

УДК 544.653

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА[§]

© 2022 г. Н. А. Фаддеев¹, А. Б. Куриганова¹, И. Н. Леонтьев², Н. В. Смирнова^{1,*}

Поступило 01.07.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принято к публикации 12.09.2022 г.

Предложен и обоснован способ получения электроактивных материалов на основе палладия путем электрохимического диспергирования палладия под действием переменного импульсного тока. Методами термогравиметрии, UV-vis-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние природы электролита на состав и микроструктурные характеристики палладийсодержащих катализаторов. Рассмотрена совокупность наиболее вероятных химических и электрохимических процессов, протекающих при воздействии переменного импульсного тока и обуславливающих формирование наноразмерных частиц Pd и PdO. Исследовано влияние параметров синтеза и природы электролита на активность полученных катализаторов. Показано, что электрокаталитическая активность Pd–PdO/C-материалов в реакции окисления этанола в щелочной среде определяется наличием оксидной фазы в составе катализатора и размером частиц палладия – она максимальна для материалов с незначительным преобладанием PdO и размерами частиц палладия более 10 нм. Для процесса окисления муравьиной кислоты в кислой среде более активными оказались катализаторы с минимальным содержанием оксидной фазы, что обусловлено различиями механизмов окисления муравьиной кислоты и этанола.

Ключевые слова: палладий, электрокатализ, топливные элементы, электрохимическое диспергирование, этанол, муравьиная кислота

DOI: 10.31857/S2686953522600441

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе палладия широко применяются в органической химии [1]. Каталитической активностью обладают как чистый (металлический палладий) Pd⁰ [2], соли палладия [3], так и различные комплексы на основе Pd [4]. В электрохимии палладий представляет интерес, в первую очередь, благодаря способности сорбировать большие объемы водорода и формировать стабильные оксидные формы, а также высокой эффективности в качестве катализатора электролитического получения водорода [5]. Кроме того, в электрохимии органических соединений наночастицы Pd, осажденные на поверхность инерт-

ного носителя, известны как катализаторы процессов электроокисления метанола, этанола, муравьиной кислоты (МК), не уступающие по своей эффективности традиционному для этих процессов катализатору – платине [6–8]. Материалы на основе наночастиц PdO или Pd–PdO, нанесенные на оксиды металлов, интенсивно исследуются в качестве катализаторов для окисления CO [9] и метана [10], а также сенсоров на CO [11], водород [12], метан [13], пероксид водорода [14] и т.д.

В связи с развитием технологий водородной энергетики все больший интерес вызывают топливные элементы (ТЭ) с прямым окислением жидкого топлива. Одним из перспективных топлив является этанол, характеризующийся высокой плотностью энергии (5100–5800 Вт час л⁻¹), простотой хранения и транспортировки [15–17]. Кроме того, этанол является возобновляемым топливом, технологии получения которого из растительного сырья уже развиты. Однако этанол трудно окисляется в кислых средах, поэтому этанольные топливные элементы с протонообменной полимерной мембраной характеризуются относительно низкими удельными параметрами. В щелочной среде перенапряжение окисления

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Россия

² Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: smirnova_nv@mail.ru

этанола существенно ниже, что обуславливает большую эффективность использования этанола в щелочных топливных элементах [18].

Не менее интересны топливные элементы прямого окисления муравьиной кислоты, которые имеют более высокое напряжение разомкнутой цепи (1.450 В), по сравнению с водородными (1.229 В) и метанольными (1.190 В) топливными элементами. Несмотря на то что плотность энергии муравьиной кислоты ($1725 \text{ Вт час л}^{-1}$) составляет только $1/3$ соответствующей величины для метанола ($4780 \text{ Вт час л}^{-1}$), в качестве топлива можно использовать высококонцентрированные растворы муравьиной кислоты, например, 15–20 М (70 мас. %), тогда как при окислении метанола используют более разбавленные растворы (до 3 М). Более низкий кроссовер муравьиной кислоты через мембрану и более высокие скорости электроокисления муравьиной кислоты, по сравнению с метанолом, обуславливают все нарастающий интерес к использованию муравьиной кислоты в топливных элементах.

Вне зависимости от типа ТЭ и используемого топлива все еще не решенным вопросом остается создание активных и устойчивых к отравлению и деградации катализаторов. Наиболее широко исследуются системы на основе платины [19], но для электроокисления этанола в щелочной среде [20] и муравьиной кислоты в кислой [21] катализаторы на основе палладия проявляют высокую активность и могут служить перспективной заменой Pt.

Как правило, методы получения наноструктур на основе наночастиц Pd основаны на подходе “снизу–вверх”, когда простые элементы (атомы, ионы или молекулы соединений-предшественников Pd) формируют системы со сложной структурой [22–24]. Для подавления дальнейшего роста и агломерации частиц Pd в процессе синтеза используются стабилизаторы дисперсности и структурообразующие агенты, которые могут загрязнять конечные каталитические материалы на основе наночастиц Pd. В качестве альтернативы традиционным химическим методам синтеза все чаще рассматриваются физические методы, основанные на лазерной абляции [25, 26]. Они являются одностадийными, не предполагают использования растворов химических реагентов и обеспечивают, как правило, достаточно равномерное распределение активных компонентов на поверхности катализатора, но не позволяют управлять структурой образующихся частиц.

