

УДК 541.138.3

ГИБРИДНЫЕ Pd-M (M= Ni, Co, Fe) КРЕМНЕЗЕМ-УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Пирский Ю.К., Огенко В.М., Шаранда Л.Ф., Крупенникова О.С., Волков С.В.

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

С помощью золь-гель технологии и высокотемпературного синтеза получены гибридные Pd-M (M= Ni, Co, Fe) кремнезем-углеродные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе многослойных, углеродных нанотрубок (УНТ) и алкоксисиланов. Установлено, что для всех металлов катализатора наблюдается увеличение электрокаталитической активности в 1М КОН системы палладий-металл-кремнезем-УНТ. Наиболее активные биметаллические гибридные катализаторы были получены при температуре 600°C в Ar. С помощью ИК спектроскопии показано, что при температуре 600°C в атмосфере аргона дополнительно кроме наночастиц металлов образуются соединения типа нестехиометрических шпинелей 3d металлов с инкорпорированным Pd на поверхности катализатора.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода, электрокатализатор, углеродные нанотрубки, золь-гель технология, наноструктуры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большинство разработок по получению электрокатализаторов для топливных элементов (ТЭ) связано с использованием платины [1, 2]. Такие катализаторы имеют достаточно стабильные и высокие электрокаталитические характеристики. Широкое применение электрокатализаторов для ТЭ и ХДС ограничивается их высокой стоимостью. Стоимость катализаторов на основе платины в настоящее время достаточно высока. К тому же, использование платины ограничено ее невысокими природными запасами. Снижение себестоимости таких электрокатализаторов заключается в уменьшении затрат благородных металлов за счет введения в состав катализаторов дешевых 3d-металлов, увеличении рабочей поверхности катализаторов и эффективном применении углеродных носителей с высокоразвитой поверхностью. Другой способ - создание гибридных композиционных функциональных материалов на основе многокомпонентных систем с углеродными нанотрубками (УНТ) [3, 4]. Применение УНТ обусловлено тем, что они обладают уникальными свойствами, такими как химическая стойкость, механическая стабильность, электрическая проводимость, оптическая прозрачность и высокая сорбционная способность. Сочетание физико-химических свойств углеродных нанотрубок со свойствами металлических наночастиц в одной структуре, позволяет создавать

эффективные, гибридные электрокатализаторы для водородно-кислородных топливных элементов (ТЭ).

При создании таких нанокomпозиционных материалов возникает ряд проблем. Прежде всего, необходимо достичь высокой степени диспергирования УНТ в катализаторе, что является достаточно проблематичной задачей, поскольку углеродные нанотрубки подвержены агрегации. Кроме того известно, что в процессе работы катализатора размеры каталитических частиц меняются: происходит агрегация мелких частиц в более крупные на поверхности носителя, а из атомов катализатора образуются кластеры. Поэтому вопрос стабилизации каталитических частиц на поверхности носителя является крайне важным. На наш взгляд, применение темплатного золь-гель синтеза может позволить проводить контролируемый синтез гетерогенных катализаторов, обеспечить стабилизацию и уменьшить агрегацию углеродных нанотрубок в органо-неорганической матрице. Важно также, что золь-гель метод позволяет вводить каталитически активный компонент, как при проведении гидролиза компонентов, так и после создания упорядоченных наноструктур путем модифицирования их поверхности металлическими наночастицами или их оксидами. Синтезированные, таким способом, гибридные электрокатализаторы на основе многокомпонентных систем с УНТ представляют собой композиционные материалы и проявляют высокую активность в реакции электровосстановления O_2 . Функциональность компонентов таких нанокomпозитов наблюдалась следующая: металлы, их ионы и оксиды отвечают за каталитическую активность, УНТ – за проводимость, кремнезем – за стабильность. Как было показано нами ранее [5, 6], пиролизом координационных соединений, распределенных на углеродной поверхности, можно получать катализаторы, содержащие активные центры в виде продуктов пиролиза неполного распада комплексов или оксидных соединений, активных в реакции восстановления кислорода. Исследования [7] показали, что в результате пиролиза в инертной атмосфере некоторые комплексы могут образовывать металлы на поверхности углеродного носителя без использования восстановителя, например водорода. Лиганды в комплексах, способствующие образованию наночастиц металлов могут быть следующие: этилендиаминтетраацетат, гексаметилендиаминтетраацетат, иминодиацетат, а также некоторые многоядерные комплексы и другие. Использование палладиевых комплексов независимо от лиганда способствует образованию металлов даже при низких температурах от 400 °С.

