На правах рукописи



Лебедева Эльгина Маратовна

МЕДНЫЕ, КОБАЛЬТОВЫЕ ПЕКТАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ПАЛЛАДИЕВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор,
Кадиров Марсил Кахирович

Официальные оппоненты: **Куропатов Вячеслав Александрович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, лаборатория металлокомплексов с редокс-активными лигандами, ведущий научный сотрудник;

Могучих Елизавета Антоновна, кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», Химический факультет, лаборатория наноструктурных материалов для электрохимической энергетики, старший научный сотрудник;

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «15» декабря 2026 года в $14^{\underline{00}}$ на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=185513&id_cat=141.

Автореферат разослан «___» октября 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент  Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Истощение запасов ископаемого топлива и ужесточение экологических требований делают необходимым переход к возобновляемым источникам энергии. В этих условиях особое значение приобретают протонообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ), позволяющие напрямую преобразовывать химическую энергию водорода в электрическую без образования парниковых газов. Одним из основных ограничений эффективности ПОМТЭ является медленная кинетика катодной реакции восстановления кислорода (РВК), существенно уступающая анодному окислению водорода. Дополнительное ограничение связано с низкой растворимостью молекулярного кислорода в водной фазе, что затрудняет его доставку к электроду при высоких плотностях тока. Совокупность кинетических барьеров и ограничений массопереноса приводит к значительному катодному перенапряжению и обусловливает необходимость создания высокоактивных и эффективных электрокатализаторов РВК.

Платина и материалы на её основе относятся к наиболее эффективным электрокатализаторам РВК, однако их широкое применение сдерживается высокой стоимостью, ограниченными природными запасами и чувствительностью к отравляющим примесям. Вследствие медленной кинетики РВК именно катодная сторона требует более высокой загрузки катализатора на основе драгоценного металла. Поэтому актуальной задачей является разработка электрокатализаторов РВК, позволяющих снизить содержание платины или полностью заменить её более доступными компонентами.

В настоящей работе рассмотрены два подхода. В качестве первого подхода рассмотрены наночастицы металлов платиновой группы, стабилизированные каликс[4]резорцинаренами. Ключевая проблема таких систем – сохранение дисперсности и электрохимически доступной поверхности металлической фазы, поскольку наночастицы термодинамически склонны к агрегации и укрупнению. Стабилизирующая матрица должна препятствовать этим процессам, не экранируя поверхность металла. Первоначально рассматривалась возможность получения платиновых наночастиц, однако в выбранных условиях восстановление прекурсора Pt(IV) до металлического состояния не происходило. В связи с этим был выбран палладий, для которого удалось получить стабилизированные металлические наночастицы. Выбор палладия обусловлен его принадлежностью к металлам платиновой группы и высокой каталитической активностью в РВК. Использование

каликс[4]резорцинаренов позволяет рассматривать стабилизацию не только как средство сохранения дисперсности, но и как способ формирования определённого молекулярного окружения металлической поверхности. Для оценки влияния природы функционального окружения выбраны каликс[4]резорцинарены с анионными карбоксилатными и катионными пиридиниевыми группами.

Второй подход заключался в полной замене драгоценного металла на более доступные переходные металлы. В качестве компонентов выбраны медь и кобальт, обладающие высокой каталитической активностью в РВК и значительно более доступные по сравнению с металлами платиновой группы. Для формирования металлсодержащих композиций выбран пектат натрия – природный полимер с карбоксилатными группами, способными координировать ионы переходных металлов. Такой подход позволяет одновременно отказаться от дорогостоящего благородного металла и сложного синтетического стабилизатора.

Цель исследования – оценка эффективности медных, кобальтовых пектатных композиций, а также палладиевых наночастиц, стабилизированных каликс[4]резорцинаренами, в качестве электрокатализаторов реакции восстановления кислорода в протонообменных мембранных топливных элементах.

Задачи исследования:

1. Разработать каталитические системы на основе серии пектатных композиций с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} с варьируемой степенью замещения (5–25 %), а также палладиевые наночастицы, стабилизированные двумя типами водорастворимых каликс[4]резорцинаренов (анионным карбоксилатным и катионным пиридиниевым);
2. Провести сравнительный анализ морфологии, структуры и электронного состояния активных центров с использованием комплекса физико-химических методов: электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС, ζ-потенциал), ИК- и УФ-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА);
3. Исследовать электрохимическое поведение полученных катализаторов в реакции восстановления кислорода в кислой среде (0,5 М H_2SO_4) с применением циклической вольтамперометрии (ЦВА) и метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ);
4. Определить кинетические параметры РВК: потенциал полуволны, предельный диффузионный ток, число переносимых электронов, коэффициент переноса заряда и критерий Семерано, а также установить механизм реакции;

5. Оценить потенциостатическую стабильность катализаторов в длительных хроноамперометрических экспериментах;

6. Собрать и испытать мембранно-электродные блоки (МЭБ) на основе разработанных катализаторов в качестве катодного слоя в реальном ПОМТЭ; измерить поляризационные и мощностные характеристики и провести сравнительный анализ с коммерческим катализатором Pt/C.

Научная новизна работы:

1. Впервые проведено систематическое сравнительное исследование композиций пектата натрия с медью и кобальтом в качестве электрокатализаторов РВК в кислой среде; установлены концентрационные оптимумы (20 % для Cu и 15 % для Co) и выявлены различия в механизме и стабильности, обусловленные природой металла.

2. Методом ЭПР-спектроскопии экспериментально подтверждено, что ионы Cu^{2+} в матрице пектата натрия образуют изолированные координационные центры с аксиальной симметрией (модель «яичной коробки») и сохраняют пространственную разделённость вплоть до 25 % замещения, что обеспечивает высокую дисперсность активных центров.

3. Показано, что природа стабилизирующего каликс[4]резорцинаренового лиганда (карбоксилатный анионный, пиридиниевый катионный) определяет не только дисперсность и стабильность палладиевых наночастиц, но и их каталитическую активность и механизм РВК; установлено, что анионный лиганд создаёт оптимальный интерфейс, обеспечивающий четырёхэлектронный путь и высокую удельную мощность в ПОМТЭ.