Электрохимическое диспергирование металлов под действием переменного импульсного тока является эффективным методом синтеза наноструктур на основе наночастиц благородных металлов и оксидов металлов [27–30]. Данный подход к синтезу наноструктур характеризуется

простотой технологического оформления, высокой скоростью получения конечного продукта, отсутствием необходимости использования поверхностно-активных веществ (ПАВ), добавляемых с целью предотвращения агломерации активных частиц, и применения органических растворителей для удаления ПАВ. Понимание фундаментальных основ процесса электрохимического диспергирования металлов позволило бы направленно влиять на микроструктурные и кристаллографические характеристики частиц благородных металлов и получать высокоэффективные каталитические системы с регулируемыми функциональными свойствами.

Ранее была показана возможность получения катализатора на основе палладия методом электрохимического диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока в 2 М растворе NaCl [31]. В настоящей работе мы исследуем влияние природы электролита на состав и микроструктурные характеристики палладийсодержащих катализаторов, а также влияние этих факторов на электрокаталитическую активность полученных катализаторов в реакции электроокисления этанола в щелочной и муравьиной кислоты в кислой средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения электроактивных материалов два Pd электрода одинаковой площади (10 см^2) помещали в суспензию углеродного носителя Vulcan XC-72 в водных растворах солей с одинаковой концентрацией хлорид-ионов: 2 М NaCl, 2 М KCl, 2 М LiCl, 1 М BaCl₂ или 1 М SrCl₂. На Pd-электроды подавали переменный импульсный ток (ПИТ), средняя по периоду плотность тока 1 А см^{-2} , коэффициент заполнения 0.25 (рис. 1а).

Синтез вели при постоянном перемешивании (300 об. мин^{-1}) и поддержании температуры электролита $45\text{--}50^\circ\text{C}$. Скорость диспергирования палладия определялась по убыли массы Pd-электродов после синтеза. Содержание металлической фазы в катализаторе регулировали продолжительностью синтеза, которая зависела от природы электролита. По окончании синтеза полученную суспензию катализатора фильтровали, многократно промывали бидистиллированной водой. Полученный катализатор сушили при 80°C до постоянной массы. Содержание палладия во всех материалах, определенное методом термогравиметрии с использованием термомикроанализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия), составило $20 \pm 0.2\%$.

Исследование электролита после синтеза осуществляли методом UV-vis-спектроскопии с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (Япония). Содержание ионов палладия в элек-

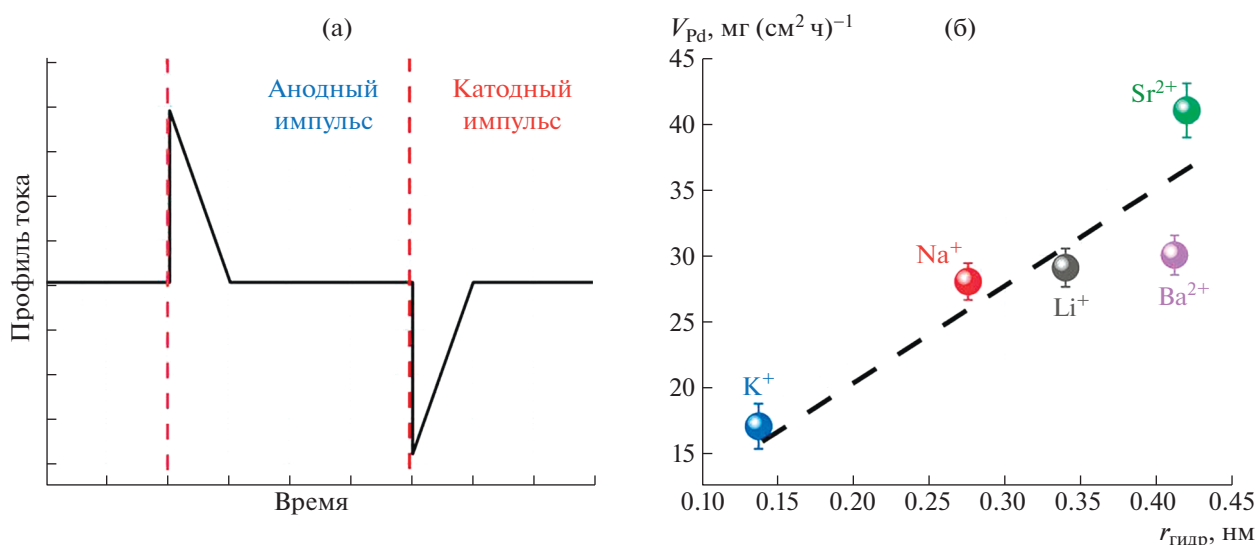


Рис. 1. Характер переменного импульсного тока, используемого для диспергирования (а), и зависимость скорости накопления продуктов электрохимического диспергирования Pd от радиуса гидратированного катиона электролита (б).

тролите после синтеза определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ARL QUANT'X (Швейцария).

Микроскопические исследования образцов катализаторов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) (Hitachi).

Рентгеноструктурные исследования проводили на порошковом дифрактометре, работающем при 40 кВ/30 мА с использованием излучения $CuK_{\alpha 1, \alpha 2}$. Угловой диапазон $2\theta = 30^\circ - 135^\circ$, скорость развертки $0.18 \text{ град. мин}^{-1}$, время накопления 5 с. Для определения функции инструментального разрешения использовали стандартный образец порошка LaB6 (NISTSRM660a). Структурные и микроструктурные характеристики синтезированного материала были получены с использованием метода уточнения Ритвельда с двумя наборами линейной комбинации сферических гармоник для класса Лауэ $4/mmm$ (PdO) и $m3m$ (Pd). Фон моделировался полиномом 6 степени.

