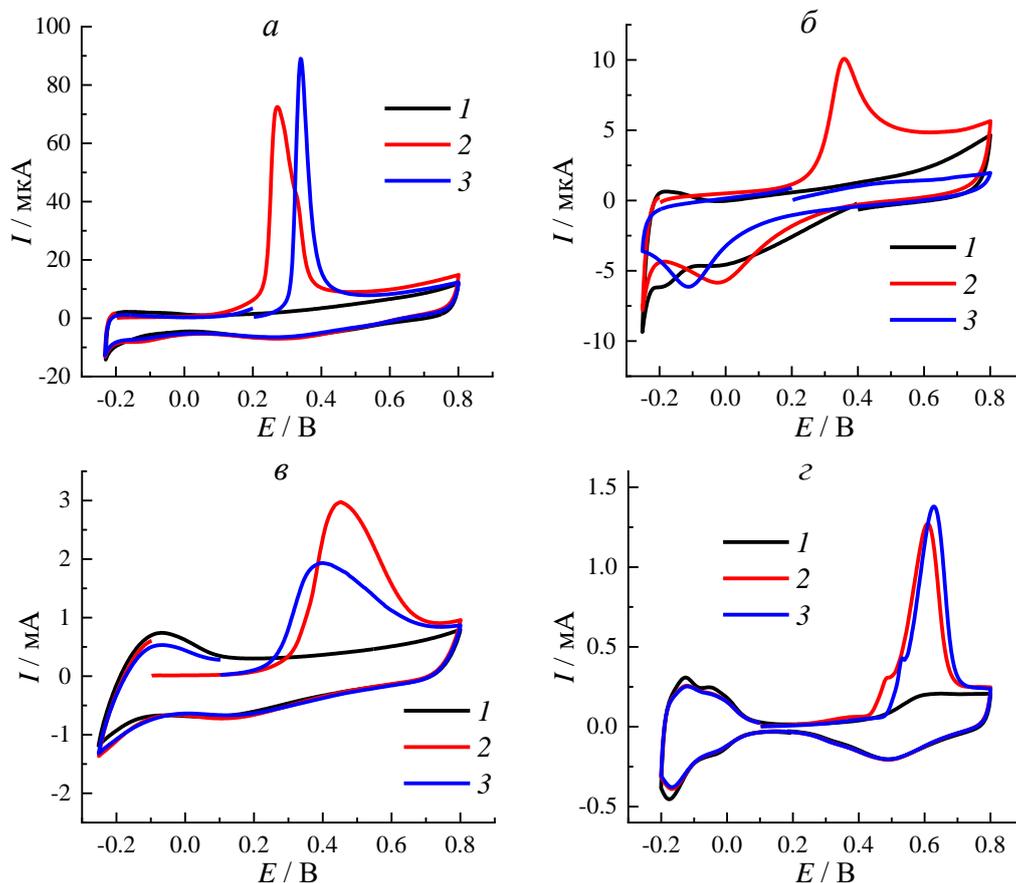


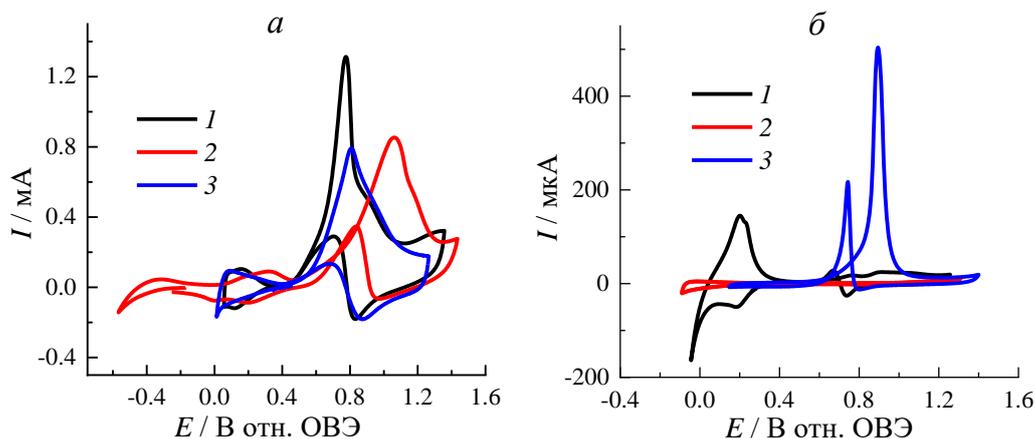
Рис. 1. ЦВА десорбции СО в 0.1 М HClO_4 на СУ со слоем PtRu (а), Ru (б), PtRu/C (в) и Pt/C (г). 1 – фоновая ЦВА, 2 – поверхность предварительно восстановлена (подход 1), 3 – поверхность предварительно окислена (подход 2).