4. Осуществлена сравнительная оценка всех трёх типов катализаторов (Cu-, Co-композиции пектата и Pd-нанокомпозиции) относительно платинового эталона в составе МЭБ реального топливного элемента; показано, что значение удельной мощности к массе драгоценного металла у палладиевых наночастиц, стабилизированных карбоксилатным каликс[4]резорцинареном в 3,4 раза превышает показатель коммерческого платинового катализатора Pt/C.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей взаимосвязи состава, координационного состояния и структурных особенностей активных центров с электрокаталитическими свойствами материалов в реакции восстановления кислорода. Установлено влияние степени замещения меди и кобальта в пектатных композициях на их каталитическую активность, механизм протекания РВК и стабильность. Методом ЭПР подтверждено формирование изолированных координационных центров Cu^{2+} в матрице пектата натрия, что

позволяет связать особенности координационного состояния металла с высокой дисперсностью активных центров. Для палладиевых нанокомпозиций установлена взаимосвязь природы функциональных групп каликс[4]резорцинарена с каталитической активностью в РВК. Полученные результаты расширяют представления о влиянии координационного и молекулярного окружения активных центров на протекание РВК и могут быть использованы при разработке новых электрокаталитических систем.

Практическая значимость работы заключается в экспериментальном подтверждении принципиальной возможности применения композиций пектата натрия с ионами меди и кобальта, а также палладиевых наночастиц, стабилизированных каликс[4]резорцинаренами, в качестве катодных электрокатализаторов в реальных протонообменных мембранных топливных элементах. Предложенные каталитические системы могут быть использованы в качестве альтернативы дорогостоящим платиновым катализаторам в низкотемпературных топливных элементах, особенно в тех применениях, где критичны стоимость и доступность материалов. Результаты работы могут служить основой для дальнейших исследований по оптимизации состава, морфологии и технологических параметров нанесения каталитических слоёв, а также для разработки масштабируемых методов синтеза. Полученные данные могут быть востребованы в научно-исследовательских и инжиниринговых организациях, занимающихся созданием энергоустановок на возобновляемых источниках энергии.

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических и электрохимических методов. Синтез биополимерных композиций проводили методом лигандного обмена в водных растворах при контролируемом pH; палладиевые наночастицы получали химическим восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии каликсаренов. Структуру и морфологию исследовали методами ЭПР-спектроскопии (Bruker Elexsys E-500), АСМ (MultiMode V), ПЭМ (Hitachi HT7700), ДРС и ζ-потенциала (Zetasizer), ИК- (Bruker Vector 22) и УФ-спектроскопии (PerkinElmer), РФА (MD-10, Радикон). Электрохимические измерения проведены с использованием потенциостата Elins P-45X в трёхэлектродной ячейке со стеклоуглеродным рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения в 0,5 М H_2SO_4. Испытания в ПОМТЭ проводили на испытательной станции ElectroChem с МЭБ площадью 1 $см^2$ на основе мембраны Nafion® 115 и газодиффузионного слоя Sigracet® 25CC; загрузка катализатора составляла 1 $мг/см^2$.

Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием лицензионного программного обеспечения (OriginPro, Nova, ZView).

Достоверность результатов обеспечена использованием апробированных и стандартизованных электрохимических методик, применением сертифицированного аналитического оборудования, высокой воспроизводимостью экспериментальных данных (не менее трёх независимых измерений для каждой точки), корректным применением математических моделей (уравнения Рендлса-Шевчика, Коутецкого-Левича, Тафеля, Семерано) и хорошим согласием результатов, полученных в модельной электрохимической ячейке и в реальном топливном элементе. Сходимость данных и статистическая обработка подтверждают обоснованность сделанных выводов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Впервые установлены закономерности влияния содержания ионов меди и кобальта в композициях пектата натрия на их каталитическую активность, механизм и стабильность в реакции восстановления кислорода в кислой среде; определён оптимальный состав для каждого металла.
2. Методом ЭПР-спектроскопии впервые экспериментально подтверждена реализация модели «яичной коробки» для медных пектатных композиций, обеспечивающая изолированное состояние координационных центров Cu^{2+}.
3. Показана решающая роль природы стабилизирующего каликс[4]резорцинаренового лиганда (анионного карбоксилатного относительно катионного пиридиниевого) в формировании каталитической активности, стабильности и механизма РВК палладиевых наночастиц.
4. Впервые проведена сравнительная оценка разработанных катализаторов (Cu(20%) NaPG, Co(15%) NaPG и PdNP [CA(C_4OH-3COONa)$_4$]) относительно коммерческого Pt/C в составе мембранно-электродного блока реального ПОМТЭ, доказана их принципиальная работоспособность и перспективность как альтернативы платиновым системам.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: «The 8th Asian Symposium on Advanced Materials» (Новосибирск, 2023); I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2023); XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024); Третья Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Эльбрус,

2024); II Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2025); Всероссийская научно-практическая конференция «Экология промышленных городов» (Казань, 2025); V Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвящённая 70-летию академика О.Г. Синяшина (Казань, 2026).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Scopus, а также 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора. Соискатель лично участвовал в постановке научной проблемы, формулировке цели и задач исследования, разработке плана эксперимента, разработке всех исследуемых каталитических систем, проведении электрохимических измерений, сборке и тестировании мембранно-электродных блоков, обработке и интерпретации полученных данных. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, формулировании основных выводов и подготовке публикаций по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 9 таблиц, 2 схемы и список литературы из 181 наименования. Работа состоит из введения, четырёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов по металл-пектатным композициям и по палладиевым нанокомпозициям), заключения, списка сокращений и списка литературы.

Благодарности. Работа выполнена в лаборатории Физико-химической экологии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания № 124050300053-5 «Физико-химические основы наукоемких технологий для решения экологических проблем» и гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для реализации крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (075-15-2024-646) и на кафедре физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Во введении обоснована актуальность разработки электрокатализаторов РВК для ПОМТЭ, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна,

теоретическая и практическая значимости, положения, выносимые на защиту, методология и личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор литературы. Рассмотрены принцип работы ПОМТЭ и особенности механизма катодной РВК. Проанализированы платиновые катализаторы, причины их высокой эффективности и ограничения, связанные с высокой стоимостью, ресурсной обеспеченностью, отравлением и деградацией. Рассмотрены стратегии снижения содержания Pt и разработки неплатиновых систем, включая металл-азот-углеродные и биополимерные материалы. Отдельное внимание уделено стабилизации металлических наночастиц органическими лигандами и возможностям каликс[4]резорцинаренов.