Целью данной работы было разработать методы синтеза наноразмерных гибридных гетерогенных катализаторов на основе углеродных нанотрубок путем инкорпорирования наночастиц Pd, Ni, Co, Fe или Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Fe в кремнезем-углеродные структуры с использованием золь-гель технологии и исследовать их каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления электрокатализаторов восстановления кислорода предварительно синтезировали биметалл-содержащий кремнезем-углеродный золь. В качестве углеродного материала в композиции использовали очищенные и

окисленные многостенные углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки добавляли в воду и, в присутствии цетилтриметиламмония бромида $C_{19}H_{42}BrN$ (СТАБ), обрабатывали ультразвуком при комнатной температуре в течение 3 часов, затем добавляли водные растворы солей палладия и соответствующего металла (M = Ni, Co, Fe) и еще обрабатывали в течение 1 часа. В качестве каталитически активного компонента использовали тетрахлооропаладоат калия, нитрат никеля, нитрат кобальта и оксалат железа. В отдельную емкость, при постоянном перемешивании, добавляли тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЕОС); метилтриэтоксисилан $CH_3(OC_2H_5)_3$ (МТЕОС; 98%, Aldrich), воду, водный раствор щавелевой кислоты, этиловый спирт. Затем в полученную смесь {ТЕОС-МТЭС- $C_2H_5OH-H_2O-C_2H_4O_4$ } прибавляли {УНТ-СТАБ с растворами солей необходимых металлов} и перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре в течение 4 часов для завершения гидролиза.

Затем брали навеску геля Pd-Me/УНТ/ SiO_2 не более 100 мг и помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон, постепенно нагревая до требуемой температуры, выдерживали в течение одного часа, и после этого температуру снижали до комнатной. Образцы обрабатывали при 250, 350 и 600°C. Полученные электрокатализаторы восстановления кислорода исследовали, с помощью электрохимических измерений, на модельном “плавающем” газодиффузионном электроде [8] в электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при температуре 20°C, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1М растворе КОН. Ток регистрировали милливольтмиллиамперметром М-2020. В качестве электрода сравнения служил Ag/AgCl электрод.

“Плавающий” газодиффузионный электрод имел форму таблетки диаметром около 10 мм, плотностью 0,95 г/см³ и толщиной 1 мм изготовленную из гидрофобизированной 30% политетрафторэтиленом сажи П-803 {П-803 + 30% ПТФЭ} весом 300 мг, спрессованную под давлением 25 кгс/см², в которую был впрессован никелевый проволочный токоотвод. На поверхность электрода наносили очень тонкий слой частиц диаметром 20 мкм мелкодисперсного исследуемого катализатора в количестве не более 1 мг/см², который подпрессовывали давлением 50 кгс/см². На электропроводной пористой основе катализатор держался за счет сил адгезии. Количество исследуемого каталитически активного материала определяли за счет увеличения веса до и после подпрессовки порошка.

Природу активных центров электрокатализаторов восстановления кислорода исследовали с помощью ИК - спектроскопии. Инфракрасные спектры кобальтсодержащих кремнезем-углеродных образцов получали в режиме отражения в интервале 400-4000 см⁻¹ с использованием ИК спектрофотометра с Фурье преобразованием Nexus Nikolet (Thermo Scientific), оснащенный приставкой отражения Smart Collector.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью разработанного нами метода синтеза наноразмерных гибридных гетерогенных катализаторов [9] на основе углеродных нанотрубок путем инкорпорации металлических Pd, Ni, Co, Fe или биметаллических Pd-Ni, Pd-Co, Pd-

Fe наночастиц в кремнезем-углеродную структуру, с использованием золь-гель технологии, были получены эффективные электрокатализаторы восстановления кислорода. Методом потенциостатических измерений была исследована их каталитическая активность. Данные о каталитической системе и расчетные кинетические параметры кремнезем-углеродных электрокатализаторов восстановления кислорода приведены в таблице 1.

