

УДК 541.135

Н. В. Мальцева^{1,2}, М. В. Лебедева^{1,2}, С. И. Мосеенков²,
П. М. Елецкий² В.Л.Кузнецов², Д.В. Козлов^{1,2},

¹ Новосибирский государственный Университет, Новосибирск, Россия

² Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

РОЛЬ СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА И ОБРАЗОВАНИИ H₂O₂

H₂O₂ находит широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и во многих других областях. В настоящее время, его коммерческое производство основано на окислении антрахинона, с использованием никелевых или палладиевых катализаторы. Высокая стоимость катализаторов и органических растворителей побуждает исследователей искать более дешёвые и экологически чистые методы для производства H₂O₂. Одним из таких методов является электрохимическое восстановление кислорода, которое помимо прочего обеспечивает производство H₂O₂ на месте его использования, что сокращает затраты, связанные с транспортировкой и хранением.

В настоящее время, углеродные материалы (УМ) исследуют как перспективные катализаторы реакции восстановления кислорода (РВК) с высокой селективностью к H₂O₂ [1-5]. Основными достоинствами УМ является низкая стоимость, простота синтеза, доступность, разнообразие модификаций, высокая электропроводность, механическая и электрохимическая стабильность в реакционных условиях. Основные факторы, определяющими каталитическую активность УМ в РВК - это текстурные и структурные характеристики, химия поверхности. Пористые УМ могут способствовать эффективному массопереносу реагентов в слое катализатора [3], однако образованный H₂O₂ может задерживаться в порах и разлагаться [2]. Определённые конфигурации дефектов на поверхности УМ, позволяют улучшить адсорбцию кислорода и десорбцию интермедиатов для увеличения селективности к H₂O₂ в РВК, что подтверждено расчётами теории функционала плотности (ТФП) [3]. Изменение энергии адсорбции промежуточных продуктов РВК, селективности, количества активных центров также возможно благодаря введению гетероатомов [1]. Однако наличие гетероатомов на поверхности может привести к неоднородному распределению каталитических центров и изменению активности материала в РВК [4].

В данной работе различные УМ такие как Сибунит, сажи, активированные угли и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ)

были исследованы рядом физико-химических (азотная порометрия, РФЭС, ПЭМ, ТПД) и электрохимических методов для установления влияния пористой структуры и поверхностного состава на каталитическую активность и селективность к H_2O_2 в РВК в щелочной среде. Удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЕТ}}$) исследованных материалов, представленная в таблицах 1 и 2, варьируется в диапазоне от 327 до 2000 $\text{м}^2/\text{г}$; пористая структура меняется от мезопористой до микромезопористой с фракцией микропор $\sim 50\%$; на поверхности содержатся различные гетероатомы (О и др.); каждый образец имеет свою уникальную морфологию, состоящую из аморфных частиц, углеродных сеток и графеновых слоёв.

Таблица 1 – Физико-химические и электрокаталитические характеристики исследуемых углеродных материалов.

Образец	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ}/V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$	О, ат.%	I_D/I_G	z	$i_{\text{кин}}$, А/г	$\Phi\mathcal{E}$, %	$W_{\text{H}_2\text{O}_2}$, ммоль/г _{кат} ·ч
Сиб-1562	449	0.86/~0	4.5	3.2	2.0	3.7	55	135
КВ-300	858	1.09/0.043	3.3	2.6	2.1	1.3	50	115
КВ-600	1418	2.97/0	1.5	3.0	2.1	2.3	50	44
ВР-2000	1312	2.64/0.31	1.9	2.4	2.2	4	65	108
РШ-1100	1100	1.11/0.22	7.0	0.4	2.1	8	65	62
S-AR2	1456	0.76/0.39	6.6	н/о	1.6	8	н/о	н/о
S8	2000	1.36/0.71	8.3	3.9	2.2	8.3	59	140

$S_{\text{БЕТ}}$ – удельная площадь поверхности, V_{Σ} – общий объем пор, V_{μ} – объем микропор, I_D/I_G – мера дефектности поверхности, z – число электронов, $i_{\text{кин}}$ – плотность кинетического тока, $\Phi\mathcal{E}$ – фарадеевская эффективность, $W_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – выход H_2O_2