На основании литературного анализа сформирована концепция работы, предусматривающая два направления: сохранение нанофазы металлов платиновой группы при одновременном снижении их количества и повышении эффективности использования за счёт супрамолекулярной стабилизации, а также полный переход к доступным переходным металлам, закрепленным в природной полимерной матрице.

Во второй главе описаны реагенты, получение каталитических композиций, приготовление каталитических чернил и методы электрохимического и физико-химического исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования медных и кобальтовых пектатных композиций, включая данные о структуре, электрохимической активности, механизме РВК, стабильности, морфологии и работе в составе ПОМТЭ.

В четвертой главе исследованы палладиевые наночастицы, стабилизированные функционализированными каликс[4]резорцинаренами, и установлена связь между природой стабилизирующего лиганда, структурой нанокомпозиций, электрохимическими характеристиками и работой в ПОМТЭ.

В заключении обобщаются результаты исследований, делаются выводы и приводятся рекомендации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Металл-пектатные композиции

Биополимерные композиции пектата натрия с ионами Cu и Co получены на основе цитрусового пектина (Classic C-401, степень этерификации 65 %). Сначала обработкой пектина NaOH при pH 8,5-9,0 синтезировали пектат натрия (NaPG), затем путём реакции лигандного обмена замещали ионы Na^+ на катионы M^{2+} (Cu^{2+}, Co^{2+}).

Получены координационные биополимеры со степенями замещения 5 %, 10 %, 15 %, 20 % и 25 %.

Медные пектатные композиции Cu(n%)-NaPG

ЭПР-исследование показало, что Cu^{2+} встраиваются в матрицу пектата натрия в виде пространственно разделенных координационных центров с аксиальной симметрией, характерной для тетрагонально-искаженного октаэдрического окружения. Отсутствие диполь-дипольного уширения ЭПР-линий во всем диапазоне 5-25 % подтверждает сохранение изолированного состояния центров и реализацию модели «яичной коробки» (Рисунок 1).

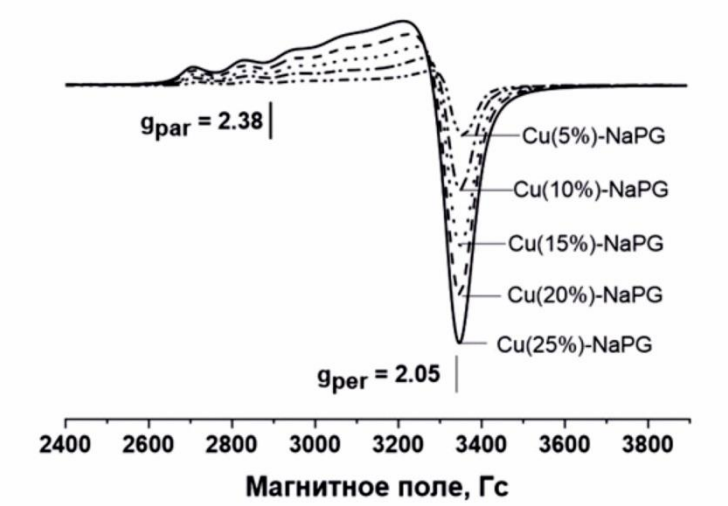


Рисунок 1 – Спектры ЭПР медных пектатных композиций Cu(n%)-NaPG при разных концентрациях иона меди

Таблица 1 – Значения катодного пикового потенциала Cu(n%)-NaPG в РВК и смещение пикового потенциала относительно катодного пика СУ в РВК ($E_{пик}$ = -507 мВ)

Образец	$E_{пик}$, мВ отн. Ag/AgCl	Смещение отн. СУ, мВ
Cu(5%)-NaPG	-240	267
Cu(10%)-NaPG	-256	251
Cu(15%)-NaPG	-244	263
Cu(20%)-NaPG	-240	267
Cu(25%)-NaPG	-272	235

Электрохимические измерения показали зависимость активности от степени замещения ионов металла. Циклическая вольтамперометрия в 0,5 М H_2SO_4,

насыщенном кислородом, показала выраженную электрокаталитическую активность всех исследованных композиций в отношении восстановления кислорода. По сравнению с чистым стеклоуглеродным (СУ) электродом потенциал восстановления кислорода смещается в положительную область на 235-267 мВ (Таблица 1). Такое смещение пикового потенциала $E_{пик}$ свидетельствует о снижении перенапряжения реакции восстановления кислорода при использовании медь-пектатных композиций.

Для установления особенностей протекания реакции восстановления кислорода на поверхности медь-пектатных композиций была исследована зависимость параметров катодного пика от скорости развертки потенциала. Исследование зависимости катодного пикового тока (I_n) от квадратного корня скорости развертки потенциала ($v^{1/2}$) и значений критерия Семерано (0,5 для Cu(5-15%), 0,62 для Cu(20%) и 0,64 для Cu(25%)) показало преимущественно диффузионный характер ограничения скорости восстановления кислорода на исследованных медных пектатных композициях (Рисунок 2). Таким образом, с ростом содержания меди появляется небольшой вклад адсорбционной составляющей, но доминирующим остается массоперенос кислорода.

