

УДК 544.653

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2012 г. Я. И. Курьсь¹, Е. С. Додон, Е. А. Уставицкая, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

03028, Киев-28, просп. Науки, 31, Украина

Поступила в редакцию 14.04.2011 г.

Исследованы электрохимические характеристики и электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода (РВК) гибридных наноконпозитов на основе электропроводящих полимеров (ЭПП) – полианилина, полипиррола, допированных 12-фосформolibденовой кислотой (ФМК) и TiO_2 , а также их бифункциональных аналогов, содержащих до 5 мас. % наноразмерной платины. Установлено, что в 0.5 М H_2SO_4 полученные наноконпозиты способны к обратимым электрохимическим редокс-превращениям (в области потенциалов от -0.6 до 1.0 В, отн. Ag/AgCl), в которые основной вклад вносит соответствующий ЭПП и допант (ФМК). Показано, что активность исследованных наноконпозитов в РВК обусловлена совместным каталитическим действием всех составляющих их компонентов – полимера, TiO_2 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, Pt.

Ключевые слова: электрокатализ, восстановление кислорода, наноконпозиты, электропроводящие полимеры, полианилин, полипиррол, 12-фосформolibденовая кислота, диоксид титана

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, реакция восстановления кислорода (РВК) является основным токообразующим катодным процессом в топливных элементах. Низкая скорость данного процесса в обычных условиях требует использования электрокатализаторов, среди которых одним из лучших является платина. Однако высокая стоимость платины, чувствительность к примесям СО и серосодержащих соединений, ограниченность ресурсов обуславливают необходимость поиска альтернативных электрокатализаторов РВК, не содержащих платины или со значительно сниженным ее содержанием [1].

В настоящее время для уменьшения содержания Pt в катализаторе или каталитическом слое используют сплавы на основе Pt [2], частицы типа ядро–оболочка, где благородный металл (ядро) покрыт тонким слоем платины [3], либо применяют наноструктурированные подложки, в частности углеродные нанотрубки [4], для повышения дисперсности платины и обеспечения эффективности транспорта в каталитическом слое. Несмотря на значительный прогресс в создании таких электрокатализаторов, проблема их высокой стоимости остается весьма острой.

Для полной замены платины в электрокатализаторах РВК в последние годы разрабатываются несколько подходов [5]. В частности, один из них заключается в использовании вместо Pt иных благородных металлов или сплавов на их основе (в первую очередь Pd [6] или Ru [7]), а другой – в применении сплавов переходных металлов, различных халькогенидов, а также металл- N_4 макроциклов на основе Fe, Co, Ni или Cu (фталоцианинов, порфиринов, оснований Шифа и др.) [1]. Главным недостатком электрокатализаторов на основе металл- N_4 макроциклов является их низкая стабильность в кислых средах (или в условиях окружения компонентов катода кислой средой при функционировании топливного элемента с полимерным электролитом) [8, 9]. Термообработка путем пиролиза повышает стабильность таких электрокатализаторов [10], однако каталитическая активность в РВК даже наиболее эффективных среди них пиролизованных металлпорфиринов на основе железа и кобальта [10–12] пока еще заметно уступает традиционным платиновым катализаторам [1, 5].

Таким образом, поиск и разработка новых эффективных и доступных электрокатализаторов, которые за счет минимального содержания благородных металлов или, в идеале, их полного отсутствия имели бы низкую себестоимость, является актуальной задачей, связанной с широкой коммерциализацией топливных элементов.

¹ Адрес автора для переписки: kurys@inphyschem-nas.kiev.ua (Я.И. Курьсь).

К числу функциональных материалов нового поколения, несомненно, следует отнести органические электропроводящие полимеры (ЭПП) и композиционные материалы на их основе, которым, в частности, присущи обратимая редокс-активность и высокая электропроводность, что обуславливает особый интерес к электрохимическим аспектам применения таких материалов — для разработки химических источников тока, энергопреобразующих систем, суперконденсаторов, электрохимических сенсоров, электрокатализаторов различных процессов и т.п. [13–16]. Так, для создания электрокатализаторов РВК ЭПП могут быть использованы в качестве матрицы-носителя каталитически активных соединений, в частности металл-фталоцианиновых комплексов [17–19] кобальта [5, 20] или платины [14, 15, 21, 22]. В последнем случае такой подход позволяет снизить содержание благородного металла в катализаторе, однако при этом остается нерешенным вопрос стабильности таких материалов [15, 21]. В то же время, как известно [15, 23], такие ЭПП, как полианилин (ПАНИ) и полипиррол (ППи), могут непосредственно сами проявлять электрокаталитические свойства в РВК, что является привлекательным для создания на их основе электрокатализаторов РВК. Для повышения каталитической эффективности ЭПП в РВК предложено [24, 25] использовать в качестве специфических допантов полимеров гетерополиокислоты типа Кеггина (ГПК), образующих молекулярную дисперсию каталитически активных частиц (так называемых “кеггиновских единиц”) в матрице ЭПП.

