

УДК 541.138.3

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ХЛОРИДОВ Co, Ni, Fe

Пирский Ю.К., Крупенникова О.С.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины Киев,
Украина
E-mail: pirsky@ionc.kiev.ua*

Исследовано влияние хлоридов Co, Ni, Fe на высокотемпературный синтез биметаллических палладиевых электрокатализаторов с углеродными нанотрубками. Установлено, что электрокатализаторы Pd-Co, Pd-Ni и Pd-Fe с УНТ образуют композиционный материал активный в реакции восстановления кислорода за счет частиц металлического палладия образующихся при температурах синтеза не выше 400°C. Показано, что использование хлоридов в высокотемпературном синтезе биметаллических палладиевых электрокатализаторов с углеродными нанотрубками приводит при температурах 500 – 900°C к образованию неактивных форм электрокатализаторов за счет агломерации УНТ при их термообработки.

Ключевые слова. электрокатализаторы, электровосстановление кислорода, углеродные нанотрубки.
PACS numbers: 82.45.-h, 82.47.-a, 82.45.Jn, 81.05.Rm

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире наблюдается дефицит электроэнергии из-за постоянного увеличения его потребления, который ведёт к созданию новых эффективных альтернативных источников тока. Известные источники энергии не всегда могут удовлетворять требованиям при их использовании. Одним из актуальных направлений в области работ для малой энергетики является создание дешевых, экологически безопасных и долговечных источников тока – топливных элементов (ТЭ). Существует проблема широкого распространения ТЭ, которая связана с тем, что при их создании обычно используют дорогостоящие платиновые катализаторы. Поэтому синтез новых, доступных и дешевых электрокатализаторов ТЭ, например, на основе многокомпонентных композиционных каталитических систем палладия с включением переходных 3-d металлов является актуальным, так как по своим характеристикам и по стоимости материалов такие электрокатализаторы могут конкурировать с платиновыми катализаторами. Модифицирование поверхности углеродного материала координационными соединениями [1,2] и термообработка способствует тому, что на поверхности углеродного носителя при термическом разложении комплексов, координационный полиэдр, при некоторых условиях, может встраиваться в углеродную поверхность. При этом образуются каталитически активные центры или наноструктурные каталитически активные частицы, которые могут быть активными в реакции

восстановления кислорода. Получение катализаторов из прекурсоров простых солей вместо координационных соединений, как правило, не давало хороших результатов. Причина низкой активности таких катализаторов и их природа оставались невыясненными. Поэтому целью работы было получение композиционных биметаллических палладиевых электрокатализаторов с углеродными нанотрубками (УНТ), исследование влияния хлоридов Co, Ni, Fe и температуры синтеза на активность электрокатализаторов в реакции восстановления O₂.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза биметаллических электрокатализаторов брали тетрахлоропалладоат калия K₂PdCl₄, который синтезировали из металлического палладия по методике [3], хлориды Co(II), Ni(II) или Fe(III), и углеродный носитель – порошок многослойных углеродных нанотрубок. Электрокатализаторы готовили на основе совместно адсорбированных на углеродный носитель из водных растворов K₂[PdCl₄] и хлорида Co(II), Ni(II) или Fe(III). Для этого водные растворы хлоридов, с соотношением кобальта, никеля или железа к палладию 1 : 3, совместно с УНТ обрабатывали ультразвуком. Комплекс K₂[PdCl₄] брали в расчете 15 % по палладию к УНТ. После этого углеродные нанотрубки с адсорбированными хлоридами металлов сушили при комнатной температуре на воздухе в течение суток. Затем навеску ~200 мг полученной композиции помещали в трубчатый кварцевый реактор, через который пропускали аргон и водород в соотношении 4 : 1, постепенно нагревали до температур 300, 500, 700, 900 °С соответственно и выдерживали в течение одного часа, затем температуру снижали до комнатной.

