

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 54.18+54-386

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ОКСИД РУТЕНИЯ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ
РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Ю. А. Положенцева¹, В. А. Быков¹, А. М. Тимонов¹, М. П. Карушев^{1,*}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: mkarushev@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 22.08.2020 г.

Принята к публикации 22.08.2020 г.

Показана возможность получения наночастиц оксида рутения на углеродной подложке путем пиролиза полимерных комплексов рутения. Установлено, что эффективность работы такого катализатора значительно превосходит эффективность катализаторов, синтезированных на основе мономерных соединений рутения, и сопоставима с показателями лучших образцов катализаторов реакции выделения водорода из щелочных растворов при значительно меньшем удельном расходе рутения.

DOI: 10.1134/S1992722320060138

ВВЕДЕНИЕ

Из-за растущих опасений по поводу приближающегося энергетического кризиса и загрязнения окружающей среды огромные усилия направляются на разработку чистых источников энергии. Молекулярный водород, будучи чистым, возобновляемым и энергонасыщенным (120 МДж/кг) соединением [1], рассматривается как источник энергии следующего поколения и основа водородной энергетики [1, 2].

В настоящее время водород в основном производится паровым риформингом природного газа. При этом потребляется ископаемое топливо и выделяется углекислый газ, являющийся причиной парникового эффекта [3]. Поэтому электрохимическое расщепление воды, как “безуглеродный” процесс производства H_2 , привлекает большое внимание [4, 5]. Для реализации процесса производства водорода в промышленных масштабах разработка эффективных электрокатализаторов для расщепления воды считается одной из самых серьезных проблем [1, 6].

Известно, что платина является наиболее эффективным катализатором электрохимической реакции выделения водорода (РВВ), особенно если речь идет о кислых растворах. В то же время в нейтральных и щелочных растворах эффективность платинового электрокатализатора падает на 2–3 порядка из-за замедленности процесса диссоциации воды [7]; расход платины порядка 300–500 мкг на cm^2 [2].

Рутений, стоимость которого в 5 раз ниже стоимости платины [8], привлекает внимание исследователей как электрокатализатор РВВ в щелочных растворах: он имеет примерно одинаковую с платиной энергию связи $Ru-H$ (272 кДж/моль), а энергия активации процесса диссоциации воды на рутении в 2 раза ниже, чем на платине [2]. Указанные обстоятельства в значительной степени облегчают протекание стадии Фольмера механизма РВВ в щелочных растворах [9].

Одним из основных методов получения рутенийсодержащих катализаторов является термолит рутений-органических прекурсоров [2]. При этом в абсолютном большинстве описанных в литературе методов синтеза сначала получают органическую матрицу, в которую затем вводят ионы Ru^{3+} (как правило, из раствора хлорида рутения(III)) с последующим пиролизом полученного материала [10–14].

Ранее нами был запатентован [15] и опубликован в [16] метод синтеза нанокатализаторов, в котором прекурсорами каталитически активных частиц являются пленки полимерных металлокомплексов. Такие пленки наносятся на электрод путем электрополимеризации мономерных соединений и подвергаются пиролизу. Синтез катализаторов с использованием металл-полимерных пленок имеет ряд преимуществ по сравнению с другими использованными методами:

– электрохимическая полимеризация и последующая термообработка полимера позволяют по-

лучать нанокатализаторы, содержащие переходный металл, непосредственно на поверхности электрода;

– вследствие высокой адгезии полимерной пленки к поверхности электрода получающийся из нее катализатор имеет хорошее сцепление с поверхностью, что позволяет обойтись без использования какого-либо связующего;

– предлагаемый метод обеспечивает равномерность нанесения катализатора на поверхность электрода, при этом поверхностная концентрация каталитических центров, а также их размеры могут регулироваться путем изменения толщины пленки полимера, т.е. условиями полимеризации;

– методом сополимеризации комплексов с различными металлическими центрами могут быть получены сложные каталитические системы, например бифункциональные катализаторы.

