

Отчет о выполнении работ в рамках молодежного проекта
**«Новые PdAu/C катализаторы электроокисления водорода для анодов
топливных элементов с твердым полимерным электролитом»**

Симонов А.Н. и Пыряев П.А.

Целью выполненных в рамках молодежного проекта исследований являлся поиск удобных в практическом отношении методов синтеза катализаторов PdAu/C, обладающих высокой активностью в реакции электроокисления H₂ в отсутствие и присутствии примеси CO.

В ходе выполнения проекта было запланировано решение следующих задач:

1. Исследование влияния условий синтеза PdAu/C катализаторов на состав, морфологию и структуру нанесенных металлических частиц, а также на электронное состояние атомов металлов в этих частицах. Основные варьируемые параметры: состав поверхностных функциональных групп углеродного носителя, соединения-предшественники палладия и золота, способ и последовательность их нанесения, условия восстановительной обработки.
2. Селективное электрохимическое нанесение палладия на поверхность высокодисперсных частиц золота, закрепленных на углеродном носителе. Изучение влияния количества палладия, осажденного на поверхность частиц золота, на удельную каталитическую активность систем PdAu/C в водородной электродной реакции (ВЭР) в присутствии и отсутствии примеси CO.
3. Приготовление выбранным способом серии катализаторов PdAu/C, отличающихся друг от друга составом биметаллических сплавных частиц. Охарактеризование полученных катализаторов с использованием физических и электрохимических методов.
4. Исследование зависимости активности катализаторов PdAu/C в ВЭР в присутствии и отсутствии CO от состава биметаллических частиц. Сравнение активности PdAu/C катализаторов с активностью Pt/C и Pd/C катализаторов в заданных условиях.
5. Синтез партии катализатора PdAu/C с содержанием Pd не менее 5% и оптимальным соотношением Pd:Au и его испытание в газодиффузионном электроде (полуэлементе).

Полученные в ходе выполнения проекта результаты

Определение оптимального способа синтеза PdAu/C катализаторов

До сих пор для приготовления палладий - золотых катализаторов электроокисления водорода применяли только следующие три метода: (i) вакуумное напыление паров палладия на поверхность массивного золота [1]; (ii) электрохимическое осаждение металла из раствора комплекса палладия на поверхность частиц металлического золота, нанесенных на углеродный носитель [2]; (iii) осаждение коллоидных PdAu частиц из заранее сформированных золей на углеродный носитель [3]. Все эти методы технически сложны и трудоемки, а результаты их применения очень чувствительны к условиям эксперимента. Одним из значительных недостатков последнего из вышеперечисленных подходов является то, что фрагменты восстановителя и высокомолекулярного стабилизатора, которые используют при получении золей, могут оставаться на поверхности катализатора даже после высокотемпературной обработки и подавлять каталитическую активность. Палладий-золотые катализаторы также получают поочередным или совместным нанесением комплексов Au и Pd из водных растворов PdCl₂•2HCl и AuCl₃•HCl [4]. Эти способы, к сожалению, не позволяют получать катализаторы PdAu/C с достаточно высокой дисперсностью нанесенного компонента. На основе имеющегося опыта в приготовлении высокодисперсных катализаторов Au/C и PdAu/Al₂O₃ были выбраны способы получения катализаторов PdAu/C. Для приготовления биметаллических катализаторов PdAu/C комплексы H[AuCl₄] или [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ адсорбировали из водных и спиртовых растворов на заранее приготовленной высокодисперсной матрице Pd/C, либо наносили Pd(NO₃)₂ из азотнокислых растворов на заранее приготовленную высокодисперсную матрицу Au/C.

В данной работе предшественники Pd/C с весовым содержанием палладия 0.8 и 15% получали пропиткой мезопористого углеродного носителя сибунит [5] с S_{БЭТ} = 492 м²/г по влагоемкости водным раствором, содержащим Pd(NO₃)₂ и свободную HNO₃, с последующим прокаливанием в токе Ar и восстановлением в токе H₂. Путем создания оптимальной концентрации HNO₃ в пропи-

точном растворе удалось приготовить образец с высокой дисперсностью металлического палладия (средний линейный диаметр частиц Pd 1.8 ± 0.4 нм для 0.8% и 3.0 ± 1.3 нм для 15%Pd/C).

Нанесение HAuCl_4 на свежевосстановленный водородом предшественник Pd/ Al_2O_3 с последующими сушкой и восстановлением образца $\text{HAuCl}_4 - \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в токе H_2 с успехом применялось нами ранее для синтеза высокодисперсных сплавных PdAu частиц на поверхности оксида алюминия [6]. К сожалению, в случае углеродного носителя этот метод дал плохие результаты. При замене Al_2O_3 на Сибунит хлорид Au(III) восстанавливается в основном поверхностью углеродного носителя, а не металлическим палладием либо адсорбированным на нем водородом. В результате этого образуются крупные частицы золота с диаметром от 10 до нескольких сотен нанометров. Методами ПЭМ и РФА образование сплавов не регистрируется.

Адсорбция катионных комплексов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ на Pd/C с последующей сушкой и восстановлением в токе водорода приводит к образованию катализаторов Au-Pd/C, содержащих сегрегированные фазы золота и палладия. Распределение частиц по размерам в образце, полученным этим способом, имеет бимодальный вид с максимумами в районе 2 и 10 нм. Более мелкие частицы содержат в основном металлический палладий, более крупные частицы – золото. Согласно данным ПЭМ и РФА, сплавных биметаллических частиц в таком катализаторе нет.

Адсорбцией HAuCl_4 из спиртового раствора на свежевосстановленный водородом предшественник Pd/C с последующей сушкой и восстановлением в токе водорода были синтезированы катализаторы 0.5% Au-0.8% Pd/C и 6.9% Au-14.9% Pd/C, содержащие, согласно данным ПЭМ и РФА, в основном сплавные частицы от 1 до 10 нм в диаметре. Как видно, при нанесении малого количества металла этот способ дает относительно не высокие значения дисперсности нанесенного компонента. Однако этот метод хорошо использовать для получения катализаторов, содержащих большое количество металла. На рис.1 представлен фрагмент ПЭМ изображения и рентгеновская дифрактограмма катализатора 6.9% Au-14.9% Pd/C.