На основании исследований с использованием метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и приближения Коутецкого-Левича установлено, что исследованные УМ могут выступать в качестве катализаторов получения H_2O_2 в процессе электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде (таблица 1 и 2). Показано, что средний диаметр пор, содержание кислорода на поверхности и дефектность материала оказывают сильное влияние на РВК в щелочной среде. Наличие крупных мезопор в материале приводит к снижению скорости РВК в 1,5–5 раз. При содержании кислорода более 4 ат.% дефектность поверхности и содержание кислорода оказывают равнозначное влияние, а изменение скорости РВК связано как с изменением количества активных центров, так и с изменением скорости адсорбции кислорода, десорбции интермедиатов на/с поверхности материала. При содержаниях кислорода менее 4 ат.% дефектность поверхности оказывает большее

влияние на скорость протекания РВК, за счёт увеличения количества центров адсорбции молекулы кислорода. Выход H_2O_2 ($W_{H_2O_2}$) на углеродных материалах может варьироваться от 44 до 140 ммоль/(г·ч), а фарадеевская эффективность (ФЭ) составляет 50-65%, что связано с разной степенью разложения H_2O_2 , на которую в большей степени влияют дефекты структуры материала.

Для определения влияния кислородных функциональных групп на РВК были исследованы катализаторы на основе МУНТ, имеющие схожие текстурные характеристики (таблица 2), но различающиеся содержанием и типом кислородных групп на поверхности. Образцы были получены из предварительно окисленных азотной кислотой МУНТ с последующим восстановлением H_2 в диапазоне температур 300–500 °С. Обнаружено, что восстановительная температурная обработка увеличивает активность в 2.5–3 раза и селективность катализаторов к H_2O_2 с 65% до 75–78%. Восстановление при 300 °С приводит к удалению карбоксильных групп (рис 1), что позволяет увеличить выход на 13%. Дальнейшее увеличение температуры восстановления приводит к постепенному изменению состава кислородсодержащих групп с преобладанием все более восстановленных форм и уменьшению содержания кислорода, что снижает выход H_2O_2 из-за падения количества активных центров. Сохранение высокой селективности связано с уменьшением степени разложения H_2O_2 на образцах с низким содержанием кислорода на поверхности из-за уменьшения дефектности материала.

Таблица 2 – Физико-химические и электрокаталитические характеристики катализаторов на основе МУНТ

Название	$S_{БЕТ}$, м ² /г	V_{Σ}/V_{μ} , см ³ /г	O, ат.%	I_D/I_G	z	$i_{кин}$, А/г	ФЭ, %	$W_{H_2O_2}$, ммоль/г _{кат} ·ч
МУНТ-0	327	1.34/0	6.7	1.4	2.0	26.6	65	320
МУНТ-300	347	1.45/0	5.2	1.2	2.0	76.0	78	340
МУНТ-400	356	1.46/0	3.4	1.1	2.1	55.0	75	220
МУНТ-500	358	1.48/0	2.6	1.1	2.1	60.0	75	180

$S_{БЕТ}$ – удельная площадь поверхности, V_{Σ} – общий объем пор, V_{μ} – объем микропор, I_D/I_G – мера дефектности поверхности, z – число электронов, $i_{кин}$ – плотность кинетического тока, ФЭ – фарадеевская эффективность, $W_{H_2O_2}$ – выход H_2O_2

Таким образом при низком содержании кислорода структурные дефекты оказывают наибольшее влияние на эффективность получения H_2O_2 . Высокое содержание кислорода и определённый тип функциональных групп способствует увеличению выхода и активности

катализатора в несколько раз. А наличие крупных мезопор приводит к снижению скорости РВК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского государственного университета, проект № FSUS-2025-0014

ЛИТЕРАТУРА

1 Y. Jiang and all Selective electrochemical H₂O₂ production through two-electron oxygen electrochemistry // *Advanced Energy Materials*.-2018.-8, 31.- p. 1801909

2 Z. Qiang, J.-H. Chang and C.-P. Huang Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions // *Water research*.-2002.-36, 1.- p. 85-94

3 S. Chen, and all Defective carbon-based materials for the electrochemical synthesis of hydrogen peroxide // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.-2018.-6, 1.- p. 311-317

4 M. Assumpção, and all A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports // *Carbon*.-2011.-49, 8.- p. 2842-2851

5 N. Maltseva, S. Moseenkov, M. Lebedeva and D. Kozlov Influence of conditions for modification of oxidized carbon nanotubes on the catalytic activity and selectivity in the oxygen reduction reaction to hydrogen peroxide // *Russian Journal of Electrochemistry*. -2024. -60, 7. –p. 544-556.