Таблица 1
Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на кремнезем-углеродных катализаторах в 1М КОН при 20°C.

№ п/п	Катализаторы	E_{st} , В	$dE/dlgj$, В		j_0 , А/г
			b_1	b_2	
1	{П-803 + 30% ПТФЭ}	-0,135	0,060	0,116	$1,00 \cdot 10^{-4}$
2	{Pd/SiO ₂ /BHT-250°C}	-0,130	0,053	0,120	$8,91 \cdot 10^{-4}$
3	{Co/SiO ₂ /BHT-250°C}	-0,126	0,054	0,120	$7,08 \cdot 10^{-4}$
4	{Ni/SiO ₂ /BHT-250°C}	-0,152	0,048	0,095	$2,14 \cdot 10^{-4}$
5	{Fe/SiO ₂ /BHT-250°C}	-0,156	0,048	0,099	$3,24 \cdot 10^{-4}$
6	{PdCo/SiO ₂ /BHT-250°C}	-0,111	0,062	0,119	$1,00 \cdot 10^{-3}$
7	{Pd-Ni/SiO ₂ /BHT-250°C}	-0,127	0,062	0,100	$3,98 \cdot 10^{-4}$
8	{Pd-Fe/SiO ₂ /BHT-250°C}	-0,138	0,051	0,100	$1,26 \cdot 10^{-4}$
9	{Pd/SiO ₂ /BHT-350°C}	-0,049	0,055	0,108	$1,26 \cdot 10^{-4}$
10	{Co/SiO ₂ /BHT-350°C}	-0,092	0,052	0,112	$1,99 \cdot 10^{-4}$
11	{Ni/SiO ₂ /BHT-350°C}	-0,148	0,061	0,119	$2,14 \cdot 10^{-4}$
12	{Fe/SiO ₂ /BHT-350°C}	-0,112	0,048	0,096	$2,37 \cdot 10^{-4}$
13	{PdCo/SiO ₂ /BHT-350°C}	-0,120	0,059	0,116	$2,20 \cdot 10^{-3}$
14	{PdNi/SiO ₂ /BHT-350°C}	-0,156	0,061	0,119	$1,38 \cdot 10^{-3}$
15	{Pd-Fe/SiO ₂ /BHT-350°C}	-0,135	0,047	0,099	$1,74 \cdot 10^{-4}$
16	{Pd/SiO ₂ /BHT-600°C}	-0,100	0,039	0,109	$3,98 \cdot 10^{-4}$
17	{Co/SiO ₂ /BHT-600°C}	-0,102	0,042	0,115	$5,00 \cdot 10^{-3}$
18	{Ni/SiO ₂ /BHT-600°C}	-0,121	0,044	0,103	$9,12 \cdot 10^{-4}$
19	{Fe/SiO ₂ /BHT-600°C}	-0,114	0,049	0,097	$9,12 \cdot 10^{-4}$
20	{PdCo/SiO ₂ /BHT-600°C}	-0,103	0,045	0,118	$1,00 \cdot 10^{-2}$
21	{PdNi/SiO ₂ /BHT-600°C}	-0,122	0,043	0,087	$1,15 \cdot 10^{-3}$
22	{Pd-Fe/SiO ₂ /BHT-600°C}	-0,089	0,046	0,119	$3,20 \cdot 10^{-4}$

Из таблицы видны некоторые каталитические зависимости. Анализ влияния Co в исследуемых образцах на активность палладиевых кремнезем-углеродных электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода синтезированных при температуре 250 °C и 350 °C показывает, что для катализаторов с одним металлом Pd, Ni, Co или Fe кинетические углы наклонов стационарных поляризационных кривых восстановления O₂ для гибридных палладиевых электрокатализаторов лежат в пределах: $b_1 = 0,048-0,061$ В, $b_2 = 0,095-0,120$ В, а токи обмена j_0 имеют порядок 10^{-4}

