

На правах рукописи

**Кавыршина Ксения Владимировна**

**ПОЛУЧЕНИЕ Pt(Mo)- И Pd(Mo)-ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДОМ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО (КОНТАКТНОГО) ВЫТЕСНЕНИЯ И ИХ  
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

05.17.03– технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва 2012

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Российского химико–технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Научный руководитель:**

Кандидат химических наук, доцент

**Кузнецов Виталий Владимирович**

**Официальные оппоненты:**

**Богдановская Вера Александровна**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
лаборатории «Электрокатализ и топливные элементы»

Института физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

**Стенина Елена Витальевна**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,  
профессор кафедры электрохимии Химического

факультета Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова

**Ведущая организация:** Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново)

Защита состоится 4 октября 2012 года в 10:00 в малом актовом зале на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «4» сентября 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Новиков В.Т.

## 1. Общая характеристика работы.

**Актуальность проблемы.** На протяжении последних 50-ти лет во всем мире ведутся интенсивные разработки топливных элементов, которые являются альтернативным источником энергии. Наиболее активно разрабатываемыми являются электрохимические генераторы, использующие в качестве топлива водород и простые органические вещества (метанол, муравьиная кислота и др.). Однако применение водорода в качестве топлива осложняется трудностями хранения и транспортировки из-за его взрывоопасности. Поэтому все более возрастает интерес к изучению процессов окисления жидкого топлива. Разработка эффективных катализаторов электроокисления метанола и муравьиной кислоты приведет к созданию экономичных портативных химических источников тока. Электродные материалы, катализирующие окисление монооксида углерода и метанола, могут найти применение в различных сенсорных устройствах, например, при анализе воздуха рабочей зоны на эти вещества.

Существуют две важные проблемы, возникающие при создании электрокатализаторов окисления органического топлива:

- сокращение расхода дефицитных платиновых металлов;
- разработка устойчивых и каталитически активных материалов для окисления этих соединений.

Лучшим катализатором окисления СО и метанола является платина, однако в процессе электроокисления происходит отравление поверхности катализатора продуктами прочной хемосорбции. Показано, что введение оксидов молибдена в состав электродного материала приводит к катализу реакции электроокисления растворенного монооксида углерода. В ряде случаев для таких материалов отмечается наличие каталитического эффекта в отношении процесса электроокисления метанола, однако полной ясности в этом вопросе на настоящий момент времени нет: литературные данные весьма противоречивы – одни авторы сообщают о наличии существенного каталитического эффекта, в то время, как другие говорят о его отсутствии.

В опубликованных работах для осадка Pt–MoO<sub>x</sub> был обнаружен каталитический эффект в отношении реакции электроокисления CH<sub>3</sub>OH, однако быстрая деградация этого материала в метанольных растворах приводит к практической полной потере каталитических свойств. Обнаруженное явление заставляет искать новые подходы для создания каталитических материалов содержащих молибден (оксиды молибдена).

В последнее время для приготовления электрокатализаторов существенное распространение получил метод гальванического (контактного) вытеснения, когда менее благородный металл погружается в раствор, содержащий соединения благородного металла. Авторы таких работ предполагают формирование на М достаточно плотной «оболочки» из Pt, т.е. создание системы типа «core–shell». В то же время в литературе описаны и случаи весьма неравномерного распределения платинового металла на поверхности М при использовании метода гальванического вытеснения, когда систему

«оболочка–ядро» создать не удастся. Представляло интерес исследовать возможность применения метода гальванического вытеснения для получения смешанных катализаторов Pt(Mo) и Pd(Mo). В качестве модельных реакций были выбраны электроокисление метанола, электроокисление монооксида углерода и электроокисление муравьиной кислоты (для палладиевого катализатора).