Целью настоящей работы было применение метода пиролиза рутенийсодержащих полимерных комплексов для синтеза наноразмерных катализаторов и исследование их каталитической активности в РВВ из щелочных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основа рабочего электрода независимо от методики получения катализатора – углеродная неактивированная ткань Kynol® Carbon Fabric CC-509, удельная поверхность материала $0.03 \text{ м}^2/\text{г}$, площадь электрода 1.266 см^2 .

Модифицированные катализатором электроды для осуществления РВВ в щелочном растворе получали с использованием трех прекурсоров катализатора:

– полимерный комплекс Ru(II) с 1,10-фенантролином (поли- $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$) (**1**) (основные электроды для исследований);

– мономерный комплекс $[\text{Ru}(5\text{-Cl-Phen})_3]^{2+}$ (**2**) (электроды для получения сравнительных характеристик катализаторов на основе поли- и мономерных комплексов);

– хлорид рутения(III) (**3**) (электроды для получения сравнительных характеристик катализаторов на основе исследуемых полимеров и обычно применяемого прекурсора [10–14]).

Для синтеза полимера **1** исходный комплекс $[\text{Ru}(5\text{-Cl-Phen})_3](\text{BF}_4)_2$ получали с использованием данных [17]. Полимеризацию проводили в трехэлектродной ячейке на рабочем электроде в 2 мМ растворе исходного комплекса в ацетонитриле (АН), содержащем также 0.1 моль/л Et_4NBF_4 (Aldrich). Электрод сравнения – неводный Ag^+/Ag (MW-1085, BASi), заполненный 5 мМ раствором AgNO_3 , вспомогательный электрод – уг-

леродная ткань ($\sim 5 \text{ см}^2$). Более подробно параметры процесса полимеризации рассмотрены в следующем разделе.

После полимеризации электроды тщательно промывали в АН и сушили в атмосфере аргона. Термическое разложение полимеров проводили в трубчатой печи ПТК-1,2-40 (“Теплоприбор”, Россия) в атмосфере аргона при 500°C или воздуха при 350°C (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$) в течение 1 ч.

При использовании прекурсоров **2** и **3** их наносили на рабочий электрод в виде растворов: 200 мкл 8.7 мМ раствора $[\text{Ru}(5\text{-Cl-Phen})_3](\text{BF}_4)_2$ в АН или 50 мкл 0.1 М водного раствора RuCl_3 (Aldrich) соответственно.

После нанесения прекурсора электроды сушили при 120°C в течение часа. Пиролиз прекурсоров проводили аналогично случаю **1**.

Массу каталитических осадков определяли путем взвешивания исходного рабочего электрода и рабочего электрода после пиролиза; точность определения массы – 0.1 мг. В контрольных экспериментах установлено, что масса самой углеродной ткани в процессе термообработки в атмосфере аргона меняется не более чем на 1%.

Исследования полученных катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с помощью микроскопа Zeiss Merlin, оснащенного приставкой для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act.

Исследование РВВ на модифицированных катализаторами электродах проводили в ячейке с разделенными пространствами рабочего, вспомогательного электродов и электрода сравнения при комнатной температуре. Электролит – деаэрированный 0.2 М водный раствор КОН. Электрод сравнения – AgCl/Ag , заполненный 3 М водным раствором NaCl , соединялся с пространством рабочего электрода капилляром Луггина–Габера. Все потенциалы в водных растворах далее приведены относительно указанного электрода сравнения, в частности потенциал обратимого водородного электрода в данном растворе составляет -0.994 В . Вспомогательный электрод – пористая никелевая пена EQ-bcnf-16m-2 (MTI), 2 см^2 . Поляризацию рабочего электрода осуществляли в потенциодинамическом режиме со скоростью 5 мВ/с в диапазоне от -0.9 до -1.1 В при помощи потенциостата VSP (BioLogic Science Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что полимерные пленки поли- $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ могут быть получены на поверхности стеклоуглеродного электрода как при цикли-