Фазовый состав порошков углеродсодержащих биметаллических Pd-Co, Pd-Ni и Pd-Fe композиционных электрокатализаторов изучали с помощью рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-3 используя CuKα-излучение с длиной волны 1,54 10⁻¹⁰ м и Ni фильтром. Дифрактограммы снимали методом шагового сканирования в интервале углов 2θ 10 - 90°. Шаг сканирования составлял 0.05°, время экспозиции в точке 3 - 7 с. На полученных порошковых дифрактограммах по пикам интенсивности определяли межплоскостное расстояние d относительную интенсивность отражающих атомных плоскостей I/I₀ в процентах, затем по картотеке ASTM идентифицировали соответствующий элемент или химическое соединение.

Состояния поверхности углеродных электрокатализаторов с Pd-Co, Pd-Ni и Pd-Fe, исследовали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-101.

Электрохимические свойства полученных нанокомпозитов исследовали на “плавающем” газодиффузионном электроде (ГДЭ) [4] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20°С на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М растворе KOH. Ток регистрировали миллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

“Плавающий” газодиффузионный электрод представлял собой таблетку, спрессованную под давлением 5-7 МПа, из гидрофобизированной сажи П-803 массой 300 мг, диаметром 10 мм, плотностью 0,95 г×см⁻³ и толщиной 2 мм. Сажу

гидрофобизировали добавлением 30 % политетрафторэтилена (ПТФЭ). В таблетку впрессовывали никелевый токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более $1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, который подпрессовывали давлением 5÷6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равнодоступность подачи, кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные каталитической активности в реакции восстановления кислорода при проведении электрохимических исследований биметаллических Pd-M (M= Co, Fe, Ni) электрокатализаторов на УНТ показывают, что их активность зависит от рабочей температуры синтеза. Кинетические параметры электрохимического восстановления кислорода на электрокатализаторах приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Кинетические параметры восстановления кислорода на композиционных биметаллических палладиевых катализаторах на основе окисленных УНТ с Co, Ni и Fe полученных при различных температурах в аргоне в 1 МКОН.

№	Катализатор	Est, В	dE/dlgj, В		j ₀ , А/г
			b ₁	b ₂	
1	ГДЭ-{П-803+30%ПТФЭ}	-0,155	0,060	0,116	$1,0\cdot 10^{-4}$
2	{Pd-Co/УНТ} 300°С	-0,033	0,065	0,120	$3,7\cdot 10^{-2}$
3	{Pd-Fe/УНТ} 300°С	-0,047	0,064	0,124	$1,9\cdot 10^{-2}$
4	{Pd-Ni/УНТ} 300°С	-0,027	0,068	0,130	$1,8\cdot 10^{-2}$
5	{Pd-Co/УНТ} 500°С	-0,052	0,064	0,123	$4,8\cdot 10^{-3}$
6	{Pd-Fe/УНТ} 500°С	-0,055	0,063	0,126	$1,1\cdot 10^{-3}$
7	{Pd-Ni/УНТ} 500°С	-0,017	0,056	0,128	$2,0\cdot 10^{-2}$
8	{Pd-Co/УНТ} 700°С	0,030	0,069	0,135	$8,9\cdot 10^{-3}$
9	{Pd-Fe/УНТ} 700°С	-0,113	0,056	0,122	$7,2\cdot 10^{-3}$
10	{Pd-Ni/УНТ} 700°С	-0,080	0,047	0,125	$4,5\cdot 10^{-3}$
11	{Pd-Co/УНТ} 900°С	-0,089	0,057	0,123	$6,1\cdot 10^{-3}$
12	{Pd-Fe/УНТ} 900°С	-0,077	0,051	0,114	$1,1\cdot 10^{-3}$
13	{Pd-Ni/УНТ} 900°С	-0,088	0,047	0,123	$4,9\cdot 10^{-3}$