### **Цели и задачи исследования**

Целью данного исследования является изучение процессов электроокисления CO, метанола и муравьиной кислоты на Pt(Mo) и Pd(Mo)-электродах с помощью потенциостатических транзиентов тока и стационарных поляризационных кривых окисления органических соединений. Исходя из этого, были сформулированы следующие задачи исследования:

- разработать технологии получения каталитических материалов на основе Pt(Mo) и Pd(Mo)-электродов методом гальванического вытеснения
- исследовать структуру полученных материалов и морфологию их поверхности.
- выявить электрокаталитические свойства в отношении реакции окисления монооксида углерода, метанола и муравьиной кислоты (НСО-соединений).
- проверить стабильность полученных материалов в условиях электроокисления этих соединений.

### **Научная новизна**

1. Впервые методом гальванического вытеснения получены Pt(Mo)- и Pd(Mo)-электроды, определены структура и морфология осадка благородного металла.
2. На Pt(Mo)-электродах обнаружен каталитический эффект в отношении электроокисления метанола. По сравнению с Pt/Pt-электродом на Pt(Mo)-электроде наблюдалось уменьшение токов дегидрирования, протекающих в первые минуты электролиза, но рост стационарных токов окисления метанола вследствие частичного окисления прочносвязанных продуктов хемосорбции.
3. Установлено, что этот процесс электроокисления метанола при  $E_r$  0.40 В преимущественно происходит на межфазных границах платина – оксиды молибдена.
4. Для Pd(Mo)-электрода обнаружен электрокаталитический эффект в отношении реакции электроокисления растворенного монооксида углерода ( $E_r > 0.33$  В), в то время, как для Pd/Pt-электрода токи окисления CO отсутствуют вплоть до потенциалов  $\sim 0.6$  В.
5. По сравнению с Pd/Pt-электродами для Pd(Mo)-электрода обнаружено небольшое торможение процесса электроокисления муравьиной кислоты и увеличение скорости электроокисления метанола.

### **Практическая значимость**

1. Pd(Mo)-электроды могут быть использованы в качестве анодов водородно – кислородных ТЭ толерантных к СО.
2. Установленные закономерности могут быть применены для создания электрокатализаторов реакции окисления метанола, содержащих соединения молибдена

3. Установлены оптимальные условия получения каталитических систем, содержащих Pt(Pd) и Mo, методом гальванического вытеснения.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на IX Международном Фрумкинском симпозиуме (Москва, 2010).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 печатные работы, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

#### **Личный вклад автора**

Все основные результаты работы получены лично диссертантом. Вклад диссертанта в работу является определяющим.

#### **Структура и объем работы:**

Диссертационная работа изложена на 110 страницах и состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения экспериментальных данных, выводов и списка литературы. Результаты экспериментов и их обсуждение приведены в двух главах: «Pt(Mo)-электроды и их электрокаталитические свойства», «Pd(Mo)-электроды и их электрокаталитические свойства». Материал иллюстрирован 29 рисунками и 2 таблицами. Список литературы включает 142 работы.

#### **2. Содержание работы:**

Во **Введении** освещается актуальность проблемы, обосновывается выбор объектов исследования, формулируется цель работы.

В главе 1 («**Обзор литературы**») обсуждается поведение соединений молибдена в водных растворах, электрохимические и электрокаталитические свойства соединений молибдена. Рассмотрены механизмы окисления монооксида углерода, метанола на платине, муравьиной кислоты на палладии.

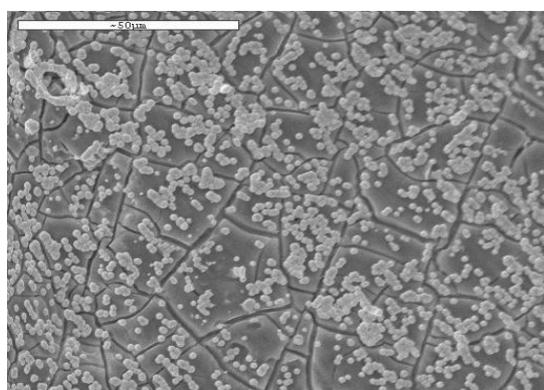
В главе 2 («**Методика эксперимента**») описаны экспериментальные установки и реактивы, использованные в работе, методы получения электродных материалов, а также электрохимические и физико-химические методы их исследования. Электрохимические измерения были проведены в стандартной трехэлектродной ячейке с обратимым водородным электродом сравнения в том же растворе при помощи цифрового потенциостата ISP-Pro. Анализ растворов проводили методом AES ICP. Полученные электроды были исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