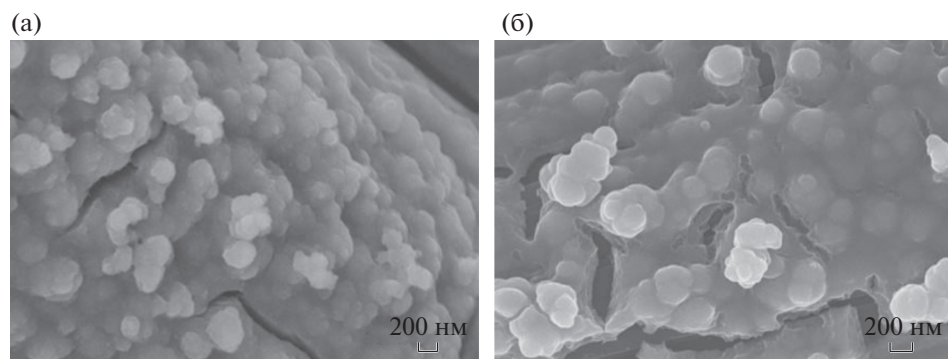


Рис. 1. СЭМ-изображения пленки поли- $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (150 импульсов полимеризации) на поверхности рабочего электрода после приготовления (а) и после пиролиза при 500°C в среде аргона (б).

ческом сканировании потенциала от -1 до -2 В относительно неводного Ag^+/Ag -электрода сравнения в 2 мМ растворе $[\text{Ru}(5\text{-Cl-Phen})_3](\text{BF}_4)_2$ в АН [17], так и при потенциостатической поляризации электрода в этом растворе при -1.8 ± 0.1 В [18]. Для осаждения полимера на углеродной ткани использовали импульсный потенциостатический метод поляризации [19] при -1.8 В (длительность импульса 1 с, паузы — 10 с). В течение короткого промежутка поляризации электрода происходит формирование полимера на поверхности нитей (филаментов) углеродной ткани, что приводит к уменьшению концентрации мономера в приэлектродном пространстве и, как следствие, снижению скорости процесса полимеризации, особенно на внутренних филаментах углеродного материала. Длительная пауза после каждого импульса поляризации позволяет осуществить частичное или полное восстановление исходного профиля концентрации мономера внутри ткани, что обеспечивает эффективное формирование полимера на внутренних филаментах ткани в течение следующего импульса поляризации электрода. На рис. 1а приведено СЭМ-изображение полимера на поверхности рабочего электрода после промывки и высушивания в вакууме. Варьирование числа импульсов полимеризации позволяет изменять массу полимера на поверхности электрода: 50 имп. — 0.9 мг, 100 имп. — 1.1 мг, 150 имп. — 1.3 мг (или в расчете на Ru — 110 , 135 и 160 мкг соответственно). Дальнейшее увеличение числа импульсов не приводит к существенному увеличению массы полимера, вероятно, вследствие возрастания электрического сопротивления пленки [18].

Термообработка пленок в инертной среде не позволяет полностью разложить полимер даже при 500°C : как следует из рис. 1б, толщина пленки уменьшается, возрастают число и глубина трещин, но органическое лигандное окружение рутения сохраняется.

В то же время пиролиз полимеров в воздушной среде позволяет полностью удалить органическую составляющую полимера уже при 350°C (рис. 2). Микрорентгеновский анализ продуктов пиролиза показал наличие рутения и кислорода, что наряду с формой кристаллов [20] может быть интерпретировано как присутствие на поверхности устойчивой формы оксида рутения(IV).

Для проведения сравнительных испытаний эффективности в РВВ были выбраны следующие типы электродов:

- электрод с катализатором на основе полимерного комплекса рутения, полученного при использовании 150 циклов полимеризации, подвергнутый пиролизу при 350°C в воздушной среде, содержащий 120 мкг Ru на 1 см² поверхности. Сравнительно высокая концентрация катализатора была выбрана потому, что лучшие из разработанных к настоящему времени каталитически активных электродов содержат порядка $200\text{--}400$ мкг Ru/см² [2];

- электрод с катализатором на основе мономерного комплекса рутения, подвергнутый пиролизу при 350°C в воздушной среде, содержащий 120 мкг Ru на 1 см² геометрической поверхности;

- электрод с катализатором на основе хлорида рутения(III), подвергнутый пиролизу при 350°C в воздушной среде, содержащий 400 мкг Ru на 1 см² геометрической поверхности (по аналогии с данными [2]).

