

# СПЕЦИФИКА ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ В КАТОДНОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Комарова Наталья Семеновна

Институт проблем химической физики РАН, Московская область, г. Черноголовка

Согласно современным представлениям перенапряжение большинства электродных процессов определяется перенапряжением переноса первого электрона, поскольку образующиеся на этой одноэлектронной стадии интермедиаты (ИМ) (радикалы или ион-радикалы) являются гораздо более реакционноспособными, чем исходное вещество. Зачастую эта величина превышает катодный предел электрохимической стабильности растворителя, что, в частности, делает невозможным проведение многих практически важных процессов в водных растворителях. В кинетических методах исследования эта лимитирующая стадия успешно обходится путем гомогенной генерации ИМ эмиссионным, радиационным либо фотохимическим путями с последующей регистрацией их электродных реакций. Однако принципиальным недостатком указанных методов является их крайне низкая токовая эффективность, практически исключающая наработку конечного продукта электрохимического процесса. С другой стороны, обнаруженная и всесторонне исследованная в 60-80 гг. прошлого столетия [1] электрохимическая генерация сольватированных электронов ( $e_s^-$ ) хотя и превосходит по токовым характеристикам обычный способ протекания электродных реакций, но не нашла применения в электросинтезе из-за крайне высоких значений используемых катодных потенциалов и необходимости вследствие этого использования дорогостоящих и токсичных растворителей, нуждающихся в тщательной очистке.

Ситуация изменилась после появления электродов на основе наноструктурированного углерода. В результате интенсивного исследования в течение последних 10 лет на многочисленных примерах было показано, что на электродах, содержащих углеродные нанотрубки различной морфологии, происходит снижение перенапряжения протекания электрохимических реакций [2]. При этом многие авторы связывают высокую каталитическую активность таких электродов с наличием топологических дефектов на поверхности или концах нанотрубок, см. например [3]. В частности снижение перенапряжения выделения металлов на дефектах нанотрубок широко используется для их визуализации [4].

Авторами данной работы было предположено, что участки поверхности наноструктурированных материалов, имеющие высокую кривизну, к которым относятся топологические дефекты, являются эмиттерами инжекции электронов из электрода в раствор электролита уже при умеренных катодных потенциалах. Эта гипотеза позволяет объяснить наблюдаемую электрокаталитическую активность таких электродов в катодных процессах заменой затрудненной гетерогенной реакции переноса первого электрона на быструю гетерогенную реакцию субстрата с инжектированным электроном. Ближайшей аналогией такого процесса является экспериментально установленный факт наличия автоэлектронной эмиссии из кончиков нанотрубок на границе с вакуумом.

Подтверждение или опровержение гипотезы о возможности инжекции электронов из атомарно острых краев углеродных нанотрубных структур в раствор электролита при умеренных катодных потенциалах имеет принципиальное значение для развития теоретических представлений о переносе электрона – элементарном акте любой электродной реакции. С другой стороны, наличие этого эффекта открывает широкие возможности по управлению ходом электродного процесса путем изменения морфологии электрода, что имеет несомненный практический интерес, т.к. позволит обойти потенциалопределяющую гетерогенную реакцию переноса первого электрона путем инжекции электронов в раствор с последующим вовлечением электрохимически стабильного деполаризатора в гомогенные реакции с сольватированными электронами. Это открывает перспективы существенного расширения

номенклатуры исходных веществ, пригодных для проведения электросинтезов при умеренных катодных потенциалах в водных растворах.

**Цель представленной работы** заключается в исследовании инъекции электронов из атомарно острых краев углеродных наноструктурированных электродов в растворы электролитов при умеренных катодных потенциалах. В качестве объектов исследования были использованы три типа углеродных наноструктур: нанобумажных, колончатых и нитевидных, электронные изображения которых представлены на рис. 1 (а, б, в, г).

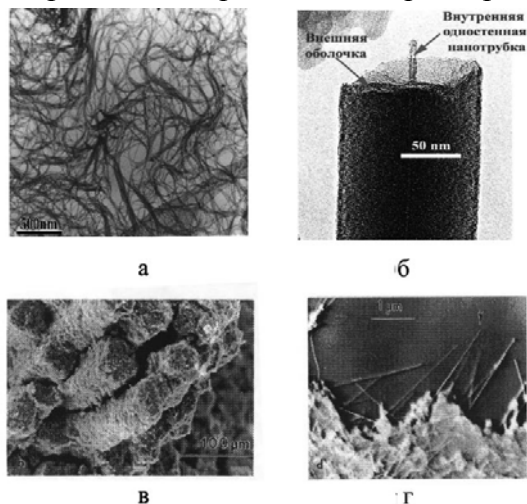


Рис. 1. Электронные изображения нанобумажной (а), нитевидной (б), колончатой (в) структур и вершины колончатой структуры (г).

