

На правах рукописи



ОЩЕПКОВ Александр Геннадьевич

**Исследование водородных электродных реакций на
никелевых электрокатализаторах в щелочной среде**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Пармон Валентин Николаевич
доктор химических наук, академик

Официальные оппоненты: Цирлина Галина Александровна
доктор химических наук, профессор
кафедры электрохимии химического
факультета Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова

Маслий Александр Иванович
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией электрохимии
гетерогенных систем Института химии
твердого тела и механохимии Сибирского
отделения РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики РАН

Защита состоится «22» ноября 2017 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090,
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО
РАН и на сайте <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"18" августа 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В течение последних десятилетий наблюдается возрастающий интерес к возобновляемым и нетрадиционным источникам энергии. При этом водород рассматривают как один из перспективных вторичных энергоносителей в связи с присущей ему высокой (на единицу массы) плотностью энергии (примерно в 3 раза выше по сравнению с бензином). Технология топливных элементов (ТЭ) позволяет конвертировать химическую энергию водорода в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия и нулевым выбросом вредных веществ (единственным продуктом окисления водорода является вода), что оказывается дополнительным преимуществом использования водорода. Существенно, что водород может быть получен с применением возобновляемых источников энергии, таких как солнце и ветер, путем электролиза воды. Среди водородных ТЭ наибольшего прогресса к настоящему времени достигла технология ТЭ с твёрдыми протон-проводящими электролитами. Однако необходимость использования металлов платиновой группы в качестве электрокатализаторов на электродах таких ТЭ препятствует их широкому коммерческому применению. Один из перспективных подходов к уменьшению стоимости ТЭ, бурно развивающийся в последние десять лет, основан на замене протонпроводящей мембраны на анионообменную и переходе к твердополимерным щелочным ТЭ (ТПЩТЭ). Основным преимуществом ТЭ со щелочным электролитом является возможность использования катализаторов на основе более доступных и дешевых неблагородных металлов, которые являются нестабильными в кислой среде.

Одним из наиболее перспективных кандидатов для производства анодных электрокатализаторов ТПЩТЭ считается никель, который обладает низкой стоимостью, удовлетворительной коррозионной стабильностью в щелочном

электролите и, среди благородных металлов, проявляет относительно высокую активность в реакции электрохимического *выделения водорода* (т. е. реакции, обратной *окислению водорода* на аноде ТЭ). Тем не менее активность никеля в водородных электродных реакциях (ВЭР) существенно уступает активности платины. Из литературных данных следует, что введение второго металла (например, Zn, Fe, Cu, Mo и т.д.) в состав никелевых электрокатализаторов позволяет значительно увеличить их активность в катодной реакции *выделения водорода*. Однако в литературе практически отсутствуют работы по исследованию процесса анодного *окисления водорода* на никелевых и никель-содержащих электродах. Кроме того, причины наблюдаемого улучшения свойств никелевых электрокатализаторов в результате введения второго металла до сих пор недостаточно изучены и являются предметом дискуссий. Более того, в литературе наблюдаются серьезные расхождения относительно величин удельной электрокаталитической активности даже монометаллических никелевых электродов в ВЭР. Между тем понимание основных факторов, определяющих электрокаталитическую активность никеля и никель-содержащих электродов в ВЭР необходимо для развития фундаментального электрокатализа, а также разработки более активных электрокатализаторов для ТПЩТЭ.

Цель работы. Выявление основных факторов, определяющих величину электрокаталитической активности никеля в реакции окисления водорода в щелочной среде, и разработка эффективных моно- и биметаллических никелевых электрокатализаторов для этого процесса.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Определение удельной электрокаталитической активности поликристаллического никеля в ВЭР в щелочной среде, в том числе в зависимости от температуры;

2. Выяснение зависимости удельной электрокаталитической активности никеля в ВЭР от степени окисленности его поверхности;

3. Разработка математической модели, позволяющей удовлетворительно описать экспериментальные данные по кинетике ВЭР на моно- и биметаллических никелевых электрокатализаторах, в том числе в присутствии поверхностных (гидр)оксидов;

4. Синтез и физико-химическое исследование нанесенных на пористый углеродный носитель наноструктурированных никелевых электрокатализаторов, а также определение их удельной активности в ВЭР, в том числе в зависимости от состояния поверхности;

5. Определение удельной электрокаталитической активности биметаллических NiMo/C и NiCu/C электрокатализаторов в ВЭР, выяснение оптимального состава NiCu/C электрокатализатора, и установление влияния второго компонента на физико-химические свойства никеля.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

Впервые проведено систематическое исследование реакций выделения и окисления водорода на никелевом катализаторе в зависимости от способа предобработки его поверхности. Изучено влияние окисления поверхности никеля на его удельную активность в ВЭР в щелочной среде, определена энергия активации для данного процесса на поликристаллическом никеле.