А/г. Для биметаллических Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Fe гибридных палладиевых электрокатализаторов при 250°C и 350°C кинетические углы наклонов лежат в пределах: $b_1 = 0,047-0,062$ В, $b_2 = 0,099-0,119$ В тока обмена j_0 в основном также имеют величину 10^{-4} А/г, только для катализаторов Pd-Co ток обмена увеличивается до порядка 10^{-3} А/г. С увеличением температуры получения до 600 °С для палладиевого катализатора с кобальтом ток обмена увеличивается до величины $j_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ А/г, а тафелевские углы наклона уменьшаются и составляют $b_1 = 0,045$ В, $b_2 = 0,118$ В. В основном для биметаллических гибридных катализаторов наблюдается уменьшение b_1 , что связано изменением механизма электровосстановления кислорода. Вероятно, восстановление кислорода частично идет до воды. В отличие от известных катализаторов, например синтезированных на основе активированных углей СИТ-1 или АГ-3 - углы наклонов составляют $\sim 0,060$ В, $0,120$ В, а восстановление кислорода в них проходит через образование пероксида водорода, что характерно для углеродных материалов [10]. Гибридные палладиевые электрокатализаторы в среднем имеют меньшие углы наклона ($\sim 0,045$ В, $0,1$ В), а значит и более высокую скорость восстановления кислорода.

Практически для всех металлов наблюдалось увеличение электрохимической активности в системе металл-кремнезем-УНТ. Наиболее активные биметаллические гибридные катализаторы были получены при температуре 600 °С в Аг. На рис.1 показаны потенциостатические поляризационные зависимости гибридных палладиевых электрокатализаторов в реакции электровосстановления O_2 полученных при 600 °С в Аг.

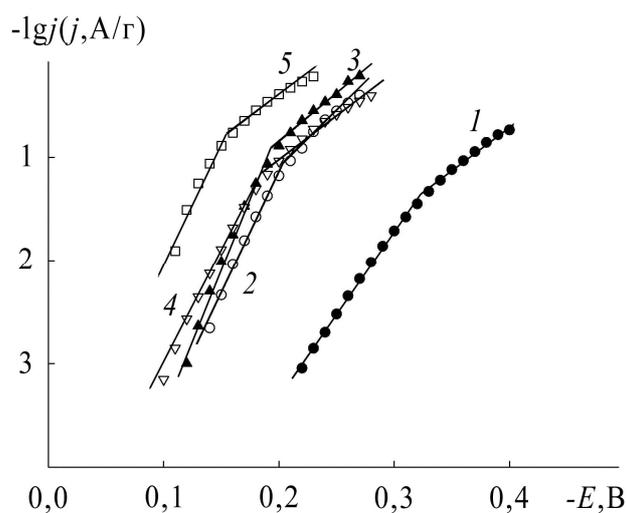


Рис.1. Потенциостатические поляризационные кривые восстановления O_2 на саже+30% ПТФЭ (1) и кремнезем-содержащих электрокатализаторах: PdNi/SiO₂/УНТ-600 °С (2), Pd/SiO₂/УНТ-600 °С (3), PdFe/SiO₂/УНТ-600 °С (4), PdCo/SiO₂/УНТ-600 °С (5).

Как видно из рисунка наиболее активными в реакции восстановления O_2 являются палладиевые электрокатализаторы с кобальтом по сравнению с никелем или железом. Стационарная поляризационная кривая для PdCo/SiO₂/УНТ-600 °С катализатора смещена в положительную сторону относительно углеродного электрода на 0,150 В. Плотность тока восстановления O_2 на таких катализаторах в 1 М КОН составила 900 мА/г при $E_r = 0,91$ В и 5000 мА/г при $E_r = 0,83$ В ($t = 25^\circ\text{C}$) относительно водородного электрода. Менее активными оказались электрокатализаторы с железом и никелем.

Изучение ИК-спектров для Pd-Co электрокатализаторов, полученных при 350 °С и 600 °С, показало возможную причину увеличения каталитической активности. ИК-спектр биметаллического PdCo/SiO₂/ВНТ-350°С катализатора прогретого при температуре 350 °С представлен на рис. 2. В спектре наблюдаются полосы поглощения при 1150 и 1065 см⁻¹, принадлежащих симметричным колебаниям Si-O-Si связей и свидетельствуют об образовании кремнеземной сетки [11]. В низкочастотной области наблюдается ряд полос поглощения в диапазоне 800–700 см⁻¹ и при 455 см⁻¹ относящиеся к колебаниям Si-O связи.

