

УДК 544.6:544.478+544.653.3:546.2

**В.С.Кублановский, Ю.К.Пирский, В.Н.Никитенко, А.В.Ткаченко, К.П.Руденко**  
**БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ PdCo/C И PdNi/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ**  
**ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

Пиролитически синтезированы биметаллические PdCo/C и PdNi/C электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе прекурсоров иминодиацетатного комплекса палладия (II) и биядерного гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) или никеля (II) на высокопористом активированном угле СИТ-1. Установлено, что оптимальное содержание палладия в катализаторе составляет 15 % вес. Присутствие кобальта увеличивает, а никеля уменьшает электрохимические характеристики палладиевого углеродсодержащего электрокатализатора Pd/C.

**ВВЕДЕНИЕ.** В настоящее время одной из проблем, препятствующих масштабному коммерческому применению топливных элементов (ТЭ), является их высокая себестоимость. Известные электрокатализаторы восстановления кислорода, применяемые в низкотемпературных ТЭ, в основном изготовлены на основе платины [1, 2], стоимость и дефицитность которой постоянно растет [3].

Способы уменьшения стоимости таких электрокатализаторов следующие:

– увеличение площади удельной поверхности за счет применения дисперсной платиновой черни на высокоразвитой углеродной поверхности. Однако возможно это до определенного предела, обусловленного “размерным эффектом”;

– создание би- и триметаллических каталитических систем, представляющих собой сплавы платины с переходными металлами, нанесенные на различные углеродные материалы [4, 5], что позволяет не только экономить платину, но и повысить удельную активность и коррозионную устойчивость катализаторов;

– полная замена платины и ее сплавов менее дорогими и более доступными металлами — палладием, рутением и др.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.** Значительный научный интерес представляет исследование сплавов на основе палладия, каталитические свойства которого близки к платине, а иногда даже и выше, но рыночная стоимость значительно ниже. В качестве базовых металлов по отношению к палладию целесообразно использовать 3d-ме-

таллы. Образование сплавов палладия с 3d-металлами должно приводить к увеличению электрокаталитической активности по ряду причин: во-первых, это образование структур типа “core-shell” с определенным расстоянием, которое зависит от типа 3d-металла; во-вторых, смещение d-электронной плотности палладия приводит к уменьшению потенциала адсорбции молекул кислорода или водорода. Должно наблюдаться также соответствие между числом свободных неспаренных электронов на атомных d-орбиталях в основном состоянии, не участвующих в связях Me<sub>1</sub>–Me<sub>2</sub>, и природой этой реакции. Например, для окисления водорода и восстановления кислорода необходимо наличие двух электронов, для активации азота — трех электронов. Иными словами, окисление водорода и восстановление кислорода будет более характерно для сплавов, в которых суммарное число s- и d-электронов превышает количество, необходимое для образования металлической связи, по аналогии с химическим гетерогенным катализом [6].

Судя по квантово-механическим расчетам, этими свойствами должны обладать металлы Cr, Mn, Fe, Co и в меньшей степени Ni, Cu, Zn. Однако следует учитывать стандартные потенциалы этих элементов и образующихся сплавов. Исходя из данного постулата, можно сразу предположить, что такие металлы, как цинк и марганец, будут не эффективны.

Ранее [7—10] нами было показано, что пирролизом координационных соединений, распределенных на углеродной поверхности, можно

получить катализаторы, содержащие активные центры в виде продуктов пиролиза неполного распада комплексов или оксидных соединений, активных в реакции восстановления кислорода. В результате термического разложения в инертной атмосфере некоторые комплексы могут восстанавливаться на поверхности углеродного носителя до металлов [11] без использования восстановителя, например водорода. Лигандами, способствующими образованию наночастиц металлов, могут быть: комплексоны, например этилендиаминтетраацетат, гексаметилендиаминтетраацетат, иминодиацетат либо некоторые многоядерные комплексы. Палладиевые комплексы с органическими лигандами независимо от природы лиганда в этих условиях восстанавливаются с образованием металла даже при низких температурах (от 400 °С) [12]. Таким образом, совместное использование комплексов палладия (II) и 3d-металлов, в частности кобальта (II) и никеля (II), возможно, позволит создать эффективные и более дешевые биметаллические электрокатализаторы восстановления кислорода.