Предложена кинетическая модель, которая способна одновременно описать особенности реакций как выделения, так и окисления водорода на никелевых электрокатализаторах вблизи потенциала обратимого водородного электрода в интервале температур от 298 до 338 К. Найдено, что увеличение электрокаталитической активности никеля в присутствии поверхностных (гидр)оксидов и/или второго металла (молибден) в рамках кинетической модели удовлетворительно объясняется снижением энергии адсорбции атомов водорода на поверхности никеля.

Впервые методом электроосаждения синтезирован и исследован в ВЭР наноструктурированный никелевый электрокатализатор на основе пористого углеродного носителя Вулкан XC-72 с высоким содержанием активного компонента. Удельная массовая активность полученного электрокатализатора в реакции окисления водорода в щелочной среде существенно превышает значения, опубликованные к настоящему времени для электрокатализаторов на основе неблагородных металлов.

Впервые в реакции окисления и выделения водорода исследованы нанесенные на углерод электрокатализаторы NiCu/C и NiMo/C, а также изучено влияние состава электрокатализатора NiCu/C на его активность в ВЭР. Установлено влияние меди на состояние поверхности никеля, а также его активность в ВЭР.

Практическая значимость работы

Полученные в работе результаты являются частью проводимых в различных лабораториях мира исследований, направленных на разработку эффективных и недорогих электрокатализаторов анодного процесса окисления водорода в щелочной среде. Проведенный анализ литературы и выявленные факторы, влияющие на активность Ni в ВЭР, позволили объяснить противоречивость литературных данных относительно значений активности и механизма ВЭР на никелевых электрокатализаторах. Разработана методика повышения активности никелевых электрокатализаторов в ВЭР путем частичного окисления их поверхности.

Разработанная кинетическая модель позволяет оценить вклад отдельных стадий в механизме ВЭР и на основании данных о скорость-определяющей стадии предсказать возможные пути повышения активности никелевых электрокатализаторов в ВЭР.

Показано, что добавление Cu или Mo в состав никелевых электрокатализаторов позволяет существенно увеличить их удельную

активность в ВЭР по сравнению с монометаллическим никелевым образцом, полученным аналогичным методом.

Показана эффективность использования метода электроосаждения для синтеза высокодисперсных нанесенных на углерод никелевых электрокатализаторов, удельная массовая активность которых в реакции окисления водорода после активации их поверхности согласно разработанным методикам приближается к активности коммерческого 20% Pd/C катализатора.

Положения, выносимые на защиту

1. Взаимосвязь между составом поверхности никелевых катализаторов и их электрокаталитическими свойствами в реакциях окисления и выделения водорода;

2. Механизм реакций электрокаталитического окисления и выделения водорода в зависимости от состава поверхности никеля и его математическая модель;

3. Методика приготовления высокодисперсных нанесенных на углерод наноструктурированных никелевых электрокатализаторов;

4. Особенности влияния меди на электрохимические свойства никеля и его удельную активность в ВЭР в щелочной среде;

5. Уменьшение энергии адсорбции атомов водорода на никеле и увеличение его удельной активности в реакции окисления водорода в присутствии молибдена.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались: на Международной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, Россия, 2014), на Международной конференции «GDR 3652 NuSPaC Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible» (Пуатье, Франция, 2014), на Международном симпозиуме «Ambitious Leader's Program for Fostering

Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science» (Саппоро, Япония, 2014), на Международном конгрессе по катализу «EuroCat-XII» (Казань, Россия, 2015), на 67-ом ежегодном митинге международного электрохимического общества (Гаага, Нидерланды, 2016), на 24-ом ежегодном Французском конгрессе «GECOM-CONCOORD» (Оберне, Франция, 2016), на 4-ой международной конференции «Боресковские чтения» (Новосибирск, Россия, 2017).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 3 статьях в рецензируемых зарубежных журналах и 7 тезисах докладов на международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Работа изложена на 157 страницах, состоит из 5 глав и содержит 60 рисунков, 11 таблиц, 3 приложения и 298 библиографические ссылки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи исследования, описана практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, состоящий из 4 разделов. В первом разделе обсуждается влияние потенциала электрода на скорости электродных реакций и рассматриваются основные стадии ВЭР. Помимо этого, рассмотрена зависимость активности в ВЭР от природы металла, а также представлен анализ работ, в которых обсуждаются возможные причины снижения активности благородных металлов в ВЭР при переходе из кислой среды в щелочную. Второй раздел посвящен описанию электрохимических свойств никеля в щелочном электролите. Рассмотрено влияние структуры поверхности, а также способов ее предобработки на электрохимическое поведение никеля. Проанализированы основные методы

определения электрохимически активной площади поверхности никеля. В третьем разделе приводится обзор литературы по исследованию электрокаталитических свойств никелевых катализаторов в ВЭР. Выделены ключевые факторы, влияющие на их активность и стабильность, такие как: структура катализатора, состояние его поверхности, а также наличие второго металла в составе катализатора. С целью лучшего понимания причин изменения электрокаталитической активности никеля в ВЭР рассмотрены расчетные работы (выполненные методом функционала плотности) по определению энергий адсорбции участвующих в ВЭР интермедиатов на поверхности никеля. Анализ опубликованных работ в соответствии с текущим уровнем понимания электрохимических свойств никеля в щелочной среде позволил предположить зависимость механизма ВЭР от состава поверхности никелевого электрода. Основные выводы из литературного обзора, обосновывающие тему и поставленные цели диссертации, представлены в четвертом разделе.