Ранее нами было обнаружено [26–28], что за счет наноструктурирования и взаимодействия между компонентами весьма высокой электрокаталитической активностью в РВК обладают трехкомпонентные наноконпозиты на основе ЭПП (ПАНИ или ППи), ГПК и V_2O_5 — ЭПП · ГПК/ V_2O_5 , а также их бифункциональные аналоги, дополнительно содержащие до 5 мас. % наноразмерной платины — ЭПП · ГПК/ V_2O_5 /Pt (объединяющие в одном материале свойства, присущие как наноконпозитам ЭПП · ГПК/ V_2O_5 , так и конпозитам ЭПП/Pt). Учитывая это, представляло интерес выяснить возможность использования других наноразмерных оксидов переходных металлов для создания гибридных наноконпозитов на основе ЭПП, способных проявлять электрокаталитические свойства в РВК. В качестве оксидной составляющей наноконпозитов на основе ЭПП наше внимание привлек диоксид титана, который обладает каталитической активностью в ряде химических, электрохимических и фотохимических редокс-процессов. В частности, как показано в [29–31], различные формы TiO_2 могут проявлять электрокаталитические свойства в РВК в кислых электролитах, а превалирующим процессом при

этом, согласно [30], является 2-электронное восстановление кислорода с образованием пероксида водорода. В качестве допанта ЭПП нами была выбрана 12-фосформолибденовая кислота — $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ФМК), которая среди незамещенных ГПК типа Кеггина или Доусона обладает наиболее высокой электрокаталитической активностью в РВК [32].

Таким образом, целью данной работы было изучение особенностей электрохимического поведения и электрокаталитических свойств в реакции восстановления кислорода гибридных наноконпозитов на основе ЭПП (ПАНИ, ППи), допированных ФМК, и наноразмерного TiO_2 — ЭПП · ФМК/ TiO_2 , а также их бифункциональных аналогов, дополнительно содержащих в своем составе до 5 мас. % платины — ЭПП · ФМК/ TiO_2 /Pt.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анилин (ч.д.а.) и пиррол (ч.д.а.) перед применением перегоняли в вакууме в токе аргона. Иголоподобные частицы TiO_2 (рутил) со средним размером (диаметр/длина) ~10/40 нм (Aldrich), $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (Fluka), $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ (Aldrich, A.C.S. reagent), 30% формальдегид (Carl Roth), ацетонитрил (х.ч.), этанол (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. Для приготовления электролитов применяли стандарт-титры H_2SO_4 .

Получение наноконпозита ПАНИ · ФМК/ TiO_2 . 0.4 мл (4.4 мМ) анилина, 2.94 г (1.6 мМ) ФМК и 0.057 г (0.7 мМ) наноразмерного TiO_2 в смеси 40 мл CH_3CN и 30 мл воды в течение 1 ч подвергали диспергированию в ультразвуковом дезинтеграторе для гомогенизации. После чего в реакционную смесь по каплям при механическом перемешивании добавляли раствор 0.79 г (3.5 мМ) $(NH_4)_2S_2O_8$ в 5 мл воды. Реакцию проводили при комнатной температуре и останавливали через 5 ч путем внесения реакционной смеси в этанол (120 мл). Образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали водой и этанолом, высушивали при 80°C на воздухе и затем под динамическим вакуумом при комнатной температуре.

Наноконпозит ППи · ФМК/ TiO_2 был получен аналогичным образом. При этом использовались следующие количества реагентов: 0.516 мл (7.5 мМ) пиррола, 2.73 г (1.5 мМ) ФМК, 0.122 г (1.5 мМ) наноразмерного TiO_2 в смеси 40 мл CH_3CN + 30 мл воды и 3.9 г (17.1 мМ) $(NH_4)_2S_2O_8$ в 10 мл воды, а реакция была остановлена через 1.5 ч. По приведенным выше методикам, но в отсутствие наночастиц TiO_2 , были получены также допированные ФМК индивидуальные ЭПП — ПАНИ · ФМК и ППи · ФМК.

Для получения бифункциональных наноконпозитов ПАНИ · ФМК/ TiO_2 /Pt и ППи ·

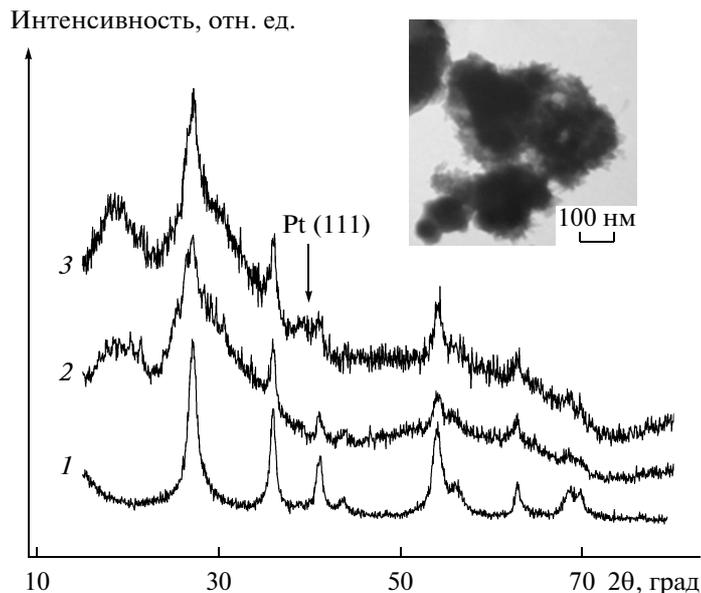


Рис. 1. Дифрактограммы наночастиц TiO_2 (рутил) (1), наноконпозитов ПАНИ · ФМК/ TiO_2 (2) и ПАНИ · ФМК/ TiO_2 /Pt (3). Вставка – микрофотография (ТЭМ) наноконпозита ПАНИ · ФМК/ TiO_2 .