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 ²	Потенциал предварительного окисления, В	Потенциал адсорбции СО, В	ЭХАП, см ²
	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 HClO₄ (pH 1), 0.1 М NaClO₄ (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).



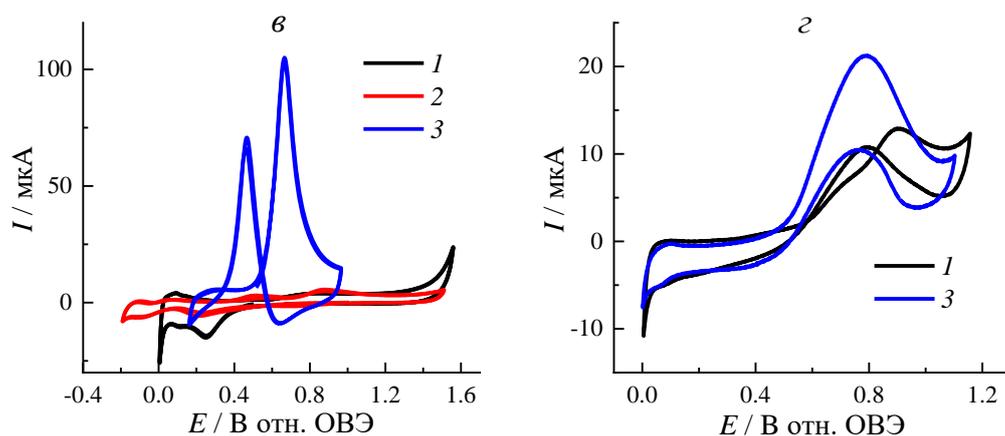


Рис. 2. ЦВА стеклогуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Pt (а), Pd (б), Rh (в) и Ru (г) в растворах 1 М метанола (10 мМ для Pt). 1 – pH 1; 2 – pH 7; 3 – pH 13.

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 pH 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 pH 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^{13,14}, что объясняет меньшую активность Pt при электроокислении спиртов в щелочных средах.