Цель работы — определить возможность получения эффективных биметаллических композитных PdCo/C и PdNi/C электрокатализаторов восстановления молекулярного кислорода, оптимизировать содержание палладия в композиции и изучить влияние кобальта (II) и никеля (II) на активность синтезированных электрокатализаторов.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В данной работе синтезированы композитные электрокатализаторы на основе совместно пиролизированных иминодиацетатного комплекса палладия (II) и биядерного гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) или никеля (II).

Комплекс палладия (II) с иминодиацетатом (H<sub>2</sub>ida) синтезировали по методике [13] раствором хлорида палладия (II) при интенсивном перемешивании в растворе, содержащем избыток комплексона при pH 1.0. Идентификацию синтезированного комплекса палладия (II) проводили методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры твердых образцов снимали на приборе Specord-80M (UR-20) в области от 4000 до 250 см<sup>-1</sup>. Рентгенофазовый анализ выполняли на установке ДРОН-2УМ с CuK<sub>α</sub>-излучением. На основании работы [14],

ИК-спектров и рентгенофазового анализа подтверждено получение нами иминодиацетатного комплекса [Pdida].

Комплексы Co<sup>2+</sup> или Ni<sup>2+</sup> с комплексоном (гексаметилендиаминтетраацетатом, H<sub>6</sub>hmdta) получали взаимодействием водных растворов ацетов и комплексона в соотношении 2:1. В течение суток из растворов выпадали кристаллические осадки [Co<sub>2</sub>hmdta]·6H<sub>2</sub>O розового и [Ni<sub>2</sub>hmdta]·6H<sub>2</sub>O ярко-голубого цвета. Достаточно высокий практический выход продуктов, почти 90 %, был обеспечен за счет образования слабой уксусной кислоты. На основании химического анализа продуктов синтеза и ИК-спектров было установлено, что в данном случае образуются биядерные комплексы состава M<sup>2+</sup> : hmda<sup>4-</sup> = 2:1.

В дальнейшем из иминодиацетатного комплекса [Pdida] и комплексов кобальта (II), никеля (II) с гексаметилендиаминтетраацетатом нами получены электрокатализаторы восстановления кислорода. Для приготовления Pd/C электрокатализатора брали комплекс [Pdida] в соотношении 5, 10, 15, 20, 25 % вес. по металлу к углю, адсорбировали на поверхность углеродного носителя СИТ-1 из водного раствора при температуре 50 °С. Таким же образом для синтеза биметаллических PdCo/C и PdNi/C электрокатализаторов брали водные растворы гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) или никеля (II) с иминодиацетатом палладия (II), которые адсорбировали в определенных весовых процентных соотношениях по металлу к углю (таблица) на углеродную поверхность СИТ-1 и высушивали при комнатной температуре на воздухе в течение суток.

Электрокатализаторы синтезировали при соотношении кобальта (II) или никеля (II) к палладию (II) как 1:3 по весу. Полученную углеродсодержащую композицию (200 мг угля с адсорбированным комплексом) помещали в трубчатый кварцевый реактор, через который пропускали аргон, постепенно нагревали до 800 °С, выдерживали в течение одного часа и снижали температуру до комнатной.