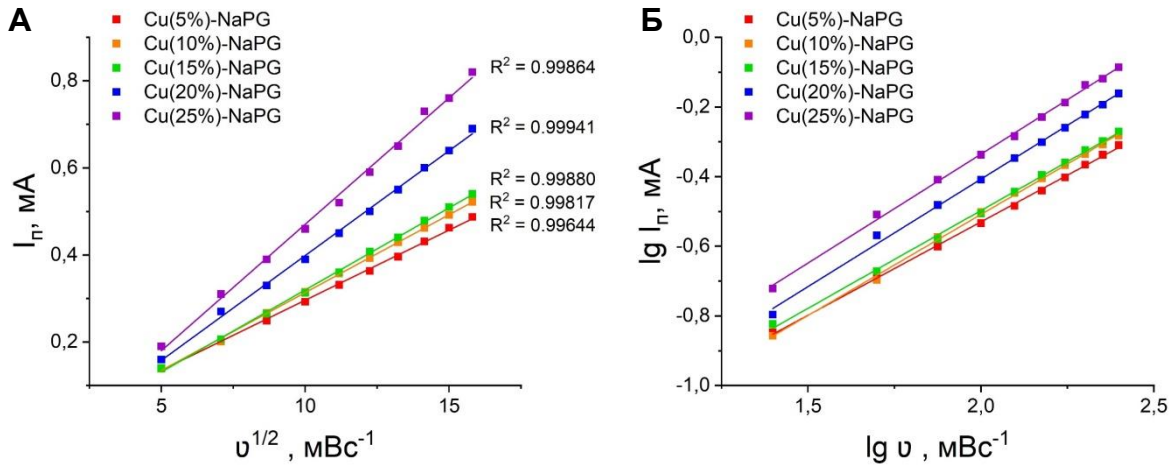


Рисунок 2 – (**А**) Зависимость I_n от $v^{1/2}$ и (**Б**) зависимость логарифма пикового тока $lg\ I_n$ от логарифма скорости развертки $lg\ v$

Для оценки устойчивости медь-пектатных композиций при длительной электрохимической работе были проведены потенциостатические испытания продолжительностью 3 ч. Потенциостатические испытания в течение 3 ч показали снижение тока на 60, 52, 42, 43 и 44 % для Cu(5-25%)-NaPG соответственно.

Для выяснения механизма РВК были записаны кривые линейной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в водном растворе 0,5 М H_2SO_4, насыщенном кислородом. Исследование на вращающемся дисковом электроде

позволило определить число электронов *n*, участвующих в реакции восстановления кислорода, и значения потенциала полуволны $E_{1/2}$ (Таблица 2). Число переносимых электронов является одним из ключевых параметров, характеризующих механизм РВК. Значение *n*, близкое к 4, соответствует преимущественному прямому четырехэлектронному восстановлению кислорода до воды, тогда как приближение к 2 свидетельствует о значительном вкладе двухэлектронного пути с образованием пероксида водорода. Наиболее благоприятные характеристики получены для Cu(20%)-NaPG. Для него число переносимых электронов по данным ВДЭ составило *n* = 3,95, что соответствует преимущественно четырехэлектронному восстановлению кислорода до воды. Для сравнения, *n* составляло 3,42 для Cu(5%)-NaPG, 3,00 для Cu(10%)-NaPG, 3,11 для Cu(15%)-NaPG и 3,22 для Cu(25%)-NaPG. Дополнительным показателем эффективности для катализатора Cu(20%)-NaPG является его значение полуволнового потенциала -165 мВ отн. Ag/AgCl. По сравнению с другими образцами из данной серии для Cu(20%)-NaPG характерно более положительное положение полуволнового потенциала, что соответствует более благоприятному протеканию РВК с точки зрения требуемого электродного потенциала.

Таблица 2 – Значения числа перенесенных электронов и полуволновых потенциалов для Cu(n%)-NaPG, полученных при вращении дискового электрода 800 об/мин

Образец	Число электронов, n	$E_{1/2}$, мВ
Cu(5%)-NaPG	3,42	-165
Cu(10%)-NaPG	3,00	-212
Cu(15%)-NaPG	3,11	-183
Cu(20%)-NaPG	3,95	-165
Cu(25%)-NaPG	3,22	-176

Совокупность всех полученных результатов позволяет рассматривать Cu(20%)-NaPG как наиболее перспективную композицию среди исследованных для эффективного электрокаталитического восстановления кислорода.

Далее была проведена оценка практического применения разработанного катализатора путем испытаний мембранно-электродных блоков в протонообменном мембранном топливном элементе. Катодным катализатором служила композиция Cu(20%)-NaPG на углеродном носителе (загрузка – 1 мг/см^2), анодным – коммерческий Pt/C (загрузка Pt – 1 мг/см^2). Для сравнения исследованы референсные МЭБ: Pt/C/Nf/Pt/C и Pt/C/Nf/Vulcan XC-72/C. Диагностические кривые и числовые

показатели основных параметров представлены на Рисунке 3 и в Таблице 3. В составе МЭБ Cu(20%)-NaPG обеспечил максимальную плотность мощности 6,97 мВт/см^2 и максимальную плотность тока 36,3 мА/см^2. Полученное значение примерно на порядок выше результата для чистого углеродного носителя Vulcan XC-72 (0,64 мВт/см^2), что подтверждает принципиальную возможность использования Cu(20%)-NaPG в качестве катодного катализатора реакции восстановления кислорода в протонообменных топливных элементах.

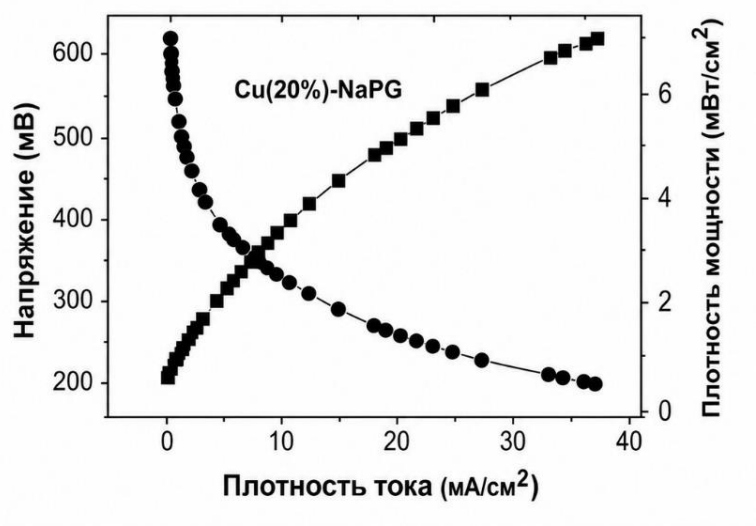


Рисунок 3 – Диагностические кривые МЭБ на основе Pt/C/Nf/ Cu(20%)-NaPG/C

Таблица 3 – Напряжение холостого хода НХХ, максимальные плотности тока (*j*) и мощности (*P*), полученные с МЭБ: Pt/C/Nf/Cu(20%)-NaPG/C, Pt/C/Nf/Pt/C и Pt/C/Nf/Vulcan XC-72/C