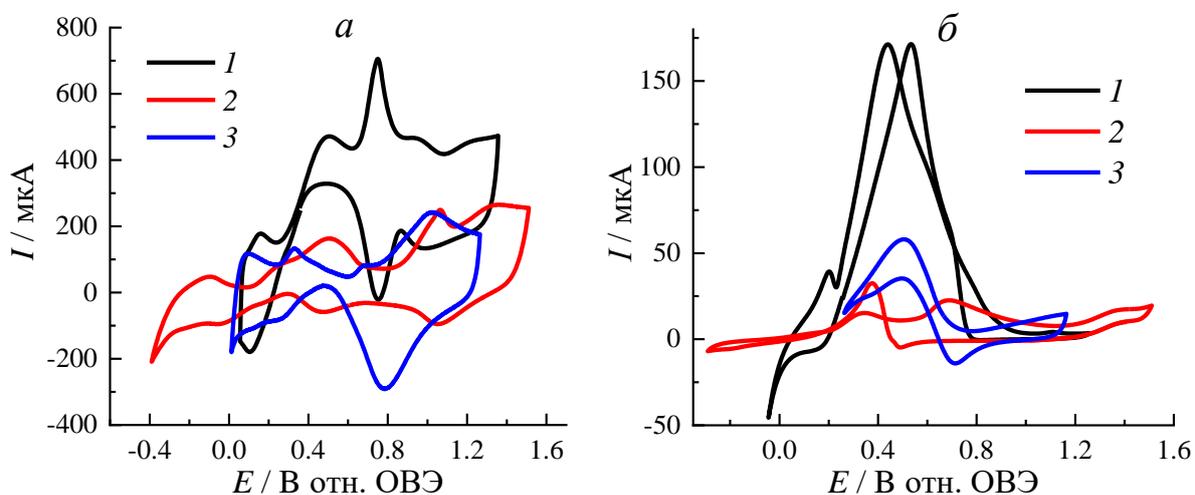


Рис. 3. ЦВА для наночастиц Pt (а) и Pd (б) на СУ в 0.1 М HClO₄ (1), в 0.1 М NaClO₄ (2) и 0.1 М NaOH (3). а) 1 – 10 мМ HCOOH, 2, 3 – 10 мМ HCOONa. б) 1 – 50 мМ HCOOH (ток разделен на 5), 2 – 1 М MeOH + 10 мМ HCOONa, 3 – 50 мМ HCOONa. Скорость 50 мВ/с.