При обратной последовательности нанесения металлов в качестве предшественника использовали Au/C, приготовленный адсорбцией $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ из водного раствора на сибуните. На матрицу Au/C пропиткой по влагоемкости азотнокислым раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ наносили палладий. Этим способом была приготовлена серия катализаторов с изменяющимся соотношением Pd:Au. Данные химического состава, средние линейные диаметры частиц и данные РФА приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики катализаторов Pd-Au/C, полученных нанесением $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ на матрицу Au/C: данные элементного анализа, ПЭМ и РФА.

№	химический состав	$d_1 \pm \sigma$, нм ¹ (ПЭМ)	Фазовый состав ² (РФА)
1	0.4%Pd-1.4% Au	3.0 ± 0.8	$\text{Au}_{0.71}\text{Pd}_{0.29}$: $a=4.024 \text{ \AA}$, $w=75 \%$, ОКР=3 нм $\text{Au}_{\text{мет.}}$: $a=4.083 \text{ \AA}$, $w=25 \%$, ОКР=35 нм
2	0.8%Pd-1.4% Au	3.5 ± 0.8	$\text{Au}_{0.70}\text{Pd}_{0.30}$: $a=4.024 \text{ \AA}$, $w=85 \%$, ОКР=3 нм $\text{Au}_{\text{мет.}}$: $a=4.082 \text{ \AA}$, $w=15 \%$, ОКР=32 нм
3	1.6%Pd-1.4% Au	3.5 ± 0.8	$\text{Au}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}$: $a=3.995 \text{ \AA}$, $w=85 \%$, ОКР<3 нм $\text{Au}_{\text{мет.}}$: $a=4.083 \text{ \AA}$, $w=15 \%$, ОКР=31 нм
4	2.4%Pd-1.4% Au	3.2 ± 0.7	$\text{Au}_{0.50}\text{Pd}_{0.50}$: $a=3.983 \text{ \AA}$, $w=90 \%$, ОКР<3 нм $\text{Au}_{\text{мет.}}$: $a=4.083 \text{ \AA}$, $w=10 \%$, ОКР=32 нм
5	3.1%Pd-1.4% Au	2.9 ± 0.9	$\text{Au}_{0.43}\text{Pd}_{0.57}$: $a=3.971 \text{ \AA}$, $w=95 \%$, ОКР<3 нм $\text{Au}_{\text{мет.}}$: $a=4.081 \text{ \AA}$, $w=5 \%$, ОКР=36 нм

¹ Средний линейный диаметр d_1 , рассчитан по формуле: $d_1 = Sd_i/N$, d_i – диаметр частицы металла, измеренный методом ПЭМ, N – общее число частиц металла, взятых для расчета; S – среднеквадратичное отклонение d_i .

² Параметр элементарной ячейки a определен по положению пиков Au(111), PdAu(111) и Pd(111)), уточнение величины a и определение массовой доли фаз w проводилось методом Рунтвельда в программе X'Pert HighScore Plus (точность определения $w \pm 5-10\%$).

Катализаторы, в основном, содержат частицы металла со средним линейным диаметром частиц от 2.9 до 3.5 нм, в то время как средний линейный диаметр частиц золота в предшественнике составлял 2.2 ± 0.6 нм. Как было показано ранее, высокодисперсные частицы палладия с диаметром менее 2 нм образуются в таких же условиях нанесения палладия. Таким образом, из данных ПЭМ можно предположить, что палладий преимущественно осаждается на частицы золота. На рентгенограм-

мах присутствует малоинтенсивный пик в положении Au (111), относящийся к грубодисперсным частицам Au, которые содержатся в образцах в незначительных количествах (массовая доля металлического золота (w), рассчитанная из рентгенограмм методом Ритвельда, приведена в таблице 1). На дифрактограммах биметаллических катализаторов между положениями Au (111) и Pd (111) находится широкий размытый пик от набора сплавных частиц различного состава. В таблице 1 приведены значения брутто-состава сплавных частиц, массовой доли сплавов и значения области когерентного рассеяния. Показано, что основная доля металла находится в виде высокодисперсных сплавных частиц. В положении Pd (111) сигнал отсутствует, что означает, что Pd находится либо в составе сплавов, либо в виде очень маленьких частиц, не детектируемых РФА.

В РФЭ спектрах катализаторов 1.6%Pd-1.4%Au/C наблюдается отрицательный сдвиг пика Au 4f по сравнению с предшественником 1.4%Au/C, что свидетельствует об образовании сплава [7, 8]. Также методом РФЭС показано, что палладий в составе катализаторов представлен в виде металла и поверхностного оксида Pd (II). Отношение атомных концентраций поверхностных Pd и Au ((Pd:Au)_{sur}) определенное из РФЭ спектров для катализатора 1.6%Pd-1.4%Au/C равно 1:1.

Серия образцов, полученных нанесением Pd(NO₃)₂ на высокодисперсную матрицу Au/C, а также монометаллические образцы 1.4% Au/C и 0.8%Pd/C были исследованы методом EXAFS. Из спектров были рассчитаны координационные числа и длины связей Au-Au, Au-Pd, Pd-Pd, Pd-O. Эти данные подтвердили наличие сплава в биметаллических катализаторах, а низкие значения координационных чисел монометаллических катализаторов подтвердили их высокую дисперсность. Полученные значения координационных чисел рассчитанных из спектров EXAFS для биметаллических катализаторов были использованы для установления структуры частиц Pd-Au, содержащихся в исследуемых системах [9]. Для этого рассчитывались так называемые параметры сплавления J_{Pd} и J_{Au} для каждого типа атомов Pd и Au биметаллической частицы. Данные параметры определяют степень сплавления, и их расчет производится по следующим формулам [9]:

$$J_{Pd} = P_{набл} / P_{зад} \cdot 100\%,$$

$$J_{Au} = R_{набл} / R_{зад} \cdot 100\%,$$

где $P_{набл} = N_{Pd-Au} / \sum N_{Pd-i}$ и $R_{набл} = N_{Au-Pd} / \sum N_{Au-i}$ – параметры разупорядочения (i — атомы из окружения Pd или Au); N – соответствующие координационные числа, рассчитанные из спектров EXAFS; $P_{зад}$ и $R_{зад}$ берутся равными соответственно мольным долям Au и Pd, определенным из данных элементного анализа.