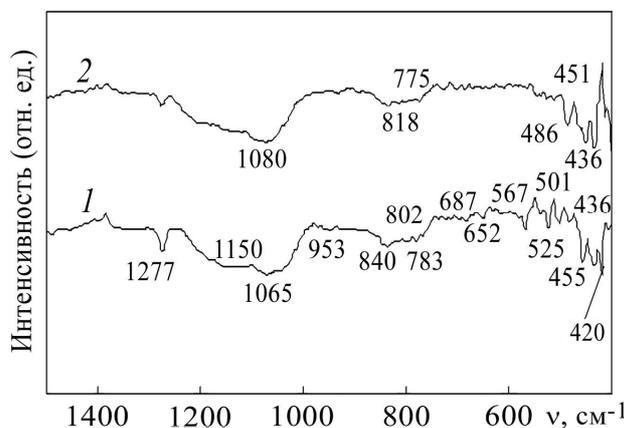


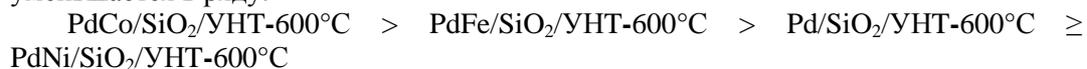
Рис. 2. Инфракрасные спектры PdCo/SiO₂ / УНТ образца прогретого в инертной атмосфере при 350°С - (1) и 600°С - (2).

В ИК спектре присутствуют полосы поглощения при 1277 и 783 см⁻¹, которые относятся к колебаниям Si-CH₃ групп [12]. В спектре PdCo/SiO₂/УНТ-350 °С образца также наблюдается полоса поглощения при 953 см⁻¹, которая связана с формированием Si-OH связей и указывает на наличие несконденсированных гидроксильных групп в сложившейся кремнеземной сетке или образования Si-O-Me связи [13]. Также в ИК спектре PdCo/SiO₂/УНТ-350°С катализатора наблюдаются полосы поглощения при 687 , 567 см⁻¹ и 501 см⁻¹, которые можно отнести к колебаниям Co-O связи оксидах кобальта Co₃O₄ [14] и CoO [15] соответственно. В ИК спектре PdCo/SiO₂/УНТ-350 °С катализатора наблюдается

полоса поглощения при 525 см^{-1} , которая очевидно принадлежит к колебаниям Pd–O связи в PdO₂ или PdO [16].

С повышением температуры прогрева PdCo/SiO₂/УНТ-600 °С образца (600 °С, в атмосфере аргона) наблюдается смещение полос поглощения в высокочастотную область 1065 см^{-1} , 1080 см^{-1} , 455 см^{-1} , 451 см^{-1} , что указывает на структурные изменения в кремнеземной сетке, которые связаны с процессами дальнейшей конденсации Si–ОН групп (рис.2 (2)). Кроме того, наблюдаемая полоса поглощения при 1277 см^{-1} относится к Si–CH₃ групп и указывает на высокую термическую стабильность привитых метильных групп. Можно увидеть, что инфракрасные спектры PdCo/SiO₂/УНТ образцов прогретых при 350 и 600 °С в области спектра $700\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ значительно отличаются. Прежде всего, обращает на себя внимание, отсутствие полос поглощения, которые могут указывать на наличие оксидов кобальта Co₃O₄ или CoO. Это может означать, что при прогреве образца при 600 °С оксид кобальта разлагается до металлического состояния. Также наблюдается полоса поглощения при 525 см^{-1} , которая принадлежит к колебаниям Pd–O связи. Обращает на себя внимание также наличие новой довольно интенсивной полосы поглощения при 486 см^{-1} , которая может быть связана с инкорпорированием палладия в матрицу Co₃O₄ с образованием твердого раствора со структурой шпинели [Pd^{II}Co₂^{III}O₄]. О возможности такого преобразования показано в работе [17], которые синтезировали PdO–CeO катализатор окисления монооксида углерода и показали, что палладий встраивается в структуру оксида церия, в результате чего, происходит синергетический эффект.

