

МГУ им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра электрохимии  
Лаборатория двойного слоя и  
электрохимической кинетики

Université de Strasbourg  
Institut de Chimie et Procédés pour l'  
Énergie, l' Environnement et la Santé  
Catalyse, Énergie et Procédés  
Électrochimie et Conversion d'Énergie

# Оксидные бифункциональные катализаторы для кислородных реакций

**Иван Сергеевич Филимоненков,**  
асп. 2 г/о

Научные руководители:  
д.х.н., проф. **Г.А. Цирлина** (Москва)  
д.х.н., проф. **Е.Р. Савинова** (Страсбург)

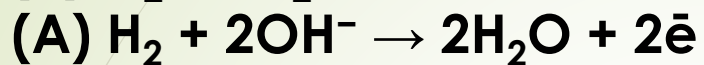
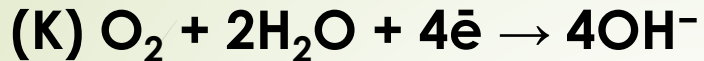
Совместный проект ERA.NET.RUS.PLUS (NANO-MORF) ID 270  
Стипендия им. Вернадского для совместной аспирантуры

23 января 2017

# Введение в тематику

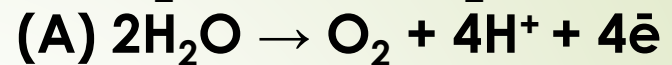
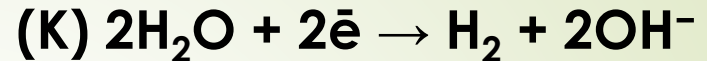
2

