ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2019, том 55, № 4, с. 508–512

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.653

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Rh/C- И Pt–Rh/C-КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

© 2019 г. Н. А. Фаддеев[a], А. Б. Куриганова[a], *, И. Н. Леонтьев[b], Н. В. Смирнова[a], **

[a]*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова*
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия
[b]*Южный федеральный университет*
ул. Зорге, 5, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
**e-mail: kuriganova_@mail.ru*
***e-mail: smirnova_nv@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.05.2017 г.
После доработки 31.10.2017 г.
Принята к публикации 21.11.2018 г.

Методом электрохимического диспергирования металлов в Na^+-содержащих водных электролитах были получены Pt/C-, Rh/C- и Pt–Rh/C-каталитические системы, с равномерным распределением металлической фазы по поверхности углеродного носителя и средним размером наночастиц Pt и Rh 7.3 и 6.5 нм соответственно. Показано, что для определения электрохимически активной площади поверхности Pt/C-, Rh/C- и Pt–Rh/C-катализаторов методом окислительной десорбции CO оптимальным потенциалом адсорбции CO является потенциал двойнослойной области $E = 300$ мВ (о. в. э.). Введение Rh в состав Pt/C-катализатора позволило увеличить удельную активность и снизить потенциал начала окисления метанола.

Ключевые слова: родий, платина, электрохимическое диспергирование, электрокатализ, топливный элемент

DOI: 10.1134/S042485701903006X

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные топливные элементы (**НТЭ**) с прямым окислением жидкого топлива являются альтернативой водородным НТЭ. Применение жидкого топлива (метанол, этанол) имеет ряд преимуществ перед водородом: простота транспортировки, хранения и использования, низкая стоимость. Однако, промежуточные продукты окисления спиртов, в частности CO, адсорбируясь, могут блокировать активные центры Pt и снижать активность Pt/C-катализатора, что приводит к снижению мощности НТЭ [1].

Окисление органических соединений на Pt-содержащих катализаторах определяется степенью заполнения адсорбированных органических ($CO_{адс}$) и кислородсодержащих частиц ($OH_{адс}$ или $O_{адс}$) [2]. Термодинамически рассчитанные потенциалы окисления спиртов близки к 0 В (о. в. э.), тогда как адсорбция кислородсодержащих частиц на Pt начинается только при $E > 0.6$ В, что и обуславливает возникновение перенапряжения анодной реакции окисления спирта [1, 2]. Для снижения перенапряжения в состав Pt-содержащих катализаторов вводят ряд металлов (Ru, Rh, Sn, Ni), адсорбция кислородсодержащих частиц на которых протекает легче, чем на Pt [3, 4]. Наилучшей кислородадсорбирующей способностью обладает Ru. Однако Ru (как и Ni или Sn) в большей степени подвержен выщелачиванию, чем Rh.

Для получения Rh/C- и Pt–Rh/C-каталитических систем был использован метод электрохимического диспергирования Pt и Rh электродов в импульсном режиме электролиза, который уже был применен к синтезу Pt-содержащих катализаторов [5, 6]. Ранее нами были продемонстрированы преимущества метода электрохимического диспергирования для получения Pt-содержащих катализаторов перед традиционным методом химического восстановления прекурсоров платины [5], такие как сокращение числа технологических процедур в процессе синтеза, отсутствие необходимости использования органических растворителей и стабилизаторов, улучшенные электрохимические характеристики Pt/C-катализаторов по сравнению с коммерческим аналогом, а также возможность получения Pt-содержащих катализаторов на основе углеродных носителей с различной морфологией, но одинаковой микроструктурой платиновых наночастиц [6]. В данной

Таблица 1. Характеристики Pt/C-, Rh/C- и Pt-Rh/C-катализаторов

Образец	Загрузка металла, %	a, Å	D_{111}, нм	$E_{пик\ CO}$, мВ	$S_{уд}$, м^2 г$^{-1}$			$j_{пик\ CH_3OH}$, мА см$^{-2}$
					$E_{адс}$ = 100 мВ	$E_{адс}$ = 300 мВ	$E_{адс}$= 500 мВ	
Pt/C	25	3.9178	7.3	756	6 ± 1.0	11 ± 1.0	8 ± 1.0	27.10
Rh/C	25	3.8022	6.5	668	11 ± 1.0	16 ± 1.5	15 ± 1.5	–
Pt–Rh/C	16.6% – Pt 8.4% – Rh	–	–	772	11 ± 1.0	15 ± 1.5	11 ± 1.0	34.85