Из таблицы видны закономерности: наиболее высокие величины токов обмена j₀ от $1,8\cdot 10^{-2}$ до $3,7\cdot 10^{-2}$ А/г наблюдаются для палладиевых композиционных катализаторов с кобальтом синтезированных при 300°С. В электрокатализаторах, полученных на окисленных многослойных УНТ, могут образовываться фазы металлов, как в виде отдельных фаз так и в виде сплавов на их поверхности. Углы

наклонов стационарных поляризационных кривых $dE/dlgj$ на биметаллических Pd-Co, Pd-Ni и Pd-Fe электрокатализаторах с УНТ лежат в пределах: $b_1 = 0,047 - 0,069$ В, $b_2 = 0,114 - 0,135$ В. Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода на исследуемых катализаторах идет через образование пероксида водорода, что характерно для углеродных материалов [5].

Ниже на рис. 1 приведены электрохимические зависимости скорости электровосстановления кислорода композиционных палладиевых катализаторов полученных при 700°C от поляризации электрода и от температуры синтеза (рис. 2).

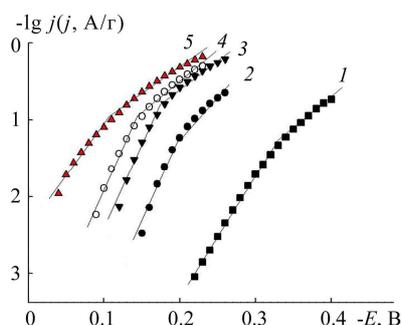


Рис. 1. Стационарные поляризационные зависимости электрокатализаторов восстановления кислорода в 1М КОН: ГДЕ-{П-803+30%ПТФЭ} (1), окисленные УНТ (2); {Pd-Fe/УНТ} 700°C (3), {Pd-Ni/УНТ} 700°C (4); {Pd-Co/УНТ} 700°C (5),

Как видно из рис. 1 наиболее активными являются палладиевые электрокатализаторы с кобальтом и никелем. Стационарная поляризационная кривая 5 на рис. 1 для катализаторов с кобальтом сдвинута в положительную сторону относительно плавающего газодиффузионного электрода (кривая 1) почти на 0,20 В.

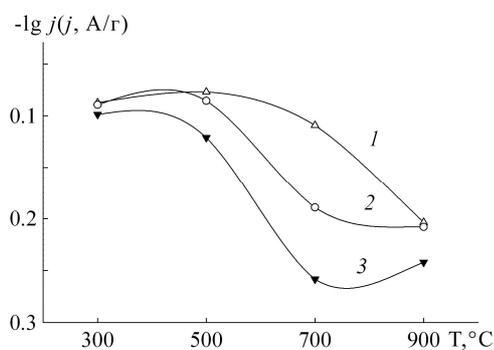


Рис. 2. Зависимости активности композиционных электрокатализаторов восстановления кислорода в 1М КОН от температуры синтеза при $E = -0,1$ В: Pd-Co (1), Pd-Ni (2), Pd-Fe (3).

Из рассмотрения зависимостей активности катализаторов от температуры синтеза (рис. 2) следует, что активность в реакции восстановления O_2 с железом полученного при температуре $300^\circ C$ не сильно отличается от характеристик катализаторов полученных с кобальтом и никелем. С увеличением температуры синтеза активности всех катализаторов снижаются, причем электрохимические характеристики катализаторов с железом и никелем гораздо ниже, чем у катализаторов, полученных с кобальтом.

Таким образом, из проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что электрокатализаторы с кобальтом, никелем и железом на УНТ образуют композиционный материал активный в реакции восстановления кислорода только при температурах лежащих вблизи $300^\circ C$. Для выяснения причин таких зависимостей и определения природы катализаторов нами был проведен рентгенофазовый анализ электрокатализаторов полученных при 300 , 700 и $900^\circ C$. На рис. 3. приведены дифрактограммы палладиевых катализаторов с Со и их электронные микрофотографии.