**FC-режим:**

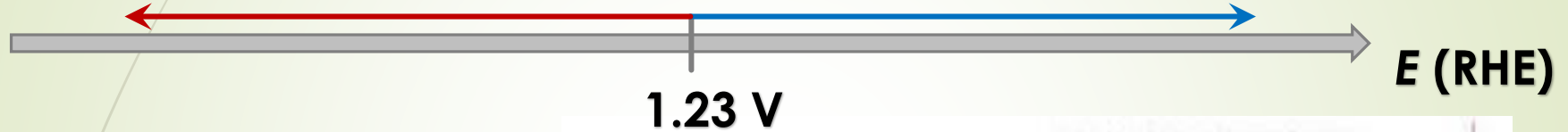


**ORR**

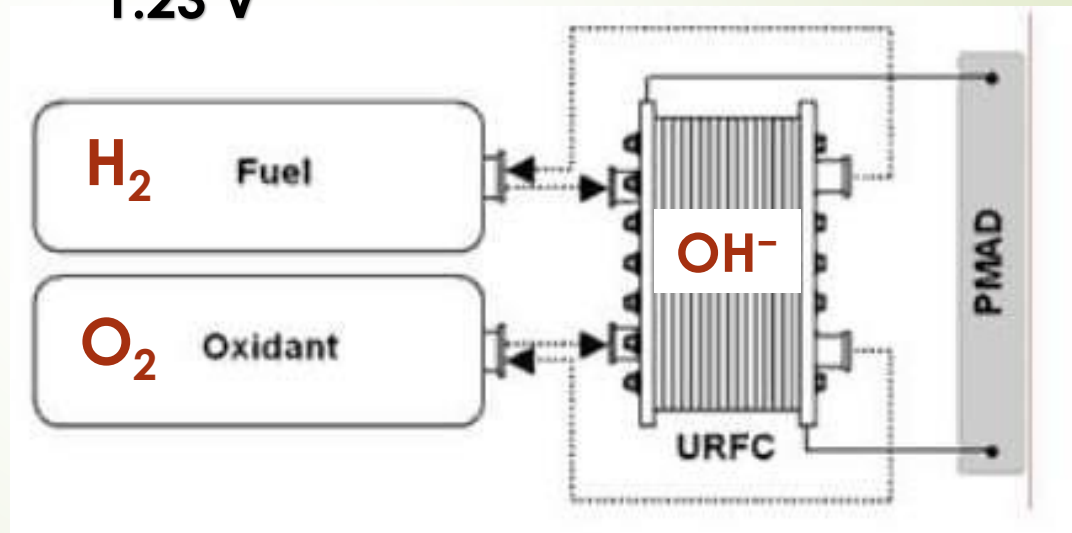
**EL-режим:**



**OER**



**Alkaline** Unitized  
Regenerative  
Fuel Cell (URFC)



**Общая задача:** разработка стабильных и недорогих бифункциональных каталитических материалов для электродов URFCs на основе оксидов неблагородных переходных 3d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni)