работе мы продемонстрировали применимость метода электрохимического диспергирования металлов к синтезу наноструктур на основе Rh-наночастиц, которые являются сокатализатором в Pt-содержащих каталитических системах в анодных процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Rh/C- и Pt/C-каталитических систем осуществляли по методике, представленной в [5]. Получение Pt–Rh/C-каталитических систем осуществляли аналогичным способом, путем последовательным диспергирования Rh, а затем Pt электродов в суспензии углеродного носителя (**УН**) в 2 М NaOH. Содержание металлической фазы в катализаторах (табл. 1) регулировалось продолжительностью синтеза по заранее известным скоростям диспергирования Pt и Rh.

Рентгеноструктурные исследования были проведены на Швейцарско-Норвежской линии Европейского центра синхротронного излучения (SNBL ESRF). Размер наночастиц рассчитывали, используя формулу Шеррера [7]. При определении размеров частиц (D_{111}) использовались результаты аппроксимации рефлекса (111). Параметры элементарной ячейки (а) определяли при помощи UnitCell [8], используя все рефлексы рентгенограммы. Микроскопические исследования образцов катализаторов проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) (Zeiss LEO 912AB).

Электрохимически активную (**ЭХАП**) и удельную (**$S_{уд}$**) площадь поверхности катализаторов определяли методом окислительной десорбции CO [9]. Исследование электрокаталитических свойств осуществляли в растворах 0.5 М CH_3OH + + 0.5 М H_2SO_4 методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**) в интервале потенциалов 0.05–1.3 В (о. в. э.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанный на основании данных рентгенофазового анализа средний размер кристаллитов Pt и Rh в полученных Pt/C- и Rh/C-катализаторах составил 7.3 и 6.5 нм соответственно (рис. 1, табл. 1). Данные электронной микроскопии также свидетельствуют о преобладании частиц Rh и Pt размером 4–5 и 6–8 нм соответственно (рис. 2г, 2д), для смешанного образца Pt–Rh/C было характерно бимодальное распределение наночастиц по размерам (рис. 2е). Все синтезированные образцы катализаторов характеризовались равномерным распределением наночастиц металлов по поверхности УН (рис. 2а–2в).

На рисунках 3а–3в представлены ЦВА Pt/C, Rh/C и Pt–Rh/C в 0.5 М H_2SO_4 в присутствии адсорбированного CO. Потенциал пика окисления CO на Rh/C смещен в катодную область более чем на 80 мВ по сравнению с Pt/C и Pt–Rh/C, что обусловлено более высокой кислородадсорбирующей способностью Rh в результате формирования поверхностных оксидов Rh [10]. При этом, при адсорбции CO в водородной области потенциалов (E = 100 мВ) (табл. 1) значения $S_{уд}$ поверхности катализаторов существенно занижены, что может быть связано с частичным гидрированием CO [11]. При адсорбции CO в области более анодных потенциалов (E = 500 мВ) также наблюдаются заниженные значения $S_{уд}$, что обусловлено наличием в этой области потенциалов адсорбиро-

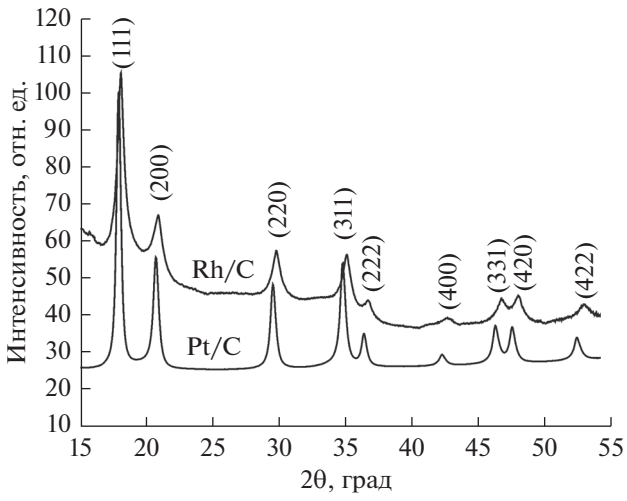

Рис. 1. Рентгенограммы Pt/C- и Rh/C-катализаторов.