Активность палладиевых электрокатализаторов имеет следующий вид и уменьшается в ряду:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что наибольшей активностью обладают гибридные электрокатализаторы восстановления кислорода, синтезированные с помощью золь-гель технологии на основе углеродных нанотрубок и последующей обработкой в атмосфере аргона при 600 °С. Активность палладиевых электрокатализаторов с кобальтом выше, чем с никелем или железом.
2. С помощью ИК спектроскопии показано, что при этой температуре в атмосфере аргона дополнительно образуются соединения типа нестехиометрических шпинелей 3d-металлов с инкорпорированным Pd на поверхности углеродного носителя, которые отвечают за электрокатализ в водородно-кислородном ТЭ.
3. Разработанные нами новые электрокатализаторы восстановления кислорода с помощью золь-гель технологии для топливных элементов могут создать условия для их широкого распространения, за счет замены платины и уменьшения себестоимости низкотемпературного топливного элемента

Список литературы

1. Yu X. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst / X. Yu, S. Ye // *J. of Power Sources*, 2007. – Vol. 172, – P. 133–144.
2. Yu X. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst / X. Yu, S. Ye // *J. of Power Sources* 2007. – Vol. 172, – P. 145–154.
3. Xing Y. Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes / Y. Xing // *J. Phys. Chem. B* – 2004, – Vol. 108 – P. 19255-19259.
4. Wang X. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell / X.Wang, W. Li, Z. Chen, M.Waje [at all] // *J. Power Sources* – 2006, – Vol. 158 – P. 154–159.
5. Пирский Ю.К. Координационные соединения переходных 3d-металлов как прекурсоры для электрокатализаторов восстановления кислорода. / Ю.К. Пирский // *Вест. Харьков. ун-та.* – 2005. – № 648. – С. 55–58.
6. Пирский Ю.К. / Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе гетеробиметаллических моноэтаноламиновых комплексов кобальта(III) и никеля(II) / Ю.К. Пирский, А.В. Березовская, Е.А. Шульженко, В.С. Кублановский // *Вопросы химии и химической технологии*, – 2007. – № 1. – с. 141 – 146.
7. Старикова Е.В. / Исследование образования наночастиц никеля и кобальта при термическом разложении ni, al- и со, al-слоистых двойных гидроксидов, содержащих комплексы [Ni(edta)]²⁻, и [Co(edta)]²⁻ / Е.В. Старикова, В.П. Исупов, К.А. Тарасов, Л.Э. Чупахина, М.М. Юлик // *Журн. структ. хим.* – 2004. – Т. 45. Приложение. – с. 116–121.
8. 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.
9. Пирский Ю.К. Синтез кобальтсодержащих композиционных электрокатализаторов восстановления кислорода на основе гибридных кремнезем-углеродных наноструктур / Ю.К. Пирский, В.М. Огенко, Л.Ф. Шаранда, А.В. Гайдин, С.В. Волков // *Наноструктурное материаловедение*, 2012, №2 -С. 47–57.
10. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. –М.: Наука, 1984. -253 с.
11. Robert L. White and Aurobindo Nair, Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopic Characterization of Silica Dehydroxylation / L. Robert // *Applied Spectroscopy* – 1990. – Vol. 44. – P. 69–75.
12. Sassi Z. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA) / Z. Sassi, J.C. Bureau, A. Bakkali. // *Vibration Spectroscop.* – 2002. – Vol. 28. – P. 251–262.
13. Zandi-zand R. Silica based organic-inrganic hybrid nanocomposite coating for corrosion protection / R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi and A. Rahimi // *Progress in Organic Coating* – 2005. – Vol. 53. – P. 286–291.
14. Ortega-Zarzova G. Cobalt oxide/silica xerogels powder: X-Ray diffraction, Infrared and Visible absorption studies / G. Ortega-Zarzova, C. Araujo-Andrade, M.E. Compean-Jasso and J.R. Martinez, F.Ruiz. // *J. Sol—Gel Sci. And Tech.* – 2002. – Vol. 24. – P. 23–29.
15. Tang Chin-Wei Characterization of cobalt oxides studed by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS / Chin-Wei Tang, Tsann-Van Leu, Wen-Yueh Yu, Chen-Bin Wang, Shu-Hua Chien // *Thermochimica Acta*, – 2008– Vol. 473, 68–73.
16. Tura Josep M. XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods. / Josep M. Tura, Pere Regull, Luuis Victori. M. Dolors de Castellar. // *Surface and Interface Analysis* – 1988. – V. 11. – P. 447–449.
17. Meng Lian / Synergetic effects of PdO particles on CO oxidation over PdO-CeO₂ catalysts. / Lian Meng, Ai-Ping Jia, Ji-Qing Lu, Wei-Xin Huang, Meng Fei Luo // *The J. of Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 115. – P. 19789–19796.