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

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

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

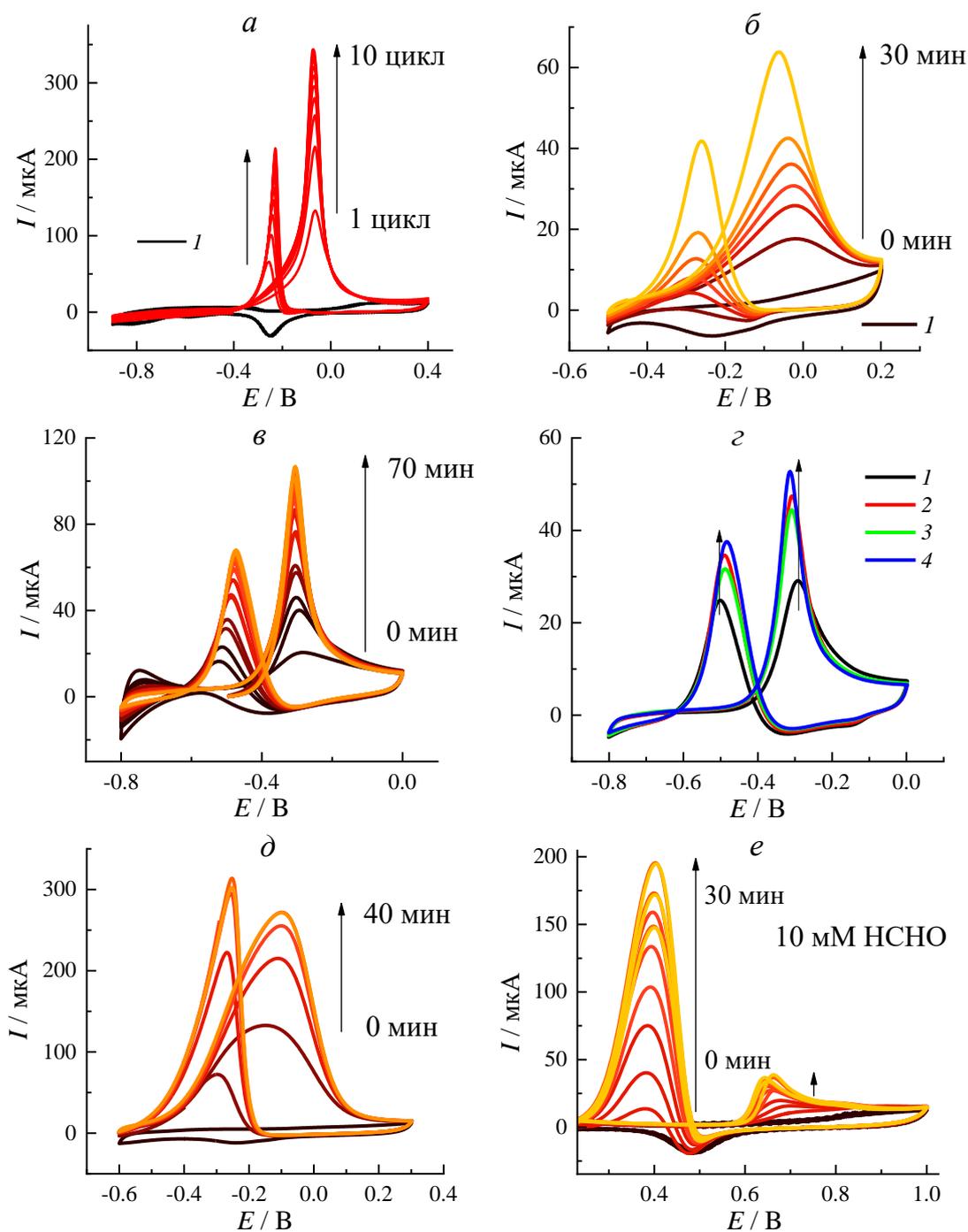


Рис. 4. Изменение ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Pd (а, б, д, е) и Rh (в, г) в растворе 0.1 М NaOH в 1 М метаноле или этаноле (д) при непрерывном циклировании со скоростью 0.1 В/с (а) и с релаксацией между циклами со скоростью 0.05 В/с (б-д) (для сравнения даны фоновые 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.

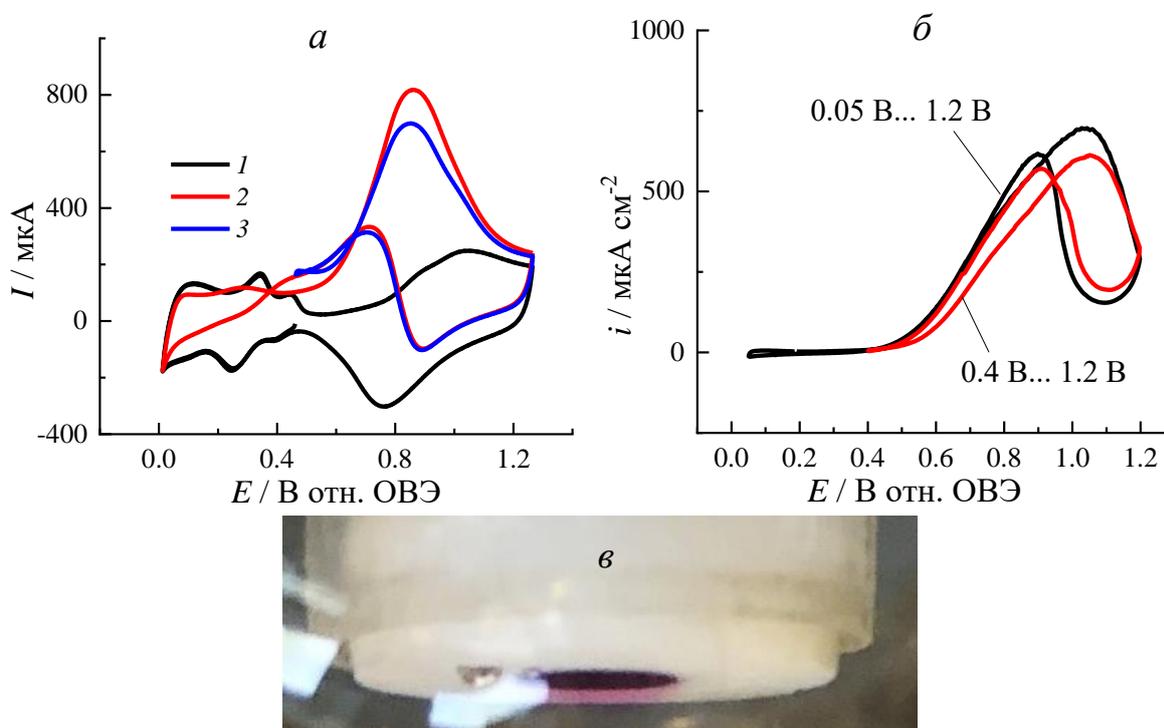


Рис. 5. Влияние катодной поляризации на примере ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного Pt (а) и PtRu/C (б), в 0.1 М NaOH с добавлением 10 мМ метанола (а) и в 0.1 М HClO₄ с 1 М метанола (б). (в) фото приэлектродного слоя, окрашенного фенолфталеином, во время катодной поляризации в рН 7.