восстановления электрохимически устойчивых соединений на углеродных наноструктурированных электродах при умеренных катодных потенциалах в водных растворах.

Авторы данной работы впервые установили факт наличия инъекции на границе углеродный наноструктурированный электрод – электролит при умеренных катодных потенциалах на основании нижеуказанных экспериментальных фактов: возникновения темно-синего раствора сольватированных электронов в ГМФА вблизи углеродных наноструктурированных электродов одновременно с подъемом тока на циклических вольтамперограммах (ЦВА), которые наблюдаются при  $-1.2 - 1.4$  В, (рис. 2); прирост объема раствора ГМФА при инъекции  $e_s^-$ , деструкции тетрафторэтилена при соприкосновении с темно-синей областью раствора, исчезновение окраски раствора при повышении температуры; совпадение ЭПР-спектра замороженного синего раствора со спектром свободного электрона. В нашем случае регистрируемый сигнал представлял узкую синглетную линию с  $\Delta H = 0.58$  мТ и величиной g-фактора, равной 2.0024, значение которого близко к значению g-фактора свободного электрона (рис. 3) [5]. Необходимо подчеркнуть, что все эти данные полностью соответствуют результатам, полученным ранее при выделении  $e_s^-$  в растворы ГМФА в далекой катодной области потенциалов ( $\leq -3.8$  В) на гладких электродах [1].

Исследования были сосредоточены на решении следующих задач:

1. Получить бесспорные доказательства генерации электронов из углеродных наноструктурированных электродов при умеренных катодных потенциалах в органических и водных растворителях. В качестве основного растворителя для доказательства наличия эффекта инъекции был выбран гексаметилфосфортриамид (ГМФА) по той причине, что время жизни сольватированных электронов в нем при комнатной температуре достигает сотен минут, а их наличие в электролите окрашивают раствор в темно-синий цвет [1].

2. Выявить взаимосвязь морфологии изучаемых электродов с наличием тока инъекции электронов.

3. На примере нитрат-иона изучить механизм восстановления электрохимически устойчивых соединений на углеродных наноструктурированных электродах при умеренных катодных потенциалах в водных растворах.

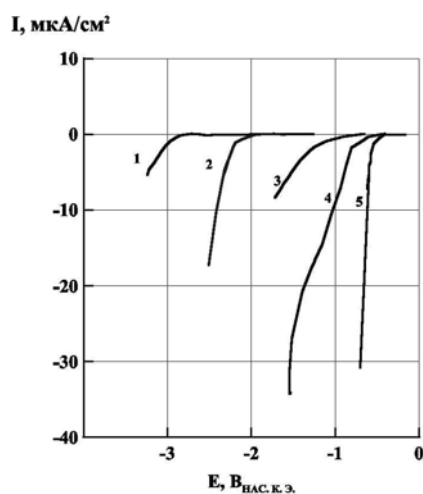


Рис. 2. Вольтамперограммы полированного медного (1), заостренного вольфрамового (2), нанобумажного (3), колончатого (4) и нитевидного (5) электродов в растворе ГМФА + 0.2 М NaClO<sub>4</sub>. Скорость развертки потенциала – 0.05 В/с.

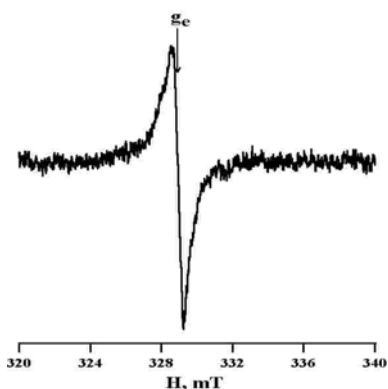


Рис. 3. ЭПР-спектр электрона, электрохимически генерированного в растворе ГМФА при  $E = -1.2$  В.  $T = 77$  К.