Все электроды перед регистрацией вольтамперограмм подвергали процессу активации — 30 -минутной поляризации при токе -30 мА. Известно, что активация оксидного слоя является ключевым элементом электрокаталитического поведения RuO_2 в РВВ, она помогает в несколько раз повысить эффективность работы катализатора [20]. Активацию обычно связывают с частичным восстановлением оксида рутения до оксогидроксикомплекса [20].

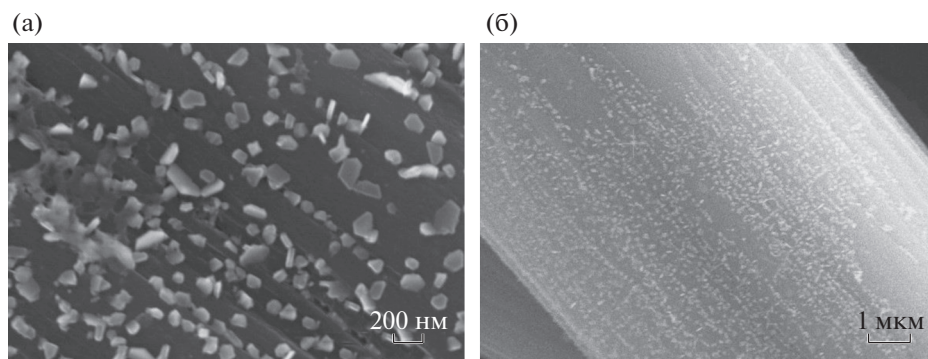


Рис. 2. СЭМ-изображения продуктов пиролиза пленки поли-[Ru(Phen)₃]²⁺ (150 импульсов полимеризации) на поверхности рабочего электрода после пиролиза при 350°C в воздушной среде: а – частицы рутенийсодержащего катализатора (средний размер 70 ± 10 нм), б – распределение частиц на поверхности отдельного филамента углеродной ткани.

На рис. 3 приведены вольтамперограммы РВВ на трех описанных выше типах электродов. Эффективность работы катализатора оценивали в единицах катодного тока в расчете на 1 мг рутения в составе катализатора при потенциале -1.1 В. Все вольтамперограммы характеризуются 100%-ной воспроизводимостью в пределах временной шкалы эксперимента (несколько часов).

Лучшая каталитическая активность в РВВ наблюдается в случае электродов, катализатор которых был получен пиролизом полимера. Предварительная активация таких электродов дает наиболее существенный эффект: ток при потенциале -1.1 В возрастает более чем в 2.5 раза. Эффектив-

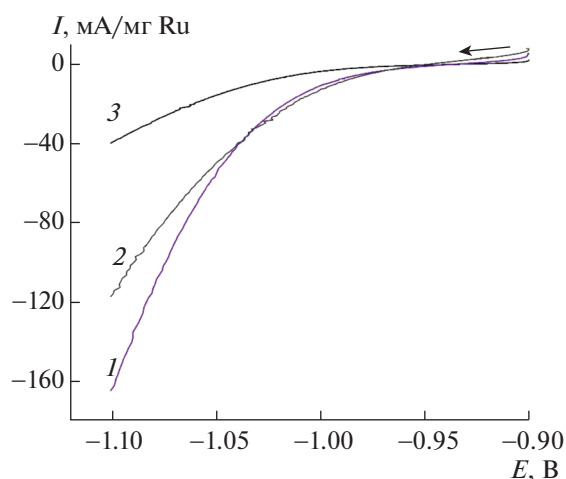


Рис. 3. Вольтамперограммы РВВ, зарегистрированные со скоростью сканирования потенциала 5 мВ/с в 0.2 М водном растворе КОН на электроде 1.266 см², модифицированном рутенийсодержащим катализатором, приготовленным пиролизом полимера (1), мономерного комплекса (2), RuCl₃ (3). Ток нормирован на массу рутения, входящего в состав катализатора.

ность работы катализаторов, полученных пиролизом мономерного комплекса, при прочих равных условиях ниже на 30%, а катализаторов, полученных из хлорида рутения(III), ниже примерно в 4 раза. Вероятно, полимерная матрица в процессе пиролиза затрудняет агрегацию наночастиц оксида рутения, в то время как на СЭМ-изображениях электродов, полученных из мономерных прекурсоров, обнаружены агрегаты наночастиц размером до нескольких микрометров.