Во второй главе диссертации приведены сведения об использованных в работе реактивах и оборудовании. Описаны методы приготовления исследованных в работе никелевых электрокатализаторов, а именно: поликристаллического никеля ($Ni_{ПК}$), наноструктурированных частиц никеля, закрепленных на поверхности стеклоглуглера и углеродной сажи Вулкан XC-72, биметаллических катализаторов NiCu/C и NiMo/C, нанесенных, соответственно, на углеродные носители Вулкан XC-72 и KetjenBlack-600. Описаны методы физико-химического исследования полученных катализаторов с помощью сканирующей, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ и ПРЭМ соответственно), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА), хемосорбции CO и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Описаны методики

предобработки поверхности никелевых электрокатализаторов, а также проведения электрохимических и электрокаталитических измерений в щелочном электролите. Кроме того, представлены основные уравнения, использованные для математического моделирования кинетики ВЭР на поверхности никелевых электродов в щелочной среде.

Третья глава диссертации посвящена изучению влияния степени окисленности поверхности поликристаллического никелевого электрода на кинетику ВЭР в щелочной среде. Были исследованы два состояния поверхности Ni катализаторов, а именно: (i) (преимущественно) металлическая поверхность и (ii) частично окисленная поверхность. Электроды первого типа обозначены как «неактивированные». Электроды второго типа в зависимости от метода окисления: под воздействием кислорода воздуха или электрохимически путем циклирования до высоких анодных потенциалов – обозначены как «Хим. активированные» или «ЭХ активированные» соответственно. Важно подчеркнуть, что полное окисление поверхности Ni электрода приводит к блокированию активных центров металла, необходимых для адсорбции водорода, и, как следствие, подавлению активности Ni в реакции анодного окисления водорода.

Установлено, что частичное окисление поверхности поликристаллического Ni (присутствие значительного количества оксида никеля наряду с металлическим никелем подтверждено с помощью *ex situ* РФЭС измерений) приводит к увеличению его удельной активности в ВЭР, измеренной в единицах плотности тока обмена (j_0), нормированного на электрохимически активную площадь поверхности ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Ni}}$), до 10 раз (Табл. 1). При этом активность, отнесенная к геометрической площади поверхности ($\mu\text{A cm}^{-2}_{\text{geom}}$), также возрастает (прибл. в 5 раз).

Сопоставление результатов текущей работы с литературными данными по величинам активности поликристаллического Ni электрода в ВЭР (Рис. 1)

позволяет заключить, что наблюдаемые в литературе расхождения, по-видимому, обусловлены двумя основными причинами. Первая заключается в использовании различных процедур предобработки поверхности Ni, вследствие чего кинетика ВЭР была исследована при различных состояниях поверхности Ni электрода. Вторая причина связана с нормировкой активности на геометрическую площадь поверхности электрода, которая может существенно отличаться от его реальной площади поверхности.

Обнаружено, что изменение электрокаталитической активности Ni электрода в ВЭР после частичного окисления его поверхности сопровождается изменением формы циклической вольтамперограммы (ЦВА), зарегистрированной в 0.1 М NaOH (Рис. 2а, б). Поскольку наблюдаемые на ЦВА пики обусловлены протеканием различных электрохимических процессов на поверхности

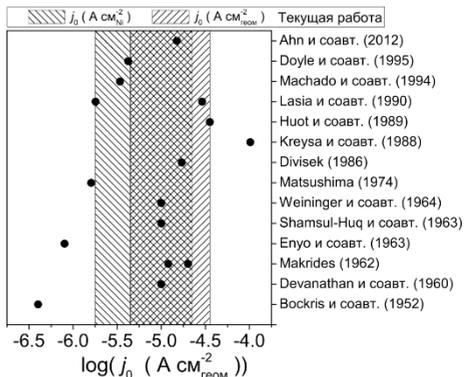
Таблица 1. Значения электрокаталитических активностей никелевых электрокаталитизаторов в ВЭР на единицу поверхности (j_0) и на единицу массы (i_0) после различной предобработки их поверхности.

