

УДК 541.128-022.532

КАТАЛИЗАТОРЫ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ «ТАУНИТ»**Н.А. Яштулов[@], профессор, М.В. Лебедева, ассистент, С.М. Пестов, доцент**

Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: YashtulovNA@mail.ru

Методом химического восстановления ионов в водно-органических растворах обращенных микроэмульсий синтезированы углеродные нанокмозиты платина-палладий/углеродные нанотрубки (УНТ). Физико-химические характеристики нанокмозитов исследованы методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, фотонно-корреляционной спектроскопии, рентгенофазового анализа и хронопотенциометрии. Обнаружено, что наименьший размер наночастиц платины-палладия наблюдается при соотношении металлов 3:1 и при минимальном размере водного пула ($\omega = 1.5$). Испытания каталитической активности в реакции окисления муравьиной кислоты показали, что нанокмозиты платина-палладий/УНТ проявляют более высокую коррозионную стойкость, чем нанокмозиты с чистым палладием.

Ключевые слова: нанокатализаторы, углеродные нанотрубки, электронная микроскопия, хронопотенциометрия.

CATALYSTS FOR ANODE OXIDATION OF FORMIC ACID ON CARBON NANOTUBES "TAUNIT"**N.A. Yashtulov[@], M.V. Lebedeva, S.M. Pestov**

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: YashtulovNA@mail.ru

Platinum-palladium/carbon nanotubes (CNT) carbon nanocomposites were synthesized by chemical reduction of ions in water-organic solutions of reverse microemulsions. Physico-chemical characteristics of the nanocomposites were studied by atomic force microscopy, transmission electron microscopy, photon-correlation spectroscopy, X-ray phase analysis and chronopotentiometry. It was found that the smallest platinum-palladium nanoparticles size is observed when the metal ratio is 3:1 and the water pool size is minimal ($\omega = 1.5$). Testing of catalytic activity in the oxidation of formic acid showed that the platinum-palladium/CNT nanocomposites showed higher corrosion resistance than nanocomposites with pure palladium.

Keywords: nanocatalysts, carbon nanotubes, electron microscopy, chronopotentiometry.

Введение

К настоящему времени в области химии и технологии наноматериалов достигнуты определенные успехи. Благодаря широким потенциальным возможностям применения наноматериалов в таких областях науки и техники, как энергетика, электроника, электрохимия, катализ и т.п., интенсивное развитие получили их исследования [1–5]. В частности, важ-

ный этап развития исследований связан с систематическим изучением процессов, протекающих при получении наноэлектрокатализаторов на межфазных границах. Это позволило предложить методики формирования наноструктурных материалов с оптимальными технологическими параметрами для химических преобразователей энергии [1, 3–12].

В российских и зарубежных работах большое

внимание уделяется созданию источников энергии, использующих прямое окисление муравьиной кислоты [8, 9, 12–14]. Разработка эффективных анодных электрокатализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и устойчивостью к отравляющему воздействию монооксида углерода CO, является важнейшей проблемой для коммерциализации топливных элементов с прямым окислением муравьиной кислоты (ТЭПОМК) [1–7]. Проводятся многочисленные исследования катализаторов на основе платины и палладия в реакциях анодного окисления HCOOH [4, 7, 9–12]. На платиновых катализаторах окисление муравьиной кислоты происходит преимущественно с образованием монооксида углерода в качестве промежуточного продукта, молекулы которого блокируют активные центры платинового катализатора [7, 9]. Показано [4, 9, 10, 12], что при эксплуатации низкотемпературных ТЭ в реакции анодного окисления муравьиной кислоты наночастицы палладия обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с аналогичными катализаторами платины, поскольку реакция окисления протекает по «прямому» пути без образования CO. Однако основным недостатком палладиевых катализаторов в отличие от платиновых является меньшая коррозионная стойкость в кислых средах [7]. В связи с этим перспективным является использование платины и палладия в комбинированных би- и полиметаллических катализаторах реакции окисления HCOOH [8, 9, 13, 14]. Установлено, что при добавлении наночастиц палладия к платиновому катализатору на углеродном носителе (сажа, XC-72) энергия активации реакции окисления HCOOH уменьшается и реакция протекает, в основном, по прямому пути без заметного образования молекул CO [9].