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.

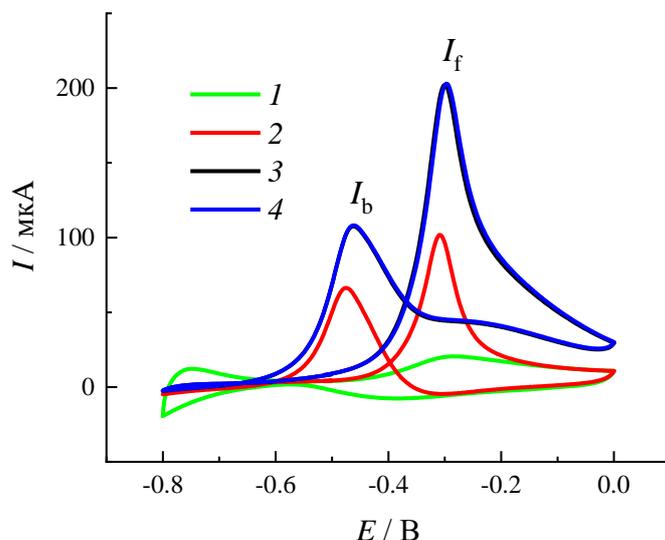
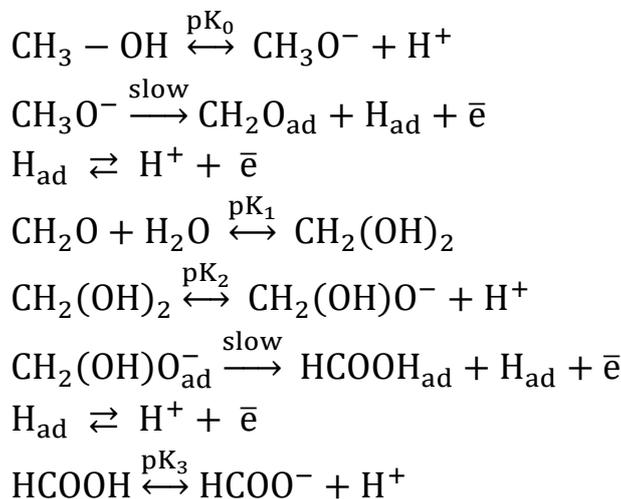


Рис. 6. ЦВА для наночастиц Rh на СУ в 0.1 М КОН в 1 М метаноле сразу после добавления (1), после 70 мин с периодическим отключением поляризации (стабилизированные циклы) (2), после добавления 10 мМ формальдегида (3), после добавления 10 мМ муравьиной кислоты (4).

Объяснить описанные выше закономерности можно, рассматривая рН-зависимые стадии прямого маршрута электроокисления спиртов, упоминаемые в разных источниках^{7,15} (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.

¹⁵ 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 ^1H -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.