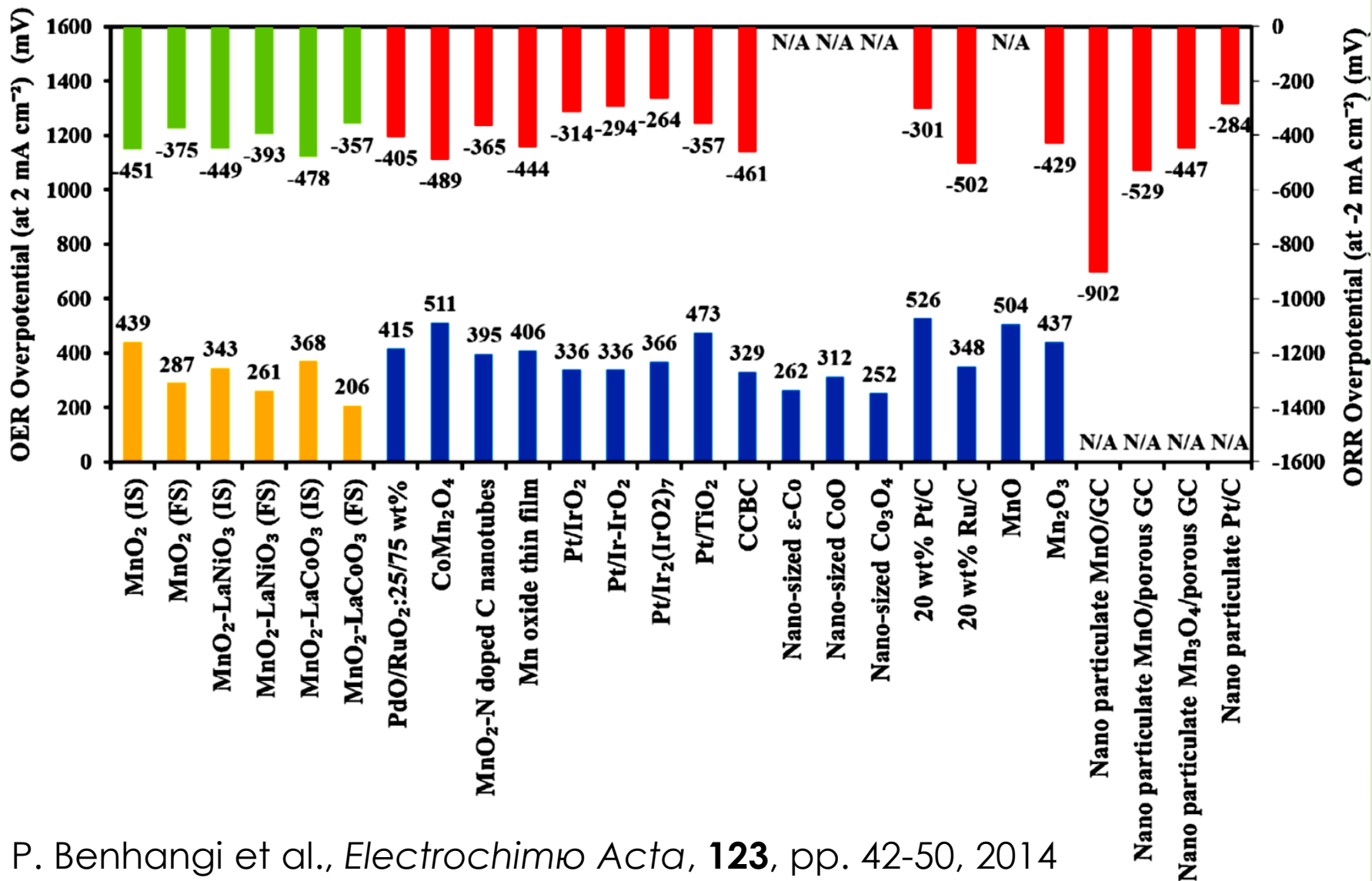
# Цели диссертационной работы

3

1. Поиск путём электрохимических исследований оксидных бифункциональных катализаторов, электроактивных как в реакциях катодного восстановления кислорода (ORR), так и в реакциях анодного выделения кислорода (OER);
  1. а. Поиск смешанных ORR- + OER-композиций;
2. Создание на основе найденных бифункциональных катализаторов оптимальных электродных композиций для реакций ORR и OER;
3. Установление механизма реакций ORR и OER на исследованных катализаторах.

# Бифункциональные катализаторы в литературе

4



# Объекты диссертационной работы

5

## Электродные композиции: катализатор + электропроводящее связующее



### Сложные оксиды марганца вида:

1.  $(Mn, M)_2O_3$  ( $M = In, Y, Fe, Co$ ) со структурой биксбиита
2.  $MMnO_3$  ( $M = In, Y$ ) с гексагональной структурой
3.  $(Ca, R)MnO_3$  ( $R =$  редкоземельный катион) со структурой перовскита