Катализатор	Плотность тока обмена		
	$j_0 / \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{Ni}}$	$j_0 / \mu\text{A cm}^{-2}_{\text{геом}}$	$i_0 / \text{A gNi}^{-1}$
Неактивированный Ni _{ПК}	2.3 ± 0.1	6.0 ± 0.6	-
Полированный Ni _{ПК} ¹	6.0 ± 0.8	15.9 ± 0.8	-
Хим. активированный Ni _{ПК}	20 ± 2	33 ± 5	-
ЭХ активированный Ni _{ПК}	14 ± 2	29 ± 3	-
Неактивированный Ni _{ЭО/СУ}	6.4 ± 0.6		-
Хим. активированный Ni _{ЭО/СУ}	25 ± 3		-
Неактивированный Ni _{ЭО/ХС-72}	6.2 ± 0.6		5.7 ± 0.2
Хим. активированный Ni _{ЭО/ХС-72}	56 ± 10		22.4 ± 4.3

электрода, изменение формы ЦВА свидетельствует об изменении состояния поверхности Ni электрода. При этом наблюдаемые на ЦВА неактивированного

¹ В отличие от неактивированного Ni стержня, активность которого измерялась непосредственно после полировки, данные для полированного Ni стержня получены после записи ЦВА в инертной атмосфере, как и для неактивированных Ni_{ЭО/СУ} и Ni_{ЭО/ХС-72} электродов.

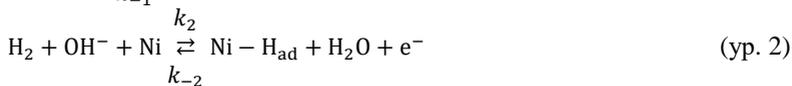
Ni в инертной атмосфере характерные анодный (a_1) и катодный (c_1) пики соответствуют, согласно литературным данным, протеканию процессов образования и восстановления поверхностного α -Ni(OH)₂ (Рис. 2а). Появление



дополнительного анодного пика (a_2) на ЦВА активированных Ni электродов (Рис. 2б), вероятно, связано с протеканием электрохимических процессов (природа которых обсуждается ниже) на центрах металлического Ni, расположенных вблизи с окисленными участками поверхности (Рис. 3).

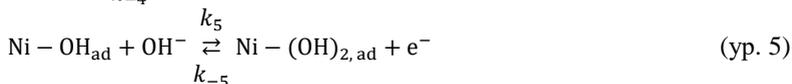
Рис. 1 Символы на графике соответствуют значениям электрокаталитической активности в ВЭР, опубликованным для поликристаллического Ni в литературе. Заштрихованная область соответствует данным, полученным в настоящей работе, и демонстрирует разброс в значениях удельных активностей Ni в ВЭР в зависимости от состояния поверхности Ni электрода (с учетом ($\mu\text{A cm}^{-2}\text{Ni}$) или без учета ($\mu\text{A cm}^{-2}\text{геом}$) фактора шероховатости поверхности).

Для выяснения механизма ВЭР на металлическом и частично окисленном Ni электродах, а также установления причин ускорения протекания ВЭР в присутствии поверхностных (гидр)оксидов никеля анализ экспериментальных ЦВА был проведен с использованием разработанной в приближении среднего поля кинетической модели. Для описания кинетики ВЭР в щелочной среде в математическую модель были заложены стадии Тафеля (ур. 1), Гейровского (ур. 2) и Фольмера (ур. 3):





Поскольку реакция окисления водорода протекает в области потенциалов, где происходит окисление поверхности Ni, в модель были также добавлены уравнения, описывающие двухстадийное образование поверхностного Ni(OH)₂:



где символ 'Ni' обозначает свободные центры на поверхности электрода.