Все электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата П-45-Х (Элинс, Россия). Все значения потенциала, приведенные в данной работе, представлены в шкале обратимого водородного электрода (О.В.Э.). Для проведения адсорбционных и поляризационных измерений на рабочий электрод наносили каталитические чернила, представляющие собой раствор изопропилового спирта и 10 мас. % раствора Nafion® DE-1020 (Du Pont) с взвешенным в нем катализатором [32]. Электрохимически активную (ЭХАП) площадь поверхности катализаторов определяли методом окислительной десорбции CO [32]. Исследование электрокатали-

тических свойств проводили в растворах $0.5 \text{ M } C_2H_5OH + 1 \text{ M } NaOH$ и $0.5 \text{ M } HCOOH + 0.5 \text{ M } H_2SO_4$ методом циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов $0.05 - 1.3 \text{ В}$ (О.В.Э.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [31], палладиевые электроды под действием переменного импульсного тока диспергируются с образованием наночастиц, которые непосредственно в процессе синтеза осаждаются на углеродный носитель Vulcan XC-72, удельная поверхность и структура пористости которого оптимальны для электрохимического применения в водных электролитах, что и обуславливает широкое использование этого материала в качестве носителя для катализаторов твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ). Скорость накопления продуктов электрохимического диспергирования Pd зависит от состава электролита и возрастает с ростом размера гидратированного катиона электролита (рис. 1б).

Рентгенофазовый анализ полученных катализаторов показал, что палладий в них представлен двумя различными фазами — Pd и PdO (рис. 2а). Структурные характеристики фаз представлены в табл. 1. Параметры решетки для Pd и PdO соответствуют гранцентрированной кубической ячейке ($Fm3m$) палладия и тетрагональной ячейке ($P42/mmc$) оксида палладия. Соотношения размеров D_{111} и D_{200} для Pd, D_{100} и D_{002} для PdO позволяют предположить, что частицы имеют симметричную, близкую к сферической форму и равномерно распределены по поверхности углеродного

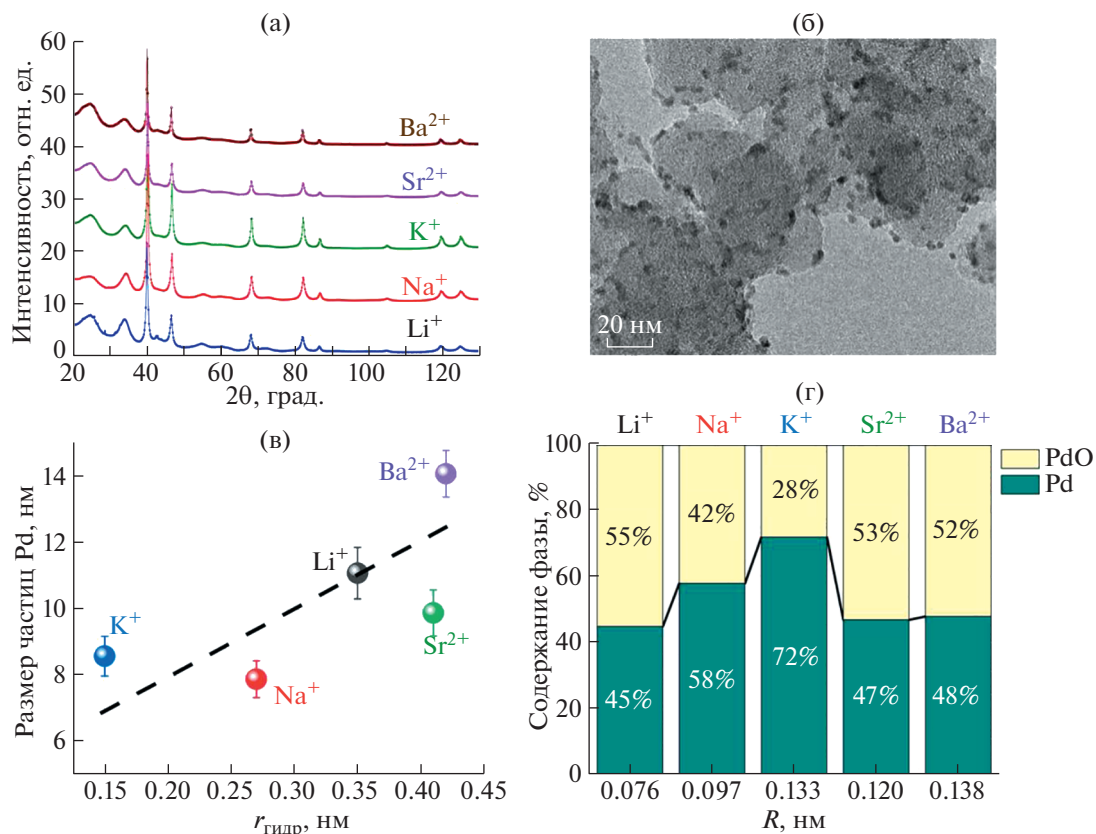


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных Pd-содержащих материалов (а); ПЭМВР изображения Pd–PdO/C–К (б); зависимость среднего размера частиц Pd (по результатам РФА) (в) и соотношения фаз Pd/PdO (г) от радиуса гидратированного катиона электролита.