Электрохимические свойства электрокатализаторов исследовали на “плавающем” газодиффузионном электроде [15] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С на потен-

**Кинетические параметры\* электрокаталитического восстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20 °С на углеродсодержащих композитных электрокатализаторах, синтезированных из комплексов и СИТ-1 при 800 °С в атмосфере аргона**

Прекурсор электрокатализатора	$E_{ст}$ , В	$\partial E / \partial \lg j$ , В		$j_o$ , А/г
		$b_1$	$b_2$	
П-803	-0.121	0.065	0.106	$1 \cdot 10^{-4}$
СИТ-1	-0.036	0.068	0.128	$3.9 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 25% + СИТ-1}	+0.007	0.064	0.113	$3.1 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 5% + СИТ-1}	+0.028	0.064	0.114	$3.1 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 10% + СИТ-1}	+0.001	0.060	0.110	$5.2 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 20% + СИТ-1}	-0.005	0.060	0.110	$6.9 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 15% + СИТ-1}	-0.005	0.054	0.098	$8.5 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 15% + [Ni <sub>2</sub> hmdta] 5% + СИТ-1}	-0.050	0.058	0.108	$3.0 \cdot 10^{-4}$
{[Ni <sub>2</sub> hmdta] + СИТ-1}	-0.099	0.060	0.117	$2.2 \cdot 10^{-4}$
{[Co <sub>2</sub> hmdta] + СИТ-1}	-0.068	0.059	0.113	$7.0 \cdot 10^{-3}$
{[Pdida] 15% + [Co <sub>2</sub> hmdta] 5% + СИТ-1}	-0.008	0.058	0.105	$8.9 \cdot 10^{-3}$

\*  $E_{ст}$  — стационарный потенциал газодиффузионного электрода;  $b_1$  и  $b_2$  — кинетические углы наклона;  $j_o$  — ток обмена.

циостате ПИ-50-1.1 в 1 М растворе КОН, обычно применяемом в щелочном топливном элементе. Ток регистрировали милливольтмиллиамперметром М 2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

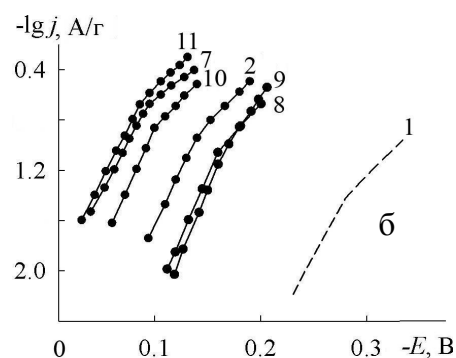
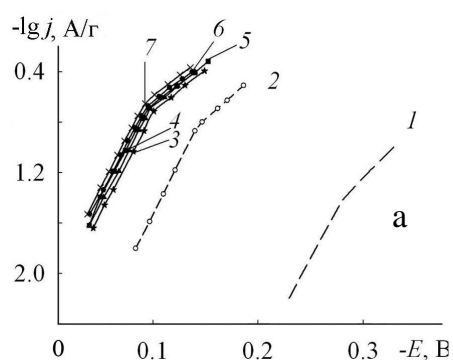


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные зависимости электровосстановления кислорода в 1 М КОН при 20 °С на подложке из гидрофобизированной сажи (1), СИТ-1 (2) и электрокатализаторах, полученных пиролизом при 800 °С в атмосфере аргона: 3 — {[Pdida] 25% + СИТ-1}; 4 — {[Pdida] 5% + СИТ-1}; 5 — {[Pdida] 10% + СИТ-1}; 6 — {[Pdida] 20% + СИТ-1}; 7 — {[Pdida] 15% + СИТ-1}; 8 — {[Pdida] 15% + [Ni<sub>2</sub>hmdta] 5% + СИТ-1}; 9 — {[Ni<sub>2</sub>hmdta] + СИТ-1}; 10 — {[Co<sub>2</sub>hmdta] + СИТ-1}; 11 — {[Pdida] 15% + [Co<sub>2</sub>hmdta] 5% + СИТ-1}.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку, спрессованную под давлением 5—7 МПа, из гидрофобизированной 30 % политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 30 мг, диаметром 10 мм, плотностью  $0.95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  и толщиной 2 мм. В таблетку впрессовывали никелевый токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц, диаметр которых не превышал 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ , который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равноступенность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

Экспериментальные данные по влиянию содержания палладия в исследуемом образце на активность электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода представлены на рис. 1, а и 2. Из анализа стационарных поляризационных зависимостей (рис. 1, а) следует, что все исследованные электрокатализаторы на основе палладия достаточно активны — сдвигают кривую элект-