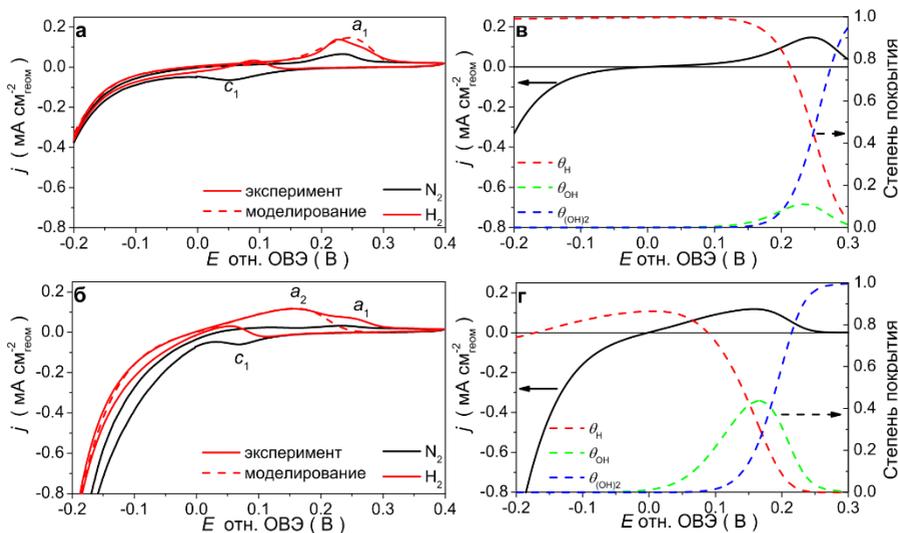


Рис. 2 Сравнение экспериментальных (сплошные линии) и модельных (пунктирные линии) ЦВА кривых, полученных для (а) неактивированного и (б) ЭХ активированного Ni стержня в насыщенном азотом (черные кривые) или водородом (красные кривые) растворе 0.1 М NaOH при скорости развертки потенциала 5 мВ с⁻¹ и T = 298 К. Пунктирные кривые на панелях (в) и (г) показывают расчетные значения степеней покрытия поверхности электрода адсорбированными H_{ad} (θ_H), OH_{ad} (θ_{OH}) и (OH)_{2,ad} (θ_{(OH)₂) для неактивированного и ЭХ активированного Ni соответственно. Сплошные линии соответствуют анодным сканам модельных ЦВА. Потенциал электрода приведен относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).}

Для описания зависимости скоростей реакций, включающих стадию переноса заряда (ур. 2 – 5), от потенциала использовали уравнение Батлера-Фольмера. Для поверхностных заполнений использовали изотерму Лэнгмюра.

Разработанная кинетическая модель позволяет удовлетворительно описать экспериментальные ЦВА, полученные для Ni электродов (Рис. 2а, б). Установлено, что низкая активность неактивированного Ni в реакции окисления водорода обусловлена, с одной стороны, прочной адсорбцией атомарного водорода на поверхности Ni (Рис. 2в), а, с другой стороны, относительно низкой константой скорости прямой реакции стадии Фольмера (k_3^0). При этом пик a_1 соответствует вкладу двух процессов: электрохимической десорбции H_{ad} и образованию $Ni-(OH)_{2,ad}$.

В случае частично окисленной поверхности Ni электрода экспериментально наблюдаемые изменения формы ЦВА (появление пика a_2 в области ниже потенциалов пика a_1) и увеличение активности Ni в ВЭР, согласно данным кинетического моделирования,

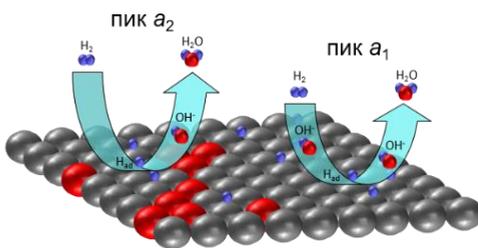


Рис. 3 Схематическое изображение механизма реакции окисления водорода на активированной поверхности Ni электрода. Ni^0 – серые шары, NiO_x – красные шары.

обусловлены уменьшением энергии связи $Ni-H_{ad}$ в присутствии оксида никеля, что соответствует увеличению энергии Гиббса адсорбции атомов водорода на ~ 0.1 эВ. Кроме того, в случае активированных Ni электродов, константа скорости k_3^0 стадии Фольмера увеличивается на порядок величины. Последнее предположительно можно связать с изменениями в двойном электрическом слое на границе раздела электрод/электролит в присутствии оксидных центров на их поверхности (вследствие изменения прочности адсорбции молекул воды). При этом пик a_2 был отнесен к окислению H_{ad} и образованию $Ni-OH_{ad}$

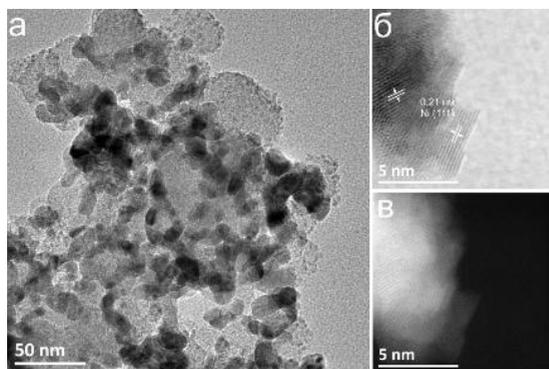
(Рис. 2г), в то время как дальнейшее окисление Ni с образованием Ni-(ОН)_{2,ad} по-прежнему происходит в интервале потенциалов пика a_1 .

Как видно из Рис. 2б при $E > 0.2$ В наблюдаются различия между экспериментальными и модельными вольтамперными кривыми, которые, по-видимому, связаны с использованным при разработке кинетической модели приближением среднего поля, в рамках которого поверхность электрода считается однородной. Между тем на поверхности активированного Ni электрода, вероятно, существует несколько типов реакционных центров с различной активностью в ВЭР (Рис. 3). В результате, на обособленных центрах металлического никеля реакция *окисления водорода* происходит в интервале потенциалов пика a_1 , тогда как на центрах металлического никеля, расположенных вблизи окисленных участков поверхности, этот процесс протекает в интервале потенциалов пика a_2 .