носителя, что также хорошо видно на ПЭМВР-изображении (рис. 2б). Размеры частиц PdO не зависят от состава электролита при синтезе и составляют для всех полученных материалов 1.9 ± 0.2 нм. В противоположность им размеры частиц Pd возрастают с ростом радиуса гидратированного катиона от 7.9 для K⁺ до 14.2 нм для Ba²⁺ (рис. 2в). На основании имеющихся данных трудно предположить характер взаимодействия обеих фаз (отдельные частицы Pd и PdO или частицы со структурой ядро/оболочка). С ростом радиуса однозарядных катионов электролита содержание наночастиц палладия возрастает с 45 до 72% для Li⁺ и K⁺ соответственно. В присутствии двухзарядных катионов Sr²⁺ или Ba²⁺ содержание фаз практически одинаково вне зависимости от радиуса иона (рис. 2г).

Обсуждая возможный механизм формирования частиц Pd и PdO в растворах хлоридов металлов, следует учесть, что на электроды подается переменный импульсный ток, средняя по периоду плотность тока довольно высока 1 А см^{-2} (рис. 1а). Сквозность тока составляет 25%, таким образом истинная плотность тока существенно больше. Это приводит к высокой скорости всех протекаю-

щих процессов и омическим потерям, что обуславливает и высокие потенциалы во время импульсов. Так, измеренные потенциалы в периоды анодных и катодных импульсов составляют более (+) 3.0 В и (–) 2.0 В соответственно. В ходе пауз после анодного и катодного импульсов устанавливаются значения 0.9–1.0 и 0.2–0.4 В соответственно.

Многочисленные исследования электроокисления Pd показывают, что это очень сложный процесс [33, 34]. Переход от металлического Pd к окисленным формам Pd происходит постепенно и включает несколько стадий, таких как адсорбция/десорбция анионов и катионов, взаимодействие молекул воды с поверхностью, образование поверхностных оксидов Pd^{II}, Pd^{IV} и Pd^{VI} и электрорастворение.

При потенциалах выше 1.45–1.5 В (О.В.Э.) на поверхности Pd формируется фазовый оксид PdO (уравнения (1), (2)). Установлено, что первой стадией процесса вне зависимости от pH среды является стадия формирования PdOH_{ads} (уравнение (1)):



Таблица 1. Результаты уточнения рентгенограмм Pd–PdO/C материалов, полученных в условиях нестационарного электролиза

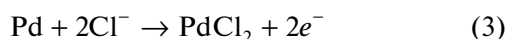
Образец	Pd–PdO/C–Li		Pd–PdO/C–Na		Pd–PdO/C–K		Pd–PdO/C–Sr		Pd–PdO/C–Ba	
	Pd	PdO	Pd	PdO	Pd	PdO	Pd	PdO	Pd	PdO
D_{av}^a , нм	8.57	2.1	7.9	1.9	11.11	2.1	9.86	1.8	14.15	1.8
ΔD_{av}^a , нм	2.14	0.62	1.4	0.41	1.99	0.41	1.78	0.54	2.61	0.27
D_{111}^a , нм	12.14		10.37		14.33		12.76		18.26	
D_{200}^a , нм	7.56		6.89		9.90		9.03		13.48	
D_{100}^a , нм				2.01		2.01		2.11		
D_{200}^a , нм				1.78		3.34		2.17		2.05
a^b , Å	3.8899	2.9893	3.8889	2.9764	3.8903	2.9765	3.8899	2.9785	3.8900	2.9676
c^b , Å		5.48179		5.45945		5.45855		5.47266		5.47097

^a Размер частиц фазы по соответствующему кристаллографическому направлению. ^b Параметры кристаллической решетки данной фазы.



При более высоких положительных потенциалах возможно образование оксида Pd^{IV}.

Электрорастворение палладия начинается при потенциалах выше 0.7–0.8 В (О.В.Э.), при этом в хлоридных электролитах оно сопровождается образованием комплексного иона [PdCl₄]²⁻ [35] (уравнения (3), (4)), который был зафиксирован нами в растворе электролита методом УФ-спектроскопии [31]:

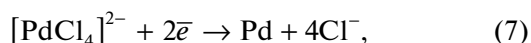


Во время анодного импульса также бурно протекает процесс электроокисления воды с выделением кислорода (уравнение (5)):

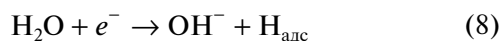


В период паузы, следующей за анодным импульсом ($E = 1.0$ В), по-видимому, продолжается формирование PdO.

Во ходе катодного импульса ($E < -2$ В) протекают процессы восстановления оксидов и комплексных ионов палладия (уравнения (6), (7)):

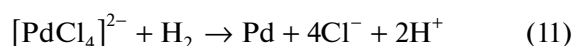
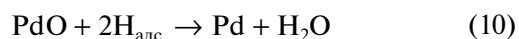


а также молекул воды с выделением водорода (уравнения (8), (9)).



Образование анионов OH⁻ приводит к увеличению pH электролита в приэлектродной области и, благодаря интенсивному перемешиванию, в межэлектродном пространстве до pH 8–8.5.