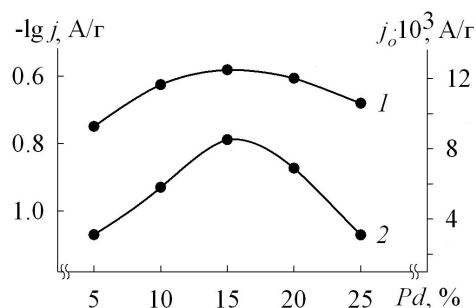


Рис. 2. Зависимости скорости электровосстановления кислорода (1) при потенциале  $E = -0.10$  В и тока обмена на кислорода (2) на электрокатализаторах, синтезированных при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, от процентного содержания палладия в 1 М КОН при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

ровосстановления кислорода на  $80\text{--}90$  мВ относительно углеродного носителя СИТ-1. Величины углов наклона приблизительно одинаковы ( $b_1 = 0.054\text{--}0.064$ ,  $b_2 = 0.098\text{--}0.114$  В), что свидетельствует об одинаковом механизме восстановления кислорода. Анализ зависимостей скорости восстановления кислорода (рис. 2, кривая 1) и токов обмена кислорода (рис. 2, кривая 2) от процентного содержания палладия показал, что максимум активности приходится на электрокатализаторы с содержанием палладия 15 % вес. Поэтому далее в работе использовали катализаторы с оптимальным содержанием палладия.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на катализаторах приведены в таблице, из которой следует, что углы наклонов стационарных  $E, \lg j$ -кривых для биметаллических PdCo/C и PdNi/C катализаторов лежат в пределах:  $b_1 = 0.054\text{--}0.058$ ,  $b_2 = 0.098\text{--}0.108$  В. Наиболее высокие величины токов обмена  $j_0$  наблюдаются для электрокатализаторов, полученных из палладиевого иминодиацетатного комплекса и кобальтового комплекса с hmdta<sup>4-</sup>, и составляют  $8.9 \cdot 10^{-3}$  А/г. Для катализаторов без палладия углы наклонов несколько выше и лежат в пределах:  $b_1 = 0.059\text{--}0.060$ ,  $b_2 = 0.113\text{--}0.117$  В, а ток обмена  $j_0$  для катализаторов с кобальтом равен  $7.0 \cdot 10^{-3}$  А/г. Характеристики электрокатализаторов с никелем значительно ниже по сравнению с другими исследованными в работе катализаторами.

Потенциостатические  $E, \lg j$ -зависимости восстановления кислорода на биметаллических катализаторах приведены на рис. 1, б, из

которого следует, что наиболее активным электрокатализатором является PdCo/C, стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на 100 мВ. Для сравнения стационарная  $E, \lg j$ -зависимость катализатора Pd/C, синтезированного на основе иминодиацетатного комплекса палладия (II), сдвигается в положительную сторону на 90 мВ относительно СИТ-1, а на основе гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта (II) — на 70 мВ. Для электрокатализаторов с никелем характеристики значительно ниже, их стационарные  $E, \lg j$ -кривые сдвинуты примерно на 30 мВ в катодную сторону. Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследованных катализаторах по схожему механизму и идет через промежуточное образование пероксида водорода, что характерно для углеродных материалов [16].

**ВЫВОДЫ.** В результате проведенных исследований установлено, что оптимальное содержание палладия в катализаторе составляет 15 % вес. На основании электрохимических измерений можно предположить, что при пиролизе образуются активные центры электрокатализаторов восстановления кислорода в виде кластеров металлов со свойствами палладия. Присутствие кобальта увеличивает, а никеля — уменьшает характеристики палладиевого углеродсодержащего электрокатализатора. Каталитическую активность полученных композитных электрокатализаторов при пиролизе иминодиацетатных и гексаметилендиаминтетраацетатных комплексов можно расположить в ряду:  $\{\text{PdCo/C}\} > \{\text{Pd/C}\} > \{\text{PdNi/C}\}$ .