### Электропроводящие связующие:

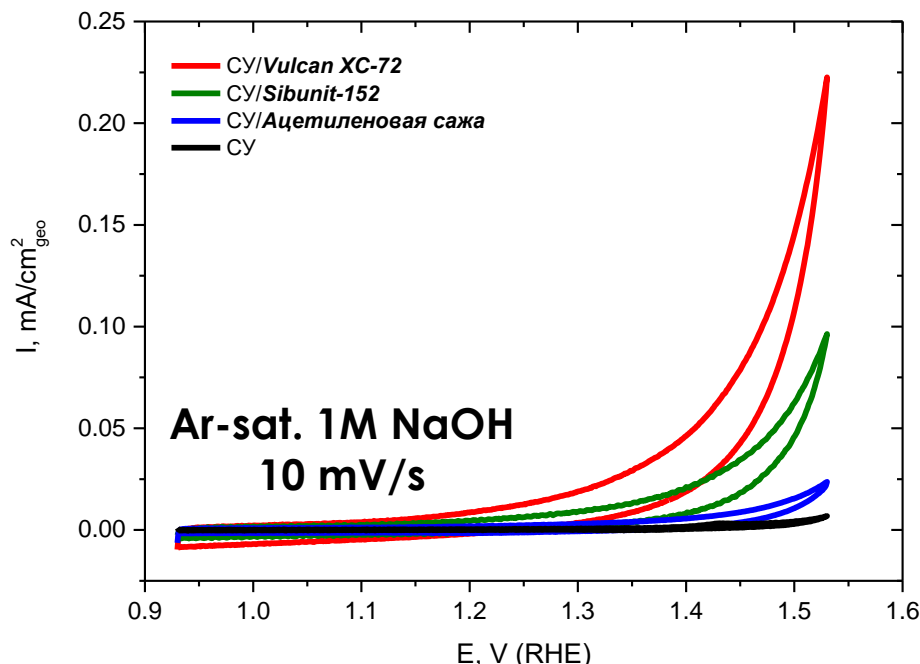
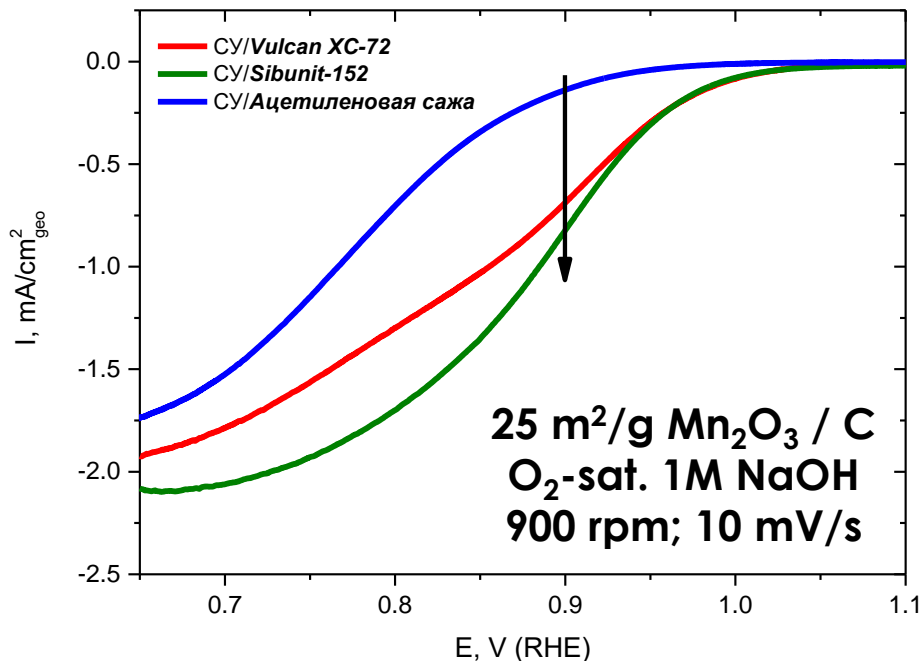
1. **Углеродные** связующие:
  - a) Углерод «Сибунит» ( $82 \text{ м}^2/\text{г}$ )
  - b) Углерод «Vulcan» ( $254 \text{ м}^2/\text{г}$ )
  - c) Ацетиленовая сажа ( $64 \text{ м}^2/\text{г}$ )
  - d) Углеродные нанотрубки
2. **Неуглеродные** связующие:
  - a) Порошок серебра ( $d = 20-40 \text{ нм}$ )
  - b) Порошок золота ( $d = 50-100 \text{ нм}$ )

**С.Я. Истомина:**

**синтез электропроводящих  
ОКСИДОВ**

# Выбор углеродного связующего

6



Активность смесей  $\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{C}$  в реакции ORR уменьшается в ряду:

Сибунит > Vulcan > Ацетиленовая сажа

Устойчивость связующих к деградации в области OER уменьшается в ряду:

Ацетиленовая сажа > Сибунит > Vulcan

В качестве углеродного связующего выбран Сибунит

# Принудительная пассивация углеродных связующих

7

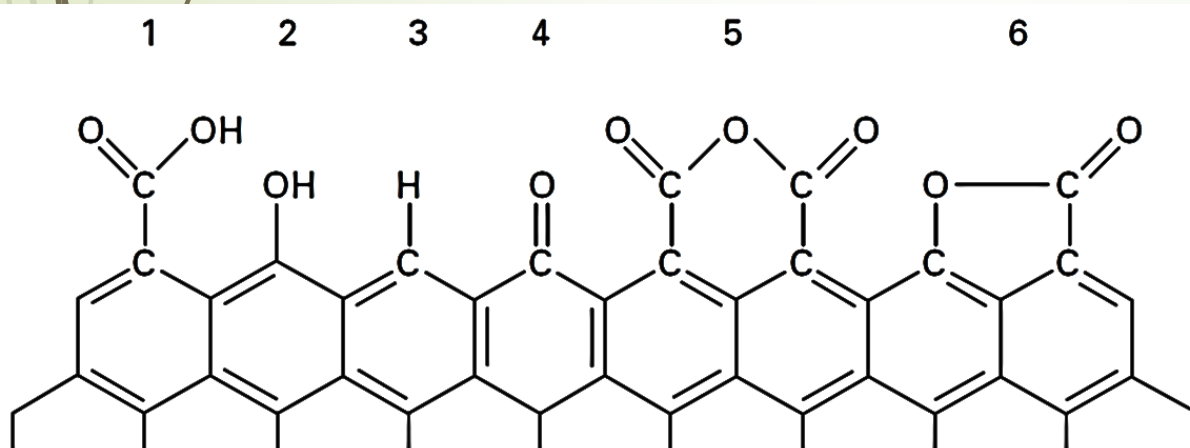
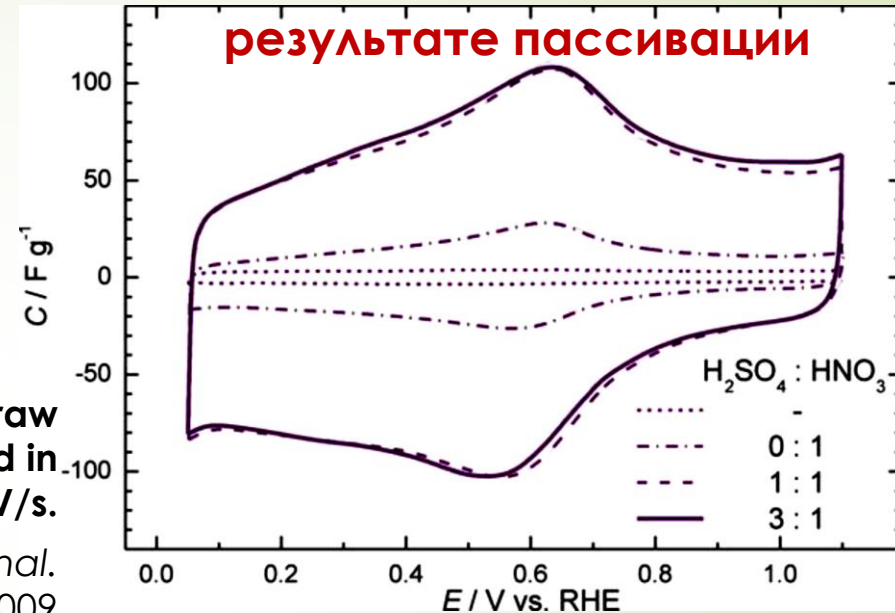
Деградация углерода:



Capacitive potentiodynamic curves of the raw and activated carbon nanotubes recorded in deaerated 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 100 mV/s.