Образующиеся атомарный H_{адс} и молекулярный водород H₂ – чрезвычайно сильные восстановители, которые могут восстанавливать как PdO на поверхности электрода (уравнение (10)), так и комплексы [PdCl₄]²⁻ в приэлектродной области в растворе (уравнение (11)):



Учитывая высокую растворимость и скорость диффузии водорода в палладии, возможно образование гидридов PdH_n [36]. В период паузы после катодного импульса ($E = 0.4–0.6$ В) восстановление оксидов и комплексных ионов продолжается за счет сорбированного палладием водорода.

Таким образом, наночастицы палладия формируются как в приэлектродной области за счет восстановления водородом, так и на поверхности электрода. Бурно выделяющийся водород способствует отрыву частиц от поверхности, при этом отрываются не только восстановленные частицы, но и окисленные. Поэтому в составе полученных материалов присутствуют две фазы – Pd и PdO.

Кроме того, следует учитывать возможность реакции образования Cl₂, его растворение с образованием гипохлорита, а также его последующее химическое и электрохимическое окисление до хлората в анодный импульс. В катодный импульс

Таблица 2. Электрокаталитические свойства Pd–PdO/C материалов

Образец	Окисление СО			Этанол	МК
	E_{onset} , В (О.В.Э.)	E_p , В (О.В.Э.)	ЭХАП, $\text{м}^2 \text{г}^{-1} (\text{Pd})$	Ток при $E = 0.7 \text{ В}$, мА см^{-2}	Ток при $E = 0.35 \text{ В}$, мА см^{-2} ($\text{мА мг}_{\text{Pd}}^{-1}$)
Pd–PdO/C–Li	835	965	31.2	0.96	0.42 (516.4)
Pd–PdO/C–Na	859	1021	77.5	0.55	0.70 (732.5)
Pd–PdO/C–K	894	1005	52.5	0.66	0.66 (616.1)
Pd–PdO/C–Sr	876	987	48.9	0.46	0.44 (520.2)
Pd–PdO/C–Ba	853	968	29.5	0.85	0.3 (399.2)
Pd–PdO/C [40]	–	–	86.6	–	(794)
Pd/GRE ^a [41]	–	–	13.6	–	0.28
Pd/C [42]	–	–	–	–	41.0
Pd–C60 NRs [43]	–	–	–	0.71	–
Pd/C–АТО [44]	–	–	–	0.98	–

^a Графитовый стержневой электрод.

возможно электровосстановление этих ионов до хлорид-аниона.

Электрокаталитические свойства полученных материалов исследовались в реакциях окисления СО, этанола в щелочной и МК в кислой средах. Электрохимическая активная площадь поверхности катализаторов, определенная методом окислительной десорбции СО (табл. 2), зависела от сочетания двух факторов – размера частиц палладия и его содержания (табл. 1), однако четкой корреляции не наблюдалось, что может быть обусловлено различной степенью агломерации частиц. Для процессов окисления СО и этанола в ряду полученных катализаторов наблюдается зависимость каталитической активности от размера частиц палладия. Она максимальна для материалов с частицами более 10 нм – Pd–PdO/C–Li и Pd–PdO/C–Ba – и снижается по мере уменьшения размера частиц для материалов, полученных в остальных электролитах. Так, потенциал начала окисления СО E_{onset} и потенциал максимума E_p на циклических вольтамперограммах (ЦВА) сдвинуты в катодную сторону (рис. 3, табл. 2). Для процесса окисления этанола наблюдается аналогичная закономерность (рис. 4а,б, табл. 2). Результаты согласуются с данными о снижении удельной каталитической активности по мере уменьшения размера наночастиц активной фазы катализатора ниже некоторого предельного размера, зависящего от природы катализатора и протекающего процесса [37, 38], так называемый “размерный эффект в катализе”.

Для процесса окисления МК максимальную активность проявляют катализаторы с меньшим содержанием оксидной фазы и синтезированные в растворах KCl и NaCl (рис. 4в, г, табл. 2).

Для объяснения полученных данных нужно учитывать различия в механизмах окисления СО и этанола, с одной стороны, и МК, с другой. Многочисленными исследованиями механизма окисления этанола на металлах группы платины установлено, что в процессе активно участвуют адсорбированные на поверхности электрода кислородсодержащие частицы, например PdOH_{ads} [8]. Поэтому наличие на поверхности катализатора гидрофильной оксидной фазы PdO облегчает адсорбцию активных кислородсодержащих частиц, что в общем случае снижает перенапряжение процесса. МК окисляется через активный слабо-связанный с поверхностью интермедиат, природа которого все еще обсуждается – формиат, адсорбированный в мостиковой форме HCOO_{адс} или слабо адсорбированные молекулы HCOOH. Подробный анализ работ, посвященных установлению механизма электроокисления МК, приведен в обзоре [39]. В этом процессе наличие оксидной фазы в составе катализатора оказывает негативное влияние. Вероятно поэтому катализаторы с меньшим содержанием PdO оказываются более активными в реакции окисления МК.

Полученные в этой работе материалы не уступают по активности материалам, полученным иными методами, а также материалам, содержащим оксидную фазу другой природы (TiO₂, Fe₂O₃, SnO и др.) (табл. 2), основным недостатком использования которых в ТЭ является возможность растворения этих оксидов в коррозионно-активной среде и тем самым отравления протонпроводящей мембраны катионами металлов, что неизбежно приводит к снижению характеристик ТЭ.