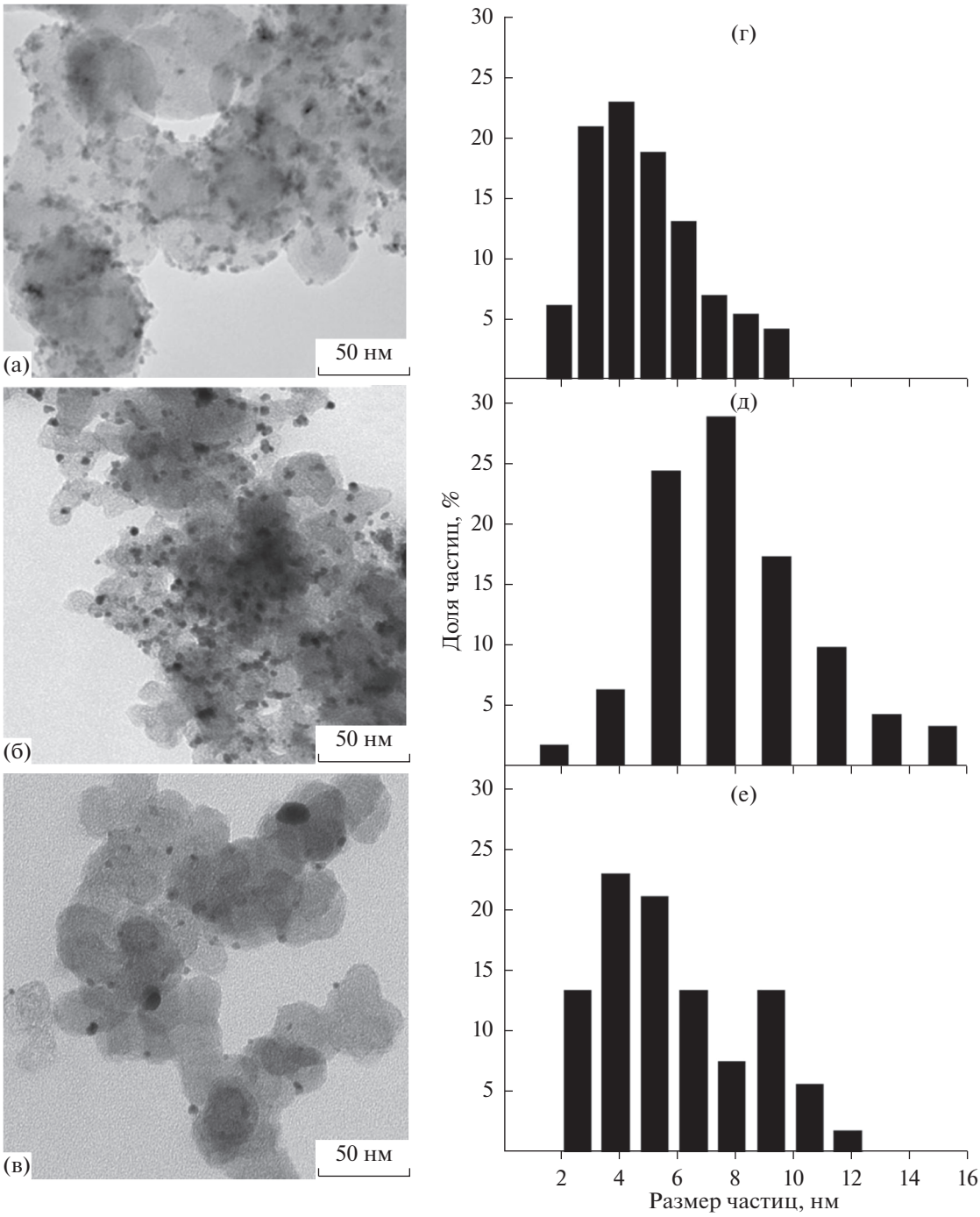

Рис. 2. ПЭМ-изображения Rh/C- (а), Pt/C- (б), PtRh/C- (в) катализаторов и распределение частиц Rh (г), Pt (д) и Pt + Rh (е) по размерам.

ванных кислородсодержащих частиц, как на Pt, так и на Rh [12], обеспечивающих частичное окисление CO в процессе его адсорбции. Поэтому для измерения ЭХАП и $S_{уд}$ Pt/C, Rh/C и Pt–Rh/C адсорбцию CO проводили при потенциалах двойнослойной области (E = 300 мВ) в отсутствии адсорбированных кислородсодержащих частиц или водорода. Наибольшей $S_{уд}$ обладает Rh/C-катализатор (табл. 1), что обусловлено сравнительно низким размером частиц Rh по сравнению с Pt и отсутствием частиц размером более 10 нм (рис. 2а, 2г).