Задачи, связанные с повышением эффективности источников тока, могут быть решены путем применения углеродных матриц-носителей с высокой удельной поверхностью, наноструктурированных твердополимерных мембран, модифицированных наночастицами электрокатализаторов. Использование нановолокон и нанотрубок в качестве носителей катализаторов позволяет не только заметно повысить удельные характеристики источников тока, но и дополнительно снизить расход катализатора и увеличить срок его службы [1, 2, 4, 8, 9, 12–14].

В настоящей работе наночастицы платина-палладий получали в водно-органических растворах обратных мицелл методом химического восстановления ионов металлов с использованием анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) бис(2-этилгексил)-сульфосукцината натрия – АОТ. Синтезированные наночастицы металлов осаждали на поверхность углеродных нанотрубок (УНТ) типа «Таунит» для формирования наноконкомпозитов состава платина-пал-

ладий/УНТ. Подобные гибридные наноструктуры обладают высокой каталитической активностью и стабильностью [8, 9, 12–14].

Цель работы – синтез биметаллических нанокатализаторов платина-палладий на углеродных нанотрубках типа «Таунит» и оценка каталитической активности нанокатализаторов в реакции анодного окисления муравьиной кислоты.

Экспериментальная часть

Растворы биметаллических наночастиц платина-палладий получали методом химического восстановления ионов металлов в обращенных микроэмульсиях, подробно описанным ранее [10, 11, 15]. Обращенные микроэмульсии представляют собой микрокапли водного раствора соли – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (гексан). Мольное соотношение вода/ПАВ (ω) в экспериментах изменяли от 1.5 до 8. Препаратами для синтеза биметаллических наночастиц служили водные растворы солей платиновых металлов $H_2[PtCl_6]$ и $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ («Sigma Aldrich», США) с концентрацией 0.02 М. Мольное соотношение металлов Pt:Pd составило 1:1, 1:3 и 1:5. Для формирования биметаллических наночастиц готовили два раствора: первый раствор прекурсоров с добавлением 0.15 М раствора АОТ (99%, «Sigma Aldrich», США) в изооктане; второй раствор содержал раствор ПАВ с восстановителем – 0.12 М водный раствор тетрагидробората натрия $NaBH_4$ («Merck», Германия) [10, 11]. Получение углеродных чернил осуществляли растворением 0.1 г углеродных нанотрубок в 3 мл бидистиллированной воды. Синтез наноконкомпозитов платина-палладий/УНТ контролируемого состава проводили путем смешения водно-органических растворов солей металлов (первый раствор) с раствором углеродных чернил с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Затем к полученному раствору добавляли раствор восстановителя (второй раствор), также при перемешивании. Солюбилизацию растворов проводили на ультразвуковом диспергаторе Ultrasonis Cleaner UD150SH-6L («Eumax», Германия) в течение 1-2 мин при температуре $25 \pm 1^\circ C$. Для формирования нанокатализаторов использовали углеродные нанотрубки типа «Таунит», которые являются отечественным сертифицированным продуктом (РФ, г. Тамбов).

Размеры, форму и распределение наночастиц платина-палладий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем микроскопе NTegra Prima («NT MDT», Россия). Морфологию поверхности полимерных пленок изучали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) на приборе Zeiss Libra 200FE («Carl Zeiss», Германия). Размеры

агрегатов водных пулов растворов обращенных микроэмульсий определяли методом динамического лазерного светорассеяния на анализаторе частиц Delsa Nano («Beckman Coulter», Ирландия). Исследования фазового состава биметаллических нанокомпозитов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 FOCUS («Bruker AXS», Германия). Использовали отфильтрованное CuK_α -облучение в пошаговом режиме со временем набора импульсов 5 секунд и величиной шага 0.5° . Хронопотенциометрические измерения выполняли на приборе IPC PRO M («Техноприбор», Россия).