При помощи экспериментов, проведенных при различных температурах, определены величины кажущейся энергии активации ВЭР (E_a), которая составила 30 ± 1 и 26 ± 1 кДж моль⁻¹ для неактивированного и активированного состояния поверхности поликристаллического Ni электрода соответственно. В то же время использование кинетического моделирования позволило определить константы скоростей и соответствующие им значения E_a для элементарных стадий ВЭР. Установлено, что на поверхности неактивированного Ni ВЭР протекает в соответствии с механизмом Гейровского-Фольмера, причем скорость катодного *выделения водорода* определяется обратной реакцией стадии Гейровского (k_{-2}^0), тогда как скорость анодного *окисления водорода* контролируется прямой реакцией стадии Фольмера (k_3^0). На поверхности активированного Ni помимо основных стадий Гейровского и Фольмера заметный вклад начинает оказывать также стадия Тафеля. При этом скорости обратных реакций стадий Фольмера (k_{-3}^0) и Гейровского (k_{-2}^0), участвующих в процессе катодного *выделения водорода*,

сопоставимы, что приводит к уменьшению степени покрытия поверхности активированного Ni адсорбированным H_{ad} по сравнению с неактивированным Ni электродом (Рис. 2в, г). В то же время процесс анодного окисления водорода по-прежнему контролируется стадией Фольмера (k_3^0).

Четвертая глава диссертации содержит результаты исследования наноструктурированных никелевых катализаторов, которые готовили с использованием метода потенциостатического осаждения в электролитической ванне, содержащей 0.01 М $NiSO_4$ и 0.10 М $(NH_4)_2SO_4$. Оптимизацию параметров синтеза проводили путем электроосаждения (ЭО) Ni на поверхность непористого стеклоуглеродного (СУ) носителя. После выявления основных электрохимических и электрокаталитических характеристик, свойственных полученным образцам ($Ni_{ЭО}/СУ$), была синтезирована серия катализаторов с использованием коммерческого углеродного носителя Вулкан XC-72 ($Ni_{ЭО}/XC-72$).



Анализ полученных образцов с помощью методов электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ, ПРЭМ) показал, что частицы Ni относительно равномерно распределены по поверхности носителя (Рис. 4а), при этом средне-

Рис. 4 Фрагменты снимков ПЭМ (а) и ПРЭМ (в светлом (б) и тёмном (в) поле) для катализатора $Ni_{ЭО}/XC-72$. поверхностный диаметр частиц (в предположении их сферической формы) составил 25 ± 5 и 10 ± 2 нм для $Ni_{ЭО}/СУ$ и $Ni_{ЭО}/XC-72$ соответственно. Визуализация никелевых частиц при высоком разрешении (Рис. 4б, в) свидетельствует об их блочной структуре: частицы состоят из кристаллитов с размером ~ 3 нм, соединенных

посредством межкристаллитных границ. Определение массы осадков для нескольких образцов $\text{Ni}_{20}/\text{XC-72}$ с помощью метода ИСП-АЭС показало, что процентное содержание никеля в образцах составляет 42 ± 3 вес.%.

Влияние поверхностных (гидр)оксидов на электрохимические и электрокаталитические свойства наноструктурированных Ni_{20}/CU и $\text{Ni}_{20}/\text{XC-72}$ электрокатализаторов изучали путем сопоставления результатов экспериментов, проведенных либо непосредственно после приготовления образцов методом электроосаждения (такие электроды обозначены как «неактивированные»), либо после предварительного окисления их поверхности под воздействием кислорода воздуха с последующим её *частичным* восстановлением в 0.1 М NaOH (такие электроды обозначены как «Хим. активированные»).

Путем сопоставления данных, полученных для полированного Ni стержня и неактивированных Ni_{20}/CU и $\text{Ni}_{20}/\text{XC-72}$ электродов (Табл. 1) установлено, что удельная активность металлической поверхности Ni в ВЭР практически не зависит от ее морфологии. В то же время размер частиц Ni и/или их наноструктура влияют на процесс окисления электроосажденных образцов и, вероятно, на устойчивость образованных (гидр)оксидов Ni к восстановлению. Как следствие, удельная активность Хим. активированного $\text{Ni}_{20}/\text{XC-72}$ на единицу поверхности в два раза превосходит значения, полученные для Хим. активированного Ni_{20}/CU .

Показано, что электрокаталитическая активность Хим. активированных образцов $\text{Ni}_{20}/\text{XC-72}$ в реакции *окисления водорода* существенно превосходит значения, опубликованные для лучших на сегодняшний день катализаторов данного процесса на основе благородных металлов, и лишь в 1.7 раза уступает активности коммерческого катализатора 20% Pd/C (Premetek Co).

Пятая глава диссертации посвящена исследованию биметаллических катализаторов 25 вес.% $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x/\text{C}$ и 50 вес.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{C}$ в ВЭР.