На рис. 4 представлены ЦВА Pt/C-, Rh/C- и Pt–Rh/C-катализаторов в растворе 0.5 M CH_3OH + + 0.5 M H_2SO_4. При анодной развертке потенциала скорость окисления метанола на Pt–Rh/C на

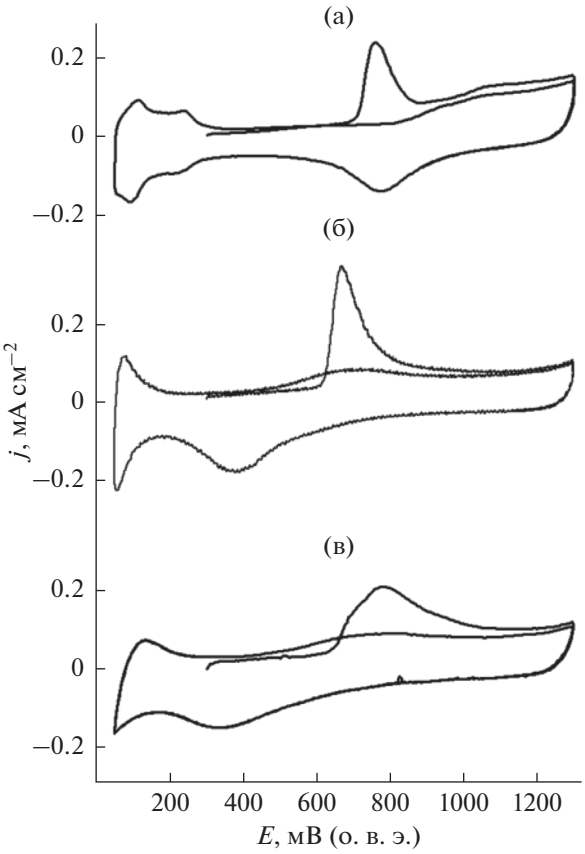

Рис. 3. ЦВА Pt/C- (а), Rh/C- (б) и Pt–Rh/C- (в) катализаторов в 0.5 М H_2SO_4 в присутствии CO, адсорбированного при $E = 300$ мВ.

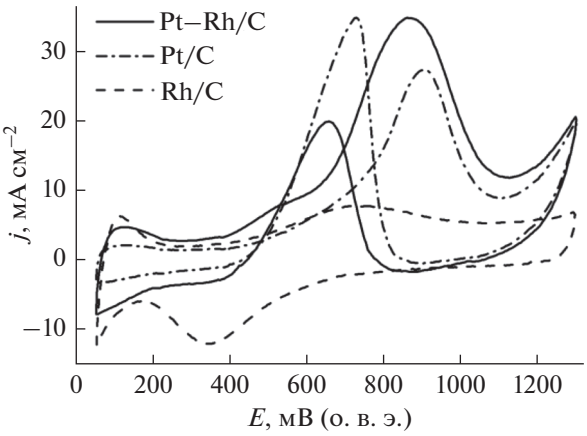

Рис. 4. ЦВА Pt/C, Rh/C и Pt–Rh/C в растворе 0.5 М CH_3OH + 0.5 М H_2SO_4, скорость развертки потенциала 50 мВ $с^{-1}$.

30% превышает скорость окисления метанола на Pt/C, при этом процесс начинается при более чем на 100 мВ более катодных потенциалах.