Результаты и их обсуждение

В данной работе для определения оптимальных условий синтеза нанокомпозитов выполнена оценка влияния характеристик прекурсоров на размеры наночастиц в водно-органических растворах. Исследование размеров и форм наночастиц проводили в полуконтактном режиме при помощи метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Обратно-мицеллярные растворы наночастиц платина-палладий анализировали на стандартной подложке из слюды.

Рис. 1 демонстрирует полученное методом АСМ изображение наночастиц Pt-Pd при соотношении металлов 3:1 и коэффициенте сольubilизации $\omega = 1.5$. Для наночастиц Pt-Pd характерно образование преимущественно эллипсоидных наночастиц с размером 4–5.5 нм. В табл. 1 представлены данные по исследованию размеров наночастиц Pt-Pd в водно-органических растворах обращенных микроэмульсий в зависимости от соотношения металлов и коэффициента сольubilизации ω .

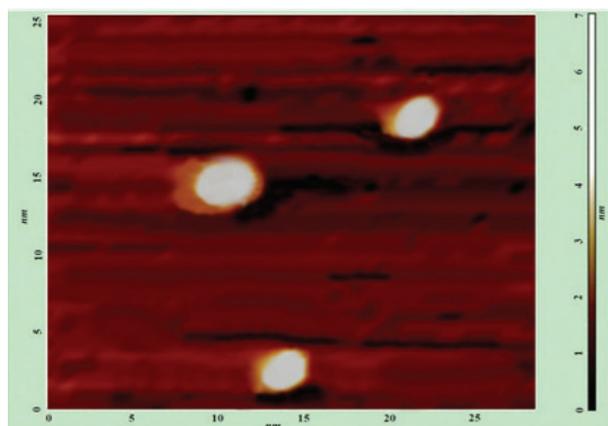


Рис. 1. АСМ-изображение наночастиц Pt-Pd (3:1) при $\omega = 1.5$.

Результаты исследования биметаллических наночастиц Pt-Pd методом атомно-силовой микроскопии показали, что:

- 1) наименьший размер Pt-Pd характерен для наночастиц с содержанием металлов 3:1 и при минимальном размере водного пула $\omega = 1.5$;
- 2) при соотношении металлов 1:1 и 1:3 и увели-

Таблица 1. Размеры наночастиц Pt-Pd при различном содержании металлов и степени сольubilизации ω

Соотношение Pt:Pd	d, нм			
	$\omega = 1.5$	$\omega = 3$	$\omega = 5$	$\omega = 8$
3 : 1	3.9–5.1	5.3–6.7	6.5–7.4	7.2–8.9
1 : 1	5.6–6.9	6.4–7.6	7.2–8.3	8.7–10.9
1 : 3	6.2–7.5	7.1–8.5	8.1–9.6	12.1–13.4

чению степени сольubilизации ω до 8 размер наночастиц возрастает.

Анализ данных, полученных методом атомно-силовой микроскопии, дополнен результатами фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС). Измеряемая данным методом интенсивность рассеянного света (I) в динамических условиях определяется скоростью диффузии (D) частиц в жидкости, обратно пропорциональной их гидродинамическому диаметру, который соответствует размерам обратных мицелл и мицеллярных образований. Согласно литературным данным [16, 17], существует однозначная зависимость диаметра водного пула и размера отдельной микроэмульсии от степени сольubilизации. Для системы АОТ/изооктан теоретический расчет размера мицеллы дает значения от 1.8 до 2.5 нм для степени сольubilизации от 1.5 до 5. Эксперименты, проведенные в работе [17], по выделению фракций наночастиц серебра в обратных мицеллах с использованием эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии, показали, что ФКС дает размеры агрегатов мицелл. В табл. 2 представлены результаты распределения по размерам (d) и интенсивности рассеяния (I) водных пулов мицелл с наночастицами Pt-Pd (3:1) в зависимости от коэффициента сольubilизации ω . Из данных ФКС можно сделать заключение, что имеется три основные фракции водных пулов мицелл с биметаллическими наночастицами Pt-Pd.