Пірський Ю.К. Гібридні Pd-M (M = Ni, Co, Fe) кремнезем-вуглецеві електрокаталізатори відновлення кисню / Ю.К. Пірський, В.М. Огенко, Л.Ф. Шаранда, О.С. Крупеннікова, С.В. Волков // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 323-333.

За допомогою золь-гель технології та високотемпературного синтезу отримані гібридні Pd-M (M = Ni, Co, Fe) кремнезем-вуглецеві електрокаталізатори відновлення кисню на основі багатошарових вуглецевих нанотрбок (ВНТ) і алкоксисиланів. Встановлено, що для всіх металів каталізатора спостерігається збільшення електрокаталітичної активності в 1М КОН системи паладій-метал-кремнезем-ВНТ. Найбільш активні біметалеві гібридні каталізатори були отримані при температурі 600 °С в Ar. За допомогою ІЧ спектроскопії показано, що при температурі 600 °С в атмосфері аргону додатково крім наночастинок металів утворюються сполуки типу нестехіометричних шпінелей 3d металів з інкорпорованим Pd на поверхні каталізатора.

Ключові слова: електровідновлення кисню, електрокаталізатор, вуглецеві нанотрбки, золь-гель технологія, наноструктури.

HYBRID Pd-M (M= Ni, Co, Fe) SILICA-CARBON OXYGEN REDUCTION ELECTROCATALYSTS

Pirskyy Yu.K., Ogenko V.M., Sharanda L.F., Krupennikova O.S., Volkov S.V.

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine

E-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

The development of electrochemical power engineering generated considerable interest in the scientific world in the hybrid materials based on carbon nanotubes (CNTs) due to their unique properties such as chemical resistance, mechanical stability, electrical conductivity, optical transparency and high sorption capacity. The combination of physical and chemical properties of carbon nanotubes with the properties of metallic nanoparticles in a single structure allows one to create effective electrocatalysts for hydrogen-oxygen fuel cells.

We have developed methods for the synthesis of nanoscale hybrid heterogeneous catalysts by incorporating carbon nanotubes, metallic Pd, Ni, Co, Fe or bimetallic Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Fe nanoparticles into silica-carbon structure using a sol-gel process and investigated their catalytic activity. The hybrid electrocatalysts, synthesized by such method, based on multicomponent systems with CNTs are composite materials and exhibit a high activity in the reaction of oxygen electroreduction. The following functionality of the components of such nanocomposites was observed: metals, oxides and their ions are responsible for the catalytic activity, CNTs for conductivity, silica for stability.

Electrocatalytic activity of these nanocomposites was studied on a "floating" gas diffusion electrode in the oxygen reduction reaction in an electrochemical cell with separate anode and cathode chambers at 20 °C on potentiostat PI-50.1.1 in 1M KOH solution. Current was registered with milliammeter M-2020. Reference electrode was silver-chloride electrode. The nature of the active sites of oxygen reduction electrocatalysts was studied by IR spectroscopy.

Almost all metals increase the electrochemical activity in the system metal-silica-CNT. The most active hybrid bimetallic catalysts were prepared at 600°C under argon. IR

spectroscopy showed that at this temperature under argon, non-stoichiometric-spinel-type compounds of 3d metals with incorporated palladium are formed on the surface of the carbon support. It appears that the incorporation of palladium into spinel structure creates conditions for energetically more favorable electroreduction of oxygen in the catalyst composite structure, which is responsible for electrocatalysis in hydrogen-oxygen fuel cell.

The most active in the reaction of oxygen reduction are palladium electrocatalysts with cobalt in comparison with those with nickel or iron. Stationary polarization curves for PdCo/SiO₂/CNT-600°C catalyst are shifted in the positive direction relative to the carbon electrode by 0,150 V. The oxygen reduction current density at such catalysts in 1M KOH was 900 mA/g with $E_r = 0.91$ V and 5000 mA/g at $E_r = 0.83$ V ($t = 25^\circ\text{C}$) relative to the reference hydrogen electrode. Less active electrocatalysts were iron and nickel.