M.D. Obradović et al., *J. Electroanal. Chem.*, **634** (1), pp. 22-30, 2009

Рост ёмкости в результате пассивации

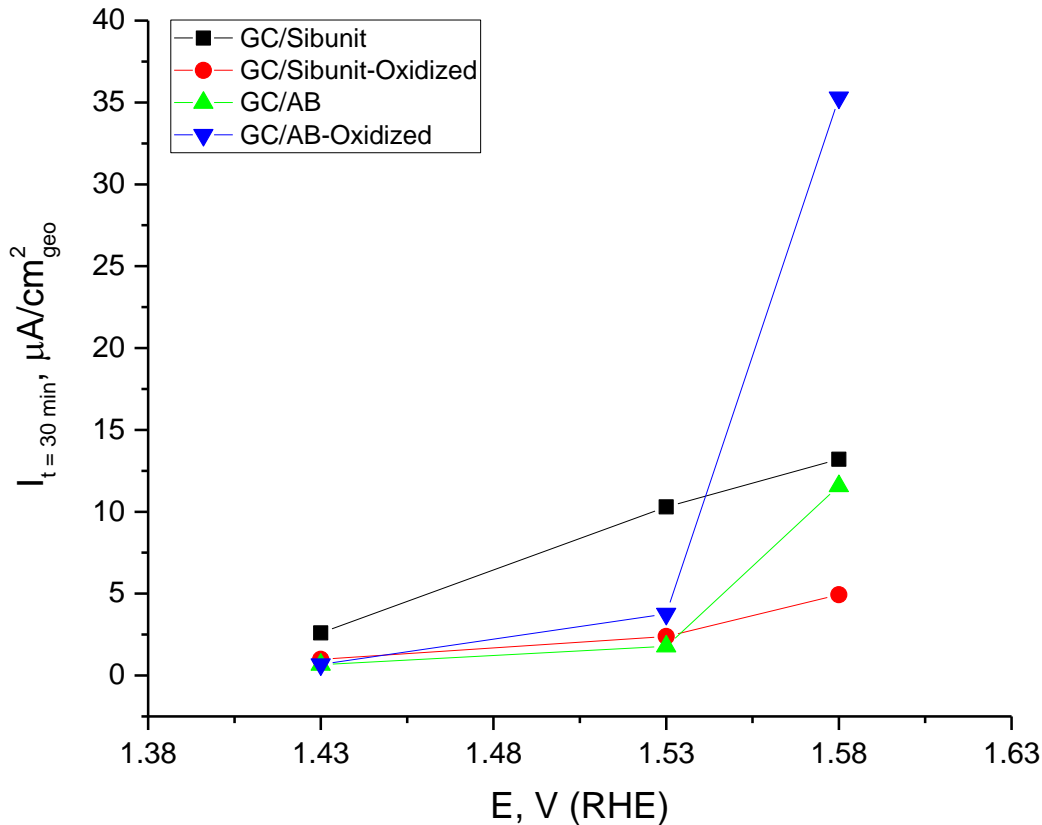


Различные группы на поверхности углерода:

- (1) карбоксильная,
- (2) фенольная,
- (3) водородная (неактивна),
- (4) карбонильная,
- (5) ангидридная,
- (6) лактонная

