

**УДК 544.653**

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АКРИДИНОМ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ**

*Гребенюк А.Г., Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Лобанов В.В.*

*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: grebenyuk\_ag@ukr.net*

Исследована каталитическая активность электродов из многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных акридином, в реакциях восстановления  $O_2$  и  $H_2O_2$ . В рамках самосогласованной теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка с базисным набором 3-21G рассчитана энергия адсорбции молекулы акридина на базальной и боковой поверхностях графеновой плоскости. На электродах, модифицированных акридином, восстановление  $O_2$  происходит при потенциале  $-0,25$  В, что на  $0,1$  В меньше, чем на немодифицированных.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, электровосстановление, квантовая химия.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Необходимость использования значительных количеств платины для изготовления электродов, каталитически активных в реакциях окисления водорода и восстановления кислорода, сдерживает широкое использование экологически чистых источников тока (топливных элементов); поэтому в настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на разработку неплатиновых катализаторов. Большое внимание было уделено исследованию каталитической активности углеродных материалов, в частности углеродных нанотрубок, в этой реакции [1-3]. Их недостаток состоит в образовании  $H_2O_2$  при восстановлении  $O_2$ , что ведет к снижению их потенциала [4]. Высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода проявляют фталоцианины и порфирины металлов подгруппы железа, однако они имеют низкую устойчивость, которая может быть повышена путем термообработки [5]. Азотсодержащие углеродные соединения катализируют восстановление  $H_2O_2$  [6]. В работе исследована каталитическая активность электродов из многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ), модифицированных акридином, в реакциях восстановления  $H_2O_2$  и  $O_2$ .

В рамках самосогласованной теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка с базисным набором 3-21G с помощью программного комплекса Firefly (версия 7.1G) [7] рассчитана энергия адсорбции молекулы акридина на базальной и боковой поверхностях графеновой плоскости, в качестве моделей которой использованы кластеры состава  $C_{24}H_{12}$  (молекула коронена) и  $C_{24}H_{10}$  (молекула

коронена с удаленными двумя соседними атомами водорода) соответственно. Результаты показывают, что на базальной поверхности графеновой плоскости молекула акридина адсорбируется плоско (равновесное расстояние составляет 341 пм, а энергия взаимодействия достигает -63 кДж/моль). При адсорбции на боковой грани энергия взаимодействия меньше (-52 кДж/моль), а образовавшаяся плоская структура имеет два коротких (около 200 пм) контакта C...H.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Углеродный нановолокнистый материал синтезировался пиролизом бензола на катализаторе, полученном при электроосаждении никеля на поверхность частиц терморасширенного графита из водных растворов [5]; при этом формируется покров из нанокристаллического никеля [6]. Полученный продукт содержал 20 мас.% катализатора и 80 мас.% углеродных нанотрубок [7]. Катализатор из конечного продукта удалялся обработкой 50 мас.% азотной кислотой при комнатной температуре в течение 48 ч. После тщательного промывания дистиллированной водой продукт отфильтровывали и сушили при 150 °С в течение 5 ч.

Значительная энергия адсорбции акридина на графеновой поверхности позволяет модифицировать поверхность углеродных нанотрубок методом адсорбции из раствора. Для этого в стакан, содержащий 50 мл водного раствора акридина с концентрацией  $10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>, добавляли 1 г углеродных нанотрубок и смесь выдерживали в течение 3 суток при периодическом перемешивании. Твердую фазу отделяли на бумажном фильтре и высушивали при 50 °С.

Циклические вольтамперограммы регистрировались на двухкоординатном самописце ПДА1 при поляризации рабочего электрода в трехэлектродной стеклянной ячейке в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Вспомогательный электрод - стержень из стеклоуглерода диаметром 2 мм. Электрод сравнения - насыщенный хлорид-серебряный электрод с потенциалом 0,202 В относительно нормального водородного электрода, который подсоединяли к ячейке капилляром Луггина. Рабочий электрод - полиэтиленовая пробирка диаметром 4 мм с отверстием в дне диаметром 3 мм, которое закрывали мембраной МК-41. Для исследования каталитической активности материала в реакции восстановления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> использовали пастовые электроды (стеклянные трубки с внутренним диаметром 2 мм и длиной 5 см, заполненные МСУНТ, смоченными вазелиновым маслом). Токоподвод осуществлялся через платиновую проволоку, плотно прижатую к электродной массе. Электролитом служил водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль·дм<sup>-3</sup>.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Механизм реакции восстановления O<sub>2</sub> на катализаторах, полученных термообработкой макроциклических соединений переходных металлов, до сих пор неясен, однако для соединений пиридинового ряда отмечается облегченный перенос