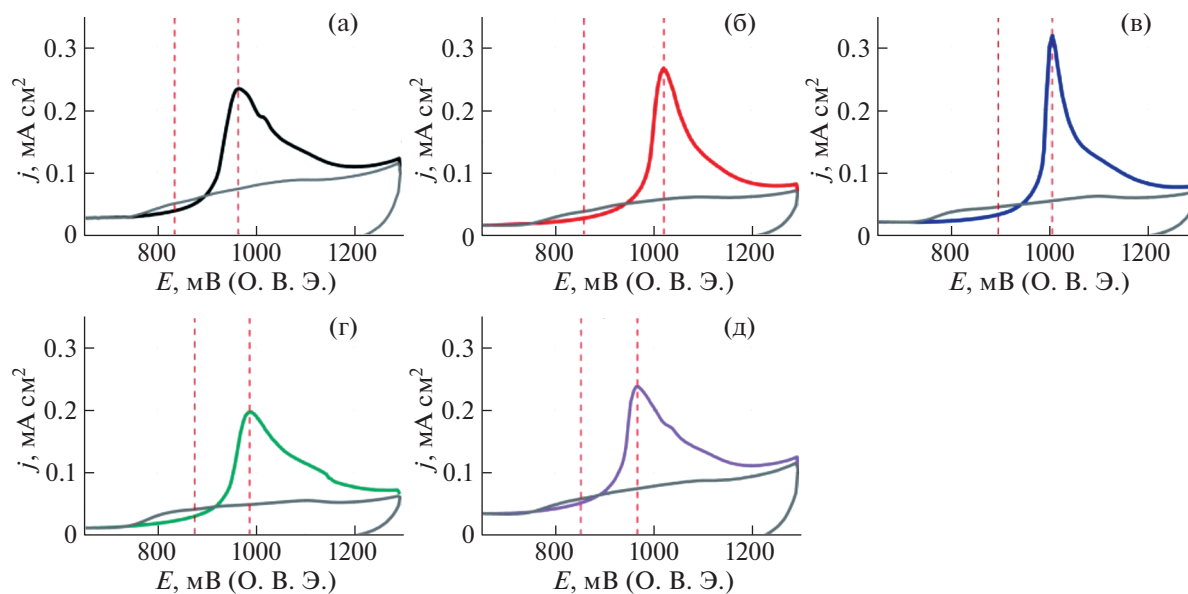


Рис. 3. Вольтамперограммы окисления, адсорбированного при потенциале 0.3 В СО на электродах Pd-PdO/C-Li (а); Pd-PdO/C-Na (б); Pd-PdO/C-K (в); Pd-PdO/C-Sr (г); Pd-PdO/C-Ba (д).