Анод	Катод	НХХ, мВ	*j*, мА/см^2	*P*, мВт/см^2
Pt/C	Cu(20%)-NaPG/C	620	36,3	6,97
Pt/C	Pt/C	998	3048	677
Pt/C	Vulcan XC-72/C	710	3,42	0,64

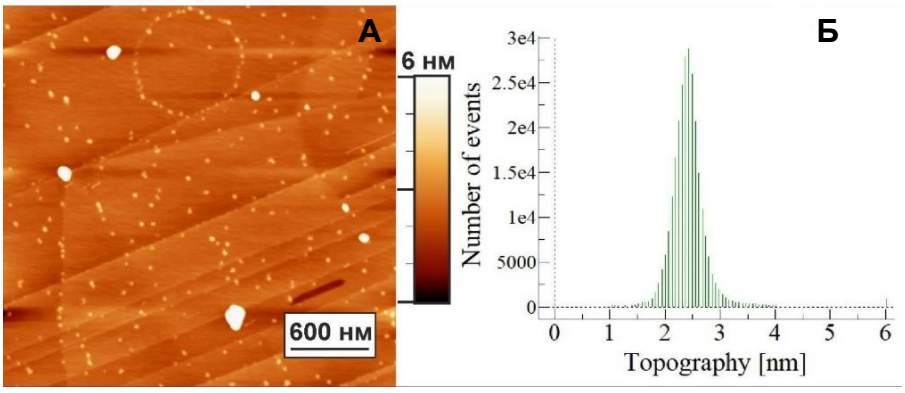


Рисунок 4 – (**А**) АСМ изображение; (**Б**) топографическая гистограмма Cu(20%)-NaPG

АСМ показала, что для Cu(20%)-NaPG формируется однородная поверхность с равномерно распределенными сферическими образованиями размером 20-40 нм и минимальной средней высотой около 2,5 нм. Такая морфология рассматривается как благоприятная для доступности активных центров и массопереноса. Результаты АСМ для серии композиций представлены на Рисунке 4.

Кобальтовые пектатные композиции Co(n%)-NaPG

Для серии Co(n%)-NaPG со степенью замещения 5-25 % установлено выраженное положительное смещение потенциала РВК относительно чистого стеклоуглерода. Наиболее выраженное смещение наблюдалось для Co(10%)-NaPG – 249 мВ, для Co(15%)-NaPG – 247 мВ. С энергетической точки зрения это означает, что для протекания восстановления кислорода на модифицированном электроде требуется меньшая затрата электрической энергии по сравнению с немодифицированым стеклоуглеродным электродом.

Испытания на потенциостатическую стабильность показали, что наиболее устойчивым в исследованных условиях является Co(20%)-NaPG, для которого потеря каталитического тока за 3 ч составляет 26,5%. Для Co(15%)-NaPG, несмотря на наиболее благоприятные характеристики РВК, установлена наибольшая степень снижения тока на 52,5 % (Таблица 4). Полученный результат показывает, что при выборе состава необходимо учитывать одновременно начальную активность и долговременную устойчивость.

По данным Коутецкого–Левича число переносимых электронов составило 3,4 для Co(5%)-NaPG и Co(10%)-NaPG, 4,0 для Co(15%)-NaPG, 3,7 для Co(20%)-NaPG и 2,7 для Co(25%)-NaPG (Таблица 4). Дополнительную информацию об эффективности катализаторов дают значения полуволнового потенциала (Таблица 4). Сопоставление двух параметров позволяет оценить эффективность исследуемых катализаторов. Co(15%)-NaPG одновременно характеризуется максимальным значением n = 4,0 и наиболее положительным полуволновым потенциалом $E_{1/2}$ = -175 мВ отн. Ag/AgCl. Следовательно, именно для данной композиции реализуется наиболее благоприятное сочетание механистических и энергетических характеристик: кислород преимущественно восстанавливается до воды, а реакция протекает при наиболее положительном потенциале среди исследованного ряда образцов.

Таблица 4 – Падение тока после 3ч стабильности, значения числа перенесенных электронов и полуволновых потенциалов для Co(n%)-NaPG

Образец	Падение тока за 3 ч, %	Число электронов, n	$E_{1/2}$, мВ
Co(5%)-NaPG	40,3	3,4	-225
Co(10%)-NaPG	31,8	3,4	-190
Co(15%)-NaPG	52,5	4,0	-175
Co(20%)-NaPG	26,5	3,7	-220
Co(25%)-NaPG	40,8	2,7	-230

Испытание в ПОМТЭ с Co(15%)-NaPG (Рисунок 5) на катодной стороне показало напряжение холостого хода 452 мВ, максимальную плотность тока 48,2 мА/см^2 и максимальную плотность мощности 10,17 мВт/см^2 (Таблица 5). Для МЭБ с Pt/C в аналогичных условиях максимальная мощность составляла 677 мВт/см^2, тогда как для чистого Vulcan XC-72 – 0,64 мВт/см^2. Таким образом, Co(15%)-NaPG подтверждает наличие каталитической активности, хотя существенно уступает Pt/C по абсолютной мощности.

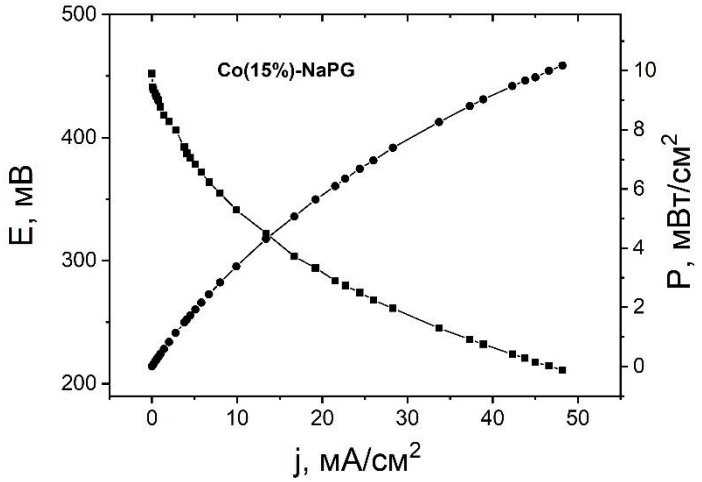


Рисунок 5 – Диагностические кривые МЭБ на основе Pt/C/Nf/Co(15%)-NaPG/C

Таблица 5 – Напряжение холостого хода НХХ, максимальные плотности тока (*j*) и мощности (*P*), полученные с МЭБ: Pt/C/Nf/Co(15%)-NaPG/C, Pt/C/Nf/Pt/C и Pt/C/Nf/Vulcan XC-72/C

Анод	Катод	НХХ, мВ	*j*, мА/см^2	*P*, мВт/см^2
Pt/C	Co(15%)-NaPG/C	452	48,2	10,17
Pt/C	Pt/C	998	3048	677
Pt/C	Vulcan XC-72/C	710	3,42	0,64

Морфологические исследования показали, что Co(15%)-NaPG формирует разветвленную рыхлую структуру с агрегатами размером 25-30 нм и развитой поверхностью, обеспечивая высокую удельную поверхность (Рисунок 6).