Для катализатора, полученного пиролизом полимерного комплекса, на основе данных вольтамперометрии определены основные показатели эффективности, используемые в литературе: перенапряжение выделения водорода (η) при плотности тока 10 мА/см² – 55 мВ, тафелевский наклон $d\eta/d(\lg i)$ – 60 мВ, ТОФ (число молей Н₂ на моль катализатора в секунду) – 0.1 с⁻¹. Отметим, что приведенные в данной работе результаты получены в разбавленном 0.2 М растворе щелочи, в то время как при увеличении концентрации ОН⁻ перенапряжение РВВ и тафелевский наклон уменьшаются, а ТОФ возрастает. Разумеется, для практического применения предложенных катализаторов необходимы длительные ресурсные испытания в концентрированных растворах щелочей при повышенных температурах. Такие эксперименты в настоящее время проводятся в лаборатории ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения наночастиц оксида рутения на углеродной подложке путем пиролиза полимерного комплекса рутения. Установлено, что эффективность работы такого катализатора значительно превосходит эффективность катализаторов, синтезированных на основе мономерных соединений рутения, и сопоставима

с показателями лучших образцов катализаторов РВВ из щелочных растворов [2] при значительно меньшем удельном расходе драгметалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrochemical water electrolysis. Fundamentals and technologies. CRC Press, 2020. 240 p.
2. *Bae S.Y., Mahmood J., Jeon I.Y., Baek J.B.* // *Nanoscale Horiz.* 2020. V. 5. P. 43.
<https://doi.org/10.1039/c9nh00485h>
3. *Zeng M., Li Y.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 14942.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
4. *Liu Y., Yu G., Li G.-D. et al.* // *Angew. Chem.* 2015. V. 54. P. 10752.
<https://doi.org/10.1002/anie.201504376>
5. *Mahmood J., Anjum M.A.R., Shin S.-H. et al.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1805606.
<https://doi.org/10.1002/adma.201805606>
6. *Zheng Y., Jiao Y., Jaroniec M. et al.* // *Angew. Chem.* 2015. V. 54. P. 52.
<https://doi.org/10.1002/anie.201407031>
7. *Strmcnik D., Lopes P.P., Genorio B. et al.* // *Nano Energy.* 2016. V. 29. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.017>
8. *Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 16174.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11291>
9. Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications. Elsevier. 2020. 1098 P.
10. *Mahmood J., Li F., Jung S.-M. et al.* // *Nat. Nanotechnol.* 2017. V. 12. P. 441.
<https://doi.org/10.1038/NNANO.2016.304>
11. *Lu B., Guo L., Wu F. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 631.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-08419-3>
12. *Zhang J., Liu P., Wang G. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 25314.
<https://doi.org/10.1039/C7TA08764K>
13. *Li Y., Zhang L.A., Qin Y. et al.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 5714.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01609>
14. *Song Q., Qiao X., Liu L. et al.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 965.
<https://doi.org/10.1039/c8cc09624d>
15. Патент RU 2675582 С2. Опубликовано: 19.12.2018. Бюл. № 35.
16. *Novozhilova M.V., Danilova Yu.S., Karushev M.P. et al.* // *Rus. J. Electrochem.* 2018. V. 54. P. 769.
<https://doi.org/10.1134/S102319351810004X>
17. *Fussa-Rydel O., Zhang H.T., Hupp J.T. et al.* // *Inorgan. Chemistry.* 1989. V. 28. P. 1533.
<https://doi.org/10.1021/ic00307a022>
18. *Борисов А.Н., Тимонов А.М., Тимофеев В.А., Шагултанова Г.А.* // *Журн. неорганической химии.* 1996. Т. 41. № 3. С. 453.
19. *Chepurayaya I.A., Logvinov S.A., Karushev M.P. et al.* // *Rus. J. Electrochem.* 2012. V. 48. № 5. P. 538.
<https://doi.org/10.1134/S1023193512040040>
20. *Over H.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 3356.
<https://doi.org/10.1021/cr200247n>