· ФМК/ TiO_2 /Pt, синтезированные наноконпозиты ПАНИ · ФМК/ TiO_2 и ППИ · ФМК/ TiO_2 пропитывали водным раствором H_2PtCl_6 (из расчета содержания платины в конечном конпозите 5 мас. %) с последующим высушиванием образцов при 90°C , после чего проводили восстановление ионов платины до наноразмерного металла (по аналогии с методикой, приведенной в [33]) путем интенсивного перемешивания соответствующего конпозита в избытке 30% формалина (1.5 ч при 80°C). Полученные наноконпозиты ЭПП · ФМК/ TiO_2 /Pt отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе при 80°C и затем под динамическим вакуумом при комнатной температуре.

Микрофотографии наноконпозитов (в виде образцов, нанесенных на аморфную углеродную пленку, покрывающую подложку из медной сетки) получали при помощи трансмиссионного электронного микроскопа TEM125K (SEMI), работающего при потенциале 100 кВ. Рентгеновские дифрактограммы наноконпозитов регистрировали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) с использованием фильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154$ нм). ИК-спектры наноконпозитов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer) на таблетированных с KBr образцах.

Электрохимические и электрокаталитические исследования проводили в неразделенной ячейке (рабочий электрод – дисковый стеклографитовый, с видимой площадью 0.03 см²; вспомогательный – платиновая сетка; электрод сравнения – Ag/AgCl) с использованием компьютеризированного элек-

трохимического комплекса на базе потенциостата ПИ-50-1. В качестве электролита использовался 0.5 М водный раствор H_2SO_4 . Электрокатализатор наносили на поверхность электрода в виде массы на основе ацетиленовой сажи, связующего (водная эмульсия фторопласта) и наноконпозита при массовом соотношении, соответственно 7 : 2 : 1. Ошибка измерений электрохимических характеристик составляла $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от аналогичных наноконпозитов на основе V_2O_5 [26–28], синтезированные наноконпозиты ЭПП · ФМК/ TiO_2 не являются соединениями типа гость–хозяин, поскольку ЭПП не способны к внедрению во внутрь использованных наночастиц TiO_2 из-за сопоставимых величин межслоевого пространства оксида и линейных размеров макромолекул. Как показали проведенные нами исследования методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), в конпозитах ЭПП · ФМК/ TiO_2 полимеры “обволакивают” достаточно агрегированные наночастицы диоксида титана, образуя гибридные агломераты (рис. 1, вставка). В случае бифункциональных наноконпозитов ЭПП · ФМК/ TiO_2 /Pt на микрофотографиях ТЭМ наблюдаются также изолированные наночастицы платины с размером 2–6 нм.

Полученные наноконпозиты ЭПП · ФМК/ TiO_2 объединяют в себе поликристаллическую (вклад TiO_2) и аморфную (вклад ЭПП) составляющие, что обуславливает присутствие на дифрактограммах наноконпозитов пиков, вызванных отражениями от различных атомных плоскостей частиц

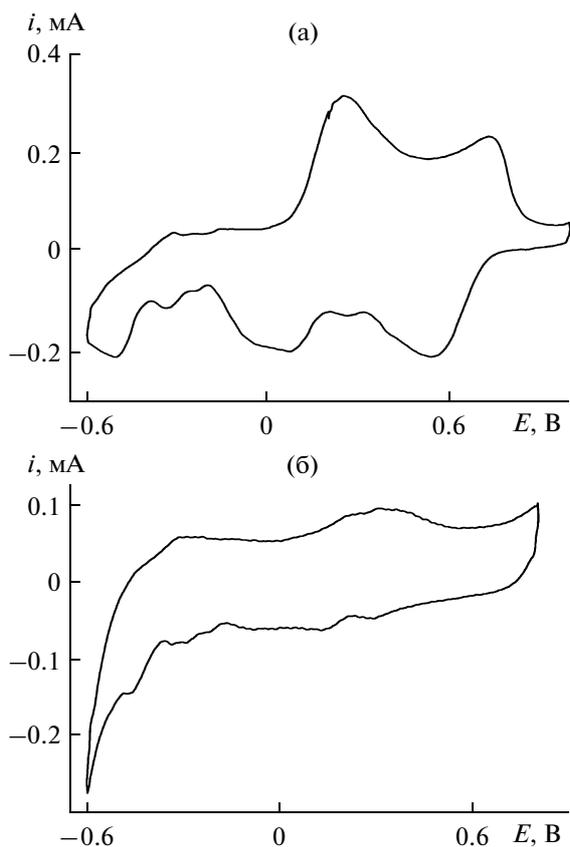


Рис. 2. ЦВА нанокompозитов ПАНИ · ФМК/ТiO₂ (а) и ППИ · ФМК/ТiO₂ (б) в 0.5 М Н₂SO₄. $v = 10$ мВ/с.