В таблице 2 приведены параметры, рассчитанные исходя из данных EXAFS для катализаторов Pd-1.4% Au/C, и наиболее вероятные модели структуры PdAu частиц в их составе.

Таблица 2. Мольное отношение Pd:Au, полное координационные числа Au и Pd (N_{Au} , N_{Pd}), параметры разупорядочения ($P_{набл}$, $R_{набл}$), степень сплавления (J_{Pd} , J_{Au}) и выбранная структура.

№*	Мольное отношение Pd:Au	N_{Pd}	N_{Au}	$P_{набл}$	$R_{набл}$	J_{Pd}	J_{Au}	Предполагаемая структура биметаллических частиц
2	0.52:0.48	8.9	12.1	0.45	0.20	89.9	39.7	Гомофильная структура
3	0.64:0.36	7.6	12.0	0.26	0.17	75.2	25.6	
4	0.74:0.26	8.5	12.7	0.35	0.16	130.7	21.6	Обогащенное Au ядро – обогащенная Pd оболочка
5	0.79:0.21	9.7	11.9	0.30	0.20	186.9	24.0	

*нумерация образцов соответствует нумерации, приведенной в таблице 1.

На основании литературных данных [9] и полученных величин рассчитанных параметров можно сделать вывод о том, что в случае катализаторов 0.8%Pd-1.4%Au/C и 1.6%Pd-1.4%Au/C структура биметаллических частиц наиболее близка в «гомофильной» модели. Иными словами, структура является подобной структуре сплава, но количество связей Pd-Pd и Au-Au преобладает над количеством связей Pd-Au. В случае сплавной структуры биметаллических частиц параметры сплавления J_{Pd} и J_{Au} должны быть равны 100, в то время как параметры J_{Pd} и J_{Au} , полученные для исследуемых образцов, в заметной степени отклоняются от этого значения. Также необходимо отметить, что полученные для катализаторов 0.8%Pd-1.4%Au/C и 1.6%Pd-1.4%Au/C значения J_{Pd} превышают значения J_{Au} , из чего можно сделать вывод о том, что внешняя поверхность частиц в со-

ставе этих образцов в большей степени обогащена палладием, а внутренняя – золотом. Рассчитанные величины параметров для катализаторов 2.4%Pd-1.4% Au/C и 3.1%Pd-1.4% Au/C соответствуют модели структуры биметаллических частиц «ядро-оболочка». При этом, ядро обогащено Au, а оболочка – палладием.

Таким образом, совокупность результатов исследования физическими методами серии катализаторов Pd-1.4% Au/C, полученных по разработанной методике, позволяет предположить, что высокодисперсные частицы активного компонента в их составе преимущественно имеют биметаллическую природу со структурой «ядро-оболочка». При этом поверхность частиц обогащена палладием, способным адсорбировать водород и метанол.

Для приготовления катализатора Pd-Au/C с повышенным содержанием металлов методом нанесения Pd на монометаллический предшественник «золото на углероде» была синтезирована матрица 5% Au/C, на которую нанесли 5вес.% палладия. На рис.2 представлены ПЭМ изображения предшественника 5% Au/C и катализатора 5%Pd-5% Au/C. Распределение частиц по размерам для данного образца оказалось несколько хуже, чем в случае катализатора 6.9% Au-14.9%Pd/C, приготовленного при обратной последовательности нанесения. Определенная электрохимическими методами удельная площадь поверхности Pd в составе 5%Pd-5% Au/C оказалась заметно ниже, чем для 6.9% Au-14.9%Pd/C, поэтому запланированные испытания целевого катализатора с повышенным содержанием металлов проводили для последнего образца.

Каталитическая активность суб-монослоев палладия, электроосажденных на поверхность высокодисперсных частиц Au, закрепленных на поверхности углеродного носителя

Из литературных данных [2] известно, что при субмонослойном покрытии палладием частиц Au с диаметром 15-20 нм, плотность тока обмена ионизации водорода, отнесенная к площади поверхности Pd, возрастает более чем в 2 раза, а в расчете на единицу массы Pd – почти в 100 раз. Также в работе [2] было продемонстрировано, что суб-монослойные покрытия Pd на частицах Au обладают повышенной устойчивостью к отравлению CO, однако зависимость удельной активности в окислении H₂ после отравления монооксидом углерода PdAu систем от состава их поверхности не была определена. В данной работе был использован аналогичный метод электроосаждения Pd на поверхность частиц Au, иммобилизованных на поверхности углеродного материала Сибунит. Отличие от подхода, использованного в работе [2], заключалось в применении в качестве предшественника Au/C матрицы, содержащей высокодисперсные частицы золота со средним размером 2-3 нм. Основной задачей данного этапа работ было определение оптимального поверхностного состава биметаллических PdAu частиц, обеспечивающего максимальную удельную активность в окислении водорода в присутствии и отсутствии CO.

Охарактеризование полученных модельных катализаторов Pd-Au/C проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и предпотенциального осаждением меди. Площадь поверхности Pd определяли исходя из значений зарядов десорбции водорода, а общую площадь поверхности металлов (Pd+Au) – исходя из зарядов окисления предпотенциально осажденного монослоя меди. Количество электроосажденного Pd, выраженное в условных долях монослойного (далее МС) покрытия всей поверхности частиц золота предшественника Au/C, было рассчитано исходя из заряда, измеренного в ходе электроосаждения Pd, по методу предложенному в работе [2]. Зависимость площади поверхности палладия от его количества, осажденного на предшественник Au/C ($\langle d_{Au} \rangle = 3\text{ нм}$), оказалась линейной, что является дополнительным подтверждением того, что в выбранных условиях электроосажденный Pd образует суб-монослойные покрытия на поверхности частиц Au. Другие свидетельства, подтверждающие этот характер осаждения Pd, описаны в работе [2].