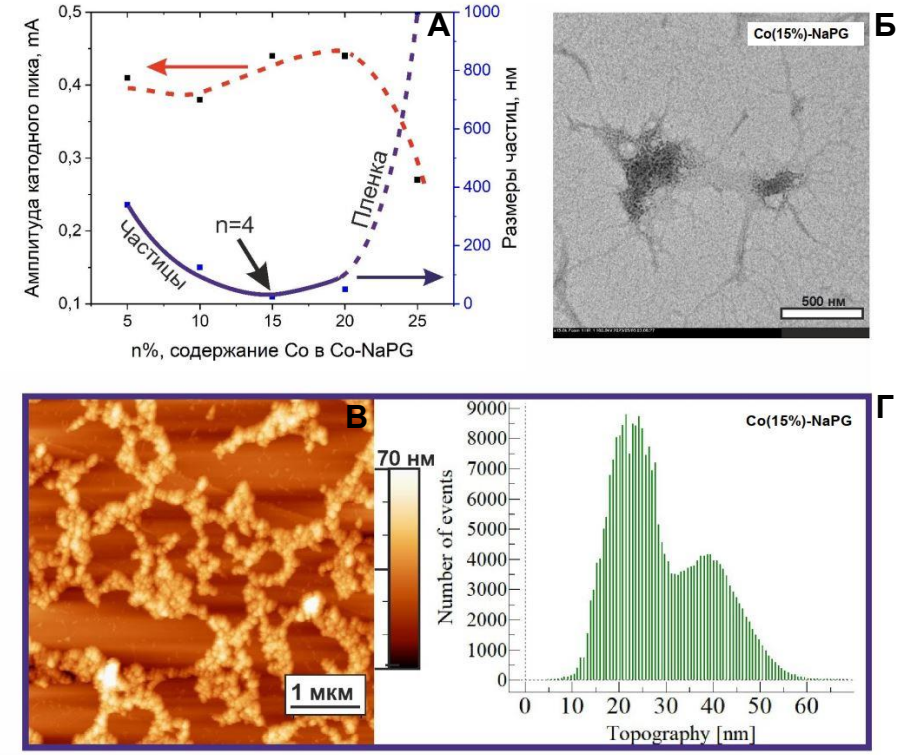


Рисунок 6 – Морфологические характеристики и амплитуды пика восстановления кислорода на кривых ЦВА образцов Co(n%)-NaPG (**А**); ПЭМ (**Б**) и АСМ (**В**) изображения агрегатов Co(15%)-NaPG и соответствующая АСМ изображению топографическая гистограмма (**Г**)

Для Co(20%)-NaPG при сходном размере агрегатов образуется более плотная пленка, ограничивающая доступ реагентов. При Co(25%)-NaPG наблюдаются увеличение размеров агрегатов и нарушение однородности распределения кобальта.

Палладиевые наночастицы, стабилизированные каликс[4]резорцинаренами

Для получения палладиевых наночастиц PdNP использовали два водорастворимых каликс[4]резорцинарена, различающихся природой функциональных групп: анионный $CA(C_4OH\text{-}3COONa)_4$ с карбоксилатными группами и катионный $CA(C_4OH\text{-}bpe)_4$ с пиридиниевыми группами. Наночастицы получали восстановлением тетрахлоропалладата (II) натрия аскорбиновой кислотой при комнатной температуре.

Для PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$] сдвиг полос карбоксилатных и пиридиниевых групп в ИК-спектре свидетельствует о взаимодействии лиганда с поверхностью Pd. Гидродинамический диаметр композиции PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] составил 16 ± 5 нм, ζ-потенциал -28 ± 2 мВ. Для PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$] гидродинамический диаметр составил 18 ± 1 нм, ζ-потенциал +37 ± 3 мВ. Полученные данные согласуются с образованием защитного би- или мультислоя каликсарена на поверхности наночастиц. Распределения размеров частиц и ζ-потенциалов приведены на Рисунке 7.

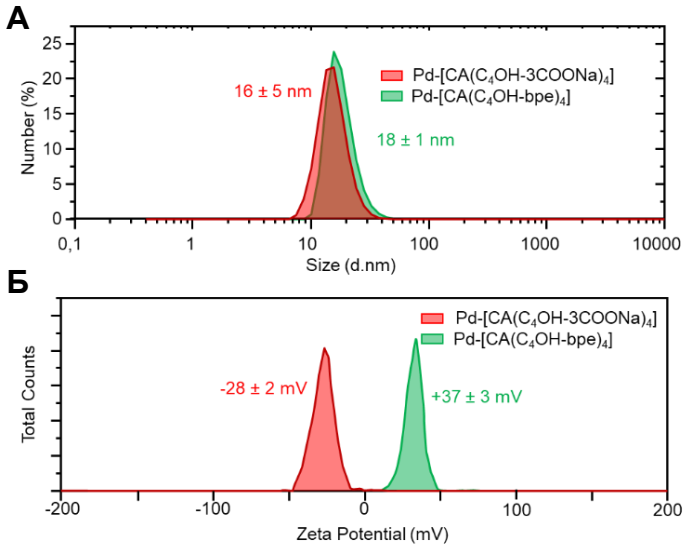


Рисунок 7 – Для композиций PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] и PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$]: (**А**) Распределение частиц по размерам по данным ДРС и (**Б**) Распределение ζ-потенциала, C[Pd] = 2,5 мМ, C(CA) = 0,5 мМ, H_2O, 25 °C

Рентгенофазный анализ подтвердил наличие кристаллических Pd-фаз в обоих нанокомпозициях. По анализу уширения рефлексов методом Уильямсона–Холла размер кристаллитов составил около 5 нм для PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$] и около 3 нм для PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$].