оксида и диффузных полос, связанных с полимерными цепями (рис. 1, кривая 2). Согласно [34, 35], нанокристаллические оксиды препятствуют кристаллизации макромолекул — ЭПП адсорбируется на поверхности наночастиц оксида и полимерные цепи становятся „привязанными” к поверхности оксида, что приводит к снижению степени их кристалличности. Так, в нанокompозитах на основе ПАНИ присутствуют лишь диффузные полосы с максимумами в области 19° (100) и 26.5° (110) (рис. 1, кривые 2, 3), которые можно отнести, соответственно, к параллельной и перпендикулярной периодичности полимерных цепей [36], причем полосы являются сопоставимыми по своей интенсивности, что свидетельствует о достаточно высокой степени допирования ПАНИ в нанокompозите [34, 36]. В процессе получения гибридных нанокompозитов ЭПП · ФМК/ТiO₂ и ЭПП · ФМК/ТiO₂/Pt не происходит видимых структурных изменений оксида титана (рис. 1, кривые 2, 3), а отсутствие на дифрактограммах нанокompозитов пиков дифракции от каких-либо кристаллических форм ГПК, вероятно, объясняется включением кеггиновских единиц в матрицу ЭПП [37, 38]. В случае бифункциональных нанокompозитов ЭПП · ФМК/ТiO₂/Pt

на дифрактограммах присутствует также основной пик, являющийся характерным для нанокристаллов металлической платины (111) [39] в области $2\theta = 39.5$ (рис. 1, кривая 3). Его низкая интенсивность может быть связана с незначительным содержанием металла в синтезированных нанокompозитах.

В результате проведенного сравнительного анализа полос поглощения в ИК-спектрах полученных нанокompозитов установлено, что положение и интенсивность характерных полос для составляющих компонентов (полимера, ГПК и оксида титана) композитов ЭПП · ФМК/ТiO₂ и ЭПП · ФМК/ТiO₂/Pt практически идентичны. Следовательно, использованная методика для модифицирования нанокompозитов ЭПП · ФМК/ТiO₂ наночастицами платины не приводит к существенным изменениям в строении соответствующих им платиносодержащих аналогов. В ИК-спектрах нанокompозитов ЭПП · ФМК/ТiO₂ и ЭПП · ФМК/ТiO₂/Pt наблюдаются основные характеристические полосы, принадлежащие электропроводящим полимерам — ПАНИ (1576, 1478, 1302, 1242 и 1130 см⁻¹ [40]) или ППИ (1563, 1475, 1330, 1285 и 1202 см⁻¹ [41]), соответствующие окисленному электропроводящему состоянию полимеров, а также диоксида титана (в области 600–700 см⁻¹). Помимо полос ЭПП и ТiO₂ на ИК-спектрах нанокompозитов имеются полосы поглощения, характерные для гетерополианиона ФМК (962, 880, 799 см⁻¹ [42]).

Методом циклической вольтамперометрии нами установлено, что в 0.5 М Н₂SO₄ в области потенциалов от -0.6 до 1.0 В полученные нанокompозиты проявляют электрохимическую активность и характеризуются высокой стабильностью редокс-характеристик в процессе обратимых электрохимических превращений. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) нанокompозита ПАНИ · ФМК/ТiO₂ наблюдаются пики, отвечающие переходам между различными редокс-состояниями ПАНИ (лейкоэмеральдин—эмеральдин и эмеральдин—нигранилин): в анодной области при 0.25 и 0.74 В, в катодной — 0.070 и 0.54 В (рис. 2а). При более отрицательных потенциалах, как видно из представленного рисунка, проявляются пики, характерные для редокс-переходов в анионах-допантах ФМК. Для нанокompозита ППИ · ФМК/ТiO₂ (рис. 2б) наряду с редокс-переходами, характерными для ФМК, на ЦВА присутствует пара плохо разделенных пиков, отвечающих окислительно-восстановительному процессу допирования—дедопирования ППИ. При многократном циклировании обоих нанокompозитов ЭПП · ФМК/ТiO₂ в заданной области потенциалов нами не отмечено существенного уменьшения токов анодных и катод-

ных пиков на ЦВА, а также их дрейфа, что свидетельствует об отсутствии деградации составляющих их компонентов и обмена анионов ФМК на анионы электролита. По-видимому, процесс дедопирования ЭПП в нанокompозитах протекает по катионному типу – компенсация отрицательного заряда малоподвижных анионов ГПК осуществляется протонами из электролита при восстановлении композита [43].