Активность в реакции электроокисления водорода чистых и отравленных монооксидом углерода модельных катализаторов Pd-Au/C ($\langle d_{Au} \rangle = 3\text{ нм}$) была исследована в стандартной электрохимической ячейке трех-электродной конфигурации при помощи вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Значения токов обмена (j_0 , mA cm⁻²) для реакции электроокисления водорода на неотравленных катализаторах были рассчитаны путем анализа области микрополяризации, а также с применением анализа «Левича-Коутецкого». Значения j_0 , рассчитанные обоими методами, оказались одинаковыми в пределах ошибки эксперимента (10%), что свидетельствует о корректности полу-

ченных экспериментальных данных. На рис.3а приведена зависимость значений j_0 , отнесенных к площади поверхности Pd и к общей площади поверхности металлов Pd+Au, от количества палладия электроосажденного на поверхность частиц золота со средним диаметром $\langle d_{Au} \rangle = 3$ нм. Аналогично результатам, полученным в [2], значения j_0 , отнесенные к площади поверхности Pd, резко возрастают при уменьшении его количества нанесенного на частицы Au. Зависимость величин j_0 , отнесенных к общей площади поверхности металла в составе катализаторов, имеет максимум при содержании палладия 0.4-0.7МС.

На рис.4а приведена зависимость токов электроокисления водорода при потенциале 0.10В отн. ОВЭ, измеренных при 60°C и скорости вращения электрода 2500 об./мин на модельных катализаторах Pd-Au/C ($\langle d_{Au} \rangle = 3$ нм), предварительно отравленных монооксидом углерода. Зависимость удельной активности Pd от его количества осажденного на поверхности частиц Au в электроокислении H_2 после отравления CO имеет вид аналогичный зависимости, полученной для неотравленных катализаторов. Иными словами, при уменьшении количества электроосажденного Pd его каталитическая активность резко возрастает. Отнесение измеренных токов к общей площади поверхности металлов свидетельствует о том, что оптимальный состав поверхности биметаллических частиц, обеспечивающий максимальную активность катализатора в окислении H_2 в присутствии CO, соответствует 0.4-0.5МС Pd на поверхности частиц Au.

Влияние состава и способа приготовления катализаторов PdAu/C на их активность в реакции электроокисления водорода и устойчивость к отравлению CO

Как описано выше в разделе «Определение оптимального способа синтеза PdAu/C катализаторов», в ходе выполнения проекта было предложено два способа приготовления исследуемых каталитических систем, в частности отличающиеся друг от друга последовательностью нанесения металлов на углеродный носитель. Электрохимическое охарактеризование катализаторов проводили при помощи методов, описанных в предыдущем разделе, а также методом электроокисления предварительно адсорбированного на поверхность Pd монослоя CO. Свойства синтезированных двумя различными методами образцов Pd-1.4% Au/C, 0.5% Au-0.8% Pd/C и 6.9% Au – 14.9% Pd/C, определенные при помощи электрохимических методик, приведены в таблице 3.

Увеличение содержания палладия в серии катализаторов Pd-1.4% Au/C ожидаемо приводит к росту его доли на поверхности биметаллических частиц, и для катализаторов с атомным соотношением Pd:Au > 2 величина θ_{Pd} достигает значения 1.0. ЦВА кривые и кривые десорбции CO, полученные для данной серии катализаторов, представлены на рис.5а. Тенденции изменения плотностей токов обмена ВЭР в зависимости от содержания Pd в составе катализаторов аналогичны зависимости, зарегистрированной для модельных катализаторов с субмонослойным покрытием частиц золота палладием. Иными словами, активность Pd резко возрастает при уменьшении его содержания в составе катализаторов. В случае образца 3.1% Pd – 1.4% Au/C ($\theta_{Pd} = 1$) значение j_0 оказалось практически равным плотности тока обмена для монометаллических катализаторов Pd/C, которое составляет 0.2 ± 0.02 мА см⁻² [10]. Однако катализатор 2.4% Pd - 1.4% Au/C обладает в 1.5 раза более высокой активностью в ВЭР, несмотря на то, что поверхность частиц в его составе полностью покрыта палладием ($\theta_{Pd} = 1$). Данное наблюдение является дополнительным подтверждением того, что Pd в составе синтезированных катализаторов находится в виде сплава с Au, что приводит к изменению его каталитических свойств. Наивысшую брутто-активность, отнесенную к массе благородных металлов, в серии катализаторов Pd-1.4% Au/C проявляет образец с атомным соотношением Pd : Au = 2 : 1 и $\theta_{Pd} = 0.9$. Зависимость j_0 , отнесенных к массе и площади поверхности металлов, от состава катализаторов Pd-1.4% Au/C приведена на рис. 3б.

Величины j_0 для катализаторов 0.4% Pd – 1.4% Au/C и 0.5% Au – 0.8% Pd/C, приготовленных разными методами, но характеризующиеся близкими значениями θ_{Pd} (см. табл.3), и j_0 для модельной системы 0.3МС Pd-Au/C составляют 1.3 ± 0.1 , 1.1 ± 0.1 и 1.3 ± 0.1 мА см⁻² (Pd), соответственно. Данное наблюдение позволяет предположить, что каталитические свойства палладий-золотых катализаторов для ВЭР в первую очередь определяются составом биметаллической поверхности и незначительно зависят от метода приготовления.

Точное определение величины j_0 для катализатора 6.9% Au – 14.9% Pd/C при помощи ВДЭ было затруднено ввиду высокой удельной площади поверхности Pd и его высокой каталитической активности в ВЭР. Это приводит к невозможности полного исключения вклада диффузионных токов в измеряемые методом ВДЭ значения даже при невысоких перенапряжениях. В результате, значения, приведенные в таблице 3, являются несколько заниженными.

Таблица 3: Свойства катализаторов Pd-1.4% Au/C, 0.5% Au-0.8% Pd/C и 6.9% Au-14.9% Pd/C. $S_{Pd}(H)$, $m^2 g^{-1}$ – площадь поверхности Pd, определенная из заряда H_{UPD} и отнесенная к массе катализатора; $S_{Pd+Au}(Cu)$, $m^2 g^{-1}$ – суммарная площадь поверхности металлов, определенная методом Cu_{UPD} и отнесенная к массе катализатора; $\theta_{Pd} = S_{Pd}(H) / S_{Pd+Au}(Cu)$; плотности токов обмена ВЭР j_0 отнесены к $S_{Pd}(H)$ и $S_{Pd+Au}(Cu)$; $S_{Pd}(CO)$ – площадь поверхности Pd, определенная методом десорбции монослоя CO и отнесенная к массе катализатора.