Kinetic angles of slope of stationary polarization curves of oxygen reduction for hybrid palladium electrocatalysts are: $b_1 = 0,039 - 0,046$ V, $b_2 = 0,087 - 0,119$ V. In contrast to known catalysts, e.g. synthesized with SIT-1 and AG-3 or prepared on activated charcoal, slope angles are about 0.060 mV, 0.120 mV. Hybrid palladium electrocatalysts have smaller slope angles (~ 0.045 V, 0.1 V) and consequently a higher rate of oxygen reduction. Exchange current for PdCo/SiO₂/CNT-600°C electrocatalyst is the highest ($j_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ A/g). The activity of palladium electrocatalysts decreases in the order:



Thus, we have developed new electrocatalysts for oxygen reduction by the sol-gel technology for fuel cells, which can create conditions for their wide use through the replacement of platinum and reduction of the cost of fuel cells.

References

1. Yu X. Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst, *J. of Power Sources*, **172**, 133 (2007).
2. Yu X. Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst, *J. of Power Sources*, **172**, 145 (2007).
3. Xing Y. Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19255 (2004).
4. Wang X., Li W., Chen Z., Waje M. [at all]. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, **158**, 154 (2006).
5. Pirskey Yu.K. Coordination compounds of transition 3d-metal as precursors of electrocatalysts for oxygen reduction (in Russian), *Vestnik Kharkov. Univ.*, **648**, 55 (2005).
6. Pirskey Yu.K., Berezovska A.V., Shulzhenko Ye.A., Kublanovsky V.S. Catalysts of the molecular oxygen electroreduction based of heterobimetallic monoethanolamine cobalt (III) and nickel (II) complexes (in Russian), *Problems of Chem. and Chem. Engineering*, **1**, 141 (2007).
7. Starikova E.V., Isupov V.P., Tarasov K.A., Chupakhina L.E., Yulikov M.M./ Investigation of formation of nickel and cobalt nanoparticles upon thermal decomposition of Ni, Al- and Co, Al-layered double hydroxides pillared with complexes [Ni(edta)]²⁻ and [Co(edta)]²⁻ (in Russian), *Russ. J. of Struct. Chem.*, **45**. Attachment. 116 (2004).

8. Steinberg G.V. Kukushkina I.A., Bagotskii V.S., Tarasevich M.R. The study of the kinetics of oxygen reduction on disperse carbonaceous materials (in Russian), *Elektrokhimiya.*, **15**, 527 (1979).
9. Pirskey Yu.K., Ogenko V.M., Sharanda L.F., Gaidin A.V., Volkov S.V. Synthesis of cobalt-containing composite **oxygen reduction** electrocatalysts based on hybrid silica-carbon nanostructures, *Material science of nanostructures*, **2**, 47 (2012).
10. Tarasevich M.R. *Electrochemistry of Carbon Materials*, 253 p. (Nauka, Moscow, 1984).
11. Robert L. White and Aurobindo Nair, Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopic Characterization of Silica Dehydroxylation, *Applied Spectroscopy*, **44**, 69 (1990).
12. Sassi Z. Bureau J.C., Bakkali. A. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA), *Vibration Spectroscop.*, **28**, 251 (2002).
13. Zandi-zand R., Ershad-langroudi A., Rahimi A. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coating for corrosion protection, *Progress in Organic Coating*, **53**, 286 (2005).
14. Ortega-Zarzova G., Araujo-Andrade C., Compean-Jasso M.E., Martinez J.R., Ruiz F. Cobalt oxide/silica xerogels powder: X-Ray diffraction, Infrared and Visible absorption studies, *J. Sol-Gel Sci. And Tech.*, **24**, 23 (2002).
15. Tang Chin-Wei, Leu Tsann-Van, Yu Wen-Yueh, Wang Chen-Bin, Chien Shu-Hua. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta*, **473**, 68 (2008).
16. Josep M.T., Regull P., Victori L., Dolors de Castellar M. XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods, *Surface and Interface Analysis*, **11**, 447 (1988).
17. Meng Lian, Jia Ai-Ping, Lu Ji-Qing, Huang Wei-Xin, Luo Meng Fei. Synergetic effects of PdO particles on CO oxidation over PdO-CeO₂ catalysts, *The J. of Phys. Chem.*, **115**, 19789 (2011).

Поступила в редакцию 27.11.2013 г.