При одинаковой исходной концентрации платиновых металлов в водных пулах мицелл соотношение металлов во фракциях определяется размерами пулов, пропорциональных степени сольubilизации ω , и долей данной фракции в водно-органических растворах [10, 11, 16]. Результаты ФКС свидетельствуют о том, что в процессе синтеза наночастиц происходит агрегация водных пулов мицелл с размерами от 25 до 88 нм в органической фазе. Как видно из табл. 2, с увеличением мольного соотношения вода/ПАВ размеры агрегатов возрастают, вероятно, вследствие более сильного межмицеллярного взаимодействия при увеличении размеров водных пулов. Отметим, что с ростом размеров водных пулов мицелл вклад малоразмерных частиц увеличивается при одинаковой степени сольubilизации.

Для предотвращения образования наночастиц платиновых металлов крупных размеров при форми-

Таблица 2. Распределение по размерам (d) и интенсивности рассеяния (I) водных пулов мицелл с наночастицами Pt-Pd (3:1) в зависимости от коэффициента солюбилизации ω по данным ФКС

Фракция	$\omega = 1.5$		$\omega = 3$		$\omega = 5$	
	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %
1	25–38	75	29–44	60	36–51	50
2	41–52	15	47–58	25	56–69	30
3	61–76	10	65–81	15	77–88	20

ровании нанокompозитов на углеродных нанотрубках применяли УЗ-обработку образцов. Эффективность использования УЗ-воздействия подтверждается данными АСМ (рис. 1) и ВРПЭМ (рис. 2).

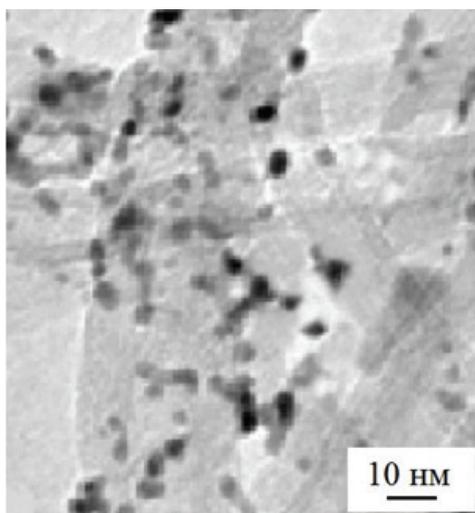


Рис. 2. ВРПЭМ-изображения наночастиц Pt-Pd (3:1) на углеродных нанотрубках.

Рис. 2 демонстрирует пример изображения наночастиц Pt-Pd (3:1) на УНТ, полученного методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Очевидно, что наночастицы Pt-Pd равномерно распределены по поверхности УНТ, и средний размер частиц составляет 4–6 нм.

На рис. 3 представлены данные порошковой рентгеновской дифракции структур катализаторов Pd/УНТ, Pt-Pd (3:1)/УНТ и Pt/УНТ. Уширение рефлексов может указывать на формирование частиц малого размера [5]. Стоит подчеркнуть, что на дифрактограммах не наблюдается никаких дополнительных дифракционных пиков, которые можно было бы отнести к образованию оксидов Pt-Pd. Ярко выраженные дифракционные пики при $2\theta = 26.5^\circ$ и 42.8° относятся к гексагональной структуре графита (002) и (100), следовательно, УНТ обладают кристаллической решеткой графита и характеризуются высокой электрической проводимостью. Дифракционные пики при угле $2\theta = 40.1^\circ, 48.2^\circ, 67.9^\circ$ и 81.2° относятся к рефлексам Pt-Pd (111), (200), (220) и (311), соответственно, причем дифракционные пики нанокompозитов на основе Pt-Pd практически совпадают с пиками

монометаллических нанокompозитов Pt и Pd.

Для расчета среднего размера металлических частиц по формуле Дебая-Шерера выбрали пик Pt-Pd (220) [18]. Получили значения 2, 4.6 и 5.4 нм для Pt/УНТ, Pt-Pd/УНТ и Pd/УНТ, соответственно. При использовании метода восстановления с анионным ПАВ АОТ средний размер частиц увеличивается по мере увеличения содержания Pd в катализаторе. При этом дифракционные пики незначительно сдвигаются в сторону больших углов, что свидетельствует о малом изменении параметров кристаллической решетки.