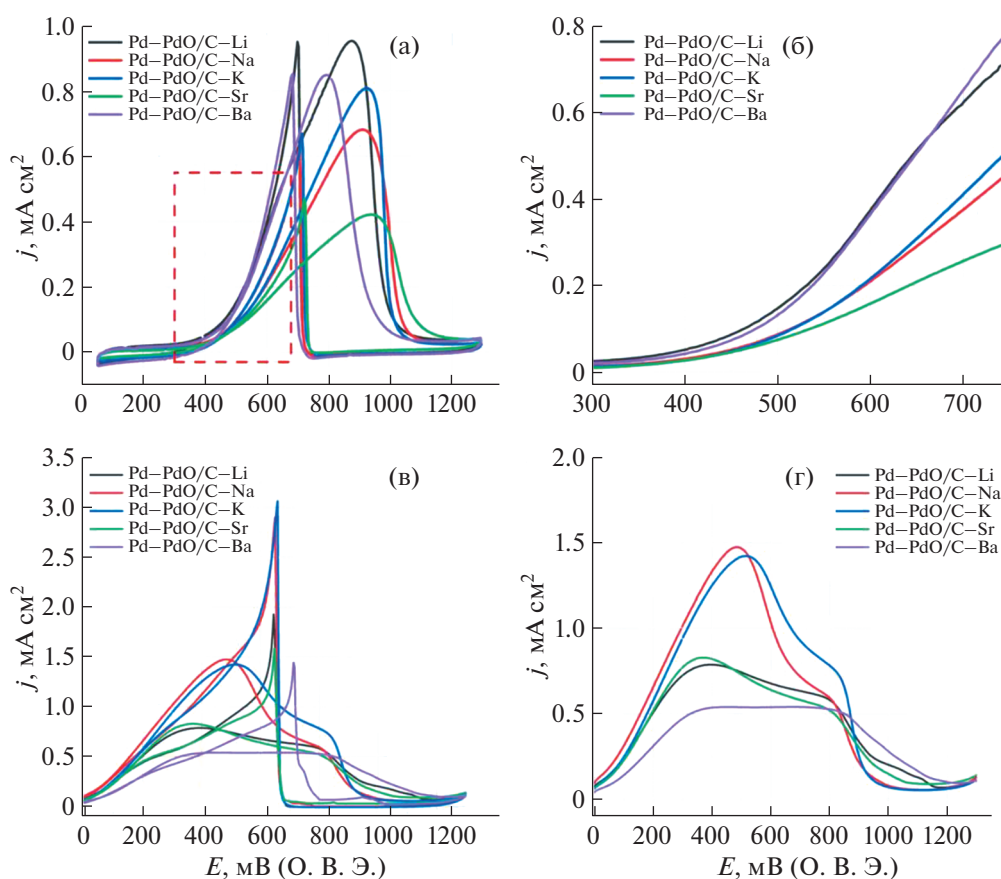


Рис. 4. ЦВА Pd-PdO/C катализаторов в 0.5 М C_2H_5OH + 1.0 М NaOH (а, б) и в 0.5 М $HCOOH$ + 0.5 М H_2SO_4 (в, г); скорость развертки потенциала 20 мВ с^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснован способ получения электроактивных Pd–PdO/C-материалов путем электрохимического диспергирования палладиевых электродов под действием переменного импульсного тока. Варьирование состава электролита (хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов) позволяет управлять составом и микроструктурными характеристиками фаз. Рассмотрена совокупность наиболее вероятных химических и электрохимических процессов, протекающих при воздействии переменного импульсного тока и обуславливающих формирование наноразмерных частиц Pd и PdO.

Установлено, что электрокаталитическая активность полученных материалов в реакции окисления этанола в щелочной среде определяется наличием оксидной фазы в составе катализатора и размером частиц палладия – она максимальна для материалов с незначительным преобладанием PdO и размерами частиц палладия более 10 нм. Для процесса окисления муравьиной кислоты в кислой среде более активными оказались катализаторы с меньшим содержанием оксидной фазы, что обусловлено различиями механизмов окисления МК и этанола.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Системы водородной энергетики” Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // ACS Catal. 2022. Т. 12. № 2. P. 1180–1200. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>
2. Wang J., Chen H., Hu Z., Yao M., Li Y. // Catal. Rev. – Sci. Eng. 2015. Т. 57. № 1. P. 79–144. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.977059>
3. Chen C.S., Wan J.H., Yeo B.S. // J. Phys. Chem. A. 2015. Т. 119. № 48. P. 26875–26882. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09144>
4. Grünwald A., Orth N., Scheurer A., Heinemann F.W., Pöthig A., Mun D. // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. Т. 57. № 49. P. 16228–16232. <https://doi.org/10.1002/anie.201809152>
5. Sarkar S., Peter S.C. // Inorg. Chem. Front. 2018. Т. 5. № 9. P. 2060–2080. <https://doi.org/10.1039/C8QI00042E>
6. Ong B.C., Kamarudin S.K., Basri S. // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. Т. 42. № 15. P. 10142–10157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>
7. Calderón Gómez J.C., Moliner R., Lázaro M.J. // Catal.ysts. 2016. Т. 6. № 9. P. 130. <https://doi.org/10.3390/catal6090130>
8. Wang Y., Zou S., Cai W.B. // Catalysts. 2015. Т. 5. № 3. P. 1507–1534. <https://doi.org/10.3390/catal5031507>
9. Bratan V., Munteanu C., Hornoiu C., Vasile A., Papa F., State R., Preda S., Culita D., Ionescu N.I. // Appl. Catal. B: Environmental. 2017. Т. 207. P. 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.017>
10. Nilsson J., Carlsson P.A., Martin N.M., Adams E.C., Agostini G., Grönbeck H., Skoglundh M. // J. Catal. 2017. Т. 356. P. 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.018>
11. Wang C., Zhao P., Liu S. // Phys. Status Solidi A. 2015. Т. 212. № 8. P. 1789–1794. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431892>
12. Lupan O., Postica V., Hoppe M., Wolff N., Polonskyi O., Pauporté T., Viana B., Majerus O., Kienle L., Faypel F., Adelung R. // Nanoscale. 2018. Т. 10. № 29. P. 14107–14127. <https://doi.org/10.1039/C8NR03260B>
13. Li L., Li G., Yuan Y. // RSC Advances. 2015. Т. 5. № 6. P. 4586–4591. <https://doi.org/10.1039/C4RA12800A>
14. Zhang Y., Yang W., Wang Y., Jia J., Wang J. // Mikrochim. Acta. 2013. Т. 180. № 11. P. 1085–1091. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1033-4>
15. Shen S., Zhao T. // J. Mater. Chem. A. 2013. Т. 1. № 3. P. 906–912. <https://doi.org/10.1039/C2TA00725H>
16. Yu E.H., Wang X., Krewer U., Li L., Scott K. // Energy Environ. Sci. 2012. Т. 5. № 2. P. 5668–5680. <https://doi.org/10.1039/C2EE02552C>
17. Rao V., Cremers C., Stimming U. // Fuel Cells. 2007. Т. 7. № 5. P. 417–423. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700026>
18. Wang L., Lavacchi A., Bevilacqua M., Bellini M., Fornasiero P., Filippi J., Innocenti M., Marchionni A., Miller H.A., Vizza F. // ChemCatChem. 2015. Т. 7. № 14. P. 2214–2221. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500189>
19. Jung N., Chung D.Y., Ryu J., Yoo S.J., Sung Y.E. // Nano Today. 2014. Т. 9. № 4. P. 433–456. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.006>
20. Bianchini C., Shen P.K. // Chem. Rev. 2009. Т. 109. № 9. P. 4183–4206. <https://doi.org/10.1021/cr9000995>
21. Shao M., Odell J., Humbert M., Yu T., Xia Y. // J. Phys. Chem. C. 2013. Т. 117. № 8. P. 4172–4180. <https://doi.org/10.1021/jp312859x>
22. Lee S., Jeong H., Chung Y.-M. // J. Catal. 2018. Т. 365. P. 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.06.024>
23. Belskaya O.B., Mironenko R.M., Talsi V.P., Rodionov V.A., Gulyaeva T.I., Sysolyatin S.V., Likhobolov V.A. // Catal. Today. 2018. Т. 301. P. 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.037>
24. Lee S., Chung Y.-M. // Mater. Lett. 2019. Т. 234. P. 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.068>
25. Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Muller A.M. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 13. P. 7568–7637. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01069>