В кислой среде 0,5 М H_2SO_4 PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] проявил выраженную активность в РВК. По данным ВДЭ число переносимых электронов составило 3,2–3,6, что соответствует смешанному механизму с доминированием четырехэлектронного механизма восстановления кислорода до воды. В составе ПОМТЭ максимальная плотность мощности достигла 178 мВт/см^2, максимальная плотность тока – 972 мА/см^2, напряжение холостого хода – 800 мВ (Рисунок 8А, Таблица 6). Для PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$] каталитическая активность существенно ниже: максимальная плотность мощности составила 51 мВт/см^2, а напряжение холостого хода – 702 мВ (Рисунок 8Б, Таблица 6). Испытания на долговременную стабильность в течение 10 ч

показали, что плотность мощности для PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$] снизилась примерно на 16 %, тогда как для анионного аналога PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] снижение составило около 6 %. По данным ЭИС для анионного композита существенный вклад в ограничение производительности вносит массоперенос в пористой структуре каталитического слоя, тогда как для катионного аналога более существенным является кинетическое сопротивление переносу заряда.

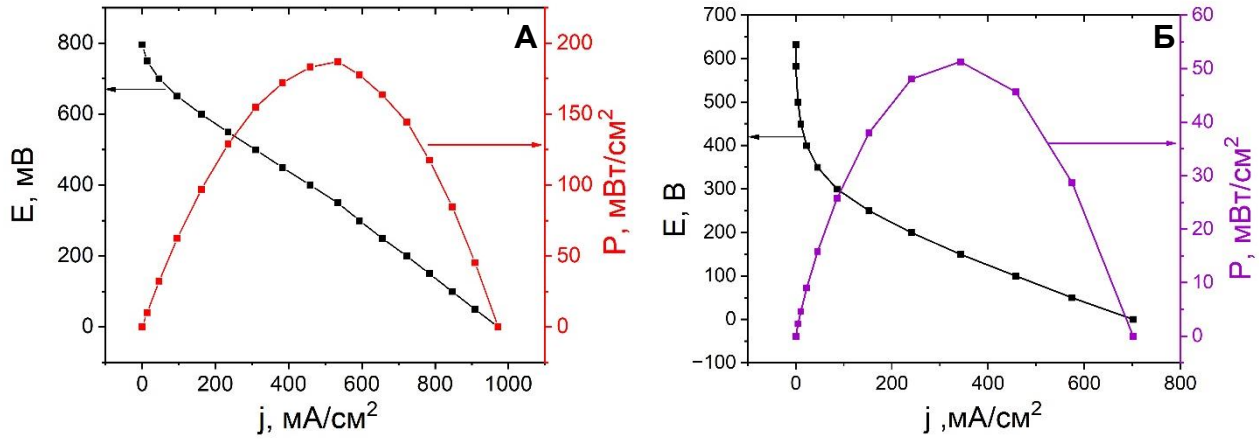


Рисунок 8 – Диагностические кривые ПОМТЭ при температуре 80°С для: (**А**) Pt-C/Nf/ PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$]; (**Б**) Pt-C/Nf/ PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$]

Таблица 6 – Диагностические характеристики ПОМТЭ с МЭБ Pt-C/Nf/PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] и Pt-C/Nf/PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$] в сравнении с характеристиками ПОМТЭ с референсным МЭБ Pt-C/Nf/Pt-C

Анод	Катод	Загрузка металла	НХХ, мВ	*j*, мА/см^2	*P*, мВт/см^2	Отношение удельной мощности к массе металла, мВт/(мг·см^2)
Pt/C	PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$]	0,078	800	972	178	2274
Pt/C	PdNP-[CA(C_4OH-bpe)$_4$]	0,214	702	630	51	238
Pt/C	Pt/C	1	998	3048	677	677

Наиболее значимым результатом является отношение удельной мощности к массе драгоценного металла (Таблица 6). Для PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] оно составило 2274 мВт/(мг·см^2), что в 3,4 раза выше показателя коммерческого платинового катализатора Pt/C (677 мВт/(мг·см^2)).

Таким образом, полученные результаты показывают, что анионный каликсарен CA(C_4OH-3COONa)$_4$ является эффективным стабилизатором и промотором для PdNP в реакции восстановления кислорода, обеспечивая высокую мощность и стабильность. Катионный аналог CA(C_4OH-bpe)$_4$ уступает по всем параметрам, но может быть улучшен путем модификации лиганда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности формирования медных пектатных композиций Cu(n%)-NaPG, а также влияние содержания меди в Cu(n%)-NaPG на электрокаталитическую активность в РВК. Методом ЭПР подтверждено формирование изолированных координационных центров Cu^{2+} в полимерной матрице, а электрохимическими исследованиями определен оптимальный состав Cu(20%)-NaPG, характеризующийся потенциалом полуволны -165 мВ, числом переносимых электронов n = 3,95 и плотностью мощности 6,97 мВт/см^2 в составе ПОМТЭ.

2. Показано влияние содержания кобальта в композициях Co(n%)-NaPG на электрокаталитические свойства в РВК. Установлено, что максимальную электрокаталитическую активность проявляет Co(15%)-NaPG, который характеризуется преимущественно четырехэлектронным механизмом восстановления кислорода (n = 4,0), а в составе ПОМТЭ демонстрирует плотность мощности 10,17 мВт/см^2.

3. Установлено влияние природы стабилизирующего каликс[4]резорцинарена на свойства палладиевых наночастиц в реакции восстановления кислорода. Наиболее эффективной является система PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$], для которой характерны преимущественно четырехэлектронный механизм РВК (n = 3,2-3,6), плотность мощности 178 мВт/см^2 и удельная мощность 2274 мВт/(мг·см^2) в составе ПОМТЭ.

4. Проведена сравнительная оценка разработанных электрокаталитических систем относительно платинового эталона в составе МЭБ и подтверждена их принципиальная работоспособность в ПОМТЭ. Палладиевая система PdNP-[CA(C_4OH-3COONa)$_4$] характеризуется наибольшей удельной мощностью 2274 мВт/(мг·см^2), что в 3,4 раза превышает показатель коммерческого платинового

катализатора Pt/C. При этом медные и кобальтовые пектатные композиции представляют интерес как каталитические системы, не содержащие благородных металлов, на основе доступных и возобновляемых материалов.