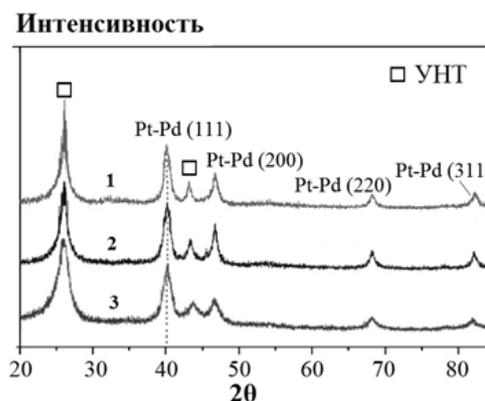


Рис. 3. Дифрактограмма катализаторов на углеродных нанотрубках: 1) Pt-Pd (3:1)/УНТ; 2) Pd/УНТ; 3) Pt/УНТ.

Особенность предложенного в работе метода модифицирования углеродных нанотрубок «Таунит» наночастицами платина-палладий состоит в активации поверхности углеродной матрицы молекулярным водородом в процессе одновременного восстановления ионов металлов тетрагидроборатом натрия и сорбции образующихся наночастиц на УНТ. Обработка поверхности образцов нанотрубок водородом способствует формированию нанокompозитов платина-палладий/УНТ вследствие восстановления оксидно-гидроксидных форм углерода, характерных для УНТ типа «Таунит».

Существенным показателем эффективности нанокатализаторов в ТЭ является их стабилизация на матрице-подложке, предотвращающая агрегацию частиц катализатора в составе мембранно-электрод-

ных блоков. Для синтезированных образцов на углеродных нанотрубках – Pt-Pd/УНТ (3:1) и Pd/УНТ, а также для соответствующих образцов на саже марки Vulcan XC-72 – Pt-Pd/ХС (3:1) и Pd/ХС проведены испытания каталитической активности в ходе амперохронометрического анализа изменения плотности тока во времени при фиксированном потенциале окисления муравьиной кислоты, $E = 0.3$ В (рис. 4). Обнаружено, что нанокатализаторы Pt-Pd/УНТ (3:1) проявляют заметно более высокую стабильность, чем образец Pd/УНТ без платины. Плотность тока (j) уменьшается за 4 ч тестирования для образца Pt-Pd/УНТ на 7%, а для образца Pd/УНТ – на 16%. Наноконпозиты Pt-Pd/УНТ (3:1) характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем наноконпозиты с чистым палладием. Для коммерческих катализаторов Pt-Pd на саже XC-72 [9] величины плотности тока за 4 ч тестирования меньше на 20-25% по сравнению с наноконпозитами Pt-Pd/УНТ, полученными в данной работе. Приведенные результаты подтверждают возможность формирования высокоэффективных и стабильных нанокатализаторов палладий-платина на углеродных нанотрубках «Таунит» для реакции окисления муравьиной кислоты.

Список литературы:

1. Stolten D., Emonts B. Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. V. 1-2. 1268 p.
2. Gandia L.M., Arzamedi G. Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety. Elsevier, 2013. 472 p.
3. Ghenciu A.F. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002. V. 6. № 5. P. 389–399.
4. Rabis A., Paramaconi R., Schmidt T.J. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 864–890.
5. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 553–578.
6. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 87. № 7. С. 86–108.
7. Waszczuk P., Barnard T., Rice C., Masel R., Wieckowski A. // Electrochem. Commun. 2002. V. 4. № 7. P. 599–603.
8. Winjobi O., Zhang Z., Liang C., Li W. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 13. P. 4217–4221.
9. Hong P., Luo F., Liao S., Zeng J. // Int. J. Hydr. Energy. 2011. V. 36. № 14. P. 8518–8524.
10. Яштулов Н.А., Флид В.Р. // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. Т. 62. № 6. С. 1332–1337.
11. Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Минина Н.Е., Беляев Б.А. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 74–78.
12. Wang J., Yin G., Chen Y., Li R., Sun X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 19. P. 8270–8275.