В рассматриваемой области потенциалов редокс-процессы для TiO_2 нехарактерны, поэтому основной вклад в электрохимическую активность нанокompозитов вносит соответствующий ЭПП и электроактивный допант. В тоже время, наблюдаемое на ЦВА нанокompозитов уширение типичных для ЭПП пиков, согласно [44–47], может быть интерпретировано как результат взаимодействия между полимерной матрицей и внедренными в нее наночастицами оксида.

Как показали проведенные нами исследования, электрохимическое поведение нанокompозитов, содержащих до 5 мас. % платины, существенно отличается от таковых в отсутствие Pt. Характерной особенностью ЦВА нанокompозитов ЭПП · ФМК/ TiO_2 /Pt является появление в них наряду с плохо разрешенными пиками в положительной области потенциалов (редокс-переходы в ЭПП) значительных токов в области отрицательных потенциалов при $-0.25 \dots -0.3$ В и связанных, вероятно, с восстановлением протонов электролита до водорода, которое промотируют наночастицы платины, входящие в состав полученного композита (рис. 3). Образующийся водород при анодном процессе может, согласно [48, 49], адсорбироваться на частицах платины нанокompозита, доказательством чего является наблюдаемый на ЦВА достаточно широкий анодный пик в ЦВА в области $-0.21 \dots -0.25$ В (рис. 3).

Особый интерес представляло выяснить, способны ли полученные нанокompозиты катализировать процесс электрохимического восстановления кислорода. Как установлено в результате проведенных исследований, при насыщении электролита воздухом на катодной ветви ЦВА нанокompозитов наблюдается возрастание тока, что свидетельствует о проявлении ими электрокаталитических свойств в РВК. Для оценки электрокаталитической активности синтезированных нанокompозитов в рассматриваемом процессе нами изучена зависимость электрокаталитических токов (разница между катодными токами на ЦВА нанокompозитов в аэрированном и деаэрированном электролитах) от потенциала их появления. Следует отметить, что электрокаталитическая активность в РВК “холостой” массы (ацетиленовая сажа + фторопласт) в условиях проведения измерений невысокая и основной вклад в токообразующий процесс вносит электрохимическое вос-

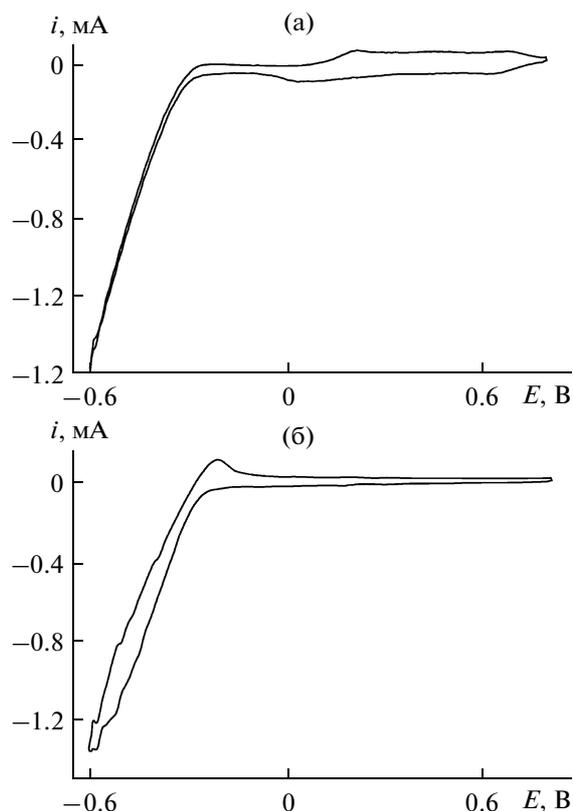


Рис. 3. ЦВА нанокompозитов ПАНИ · ФМК/ TiO_2 /Pt (а) и ППи · ФМК/ TiO_2 /Pt (б) в 0.5 М H_2SO_4 . $v = 10$ мВ/с.

становление кислорода на нанокompозиционных электрокатализаторах.

Наличие в нанокompозитах наноразмерного диоксида титана, как установлено нами, приводит к увеличению каталитических токов (в 1.2–3.4 раза в области потенциалов $-0.3 \dots -0.1$ В) и смещению потенциала их появления в анодную область (на 0.10–0.14 В) по сравнению с индивидуальными ПАНИ или ППи, допированными ФМК (рис. 4). Наблюдаемый эффект, на наш взгляд, может быть связан с возникновением в нанокompозитах ЭПП · ФМК/ TiO_2 дополнительных активных каталитических центров, являющихся следствием взаимодействия между частицами TiO_2 и макромолекулами ЭПП, что облегчает активацию молекул кислорода и последующее их восстановление. Кроме того, мы не исключаем возможности частичного восстановления ионов Ti^{4+} в оксидной матрице до Ti^{3+} (при катодной поляризации), на которых, согласно [30], может эффективно происходить адсорбция молекул O_2 с дальнейшим их восстановлением по 2-электронному пути с образованием пероксида водорода.