Pd, вес. %	Pd : Au (атомное соотношение)	$S_{Pd}(H)$ $m^2 g^{-1}$	$S_{Pd+Au}(Cu)$ $m^2 g^{-1}$	θ_{Pd}	j_0 $mA cm^{-2}$ (Pd)	j_0 $mA cm^{-2}$ (мет.)	$S_{Pd}(CO)$ $cm^2 g^{-1}$	S_{CO} / S_H
0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.4	0.5	0.2	0.9	0.2	1.3	0.20	0.1	0.6
0.8	1.0	0.7	1.0	0.7	0.56	0.29	0.6	0.8
1.6	2.0	1.1	1.2	0.9	0.48	0.52	1.2	0.9
2.4	3.0	2.1	2.0	1.0	0.28	0.29	2.0	1.0
3.1	3.9	2.9	2.8	1.0	0.17	0.18	2.8	1.0
0.5% Au - 0.8% Pd		0.2	0.6	0.3	1.1	0.39	-	-
6.9% Au - 14.9% Pd		6.5	12.1	0.5	> 0.8	> 0.4	5.9	0.9

Устойчивость синтезированных катализаторов к отравлению монооксидом углерода была исследована тем же способом, что и в случае модельных систем: перед окислением H_2 методом ВДЭ на поверхность Pd адсорбировали CO и затем удаляли его из электролита. Эксперименты проводили при скорости вращения электрода 2500 об./мин, в насыщенном H_2 электролите при температурах 25 и 60 ± 1 °C в потенциодинамическом режиме. Плотности токов окисления H_2 при перенапряжении 0.1В на предварительно отравленных катализаторах Pd-1.4% Au/C, 0.5% Au-0.8% Pd/C, 6.9% Au-14.9% Pd/C и коммерческом образце 20% Pt₁Ru₁/C (E-ТЕК) представлены в таблице 4. Согласно зарегистрированной зависимости измеряемых токов от скорости вращения электрода, электроокисление водорода при температуре 25°C протекает в кинетическом режиме в выбранных экспериментальных условиях, а при 60°C – в заметной степени контролируется диффузией. Таким образом, сравнение активностей катализаторов, зарегистрированное при повышенной температуре, не является вполне корректным.

Хорошо известно, что классические катализаторы PtRu/C проявляют очень низкую активность в ВЭР в присутствии CO до достижения так называемого потенциала «зажигания», который составляет примерно 0.45-0.50В отн. ОБЭ при 25°C [11]. Для PdAu/C катализаторов значение данного потенциала заметно выше и близко к 0.80В, как и для монометаллических катализаторов Pd/C. Тем не менее в области потенциалов 0-0.2В токи электроокисления H_2 на отравленных CO системах PdAu/C и AuPd/C в заметной степени превосходят токи, зарегистрированные на коммерческом катализаторе PtRu/C в тех же условиях. Величины плотностей токов $j_{0.1B}$, отнесенные к массе металлов в составе палладий-золотых катализаторов, превышают аналогичную величину для катализатора PtRu/C на один порядок при 25°C. При повышенной температуре преимущество PdAu/C катализаторов над платина-рутениевой системой выражено не столь явно, однако, как отмечалось выше, сравнение зарегистрированных токов окисления H_2 не вполне корректно ввиду смешанного кинетически-диффузионного контроля процесса.

Причины повышенной устойчивости палладий-золотых катализаторов к отравлению монооксидом углерода широко обсуждаются в литературе [12-16] и основываются на теоретических и экспериментальных свидетельствах понижения энергий адсорбции водорода [17] и CO [13, 18] на поверхности ансамблей PdAu по сравнению с чистым палладием. Зарегистрированные для серии катализаторов Pd-1.4% Au/C кривые десорбции предварительно адсорбированного на поверхность палладия CO, представленные на рис. 5б, свидетельствуют о том, что основной пик окисления монооксида углерода на PdAu катализаторах находится в той же области потенциалов, что и в случае моно-

металлического катализатора Pd/C. С другой стороны сопоставление зарядов десорбции CO и заряда десорбции H_{UPD} , которое должно составлять 2 [19], свидетельствует о том, что в результате уменьшения соотношения Pd:Au в составе катализаторов снижается способность Pd адсорбировать моноксид углерода. По-видимому, это приводит к изменению структуры адслоя CO на поверхности благородного металла и повышению его устойчивости к отравлению им.

Таблица 4. Плотности токов окисления водорода при $E = 0.1В$ отн. ОБЭ при 25 и 60°C на заблокированных CO катализаторах Pd-1.4% Au/C, 0.5% Au-0.8% Pd/C и 6.9% Au-14.9% Pd/C, отнесенные к площади поверхности Pd и Pd+Au, а также к общей массе металлов. Данные для катализатора 13% Pt-7% Ru/C представлены для сравнения.

Pd, вес. %	Pd : Au (атомное соотношение)	25°C			60°C	
		j , $mA\ cm^{-2}$ (Pd)	j , $mA\ cm^{-2}$ (мет.)	j , $A\ g^{-1}$ (мет.)	j , $mA\ cm^{-2}$ (геом.)	j , $A\ g^{-1}$ (мет.)
0.4	0.5	0.13	0.030	15	0.19	37
0.8	1.0	0.096	0.068	31	0.51	82
1.6	2.0	0.027	0.024	9.6	0.95	110
2.4	3.0	0.019	0.019	10	0.80	73
3.1	3.9	0.012	0.013	3.6	0.89	69
0.5% Au - 0.8% Pd/C		0.070	0.024	11	0.43	113
6.9% Au – 14.9% Pd/C		0.050	0.025	13	-	-
13% Pt-7% Ru/C		-	0.001	0.83	1.1	54

Сравнение активности катализаторов Au-Pd/C и PtRu/C в ВЭР в присутствии CO

На последнем этапе исследований в рамках проекта предполагалось проведение испытания катализатора Au-Pd/C с высоким содержанием металлов и сравнение его активности с коммерческим образцом 20% Pt₁Ru₁/C с применением газо-диффузионного электрода (ГДЭ). Основной целью данного этапа исследований было сравнение активности данных каталитических систем при наличии в водородном топливе значительного количества монооксида углерода.