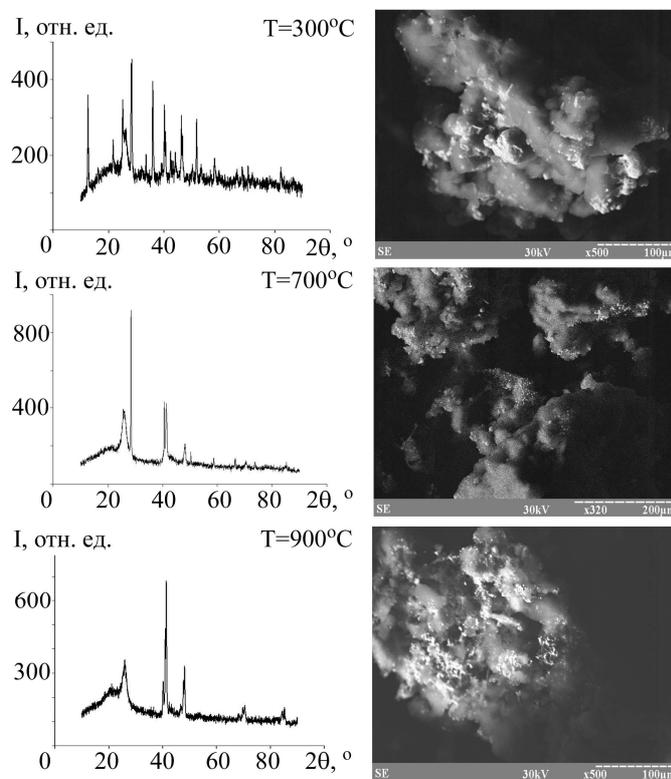


Рис.3. Рентгеновские дифрактограммы и электронные микрофотографии биметаллических электрокатализаторов восстановления кислорода Pd-Co/УНТ, синтезированных при температурах $300^\circ C$ (микрофотография с разрешением 100 мкм), $700^\circ C$ (200 мкм) и $900^\circ C$ (100 мкм).

Анализ дифрактограмм показал, что {Pd-Co/УНТ}, {Pd-Ni/УНТ} и {Pd-Fe/УНТ} электрокатализаторы, полученные на основе простых хлоридов на углеродных нанотрубках в зависимости от температуры, представляют собой углеродную фазу, с включениями фаз металлического палладия, кобальта, никеля, железа и их хлоридов. Идентификацию соединений проводили по трем наиболее сильным пикам принадлежащим каждой фазе. При низких температурах близко 300°C для всех палладиевых катализаторов в композите присутствуют, частично, фазы исходных соединений хлоридов, которые не успели прореагировать при такой низкой температуре, а также некоторые новые фазы: фаза металлического палладия и в небольших количествах сплавы палладия с Fe, Ni или Co. Обычно палладий уже при низких температурах до 300°C в восстановительной среде, содержащей водород, может образовывать металлические фазы, что и наблюдалось в нашем эксперименте. Хлориды никеля, кобальта или железа в катализаторе во время измерения электрокаталитической активности в щелочной среде выщелачиваются. Согласно методу “газодиффузионного электрода” измерения активности в реакции восстановления кислорода выполнялись нами с количествами не более 2 мг, что позволяет хлоридам достаточно быстро раствориться и перейти в раствор 1М КОН из катализатора. При температурах 300°C, в случае композиционных электрокатализаторов с железом, никелем и кобальтом, на электрохимические характеристики влияет металлический палладий, входящий в состав катализатора, что объясняет их близкую активность в реакции восстановления кислорода (рис. 2). Далее с увеличением температуры синтеза фазы исходных прекурсоров хлоридов металлов уменьшаются и начинают образовываться при их восстановлении, кроме металлического палладия при 700C, и фазы кобальта, никеля или железа. Образующиеся фазы металлов, вероятно, частично блокируют активные палладиевые фазы. Присутствие хлоридов во время синтеза катализаторов влияет на агломерацию УНТ при их спекании, что приводит к укрупнению частиц катализатора и уменьшению количества активных центров в реакции восстановления кислорода, снижению активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что использование хлоридов в высокотемпературном синтезе биметаллических палладиевых электрокатализаторов с углеродными нанотрубками приводит к образованию неактивных форм электрокатализатора.