Как видно из представленных на рис. 4 кривых электрокаталитического восстановления

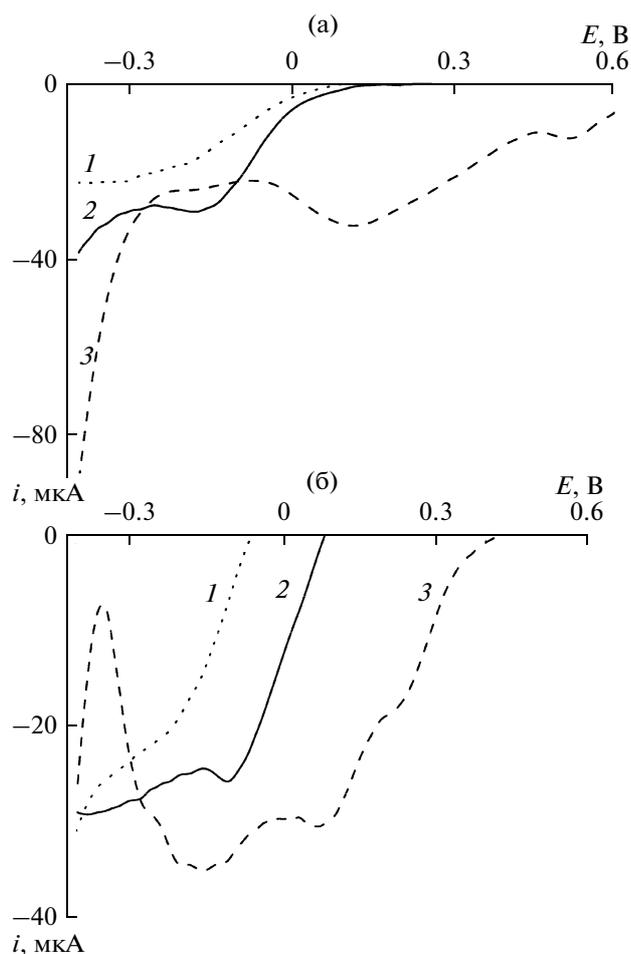


Рис. 4. Кривые электрокаталитического восстановления кислорода воздуха, полученные для полимерных и нанокomпозиционных катализаторов: а – на основе ПАНИ (1 – ПАНИ · ФМК; 2 – ПАНИ · ФМК/TiO₂; 3 – ПАНИ · ФМК/TiO₂/Pt); б – на основе ППИ (1 – ППИ · ФМК; 2 – ППИ · ФМК/TiO₂; 3 – ППИ · ФМК/TiO₂/Pt). Электролит – 0.5 М Н₂SO₄. $v = 10$ мВ/с.

кислорода, на активность нанокomпозитов ЭПП · ФМК/TiO₂ в РВК заметное влияние оказывает химическая природа ЭПП. Для нанокomпозита на основе ППИ характерны большие каталитические токи в области потенциалов $-100...0.05$ В, в то время как для нанокomпозита на основе ПАНИ – $-0.40...-0.10$ В. Кроме того, потенциал появления каталитических токов для нанокomпозита ПАНИ · ФМК/TiO₂ смещен в анодную область на ~ 0.10 В по сравнению с аналогом на основе ППИ.

Значительное влияние на электрокаталитическую активность нанокomпозитов в РВК, как установлено нами в результате проведенных исследований, оказывает введение в их состав до 5 мас. % наноразмерной платины с образованием бифункциональных нанокomпозитов ЭПП ·

· ФМК/TiO₂/Pt. Например, для нанокomпозита ПАНИ · ФМК/TiO₂/Pt (рис. 4а) заметные каталитические токи наблюдаются в области потенциалов $-0.40...0.60$ В, тогда как для аналога, не содержащего платину, подобные каталитические токи зарегистрированы только при потенциалах ниже -0.05 В. Для нанокomпозита ППИ · ФМК/TiO₂/Pt также характерно заметное повышение электрокаталитической активности в РВК по сравнению с не содержащим наночастицы благородного металла ППИ · ФМК/TiO₂ (каталитические токи при этом наблюдаются в области потенциалов $-0.30...0.40$ В).

Причина отмеченных различий в электрокаталитических свойствах в РВК полученных нанокomпозитов, содержащих и не содержащих платину, на наш взгляд, может заключаться в том, что за счет бифункциональной природы гибридные электрокатализаторы ЭПП · ФМК/TiO₂/Pt способны обеспечивать электрохимическое восстановление как кислорода, так и Н₂O₂ – продукта 2-электронного восстановления кислорода, являющегося нежелательным интермедиатом, который может вызывать переокисление и деструкцию ЭПП. Поскольку в кислых электролитах для ЭПП, ГПК и TiO₂ процесс восстановления кислорода протекает преимущественно по 2-электронному механизму с образованием Н₂O₂, вероятно, и для состоящих из данных компонентов нанокomпозитов ЭПП · ФМК/TiO₂ доминирующим будет являться также 2-электронное восстановление кислорода. Напротив, наночастицы Pt, находящиеся на поверхности бифункциональных нанокomпозитов ЭПП · ФМК/TiO₂/Pt (как следует из способа получения образцов), могут обеспечивать значительный вклад в электрокаталитический процесс 4-электронного восстановления кислорода с образованием воды [22], а также способствовать активации процесса восстановления Н₂O₂ до воды, что повышает эффективность нанокomпозиционных электрокатализаторов в РВК и позволяет предотвратить их деградацию при функционировании. Следует отметить, что интерпретация полученных результатов с целью определения закономерностей влияния отдельных компонентов на общую электрокаталитическую активность нанокomпозитов в РВК является сложной задачей, учитывая очевидное взаимное влияние каталитических свойств всех компонентов нанокomпозитов (оксид, ЭПП, ГПК, платина), и требует дальнейших исследований.