Были подготовлены каталитические слои образца 6.9% Au-14.9% Pd/C, продемонстрировавшего максимальную активность в модельных экспериментах, описанных в предыдущем разделе, путем нанесения суспензии катализатора, иономера Nafion® и гидрофобного PTFE связующего на мембрану Nafion® 112. Роль газодиффузионного слоя выполняла углеродная бумага Toray. Величина удельной площади поверхности Pd катализатора в полученных слоях в составе ГДЭ соответствовала значениям, определенным в жидком электролите. Однако при проведении экспериментов с использованием имеющегося в распоряжении ГДЭ наблюдались значительные омические потери напряжения, что сделало невозможным исследование реакции электроокисления H_2 на полученных высокоактивных образцах. Описанные непредвиденные препятствия в первую очередь связаны с несовершенством конструкции использованного ГДЭ. В данный момент разрабатывается новая конструкция электрода для проведения запланированных экспериментов в будущем.

Ввиду невозможности проведения запланированных испытаний катализаторов AuPd/C и PtRu/C с использованием ГДЭ, были проведены дополнительные исследования с применением ВДЭ. Эксперименты проводили при температуре 35°C при скорости вращения электрода 2500об/мин. с использованием в качестве топлива газовую смесь $H_2 + 0.11об. \% CO$. В выбранных условиях регистрируемые токи в области перенапряжений 0-0.40В не зависели от скорости вращения, что свидетельствует о кинетическом контроле реакции и о соответствии измеряемых величин реальной активности катализаторов в топливном элементе. Однако необходимо отметить, что данные условия не являются оптимальными для промышленного применения топливных элементов, так как обычно ТЭПЭ, потребляющие водородное топливо с примесями CO, функционируют при более высоких температурах. Электроокисление H_2 проводили в потенциостатическом режиме с шагом 0.05В в течение 20 мин. при каждом потенциале после 2-х часового насыщения системы газовой смесью $H_2 + 0.11об. \% CO$. Полученные I-E зависимости для AuPd/C и PtRu/C (см. рис.4б) наглядно демонстрируют преимущество системы Pd-Au над классическими платина-рутениевыми катализаторами. Несмотря на продолжительное время регистрации токов окисления H_2 стационарные значения скорости реакции не достигаются ни для AuPd/C, ни для PtRu/C катализаторов. При временах из-

мерения выше 10 минут зависимость тока от времени удовлетворительно описывается зависимостью $j \sim t^{-n}$, и значения n при $E = 0.1\text{В}$ составляют 0.06 и 0.11 для AuPd/C и PtRu/C, соответственно. Это свидетельствует о меньшей скорости отравления палладий-золотых катализаторов монооксидом углерода по сравнению с PtRu, что, безусловно, является дополнительным преимуществом исследуемой каталитической системы.

Заключение

Цель проекта, заключающаяся в поиске удобных в практическом отношении методов синтеза катализаторов PdAu/C, достигнута: предложены два альтернативных способа приготовления целевых катализаторов. Проведено подробное охарактеризование всех синтезированных образцов комплексом физических и электрохимических методов, что позволило получить представление о структуре активного компонента. Запланированные испытания катализаторов в ГДЭ не были проведены ввиду технических препятствий, но они были равноценно заменены испытаниями при помощи ВДЭ. Необходимо отметить, что испытания катализаторов в ГДЭ не являлись основной задачей и целью проекта. Исследования активности палладий-золотых катализаторов, полученных при помощи разработанных методов синтеза, в реакции электроокисления водорода в присутствии и отсутствии СО продемонстрировали их перспективность для применения для анодов ТЭПЭ.

Апробация работы

- Пыр'яев П.А., Мороз Б.Л., Симонов А.Н., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. «Способ приготовления биметаллического катализатора (варианты) и его применение для топливных элементов». Заявка на патент РФ. МПК 7 В01J21/18, В01J23/52
- Simonov, A.N.; Pyryaev, P.A.; Moroz, B.L.; Bukhtiyarov, V.I.; Parmon, V.N. «Electrocatalytic activity of carbon-supported PdAu catalysts in dihydrogen electrooxidation». *Europacat IX*, Salamanca, Spain, 2009.
- П.А. Пыр'яев, Б.Л. Мороз, Д.А. Зюзин, А.В. Нартова, В.И. Бухтияров, *Кинетика и катализ*, 51, №4 (2010) принято к публикации.
- P. A. Pyryaev, A.N. Simonov, B. L. Moroz, and V. I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon, “Novel methods for preparation of nanodispersed carbon-supported palladium-gold catalysts and their activity towards hydrogen electrooxidation in presence of carbon monoxide”, готовится к публикации.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность следующим сотрудникам ИК СО РАН: Морозу Б.Л. за обсуждение полученных результатов и ценные советы, Зюзину Д.А. за РФА катализаторов, Просвирину И.П. за регистрацию РФЭ спектров, Герасимову Е.Ю. – за ПЭМ исследования образцов, Кривобокову И.М. – за помощь в создании каталитических слоев, Недосейкиной Т.И. – за EXAFS исследования катализаторов.