26. Ростовицкова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжжина А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Журн. физ. хим. 2021. Т. 95. № 3. С. 348–373.
https://doi.org/10.31857/S0044453721030183
27. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B., Smirnova N. // Appl. Catal., A. 2012. V. 431. P. 120–125.
https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.025
28. Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Alexandrin A.S., Maslova O.A., Rakhmatullin A.I., Smirnova N.V. // Mendeleev Commun. 2017. T. 1. № 27. P. 67–69.
https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.021
29. Doronkin D.E., Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Baier S., Lichtenberg H., Smirnova N.V., Grunwaldt J.D. // Catal. Lett. 2016. T. 146. № 2. P. 452–463.
https://doi.org/10.1007/s10562-015-1651-z
30. Kuriganova A.B., Leontyeva D.V., Ivanov S., Bund A., Smirnova N.V. // J. Appl. Electrochem. 2016. T. 46. № 12. P. 1245–1260.
https://doi.org/10.1007/s10800-016-1006-5
31. Kuriganova A.B., Faddeev N.A., Leontyev I.N., Allix M., Rakhmatullin A., Smirnova N.V. // ChemistrySelect. 2019. T. 4. № 29. P. 8390–8393.
https://doi.org/10.1002/slct.201901628
32. Novikova K., Kuriganova A., Leontyev I., Gerasimova E., Maslova O., Rakhmatullin A., Smirnova N., Dobrovolsky Y. // Electroanalysis. 2018. T. 9. № 1. P. 22–30.
https://doi.org/10.1007/s12678-017-0416-4
33. Grdeń M., Łukaszewski M., Jerkiewicz G., Czerwiński A. // Electrochim. Acta. 2008. T. 53. № 26. P. 7583–7598.
https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.046
34. Meng H., Zeng D., Xie F. // Catalysts. 2015. T. 5. № 3. P. 1221–1274.
https://doi.org/10.3390/catal5031221
35. Cruywagen J.J., Kriek R.J. // J. Coord. Chem. 2007. T. 60. № 4. P. 439–447.
https://doi.org/10.1080/00958970600873588
36. Rusanova M.Y., Tsirlina G.A., Petrii O.A., Safonova T.Y., Vasil'ev S.Y. // Russ. J. Electrochem. 2000. T. 36. № 5. P. 457–464.
https://doi.org/10.1007/BF02757406
37. Wu T., Han M.Y., Xu Z.J. // ACS Nano. 2022. V. 16. № 6. P. 8531–8539.
https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04603
38. Ju W., Valiollahi R., Ojani R., Schneider O., Stimming U. // Electroanalysis. 2016. V. 7. № 2. P. 149–158.
https://doi.org/10.1007/s12678-015-0293-7
39. Petrii O.A. // Russ. J. Electrochem. 2019. T. 55. № 1. C. 1–33.
https://doi.org/10.1134/S1023193519010129
40. Zhou Y., Zhu X., Zhang B., Ye D.D., Chen R., Liao Q. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. T. 45. № 53. P. 29235–29245.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.169
41. Zhang B., Ye D., Li J., Zhu X., Liao Q. // J. Power Sources. 2012. V. 214. P. 277–284.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.007
42. Mazumder V., Sun S. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 13. P. 4588–4589.
https://doi.org/10.1021/ja9004915
43. Barzegar H.R., Hu G., Larsen C., Jia X., Edman L., Wägberg T. // Carbon. 2014. V. 73. P. 34–40.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.028
44. Alvarenga G.M., Gallo I.B., Villullas H.M. // J. Catal. 2017. V. 348. P. 1–8.
https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.002

ELECTROACTIVE MATERIALS BASED ON PALLADIUM FOR ENVIRONMENTAL CATALYSIS

N. A. Faddeev^a, A. B. Kuriganova^a, I. N. Leontyev^b, and N. V. Smirnova^{a, #}

^aPlatov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
Prosvescheniya str. 132, Novocherkassk, 346428, Russian Federation

^bSouthern Federal University, Zorge str., 5, Rostov-on-Don, 344090, Russian Federation

[#]E-mail: smirnova_nv@mail.ru

In the present work shows a method for obtaining electroactive materials based on palladium, by the method of electrochemical dispersion under the action of pulse alternating current, for ecological catalysis. The influence of the nature of the electrolyte on the composition and microstructural characteristics of palladium-containing catalysts, as well as the influence of these factors on the electrocatalytic activity of the obtained catalysts in the electrooxidation of ethanol in alkaline and formic acids in an acidic medium, has been studied. The dependence of catalytic activity on the size of palladium particles is shown. It is maximum, in the processes of CO and ethanol oxidation, for materials with particles of more than 10 nm Pd–PdO and decreases as the particle size decreases. The inverse relationship in the process of formic acid oxidation is due to differences in the oxidation mechanism.

Keywords: palladium, electrocatalysis, fuel cells, electrochemical dispersion