Важной характеристикой электрокатализаторов является стабильность их электрокаталитической активности в процессе функционирования. Методом хроноамперометрии нами показано, что при потенциалах 0.0 и -0.2 В нанокomпозиты ЭПП · ФМК/TiO₂ и ЭПП · ФМК/TiO₂/Pt достаточно стабильно функционируют как электрока-

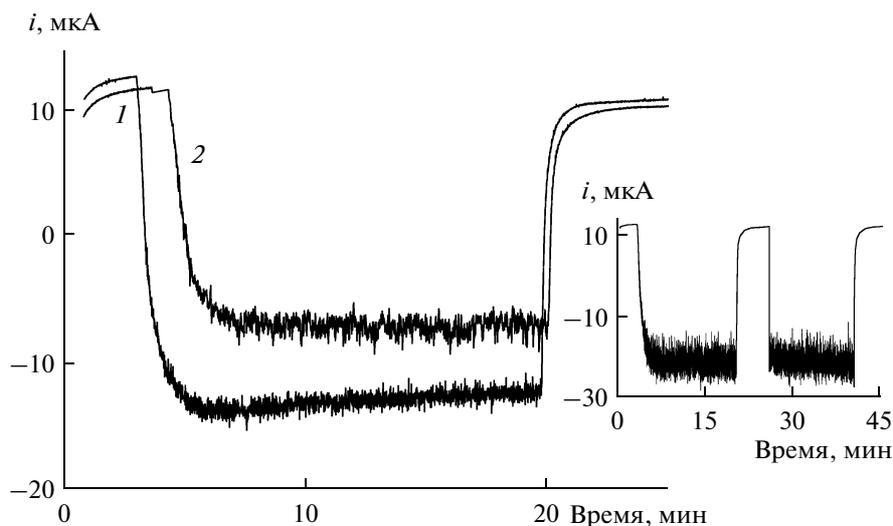


Рис. 5. Хроноамперограммы, полученные при последовательном введении в деаэрированный электролит (0.5 М H_2SO_4) воздуха и аргона для нанокпозиционных электрокатализаторов: 1 – ППи · ФМК/ TiO_2 ($E = -0.20$ В); 2 – ППи · ФМК/ TiO_2/Pt ($E = 0.00$ В). Вставка – ППи · ФМК/ TiO_2/Pt ($E = -0.20$ В).

тализаторы РВК в кислом электролите. Так, при использовании электродов, модифицированных нанокпозиционными на основе полипиррола – ППи · ФМК/ TiO_2 и ППи · ФМК/ TiO_2/Pt (рис. 5), введение в электрохимическую ячейку воздуха приводит к появлению электрокаталитических токов, которые быстро достигают стационарного состояния и не претерпевают существенного снижения во времени. Нами также установлено, что полученные нанокпозиционные электрокатализаторы проявляют стабильные электрокаталитические свойства в РВК и при нескольких последовательных циклах “включения–выключения” процесса электрокатализа (рис. 5, вставка).

Таким образом, в результате проведенных исследований нами получены гибридные нанокпозиционные электропроводящие полимеры (полианилина, полипиррола), допированных 12-фосформолибденовой кислотой, и TiO_2 , а также их аналогов, дополнительно содержащих до 5 мас. % наноразмерной платины; изучены их электрохимические характеристики, и показано, что нанокпозиционные ЭПП · ФМК/ TiO_2 и ЭПП · ФМК/ TiO_2/Pt способны проявлять электрокаталитические свойства в РВК. Активность синтезированных нанокпозиционных электрокатализаторов в процессе электровосстановления кислорода воздуха в кислом электролите может быть обусловлена совместным каталитическим действием всех составляющих компонентов нанокпозиционных электрокатализаторов и зависит от химической природы ЭПП, а также наличия в их составе наноразмерных TiO_2 и Pt.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины “Фундамен-