Список литературы

- 1 T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic and P. N. Ross, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3823.
- 2 P. S. Ruvinsky, S. N. Pronkin, V. I. Zaikovskii, P. Bernhardt, E. R. Savinova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 6665.
- 3 T. J. Schmidt, Z. Jusys, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, U. Endruschat, H. Boennemann, *J. Electroanal. Chem.*, 501 (2001) 132.
- 4 P. Canton, F. Menegazzo, M. Signoretto, et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 143 (2002) 1011.
- 5 Yu. I. Yermakov, V. F. Surovkin, G. V. Plaksin, et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 33 (1987) 435.
- 6 M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczuk, Z. Karpinski, *J. Catal.*, 195 (2000) 304.
- 7 P. A. P. Nascente, S. G. C. de Castro, R. Landers, G. G. Kleiman, *Physical Review B*, 43 (1991) 4659.
- 8 Z. Suo, C. Ma, M. Jin, T. He, L. An, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2187.
- 9 B.-J. Hwang, L. S. Sarma, J.-M. Chen, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 11140-11145.
- 10 S.N. Pronkin, A. Bonnefont, P.S. Ruvinsky, E.R. Savinova, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3312.
- 11 H.A. Gasteiger, N.M. Markovich, P.N. Ross Jr., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 8290-8301.
- 12 L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler and D. M. Kolb, *Surf. Sci.*, 443 (1999) 19.
- 13 P. Liu and J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3814.
- 14 A. Ruban, B. Hammer, P. Stolze, H. L. Skiver and J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 115 (1997) 421.
- 15 A. Roudgar and A. Gross, *J. Electroanal. Chem.*, 548 (2003) 121.
- 16 N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu and R. A. Van Santen, *J. Electroanal. Chem.*, 524-525 (2002) 242.
- 17 F. Maroun, F. Ozanam, O. M. Magnussen and R. J. Behm, *Science*, 293 (2001) 1811.
- 18 D.D. Eley, P.B. Moore, *Surf. Sci.*, 111 (1981) 325.
- 19 S. Trasatti, O.A. Petrii, *Pure & Appl. Chem.*, 63 (1991) 711-734.

Рисунок 1. (а) ПЭМ изображение фрагмента и (б) дифрактограмма катализатора 6.9%Au-14.9%Pd/C.

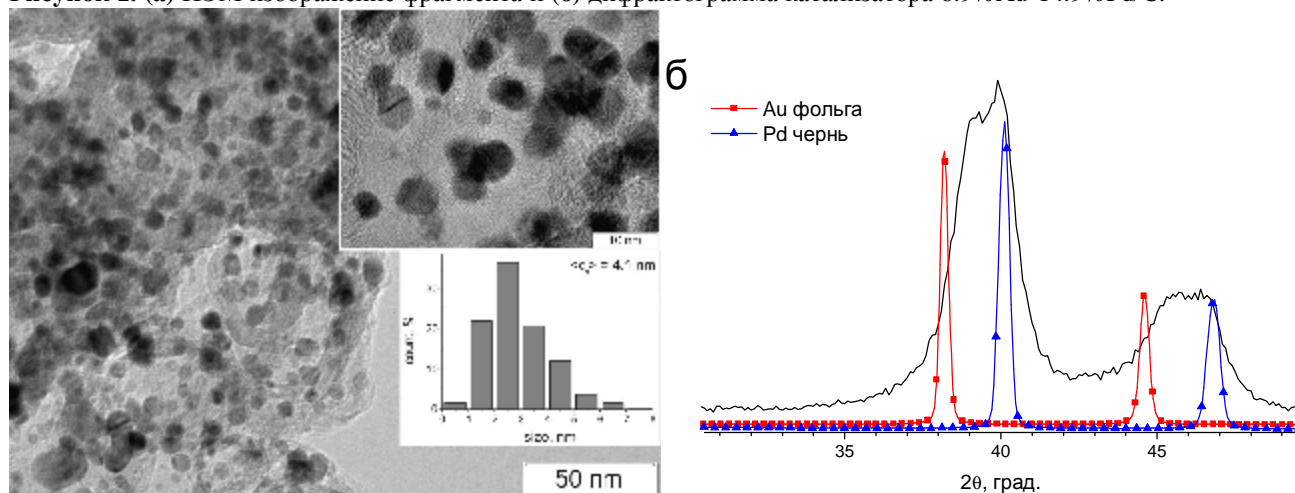


Рисунок 2. ПЭМ изображение фрагментов (а) матрицы 5% Au/C и (б) катализатора 5%Pd-5%Au/C.

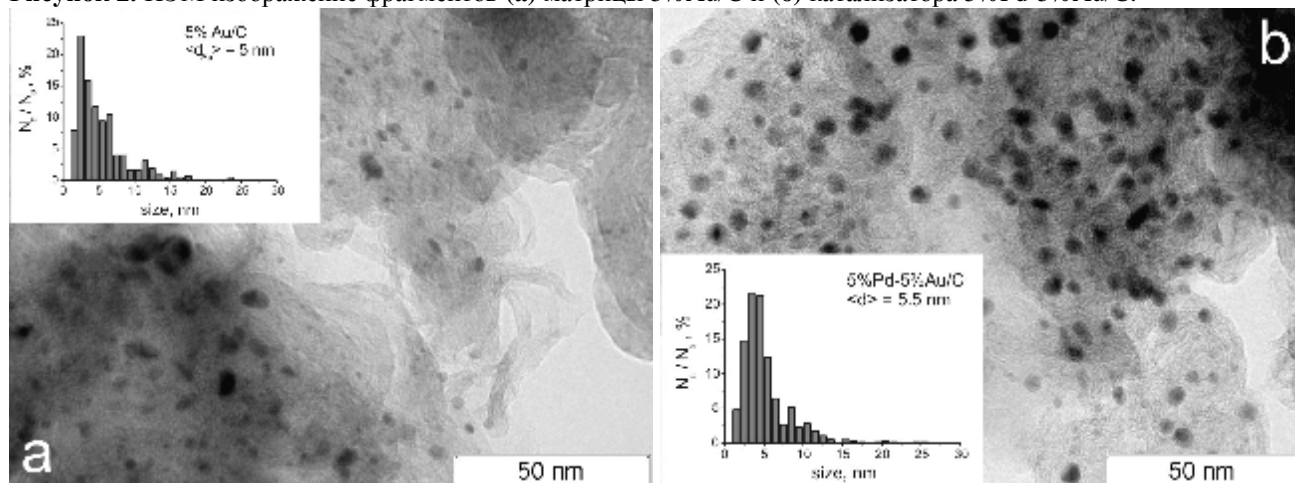


Рисунок 3. Зависимость токов обмена электроокисления H_2 на катализаторах (а) Pd-Au/C ($\langle d_{\text{Au}} \rangle = 3 \text{ нм}$) и (б) Pd – 1.4%Au/C от количества Pd в их составе. Пунктирные линии приведены для визуализации общей тенденции зависимостей. Сплошная линия на графике (б) соответствует значению j_0 для катализатора Pd/C.