Аналогичный каталитический эффект наблюдается как для сплавов Pt и Rh [13], так и для смешанных Pt + Rh-катализаторов [14] и обусловлен бифункциональным механизмом окисления адсорбированных интермедиатов органической природы [15].Низкая удельная электрокаталитическая активность Rh/C-катализатора в реакции электроокисления метанола обусловлена низкой скоростью процесса дегидрирования молекулы метанола на наночастицах Rh по сравнению с Pt в кислой среде [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ получения Rh/C- и Pt–Rh/C-катализаторов путем электрохимического диспергирования Pt- и Rh-электродов под действием переменного импульсного тока. Показано, что присутствие Rh- в Pt/C-катализаторе снижает перенапряжение окисления как CO, так и метанола, что обусловлено бифункциональным механизмом окисления адсорбированных органических частиц.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pedersen, C.M., Escudero-Escribano, M., Velázquez-Palenzuela, A., Christensen, L.H., Chorkendorff, I., and Stephens, I.E.L., Benchmarking Pt-based electrocatalysts for low temperature fuel cell reactions with the rotating disk electrode: oxygen reduction and hydrogen oxidation in the presence of CO (review article), *Electrochim. Acta,* 2015, vol. 179, p. 647.
2. Gomez-Marin, A.M. and HernáNdez-Ortiz, J.P., Langmuir–Hinshelwood Mechanism Including Lateral Interactions and Species Diffusion for CO Electro-Oxidation on Metallic Surfaces, *J. Phys. Chem. C,* 2014, vol. 118, p. 2475.
3. Михайлова, А.А., Пасынский, А.А., Гринберг, В.А., Великодный, Ю.А., Хазова, О.А. Окисление CO и метанола на платино-оловянных электродах. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 29. [Mikhailova, A.A., Pasynskii, A.A., Grinberg, V.A., Velikodnyi, Y.A., and Khazova, O.A., CO and methanol oxidation at platinum-tin electrodes, *Russ. J. Electrochem.,* 2010, vol. 46, p. 26.]
4. Кузов, А.В., Тарасевич, М.Р., Богдановская, В.А. Катализаторы анодного окисления этанола для этанольно-воздушного топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 444. [Kuzov, A.V., Tarasevich, M.R., and Bogdanovskaya, V.A., Catalysts of ethanol anodic oxidation for ethanol-air fuel cell with a proton-conducting polymer electrolyte, *Russ. J. Electrochem.,* 2010, vol. 46, p. 422.]

5. Leontyev, I., Kuriganova, A., Kudryavtsev, Y., Dkhil, B., and Smirnova, N., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. A,* 2012, vol. 431–432, p. 120.

6. Смирнова, Н.В., Куриганова, А.Б., Новикова, К.С., Герасимова, Е.В. О роли морфолгии углеродного носителя в формировании каталитического слоя твердополимерного топливного элемента. *Электрохимия.* 2014. Т. 50. С. 999. [Smirnova, N.V., Kuriganova, A.B., Novikova, K.S., and Gerasimova, E.V., The role of carbon support morphology in the formation of catalytic layer of solid-polymer fuel cell, *Russ. J. Electrochem.,* 2014, vol. 50, p. 899.]

7. Roisnel, T. and Rodríquez-Carvajal, J., WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis *J. Rodrigues–Carvajal. Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7),* 2001, vol. 378–381, p. 118.

8. Holland, T.J.B. and Redfern, S.A.T., UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics, *J. Appl. Crystallogr.,* 1997, vol. 30, p. 84.

9. Watt-Smith, M.J., Friedrich, J.M., Rigby, S.P., Ralph, T.R., and Walsh, F.C., Determination of the electrochemically active surface area of Pt/C PEM fuel cell electrodes using different adsorbates, *J. Phys. D: Appl. Phys.,* 2008, vol. 41, p. 174004.

10. Delpeuch, A.B., Maillard, F., Chatenet, M., Soudant, P., and Cremers, C., Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FTIR study, *Appl. Catal. B: Environ.,* 2016, vol. 181, p. 672.

11. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Батраков, В.В. *Адсорбция органических соединений на электродах из платиновых металлов*. М.: Наука, 1968. 246 р.

12. Zhang, Y., Gao, X., and Weaver, M.J., Nature of surface bonding on voltammetrically oxidized noble metals in aqueous media as probed by real-time surface-enhanced Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem.,* 1993, vol. 97, p. 8656.

13. Lima, F.H.B., Profeti, D., Lizcano-Valbuena, W.H., Ticianelli, E.A., and Gonzalez, E.R., Carbon-dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature, *J. Electroanal. Chem.,* 2008, vol. 617, p. 121.

14. Fang, L., Vidal-Iglesias, F.J., Huxter, S.E., Attard, G.A., and Wells, P.B., RhPt/graphite catalysts for CO electrooxidation: Performance of mixed metal and alloyed surfaces, *Surf. Sci.,* 2015, vol. 631, p. 258.

15. Hammer, B. and Nørskov, J.K., *Theoretical surface science and catalysis–calculations and concepts*, Academic Press, 2000. p. 71.

16. Lin, X.-F., Ren, B., and Tian, Z.-Q., Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Studies on the Adsorption and Electrooxidation of C1 Molecules on a Roughened Rh Electrode, *J. Phys. Chem. B,* 2004, vol. 108, p. 981.

17. De Souza, J.P.I., Queiroz, S.L., Bergamaski, K., Gonzalez, E.R., and Nart, F.C., Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-situ FTIR Techniques, *J. Phys. Chem. B,* 2002, vol. 106, p. 9825.