Таким образом, использование биметаллических PdCo/C электрокатализаторов, полученных пиролитическим методом, перспективно как в водородно-кислородных, так и в этанольно-кислородных топливных элементах [17].

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано биметалічні PdCo/C і PdNi/C електрокатализатори відновлення молекулярного кисню на основі прекурсорів імінодіацетатного комплексу паладію (II) і біядерного гексаметилендіамінтетраацетатного комплексу кобальту (II) або нікелю (II) на високопористому вуглеці СИТ-1. Встановлено, що оптимальний вміст паладію в ка-

талізаторі складає 15 % мас. Присутність кобальту збільшує, а нікелю зменшує електрохімічні характеристики палладієвого вуглецьвмісного електрокаталізатора Pd/C.

**SUMMARY.** The bimetallic PdCo/C and PdNi/C of molecular oxygen reduction electrocatalysts based on precursors iminodiacetate complex of palladium (II) and binuclear hexamethylenediaminetetraacetate complex of cobalt (II) or nickel (II) inflicted on the high-porous absorbent carbon of SIT-1 have been synthesized. It is set that optimum quantity the Pd relation in a catalyst no more than 15 %. The presence of cobalt increases, and nickel diminishes descriptions of palladium carbon-containing electrocatalyst Pd/C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ye S. // J. Power Sourc. -2007. -**172**. -P. 133—144.
2. Yu X., Ye S. // Ibid. -2007. -**172**. -P. 145—154.
3. *Platinum – 2011*. Interim Rev. -Johnson Matthey, 2011.
4. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Saompalli B., Wagner F.T. // Appl. Catal. B: Environ. -2005. -**56**. -P. 9—35.
5. Guo Y., Zhuang L., Lu J. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**. -P. 2862—2864.

6. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. -М.: Наука, 1991.
7. Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р., Новикова Е.М., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1986. -**52**, № 1. -С. 38—41.
8. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Якименко Н.Г. // Журн. физ. химии. -1997. -**71**, № 1. -С. 54—59.
9. Пирский Ю.К. // Вісн. Харків. ун-ту. -2005. -№ 648. -С. 55—58.
10. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 1. -С. 141—146.
11. Старикова Е.В., Исупов В.П., Тарасов К.А. и др. // Журн. структур. химии. -2004. -**45**. -С. 116—121.
12. Щетина Н.Д., Алемасова А.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2005. -**48**, вып. 1. -С. 7—12.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 56—61.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
16. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
17. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. // Рос. хим. журн. -2006. -**1**, № 6. -С. 109—114.

Институт общей и неорганической химии  
НАН Украины им. В.И. Вернадского, Киев

Поступила 11.11.2011

УДК 544.636.23

**Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук**

### **МНОЖИННІСТЬ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ У ХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ В УМОВАХ ГІДРОКСИДНОЇ ПАСИВАЦІЇ**

Досліджено поведінку хімічних систем з розчиненням металу в умовах гідроксидної пасивації. В рамках лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що модельні рівняння системи за певних умов вказують на існування множинних стаціонарних станів, причиною яких є особливості кінетики стадії утворення-розчинення двошарової адсорбційної плівки на поверхні металу. Побудовані діаграми статичної біфуркації в площині різних параметрів системи, які відділяють область множинності від області існування стійких стаціонарних станів.

**ВСТУП.** Відомо, що в кислому середовищі процеси корозії [1, 2] та анодного розчинення металу мають ряд спільних електрохімічних стадій. При теоретичному дослідженні систем з анодним розчиненням металів нами було показано,

що причиною виникнення монотонної і коливної нестійкостей є специфіка стадії утворення-розчинення пасиваційної хемосорбованої гідроксидної плівки в області Фладе-потенціалу [3—8].

Для хімічних систем досягнення Фладе-по-

© Н.В.Хованець, В.Д.Юзькова, В.В.Нечипорук, М.М.Ткачук, 2012