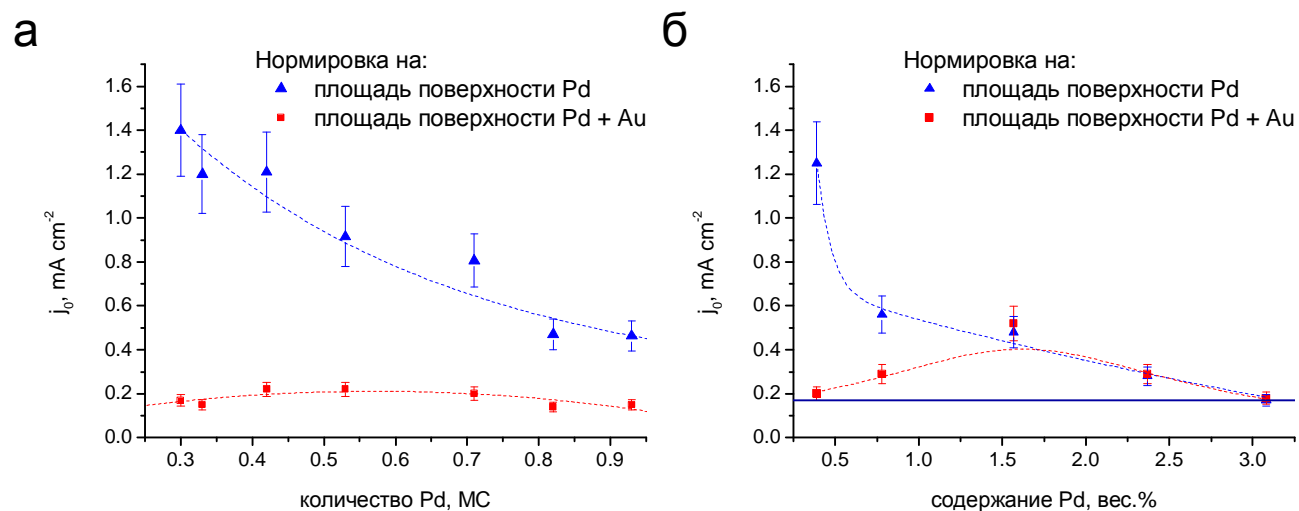


Рисунок 4. (а) Зависимость токов электроокисления H_2 на отравленных CO катализаторах Pd-Au/C ($\langle d_{Au} \rangle = 3$ нм) при потенциале $E = 0.1$ В отн. ОВЭ в насыщенной H_2 0.1M H_2SO_4 при 2500 об./мин при 60°C от количества электроосажденного Pd. Пунктирные линии приведены для визуализации общей тенденции зависимостей. Сплошная линия соответствует токам окисления H_2 на катализаторе 20%Pd/C в тех же условиях. (б) I-E зависимости, полученные при потенциостатическом окислении смеси $H_2 + 0.11$ об.% CO на катализаторах 6.9% Au-14.9% Pd/C и 20% Pt₁Ru₁/C (E-ТЕК). Условия измерений: 20 мин./потенциал, 35°C, 2500 об./мин, 0.1M H_2SO_4 . Черная пунктирная линия соответствует электроокислению чистого водорода в аналогичных условиях.

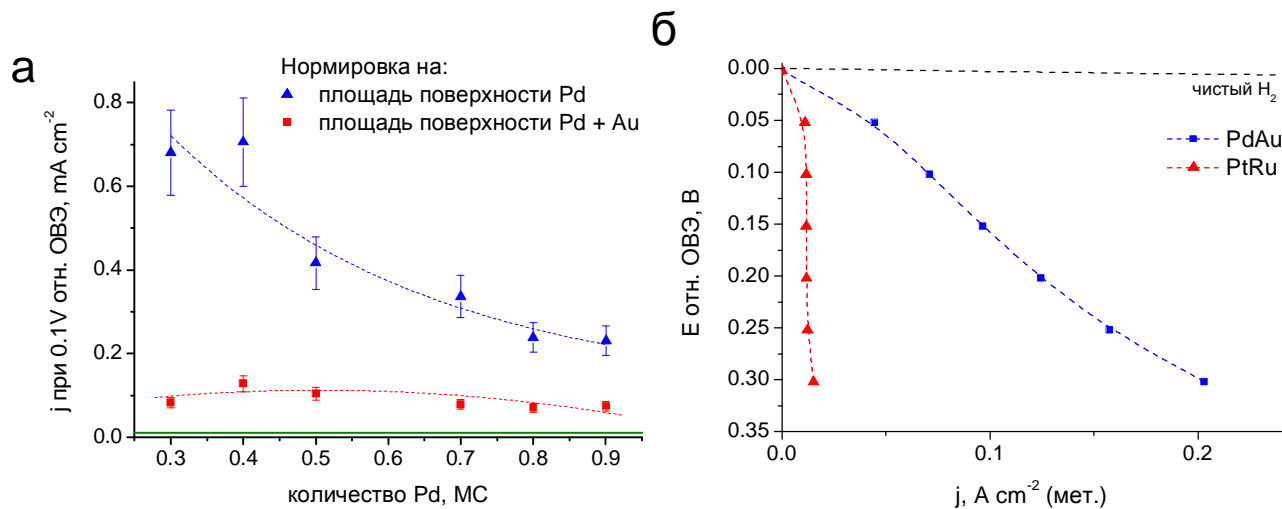


Рисунок 5. (а) ЦВА кривые для катализаторов Pd-1.4% Au/C и 0.5% Au-0.8% Pd/C; токи отнесены к геометрической площади поверхности электрода. (б) Потенциодинамические кривые десорбции CO для катализаторов Pd-1.4% Au/C и 20%Pd/C; токи отнесены к общей площади поверхности металлов. Условия: 0.1M H_2SO_4 , 25°C, 10мВ/с.