электрона [8]. Если на циклических вольтамперограммах электродов из МСУНТ при насыщении электродной массы аргоном не отмечаются какие-либо редокс-процессы (рис. 1, *а*), то на модифицированных электродах происходит восстановление акридина при потенциале  $-0,3$  В в щелочной и  $-0,2$  В в кислой среде. Процесс протекает обратимо со сдвигом потенциала  $60$  мВ, т.е. является одноэлектронным. Это обуславливает каталитическую активность в реакции восстановления  $O_2$  у электродов, модифицированных акридином. Если для электродов из МСУНТ при насыщении электродной массы кислородом характерно некоторое увеличение тока (рис. 1, *б*) из-за протекания реакции восстановления кислорода [2], то для модифицированных электродов на кривой появляется участок предельного тока при потенциале  $-0,25$  В, что связано с восстановлением  $O_2$ . Вероятно, происходит электрохимическое восстановление акридина и последующее химическое окисление восстановленной формы кислородом.

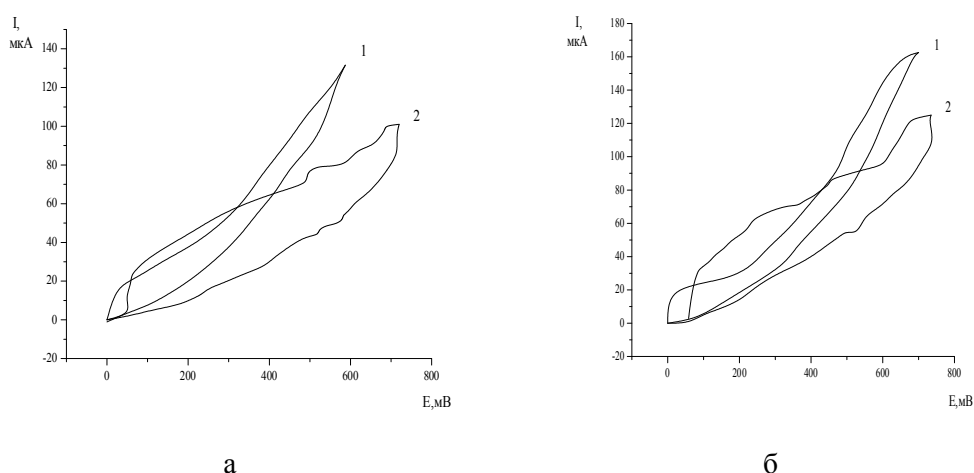


Рис. 1. Вольтамперограммы электродов в атмосфере аргона (*а*) и кислорода (*б*) из: 1 – УНТ, 2 – модифицированных акридином УНТ

Перспективность использования материала для изготовления катодов металл-воздушных источников тока или топливных элементов определяется наличием у него каталитической активности в реакции восстановления  $H_2O_2$ . Поэтому электроды, модифицированные акридином, были использованы для получения циклических вольтамперограмм в растворах, содержащих  $H_2O_2$  (рис. 2). При добавлении в электролит  $H_2O_2$  на вольтамперограммах отмечается участок предельного тока при потенциале  $+0,35$  В, что связано с ее восстановлением. При увеличении содержания  $H_2O_2$  в электролите процесс становится более выраженным и отмечается также на кривой обратной развертки.