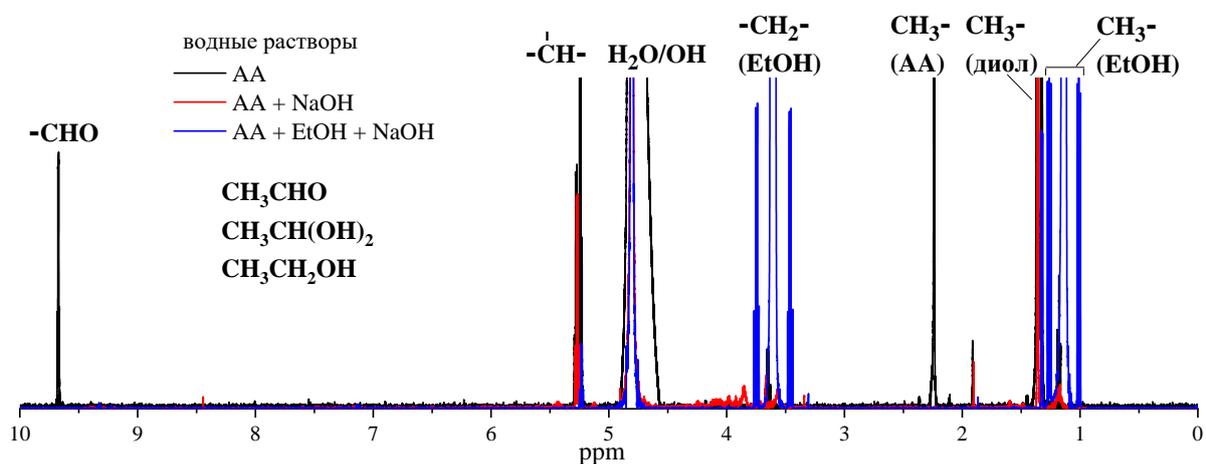


Рис. 7. Спектры ^1H -ЯМР водных растворов ацетальдегида.

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-диолата, 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.

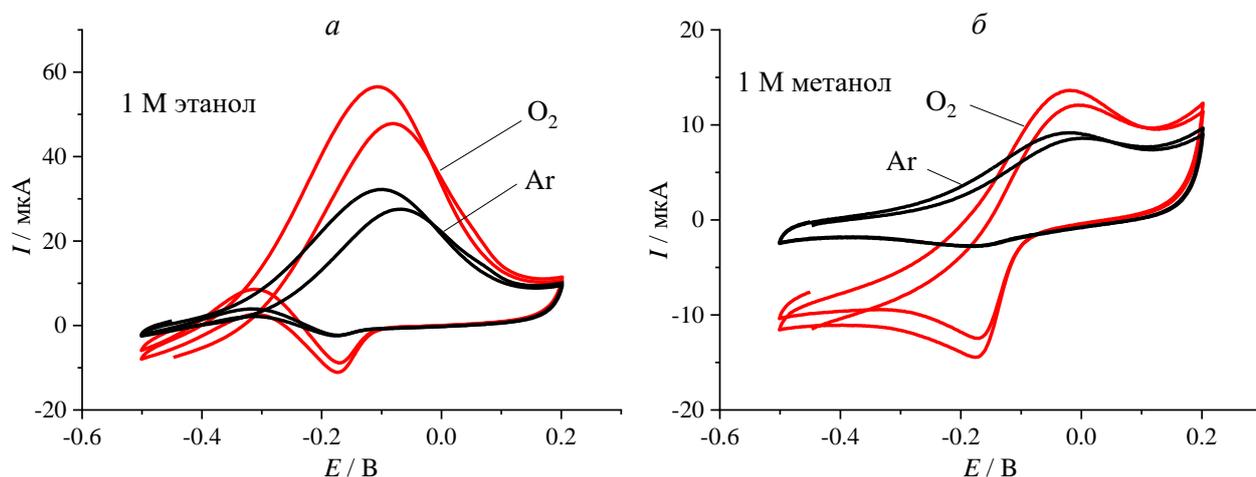


Рис. 8. ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd, в 1 М КОН с добавлением 1 М этанола (а) и 1 М метанола (б) в инертной и кислородной атмосфере.

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 подтверждение¹⁶ при рассмотрении влияния кислорода в процессе электроокисления глицерина на палладии с привлечением кислородного люминисцентного минисенсора. Было отмечено, что кислород является непосредственным участником реакции, потребляемым в ходе циклирования в растворах глицерина. В другой работе¹⁰ 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.