Монометаллические Ni/C и биметаллические Ni_{1-x}Cu_x/C катализаторы готовили с использованием метода пропитки по влагоемкости и применением в процессе синтеза либо сушки в вакууме (0.05 ≤ x ≤ 0.50), либо лиофильной сушки (0.02 ≤ x ≤ 0.10). Исследование полученных образцов с помощью методов ПЭМ и РФА показало, что во втором случае удается получить частицы с более узким распределением по размерам и обладающие при этом более однородным составом. РФЭС анализ образцов показал, что медь в составе катализаторов присутствует в металлическом состоянии, в то время как никель находится преимущественно в окисленном состоянии. Однако вклад металлического Ni⁰ увеличивается с увеличением доли меди в составе катализатора.

Исследование электрокаталитических свойств Ni_{1-x}Cu_x/C катализаторов в щелочном электролите показало, что добавление небольших количеств меди (0.02 ≤ x ≤ 0.10) приводит к увеличению удельной массовой активности Ni в ВЭР (Рис. 5). Данный эффект был отнесен к влиянию двух факторов: (i) увеличению (согласно данным экспериментов по хемосорбции СО) удельной площади поверхности Ni и (ii) увеличению удельной поверхностной активности Ni в ВЭР вследствие электронного эффекта и/или «эффекта

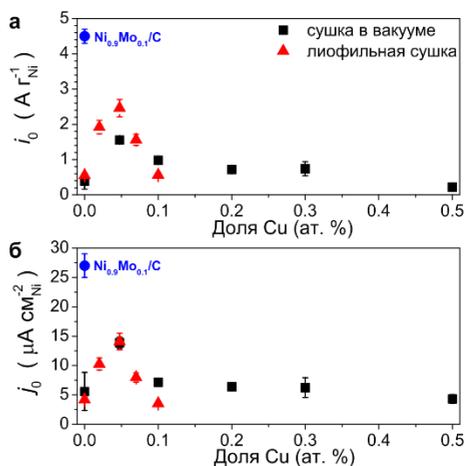


Рис. 5 Сопоставление активностей, отнесенных к единице массы (а) и поверхности (б), в зависимости от доли меди в составе катализатора для Ni/C и Ni_{1-x}Cu_x/C образцов, синтезированных с применением сушки в вакууме (квадратные символы), либо лиофильной сушки (треугольные символы) в процессе синтеза. Дополнительно на графиках представлены значения, полученные для катализатора Ni_{0.9}Mo_{0.1}/C (круглые символы).

ансамблей», оказываемых медью и в наибольшей степени проявляющиеся для катализатора $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$. Кроме того, использование лиофильной сушки позволило повысить удельную массовую активность Ni в ВЭР вследствие приготовления более однородных катализаторов.

Биметаллический катализатор $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{C}$ (соотношение Ni : Mo в котором выбрано на основании литературных данных для реакции *выделения водорода*) готовили методом пропитки по влагоемкости углеродного носителя KetjenBlack-600, удельная площадь поверхности которого в ~6 превышает поверхность сажи XC-72. Использование данного углеродного носителя позволило получить катализатор с высоким содержанием никеля при относительно высокой дисперсности металлических частиц.

Исследование полученного образца с помощью физико-химических методов (ПЭМ, РФА, РФЭС) показало, что частицы металла относительно равномерно распределены по поверхности носителя, а их средне-поверхностный диаметр составил 22 ± 6 нм. При этом никель в основном находится в окисленном состоянии с содержанием металла около 19 %, в то время как молибден преимущественно находится в высшей степени окисления Mo(VI) при небольшом содержании Mo(IV) и Mo(V).

Установлено, что удельная активность катализатора $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{C}$ в ВЭР приблизительно в 2 и 6 раз, соответственно, превосходит активности $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}/\text{C}$ и Ni/C катализаторов, синтезированных методом химического осаждения (Рис. 5). Данные кинетического моделирования позволяют связать высокую активность $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}/\text{C}$ электрокатализатора в ВЭР с уменьшением (по сравнению с неактивированным Ni) энергии адсорбции атомов водорода, являющихся интермедиатом в ВЭР. Кроме того, показано, что добавление молибдена в состав никелевого катализатора позволяет замедлить падение его активности в ВЭР, наблюдаемое при продолжительном циклировании потенциала.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлено, что частичное окисление поверхности никелевых электрокатализаторов существенным образом влияет на их электрохимические свойства в щелочном электролите. Обнаружено, что удельная активность никеля в ВЭР не зависит от морфологии катализаторов, но увеличивается до 10 раз после частичного окисления их поверхности, в то время как полное окисление поверхности приводит к практически полному подавлению активности никеля в ВЭР.