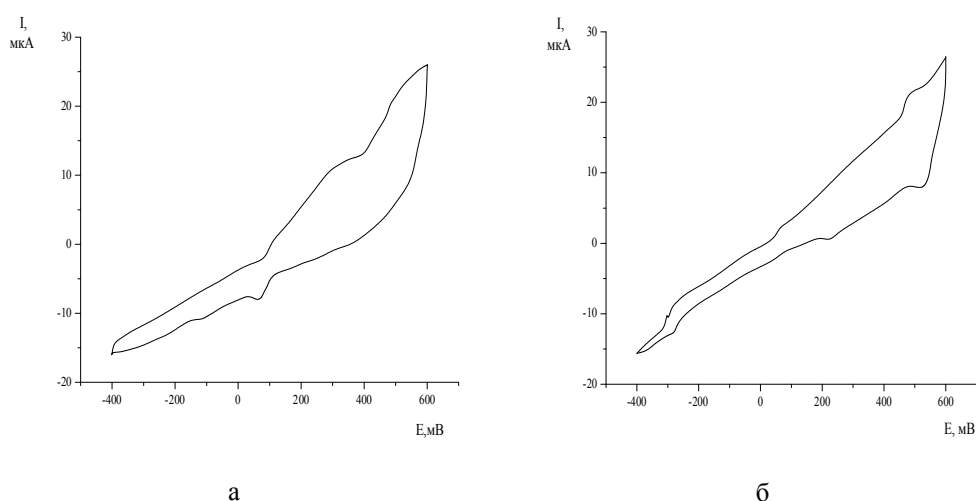


Рис. 2. Вольтамперограммы электродов из УНТ, модифицированных акридином, в растворах, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$ : *а* –  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, *б* –  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>

### ВЫВОДЫ

Каталитическая активность электродов, модифицированных акридином, в реакции восстановления пероксида водорода свидетельствует о восстановлении  $\text{O}_2$  на них по четырехэлектронной схеме. Несмотря на то, что в кислой среде восстановление  $\text{O}_2$  протекает более интенсивно, при циклировании электрода наблюдается снижение каталитической активности вследствие десорбции акридина с его поверхности.

### Список литературы

1. Tammeveski K. Surface redox catalysis for  $\text{O}_2$  reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes / K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 515. – P.101–112.
2. Kruusenberg I. The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in alkaline solution / I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – P.651–658.
3. Jurmann G. Electroreduction of oxygen of multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution / G. Jurmann, K. Tammeveski // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 597. – P.119–126.
4. Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications / J.H. Zagal, W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). –V. 2 (Electrocatalysis). – John Wiley and Sons, 2003.
5. Bin Wang. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction (Review) / Wang Bin // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 152. – P.1–15.
6. Qu D. Investigation of oxygen reduction on activated carbon electrodes in alkaline solution / D. Qu // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – P.1296–1301.
7. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic-structure system: A review / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, N 11. – P.1347–1363.
8. Strelko V.V. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry / V.V. Strelko, N.T. Kartel, I.N. Dukhno et al. // *Surface Sci.* – 2004. – V. 548. – P.281–290.

Гребенюк А.Г. Вплив модифікування акридином на електровідновлення молекулярного кисню на вуглецевих нанотрубках / А.Г. Гребенюк, Г.М. Загоровський, І.Г. Сидоренко, В.В. Лобанов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 83-87.

Досліджено каталітичну активність електродів із багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих акридином, в реакціях відновлення  $O_2$  та  $H_2O_2$ . В рамках самоузгодженої теорії збурень Меллера-Плессета другого порядку з базисним набором 3-21G розраховано енергію адсорбції молекули акридину на базальній та бічній поверхнях графенової площини. На електродах, модифікованих акридином, відновлення  $O_2$  відбувається при потенціалі  $-0,25$  В, що на  $0,1$  В менше, ніж на немодифікованих.

**Ключові слова:** багатостінні вуглецеві нанотрубки, електровідновлення, квантова хімія.

**Grebenyuk A.G. Effect of modifying with acridine on electroreduction of molecular oxygen on carbon nanotubes / A.G. Grebenyuk, G.M. Zagorovsky, I.G. Sydorenko, V.V. Lobanov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 83-87.**

Catalytic activity of the electrodes from carbon multi-wall nanotubes modified with acridine has been examined in reactions of reduction of  $O_2$  and  $H_2O_2$ . The adsorption energy of acridine molecule on both basal and side faces of graphene plane has been calculated within the second order Møller-Plesset perturbation theory with basis set 3-21G. On the electrodes modified with acridine,  $O_2$  is reduced at the potential of  $-0.25$  V what is lesser for  $0.1$  V than on unmodified ones.

**Keywords:** multi-wall carbon nanotubes, electroreduction, quantum chemistry.

*Поступила в редакцію 24.03.2011 г.*