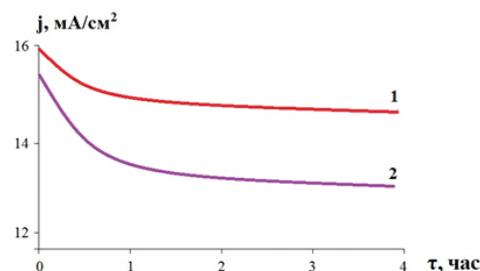


Рис. 4. Изменение каталитической активности нанокатализаторов Pt-Pd/УНТ (3:1) (1) и Pd/УНТ (2) в реакции окисления HCOOH.

Выводы

Методом химического восстановления ионов металлов в обращенных микроэмульсиях с использованием анионного ПАВ АОТ впервые получены и исследованы биметаллические наночастицы Pt-Pd на углеродных нанотрубках типа «Таунит». Данные конпозиты могут быть использованы в качестве перспективных катализаторов окисления муравьиной кислоты в химических преобразователях энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12407-офи_м2).

References:

1. Stolten D., Emonts B. Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. V. 1-2. 1268 p.
2. Gandia L.M., Arzamedi G. Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety. Elsevier, 2013. 472 p.
3. Ghenciu A.F. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002. V. 6. № 5. P. 389–399.
4. Rabis A., Paramaconi R., Schmidt T.J. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 864–890.
5. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 553–578.
6. Tarasevich M.R., Kuzov A.V. // Alternative Energy and Ecology. 2010. V. 87. № 7. P. 86–108.
7. Waszczuk P., Barnard T., Rice C., Masel R., Wieckowski A. // Electrochem. Commun. 2002. V. 4. № 7. P. 599–603.
8. Winjobi O., Zhang Z., Liang C., Li W. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 13. P. 4217–4221.
9. Hong P., Luo F., Liao S., Zeng J. // Int. J. Hydr. Energy. 2011. V. 36. № 14. P. 8518–8524.
10. Yashtulov N.A., Flid V.R. // Russian Chemical Bulletin. 2013. Vol. 62. № 6. P. 1332–1337.
11. Lebedeva M.V., Yashtulov N.A., Minina N.E., Belyaev B.A. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.) 2014. V. 9. № 3. P. 74–78.
12. Wang J., Yin G., Chen Y., Li R., Sun X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 19. P. 8270–8275.

13. Liu B., Li H.Y., Die L., Zhang X.H., Fan Z., Chen J.H. // *J. Power Sources*. 2009. V. 186. № 1. P. 62–66.

14. Zhang H.X., Wang C., Wang J.Y., Zhai J.J., Cai W.B. // *J. Phys Chem C*. 2010. V. 114. № 14. P. 6446–6451.

15. Яштулов Н.А., Зенченко В.О., Лебедева М.В., Самойлов В.М., Каримов О.Х., Флид В.Р. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2016. Т. 65. № 1. С. 133–138.

16. Nevidimov A.V., Razumov V.F. // *Molecular Physics*. 2009. V. 107. № 20. P. 2169–2180.

17. Егорова Е.М., Ревина А.А. // *Коллоидный журнал*. 2002. Т. 64. № 3. С. 334–345.

18. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. *Введение в структурный анализ нанокристаллов*. Новосибирск: НГУ, 2008. 92 с.

13. Liu B., Li H.Y., Die L., Zhang X.H., Fan Z., Chen J.H. // *J. Power Sources*. 2009. V. 186. № 1. P. 62–66.

14. Zhang H.X., Wang C., Wang J.Y., Zhai J.J., Cai W.B. // *J. Phys Chem C*. 2010. V. 114. № 14. P. 6446–6451.

15. Yashtulov N.A., Zenchenko V.O., Lebedeva M.V., Samojlov V.M., Karimov O.Kh., Flid V.R. // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 1. P. 133–138.

16. Nevidimov A.V., Razumov V.F. // *Molecular Physics*. 2009. V. 107. № 20. P. 2169–2180.

17. Egorova E.M., Revina A.A. // *Colloid Journal*. 2002. V. 64. № 3. P. 334–345.

18. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V. *Vvedenie v strukturnyj analiz nanokristallov (Introduction to the structural analysis of nanocrystals)*. Novosibirsk: NGU, 2008. 92 p.