тальные проблемы водородной энергетики” (проект № 46).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bezerra C.W.B., Zhang L., Lee K., Liu H., Marques A.L.B., Marques E.P., Wang H., Zhang J.* // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 4937.
2. *Murthi V.S., Urian R.C., Mukerjee S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 11011.
3. *Sasaki K., Adzic R.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. B180.
4. *Tang J.M., Jensen K., Waje M., Li W., Larsen P., Pauley K., Chen Z., Ramesh P., Itkis M.E., Yan Y., Haddon R.C.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 17901.
5. *Bashyam R., Zelenay P.* // *Nature Lett.* 2006. V. 443. P. 63.
6. *Fernandez J.L., Raghuvver V., Manthiram A., Bard A.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 13100.
7. *González-Huerta R.G., Chávez-Carvayar J.A., Solorza-Feria O.* // *J. Power Sources.* 2006. V. 153. P. 11.
8. *Zhang L., Zhang J., Wilkson D.P., Wang H.* // *J. Power Sources.* 2006. V. 156. P. 171.
9. *Bezerra C.W.B., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques A.L.B., Marques E.P., Wang H., Zhang J.* // *J. Power Sources.* 2007. V. 173. P. 891.
10. *Wang B.* // *J. Power Sources.* 2005. V. 152. P. 1.
11. *Villers D., Jacques-Bedard X., Dodelet J.P.* // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A1507.
12. *Medard C., Lefevre M., Dodelet J.P., Jaouen F., Lindbergh G.* // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 51. P. 3202.
13. *MacDiarmid A.G.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2581.
14. *Malinauskas A., Malinauskienė J., Ramanavičius A.* // *Nanotechnology.* 2005. V. 16. P. R51.

15. Подловченко Б.И., Андреев В.Н. // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 950. [Podlovchenko B.I., Andreev V.N. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. P. 837.]
16. Посудиевский О.Ю., Походенко В.Д. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2005. С. 643.
17. Coutanceau C., Elhourch A., Crouigneau P., Léger J.-M., Lamy C. // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 2739.
18. Retamal B.A., Vaschetto M.E., Zagal J.H. // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 431. P. 1.
19. Dong S.J., Liu M.J. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. P. 947.
20. Millan W.M., Thompson T.T., Arriaga L.G., Smit M.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 694.
21. Qi Z., Pickup P.G. // Chem. Commun. 1998. P. 2299.
22. Vork F.T.A., Barendrecht E. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. P. 135.
23. Khomenko V.G., Barsukov V.Z., Katashinskii A.S. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 1675.
24. Sadakane M., Steckhan E. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 219.
25. Hasik M., Pron A., Kulszewicz-Bajer I., Pozniazek A., Bielanski A., Piwowarska Z., Dziembaj R. // Synth. Met. 1993. V. 55–57. P. 972.
26. Posudievsky O.Yu., Kurys Ya.I., Pokhodenko V.D. // Synth. Met. 2004. V. 144. P. 107.
27. Курьсь Я.И., Нетяга Н.С., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. // Теорет. и эксперим. химия. 2007. Т. 43. С. 307.
28. Курьсь Я.И., Нетяга Н.С., Походенко В.Д. Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VII Междунар. конф. /Под ред. Казаринова И.А. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. С. 142–144.
29. Tsujiko A., Itoh H., Kisumi T., Shiga A., Murakoshi K., Nakato Y. // Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 5878.
30. Mentus S.V. // Electrochim. Acta. 2004. V. 50. P. 27.
31. Kim J.-H., Ishihara A., Mitsushima S., Kamiya N., Ota K.-I. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 2492.
32. Stanis R.J., Kuo M.-Ch., Rickett A.J., Turner J.A., Herring A.M. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 8277.
33. Wang Y., Xu X., Tian Z., Zong Y., Cheng H., Lin C. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 2542.
34. Li X., Chen W., Bian C., He J., Xu N., Xue G. // Applied Surface Sci. 2003. V. 217. P. 16.
35. Xia H., Wang Q. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 2158.
36. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A.G. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 779.
37. Pron A. // Synth. Met. 1992. V. 46. P. 277.
38. Wang F., Yang R., Gong J., Sui C., Luo Y., Qu L. // Eur. Polymer J. 2006. V. 42. P. 2108.
39. Nyczyk A., Hasik M., Turek W., Sniechota A. // Synth. Met. 2009. V. 159. P. 561.
40. Kang E.T., Neho K.G., Tan K.L. // Prog. Polym. Sci. 1998. V.23. P. 277.
41. Carraso P.M., Grande H.J., Cortazar M., Alberdi J.M., Areizaga J., Pomposo J.A. // Synth. Met. 2006. V. 156. P. 420.
42. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Frank R. // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. P. 587.
43. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 489.
44. Bian C., Xue G. // Materials Letters. 2007. V. 61. P. 1299.
45. Delime F., Léger J.M., Lamy C. // J. Appl. Electrochem. 1998. V. 28. P. 27.
46. Zimer A.M., Bertholdo R., Grassi M.T., Zarbin A.J.G., Mascaro L.H. // Electrochem. Commun. 2003. V. 5. P. 983.
47. Schnitzler D.C., Zarbin A.J.G. // J. Braz. Chem. Soc. 2004. V. 15. P. 378.
48. Rajesh B., Thampi R.K., Bonard J.-M., Xanthapoulos N., Mathieu H.J., Viswanathan B. // Electrochem. Solid-State Lett. 2002. V. 5. P. E71.
49. Laborde H., Léger J.-M., Lamy C. // J. Appl. Electrochem. 1994. V. 24. P. 219.