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

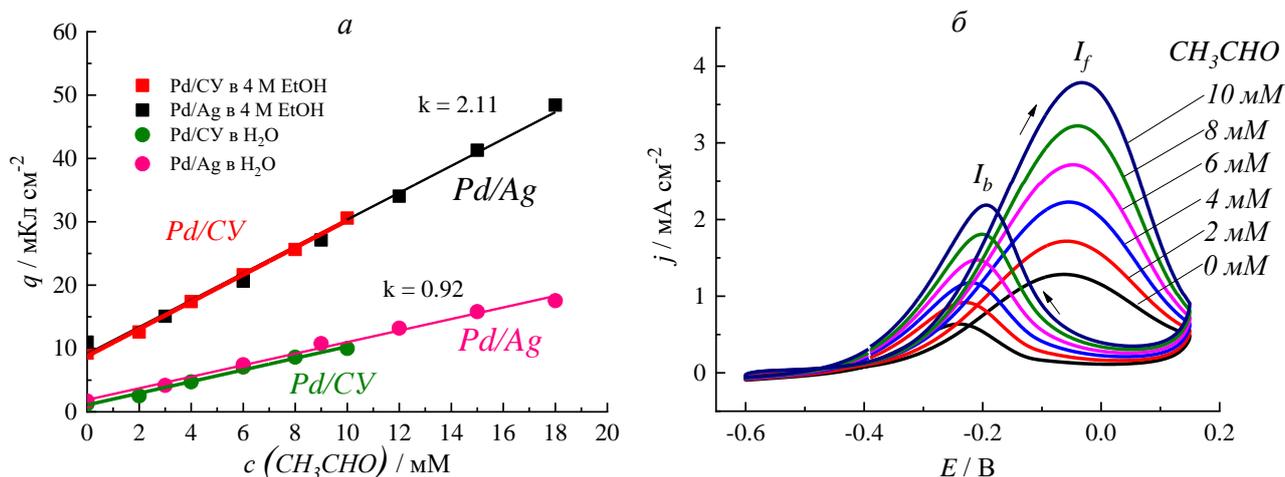


Рис. 9. а) Зависимость положительного заряда на ЦВА палладированных СУ и Ag в 0.1 М NaOH в воде и 4 М этаноле от концентрации ацетальдегида в растворе. б) ЦВА палладированного СУ в 0.1 М NaOH в 4 М этаноле с добавлением ацетальдегида.

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.

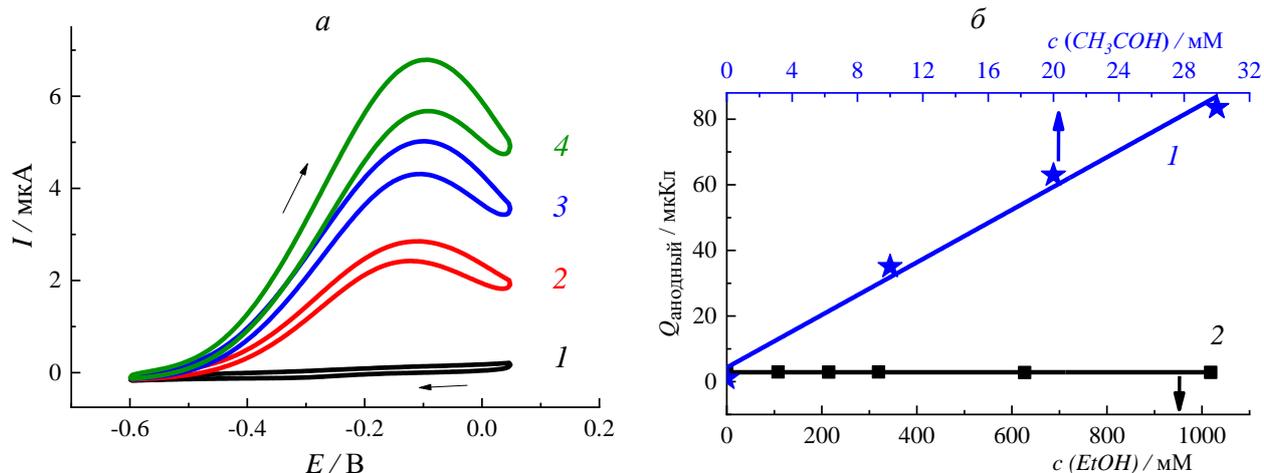


Рис. 10. а) ЦВА серебряного электрода в растворе ацетальдегида в 0.1 М NaOH + 1 М EtOH. Концентрация ацетальдегида, mM: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, скорость развёртки потенциала 50 мВ/с; б) Зависимость анодного заряда цикла от (1) концентрации ацетальдегида в 1 М EtOH + 0.1 М NaOH и (2) этанола в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