# Принудительная пассивация углеродных связующих

8



**Незначительный рост ёмкости после принудительной пассивации**

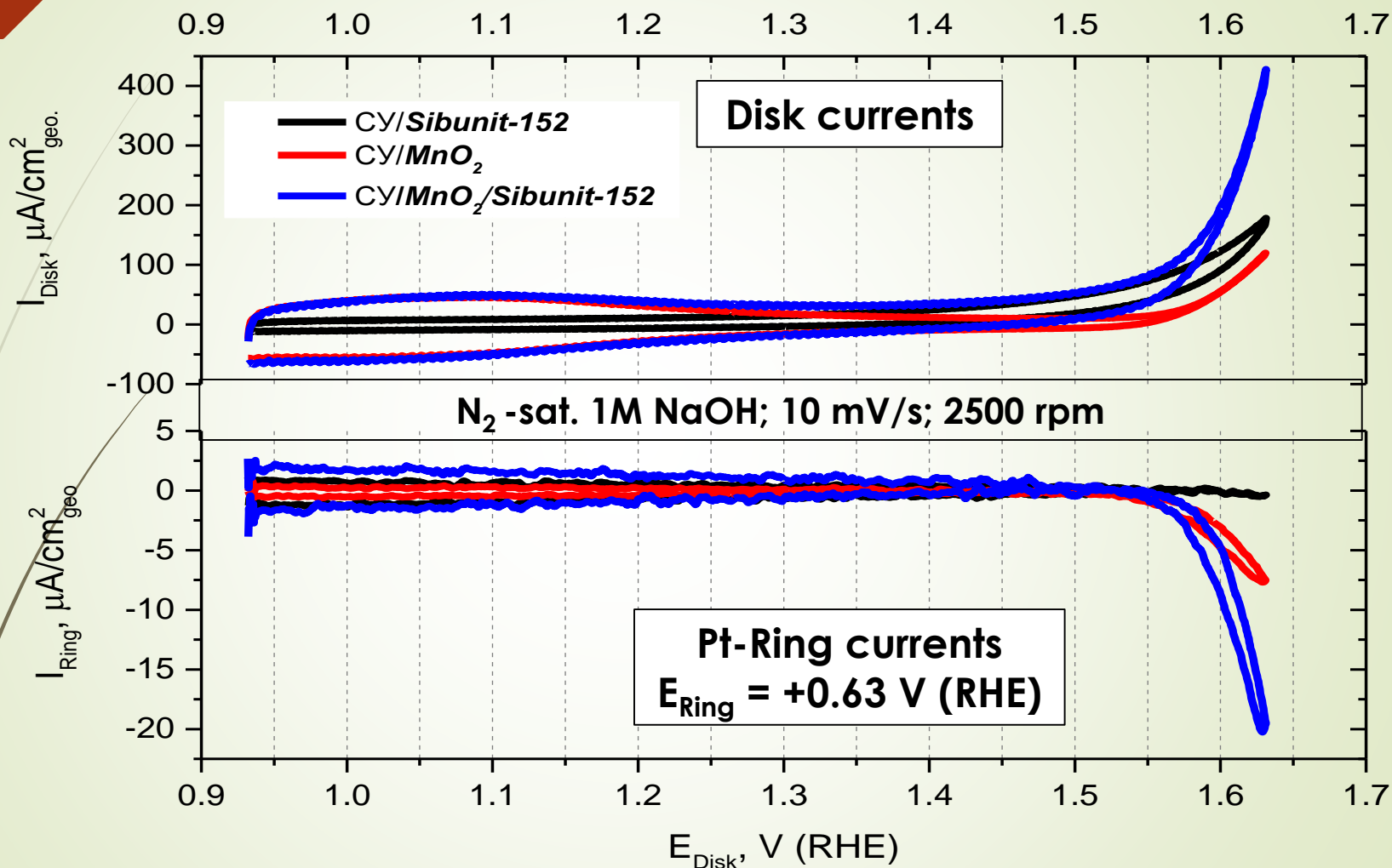
Обозначение материала	$E_{\alpha}, \text{V (RHE)}$	Во сколько раз увеличилась ёмкость
Sibunit	1.43	1.14
	1.53	1.49
	1.58	1.48
Sibunit-Oxidized	1.43	1.23
	1.53	1.11
	1.58	2.32
AB	1.43	1.34
	1.53	1.27
	1.58	1.71
AB-Oxidized	1.43	1.34
	1.53	1.18
	1.58	1.27
NTB	1.43	0.87
NTB-Oxidized	1.43	0.92