2. Разработана кинетическая модель, позволяющая описать кинетику реакций выделения и окисления водорода с учётом процесса окисления поверхности никеля с образованием гидроксида никеля. На основании данных математического моделирования установлено, что:

- увеличение электрокаталитической активности никеля в ВЭР в присутствии поверхностных (гидр)оксидов связано с уменьшением энергии адсорбции атомов водорода на никеле, а также увеличением константы скорости стадии Фольмера;

- механизм ВЭР на никеле описывается преимущественно стадиями Гейровского и Фольмера, тогда как вклад стадии Тафеля становится заметным лишь после частичного окисления поверхности никеля. При этом стадия Фольмера является скоростью-определяющей для процесса анодного окисления водорода вне зависимости от степени окисленности поверхности никеля.

3. Впервые методом электроосаждения на пористый углеродный носитель получен высокодисперсный электрокатализатор 40 вес.% Ni₂O/XC-72. Удельная массовая активность этого электрокатализатора в реакции анодного окисления водорода превосходит активность известных на сегодняшний день катализаторов на основе неблагородных металлов и приближается к активности коммерческого 20% Pd/C катализатора.

4. В результате исследования серии нанесенных на углерод электрокатализаторов NiCu/C установлено, что введение в активный компонент меди приводит к:

- увеличению удельной активности никеля в ВЭР по сравнению с синтезированным аналогичным способом монометаллическим образцом, причем наиболее высокая активность наблюдается при 5 ат.% меди;
- повышению устойчивости никеля к окислению.

5. В результате исследования нанесенного на углерод электрокатализатора Ni_{0,9}Mo_{0,1}/C установлено, что введение в активный компонент молибдена позволяет повысить удельную активность катализатора в ВЭР; данные кинетического моделирования указывают на то, что это увеличение обусловлено уменьшением энергии адсорбции атомов водорода на никеле и увеличением скорости стадии Фольмера.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. *Oshchepkov A.G., Simonov P.A., Cherstiouk O.V., Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Zaikovskii V.I., Kardash T.Yu., Kvon R.I., Bonnefont A., Simonov A.N., Parmon V.N., Savinova E.R.* On the Effect of Cu on the Activity of Carbon Supported Ni Nanoparticles for Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Medium // *Top. Catal.* – 2015. – V. 58. – P. 1181-1192;

2. *Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Zafeiratos S., Pronkin S.N., Parmon V.N., Savinova E.R.* Exploring the influence of the nickel oxide species on the kinetics of hydrogen electrode reactions in alkaline media // *Top. Catal.* – 2016. – V. 59. – P. 1319-1331;

3. *Cherstiouk O.V., Simonov P.A., Oshchepkov A.G., Zaikovskii V.I., Kardash T.Yu., Bonnefont A., Parmon V.N., Savinova E.R.* Electrocatalysis of the hydrogen oxidation reaction on carbon-supported bimetallic NiCu particles prepared by an improved wet chemical synthesis // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – V. 783. – P. 146-151;

4. *Ощепков А., Симонов П., Шерстюк О., Савинова Е., Пармон В.* Катализаторы на основе никеля реакции электроокисления водорода в щелочной среде // 10-ая международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». – Черногоровка. – 2014. – С. 111;

5. *Oshchepkov A.G., Simonov P.A., Cherstiouk O.V., Savinova E.R., Bonnefont A., Parmon V.N.* Carbon supported NiCu catalysts for the hydrogen electrode reaction in alkaline medium // Reunion plénières GDR 3652 HySPàC «Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustible». – Poitiers (France). – 2014. – P. 71;

6. *Oshchepkov A., Bonnefont A., Parmon V.N., Savinova E.R.* Nickel based catalysts for hydrogen electrode reactions in alkaline medium // 2nd International Symposium «Ambitious Leader's Program for Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science». – Sapporo (Japan). – 2014. – P. 64;

7. *Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Simonov P.A., Cherstiouk O.V., Pronkin S.N., Parmon V.N., Savinova E.R.* Hydrogen Electrode Reactions over Nickel-Based Catalysts in Alkaline Medium: Influence of Composition and Structure of Ni Particles // 12th European Congress on Catalysis «EuropaCat–XII». – Kazan. – 2015. – P. 995;

8. *Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Saveleva V.A., Parmon V.N., Savinova E.R.* Influence of the Oxidation of Nickel Electrode on the Kinetics of Hydrogen Reactions Kinetics in Alkaline Medium // 24th Annual Congress – GECOM-CONCOORD. – Obernai (France). – 2016. – P. 61;

9. *Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Saveleva V.A., Parmon V.N., Savinova E.R.* Tuning the Morphology and Surface Composition as a Means for Improving the Activity of Ni in Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Medium // 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE). – The Hague (the Netherlands). – 2016. – P. 130;

10. *Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Savinova E.R., Parmon V.N.* Efficient Ni/NiOx Catalysts for the Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Medium. // IV Scientific Conference «BORESKOV READINGS». – Novosibirsk. – 2017. – P. 152.

ОЩЕПКОВ Александр Геннадьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА
НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАХ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ.**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 10.08.2017. Заказ № 44. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5