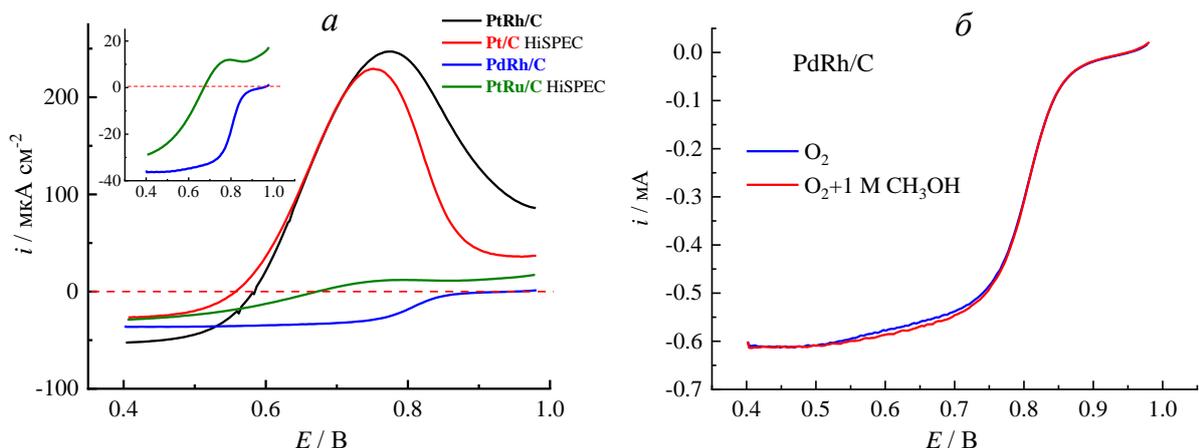


Рис. 11. Стационарные вольтамперограммы электровосстановления кислорода в 0.5 М H_2SO_4 в присутствии метанола, скорость вращения 1000 об/мин.

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 cm^{-2}	PtRu/C HiSPEC (75% мет.) 1.4 мг cm^{-2}
2	Pt/C (50% мет.) 1.13 мг cm^{-2}	PtRu/C HiSPEC (75% мет.) 1.4 мг cm^{-2}

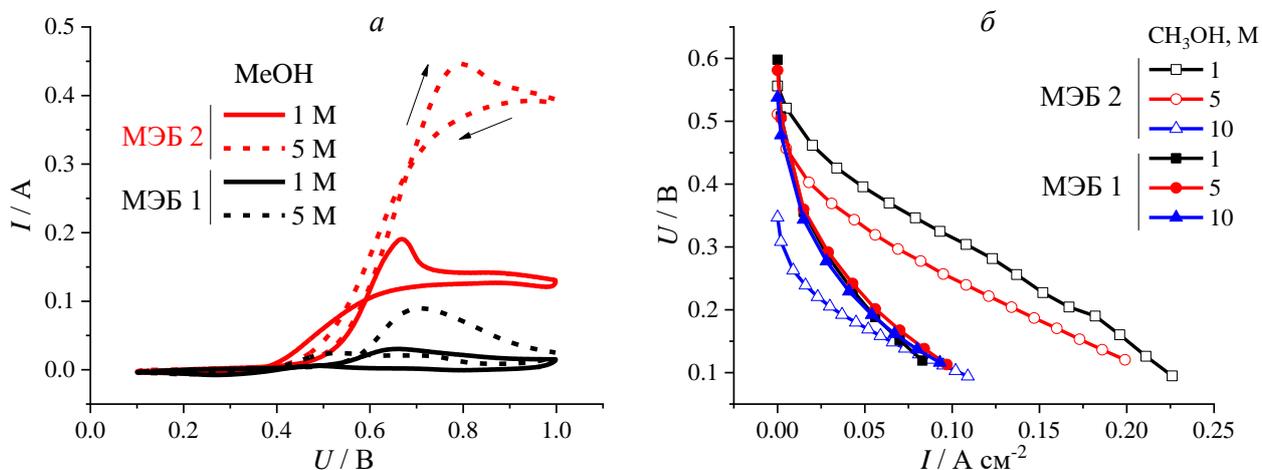


Рис. 12. а) Ток кроссовера для Pt/C и PdRh/C. б) ВАХ для метанольного ТЭ с катодами Pt/C и PdRh/C и анодом PtRu/C.

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.