**Токи коррозии углеродов до/после принудительной пассивации**



# Вклад углеродного связующего в OER

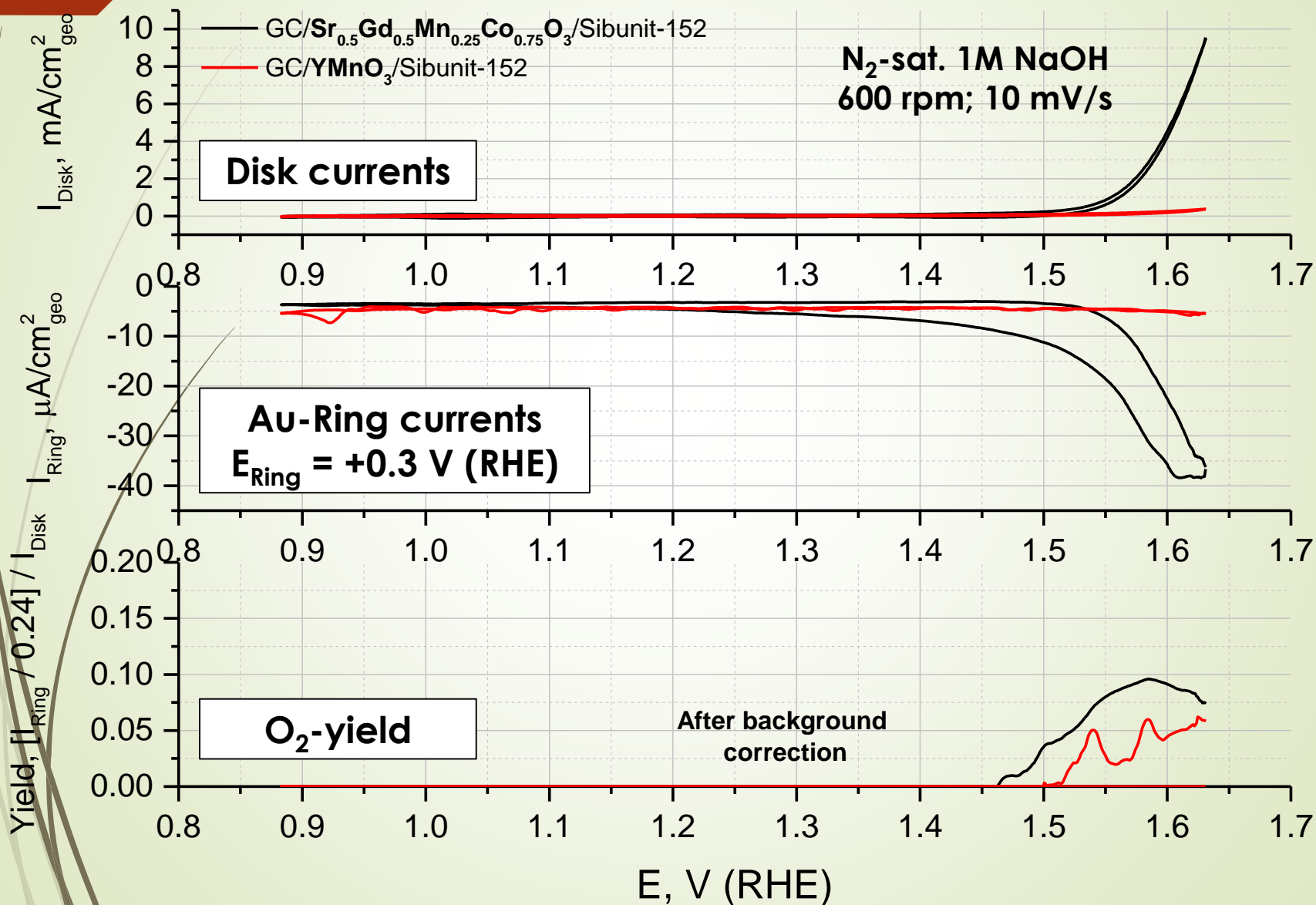
9



**Реакция OER протекает на оксидах неблагородных металлов, но не протекает на углероде.**

# OER-тестирование НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

10



# План дальнейшей работы

11

1. **Продолжение OER-исследования** имеющихся катализаторов в их смесях с углеродным связующим (методом RRDE с Au-кольцом)
2. **ORR-, OER- и [ORR+OER]-исследование** новых катализаторов в их смесях с углеродным связующим (методами RDE и RRDE)
3. **Продолжение тестирования неуглеродных связующих** (Ag, Au) в их смесях с оксидными катализаторами в реакциях ORR и OER: поиск оптимального состава для приготовления композиций

**Сделан стендовый доклад на конференции «Ломоносов-2016»**

**Планируется публикация статей по результатам RDE-/RRDE-исследований в Страсбурге**

# Выполнение учебного плана

12

## 1. Сданы **кандидатские экзамены:**

1. по философии – на «отлично»
2. по английскому языку – на «отлично»

## 2. Зачтены **курсы по гуманитарным дисциплинам:**

1. II семестр – «Методика преподавания естественно-научных дисциплин»
2. III семестр – «Основы патентоведения»

## 3. Зачтены **спецкурсы:**

1. II семестр – «История электрохимии»
2. III семестр – «Процессы переноса электрона в химических системах»

## 4. **Педагогическая практика:** (II семестр) – руководство курсовой работой по неорганической химии ст. 111 гр. Т.И. Архиповой – защищена на «отлично»

**Спасибо за внимание!**