углеродных структур в ГМФА (см. рис. 2) сохраняется и в водных растворах, т.е. наиболее эффективным эмиттером электронов среди углеродных наноструктур является нитевидная структура, а наименее эффективным – электрод из нанобумаги. По-видимому, этот факт объясняется, различным количеством эмиссионных центров на единицу площади.

Таким образом, использование электродов, содержащих элементы большой кривизны, в

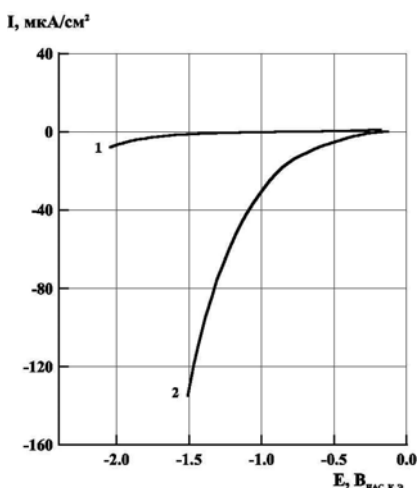


Рис. 4. Ток восстановления нитрат-иона на стеклоуглеродном (1) и колончатом углеродном (2) электродах. Электролит –  $0.1$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.01$  М  $\text{NaNO}_3$ . Скорость развертки потенциала –  $0.05$  В/с.

качестве эмиттеров электронов приводит к замене лимитирующей гетерогенной стадии переноса первого электрона на быструю гомогенную реакцию взаимодействия  $e_s^-$  с исходным веществом, что является перспективным путем снижения перенапряжения разряда стабильных соединений. Снижение перенапряжения восстановления электрохимически устойчивых соединений формально сводится к значительному усилению электрокаталитических свойств электродов, содержащих острые элементы на поверхности по сравнению с гладкими электродами, что открывает перспективы их возможного использования в электросинтезе при умеренных катодных потенциалах. В качестве примера такого снижения на рис. 4 показан ток восстановления электрохимически стабильного соединения – нитрата натрия, на стеклоуглеродном и углеродных наноструктурированных электродах соответственно. Из представленного рисунка видно, что восстановление этого соединения начинается уже при  $E \approx -1.3$  В, а на стеклоуглеродном электроде ток отсутствует даже при самых катодных потенциалах.

Несомненно, что наиболее интересным с практической стороны является изучение электрохимического поведения углеродных нанотрубных структур в водных растворах. Поскольку визуализация электронов в водных растворах невозможна, то по этой причине при обработке данных рассматривалась разность токов в растворах, содержащих и не содержащих электрохимически индифферентные акцепторы  $e_s^-$ . Обнаруженная закономерность расположения ЦВА в ряду

углеродных наноструктур в ГМФА (см. рис. 2) сохраняется и в водных растворах, т.е. наиболее эффективным эмиттером электронов среди углеродных наноструктур является нитевидная структура, а наименее эффективным – электрод из нанобумаги. По-видимому, этот факт объясняется, различным количеством эмиссионных центров на единицу площади.

При сравнении фотоэмиссионных данных и вольтамперограмм на наноструктурированных электродах при различной ионной силе раствора для нитрата натрия экспериментально показано соответствие аномального сдвига вольтамперной волны восстановления нитрат-иона при разбавлении раствора с фотоэмиссионными данными. Такое сходство подтверждает, что механизм восстановления нитрата натрия на углеродных наноструктурированных электродах одинаков с таковым на ртутном электроде, для которого механизм однозначно установлен.

При сравнении фотоэмиссионных данных и вольтамперограмм на наноструктурированных электродах при различной ионной силе раствора для нитрата натрия экспериментально показано соответствие аномального сдвига вольтамперной волны восстановления нитрат-иона при разбавлении раствора с фотоэмиссионными данными. Такое сходство подтверждает, что механизм восстановления нитрата натрия на углеродных наноструктурированных электродах одинаков с таковым на ртутном электроде, для которого механизм однозначно установлен.

[1] Alpatova N.M., Krishtalik L.I., Pleskov Yu.V. Topic in current chemistry 138 (1987) 149–219

[2] McCreery R.L. Chemical Reviews 108 (2008) 2646–2687

[3] Wang F., Hu Sh. J. Electroanal. Chem., 580 (2005) 68–77

[4] Fan Y., Goldsmith B.R., Collins P.G. Nature mat., 4, (2005) 906

[5] Krivenko A.G., Komarova N.S., Piven' N.P. Electrochem Comm 9 (2007) 2364–236