Перспективы дальнейшего развития:

1. Для палладиевых систем – оптимизация мезоструктуры каталитического слоя с целью снижения диффузионных ограничений и повышения массопереноса кислорода.
2. Для кобальтовых пектатных композиций – усиление устойчивости путем введения дополнительных сшивающих вгентов или использования гибридных углеродных носителей.
3. Для медных пектатных композиций – повышение электронной проводимости за счет композитирования с проводящими добавками (углеродные нанотрубки, графен).
4. Масштабирование синтеза наиболее перспективных образцов для проведения длительных ресурсных испытаний (более 1000 ч) и оценки экономической эффективности.

Основное содержание диссертации работы изложено в следующих работах:

Статьи:

1) Lebedeva, E. Electrocatalytic activity of sodium copper pectates in oxygen reduction reaction in fuel cells / E. Lebedeva, G. Nizameeva, I. Nizameev, V. Kuznetsova, M. Kadirov // Chimica Techno Acta. – 2025. – Vol. 12. – №. 1. – P. 12110.

2) Эндерс, П.Я. Морфологические и структурные аспекты электрохимического катализа реакции восстановления кислорода кобальтовым комплексом пектата натрия / П.Я. Эндерс, Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, Р.Р. Гайнуллин, С.Т. Минзанова, Э.И. Галеева, Ж.В. Межевич, Е.С. Нефедьев, К.В. Холин, М.К. Кадиров // Электрохимия. – 2024. – Т. 60. №. S12. – С. 820-825. [Enders, P.Ya. Morphological and structural aspects of electrochemical catalysis of oxygen reduction with the cobalt complex of sodium pectate / P.Ya. Enders, E.M. Lebedeva, G.R. Nizameeva, R.R. Gainullin, S.T. Minzanova, E.I. Galeeva, Zh. V. Mezhevich, E.S. Nefedev, K. V. Khollin, M. K. Kadirov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – Vol. 60. – №. 12. – P. 969–973.

3) Лебедева Э.М. Электрохимическая активность стабилизированных каликс[4]резорцинаренами палладиевых наночастиц в реакции восстановления кислорода / Э.М. Лебедева, А.А. Шамсутдинов, Д.К. Казанцев, Р.Р. Гайнуллин, А.Л.

Зиннатуллин, П.Я. Эндерс, Г.Р. Низамеева, А.М. Губайдуллина, А.Ю. Зиганшина, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров // Международный научно-исследовательский журнал. – 2026. – №. 9 (171).

Тезисы докладов:

1) Lebedeva, E.M. Copper Complexes of Sodium Pectate as Oxygen Reduction Catalysts / E.M. Lebedeva, G.R. Nizameeva, I.R. Nizameev, S.T. Minzanova, V.I. Morozov, R.N. Mansurov, R.R. Gainullin, M.K. Kadirov // ASAM-8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials: Book of Abstracts, Novosibirsk, 03-07 July 2023. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2023. – P. 144-145.

2) Лебедева, Э.М. Магнитный резонанс в электрохимическом катализе восстановления кислорода медным комплексом пектата натрия / Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, Р.Н. Мансуров, М.К. Кадиров // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии: Сб. мат. I Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань, 20–23 ноября 2023. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 243-244.

3) Низамеева, Г.Р. Морфологические и структурные аспекты в электрохимическом катализе восстановления кислорода в медном, кобальтовом и марганцевом комплексах пектата натрия по результатам АСМ и ПЭМ / Г.Р. Низамеева, И.Р. Низамеев, Э.М. Лебедева, Р.Р. Гайнуллин, А.А. Сабирова, М.К. Кадиров // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии: Сб. мат. I Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань, 20–23 ноября 2023. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 245-246.

4) Гайнуллин, Р.Р. Электрохимический катализ восстановления кислорода кобальтовым комплексом пектата натрия / Р.Р. Гайнуллин, Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, М.К. Кадиров // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии: Сб. мат. I Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань, 20–23 ноября 2023. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 237-238.

5) Лебедева, Э.М. Медные комплексы пектата натрия для эффективного электрокатализа восстановления кислорода / Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров // Химия и химическая технология в XXI веке: Сб. мат. XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и

молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского, Томск, 20-24 мая 2024. – Томск: ТПУ, 2024. – Т. 2. – С. 286-287.

6) Лебедева, Э.М. Электрокаталитическая активность пектатов натрия с медью в реакции восстановления кислорода в топливных элементах / Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: Сб. мат. Третьей Всероссийской конференции, Эльбрус, 25-30 июня 2024. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2024. – С. 121-122.

7) Лебедева, Э.М. Каталитические системы на основе наночастиц Pd, стабилизированных октакарбокситетраундецилкаликс[4]резорцинареном, в реакции восстановления кислорода в топливных элементах / Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, И.Р. Низамеев, А.Ю. Зиганшина, Ю.Э. Морозова, М.К. Кадиров // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии: Сб. мат. II Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань, 28-31 октября 2025. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2025. – С. 322-324.

8) Лебедева, Э.М. Каталитические системы на основе наночастиц Pd, стабилизированных октакарбокси-тетраундецилкаликс[4]-резорцинареном, в реакции выделения водорода / Э.М. Лебедева, Г.Р. Низамеева, Ю.Э. Морозова, А.Ю. Зиганшина, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров // Экология промышленных городов: Сб. тез. Всероссийской научно-практической конференции, Казань, 05-07 ноября 2025. – Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2025. – С. 73-74.

9) Лебедева, Э.М. Стабилизированные каликсаренами катализаторы реакций окисления водорода и восстановления кислорода для протонообменных мембранных топливных элементов / Э.М. Лебедева, А.В. Козлов, А.А. Шамсутдинов, Ю.Э. Морозова, Д.К. Казанцев, Г.Р. Низамеева, К.В. Холин, И.Р. Низамеев, А.Ю. Зиганшина, М.К. Кадиров // Динамические процессы в химии элементоорганических соединений: Сб. тез. V Научной конференции, посвященной 70-летию академика О.Г. Синяшина, Казань, 24-27 февраля 2026. – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, 2026. – С. 121.