Кобальтсодержащие композиционные электрокатализаторы проявляют более высокую активность по сравнению с железо- или никельсодержащими катализаторами.

Из предыдущих работ [1, 2] и результатов этой работы следует, что синтез электрокатализаторов с углеродными нанотрубками и наночастицами металлов или сплавов разных металлов предпочтительнее выполнять на основе прекурсоров координационных соединений.

Список литературы

1. Пирский Ю.К. Кислородсодержащие комплексные соединения 3d металлов как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода. / Ю.К. Пирский, В.С. Кублановский // Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та -2008. № 15. -С. 82-87.
2. Пирский Ю.К. Синтез и формирование активных центров кислородных электрокатализаторов содержащих углерод, азот и 3d-металл. / Пирский Ю.К. // Вопросы химии и химической технологии, 2011, №4(2) стр. 126-128.
3. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник / под ред. И.И.Черняева – М.: Наука, 1964. – 340 с.
4. Штейнберг Г.В. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. / Г.В. Штейнберг, И.А. Кукушкина, В.С. Багоцкий, М.Р. Тарасевич // Электрохимия. - 1979. –Т. 15, №4. -С. 527-532.
5. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. –М.: Наука, 1984. -253 с.

Пірський Ю.К. Біметалічні паладієві електрокаталізатори на основі вуглецевих нанотрубок і хлоридів Co, Ni, Fe / Ю.К. Пірський, О.С. Крупеникова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 2. – С. 248-255.

Досліджено вплив хлоридів Co, Ni, Fe на високотемпературний синтез біметалевих паладієвих електрокаталізаторів з вуглецевими нанотрубками. Встановлено, що електрокаталізатори Pd-Co, Pd-Ni і Pd-Fe з УНТ утворюють композиційний матеріал активний в реакції відновлення кисню за рахунок частинок металевого паладію які утворюються при температурах синтезу не вище 400°C. Показано, що використання хлоридів у високотемпературному синтезі біметалевих паладієвих електрокаталізаторів з вуглецевими нанотрубками приводить при температурах 500 - 900°C до утворення неактивних форм електрокаталізатори за рахунок агломерації УНТ при їх термообробки.

Ключові слова. електрокаталізатори, електровідновлення кисню, вуглецеві нанотрубки.

Pirskyy Yu.K. Bimetallic palladium electrocatalysts based on carbon nanotubes and Co-, Ni-, Fe-chlorides / Yu.K. Pirskyy, O.S. Krupennikova // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 2. – P. 248-255.

The influence of chlorides Co, Ni, Fe at high temperature synthesis of bimetallic palladium electrocatalysts with carbon nanotubes has been found. It has been found that electrocatalysts Pd-Co, Pd-Ni and Pd-Fe with CNTs form composite that active in oxygen reduction reaction due to metallic palladium particles which are formed at temperatures of synthesis no higher than 400 °C. It has been shown that the use of chlorides in high-temperature synthesis of bimetallic palladium electrocatalysts with carbon nanotubes at temperatures 500 - 900 °C leads to the formation of inactive forms electrocatalysts by agglomeration CNTs during their heat treatment.

Keywords. electrocatalysts, oxygen electroreduction, carbon nanotubes.

BIMETALLIC PALLADIUM ELECTROCATALYSTS BASED ON CARBON NANOTUBES AND Co-, Ni-, Fe-CHLORIDES

Pirskyy Yu.K., Krupennikova O.S.

Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS

e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

Surface modification of carbon material as a carrier with coordination compounds [1,2], and heat treatment contributes to the fact that the surface of the thermal decomposition of the complexes, the coordination sphere, under certain conditions, can be incorporated into the carbon surface. In this case, catalytically active centers or catalytically active nanostructured particles are formed. Preparation of catalyst precursors instead of simple

salts of coordination compounds does not generally give good results. The reason of the low activity and the nature of such catalysts remained unclear. Therefore, the aim of this work was to obtain composite bimetallic palladium electrocatalysts with carbon nanotubes (CNT), to study the influence of precursors, chlorides of Co, Ni, Fe, and the synthesis temperature on the activity of electrocatalysts in the reduction of O₂.

Composite oxygen reduction electrocatalysts based on oxidized multiwalled carbon nanotubes modified with bimetals Pd-Co, Pd-Ni Pd-Fe were obtained by synthesis at high temperature of 300°C, 500°C, 700°C and 900°C. For the synthesis of bimetallic electrocatalysts we took as precursors potassium tetrachloropalladate K₂PdCl₄, Co, Ni or Fe chlorides and carbon support - multiwalled carbon nanotube powder. Using X-ray diffraction analysis on DRON-3 diffractometer using CuKα-radiation with a wavelength of 1.54·10⁻¹⁰ m, Ni-filter, and microphotographs of electrocatalyst obtained by a scanning electron microscope SEM 101, we identified the nature and morphology of the active sites on the surface of carbon nanotubes. The electrocatalytic activity of the catalysts was examined by electrochemical measurements on a "floating" gas diffusion electrode in an electrochemical cell with separate anode and cathode chambers at 20 °C on potentiostat PI-50 1.1 in 1M KOH solution.

The data obtained during the electrochemical studies of bimetallic Pd-M (M = Co, Fe, Ni) CNT electrocatalysts show that their activity depends on the operating temperature of synthesis. It was noted that at the beginning of heat treatment, electrocatalysts prepared at 300°C show the maximum activity. At the temperature of catalyst synthesis of 30°C and above, partial melting of metal chlorides occurs. On the surface of CNTs metallic palladium particles are formed due to reduction, which are mainly active in the oxygen reduction reaction. At temperatures above 500°C, fusion of chlorides is observed, which block the active centers formed by palladium, which leads to agglomeration of nanotubes and decrease in their activity.

It was thus established that the use of chlorides in the synthesis of bimetallic palladium electrocatalysts with carbon nanotubes at high temperatures leads to the formation of inactive forms of electrocatalyst. Work on the production of electrocatalysts with carbon nanotubes to form nanoparticles of metals or alloys of different metals are performed better on the basis of precursors of coordination compounds. Cobalt composite electrocatalysts show at this temperature higher activity in the reduction of O₂.

References

1. Pirskyy Yu.K. Coordination compounds of transition 3d-metal as precursors of electrocatalysts for oxygen reduction (in Russian) / Yu.K. Pirskyy // Vestnik Kharkov. Univ. -2005. - No 648. - P. 55-58.
2. Pirskyy Yu.K. The synthesis and the formation of active centers of oxygen electrocatalysts containing carbon, nitrogen, and 3d-metal (in Russian) / Pirskyy Yu.K. // Problems of Chemistry and Chemical Engineering, -2011, № 4 (2), pp. 126-128.
3. Tchernyaev I. The synthesis of complex compounds of platinum-group metals: handbook (in Russian) / ed. I. Tchernyaev - Nauka Moscow, 1964. -340 p.
4. Steinberg G. The study of the kinetics of oxygen reduction on disperse carbonaceous materials (in Russian) / G.V. Steinberg, I.A. Kukushkina, V.S. Bagotskii, M.R. Tarasevich // Elektrokhimiya. - 1979. -V. 15, No 4. -P. 527-532.
5. Tarasevich M.R. Electrochemistry of Carbon Materials (in Russian) / M.R. Tarasevich. - Nauka Moscow, 1984. -253 p.

Поступила в редакцию 22.05.2013 г.