В главе 3 «**Pt(Mo)-электроды и их электрокаталитические свойства**» приведена технология получения Pt(Mo)-электродов методом гальванического вытеснения. Основная трудность заключалась в разработке подготовки поверхности электрода для обеспечения удовлетворительного сцепления частиц платины с поверхностью молибденового электрода. С этой целью образцы металлического молибдена подвергали активированию в растворах  $H_2SO_4$  и HF, затем, непосредственно перед проведением процесса контактного обмена, образцы катодно поляризовали в 0.5 М  $H_2SO_4$  (в инертной атмосфере) с целью частичного удаления оксидов с поверхности металла.

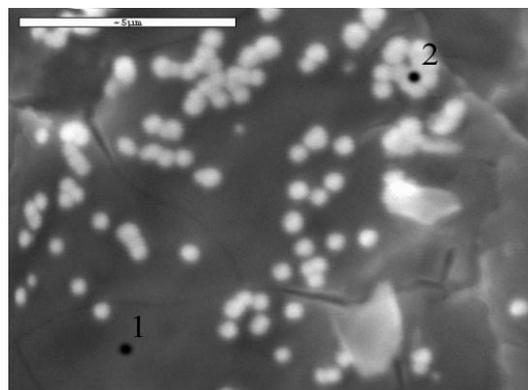
Осаждение платины было проведено из растворов, содержащих  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  в условиях отсутствия внешней поляризации. При введении растворов (в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) в контакт с образцами из металлического молибдена наблюдался быстрый рост потенциала от  $0.00 - 0.01 \text{ В}$  до  $0.48 - 0.53 \text{ В}$  (все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе). В процессе гальванического вытеснения за счет работы «гальванической пары» возможен переход молибдена в раствор, например:



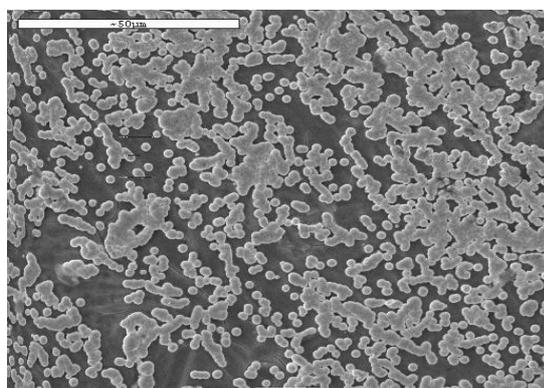
Протекание реакции (2) приводит к растворению молибденовой основы. В то же время второй реакцией в гальванической паре может быть и образование оксидов на поверхности молибдена, например:



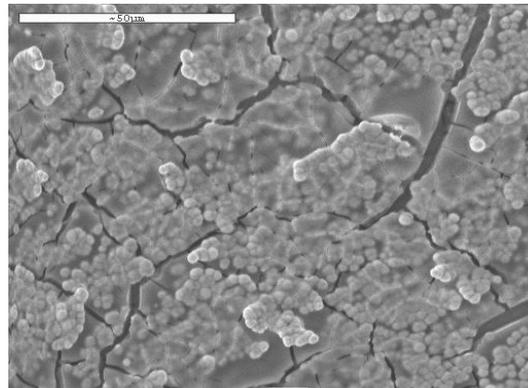
(a)



(б)



(в)



(г)

*Рис.1. Морфология поверхностей Pt(Mo)-электродов, полученных из растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (а-в) и  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (г) (фон –  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ). Время осаждения, ч: а,б,г – 12, в – 24. рис 1б – точки локального элементного анализа (пояснения в тексте).*

Осаждение платины на поверхность молибденовых образцов может происходить и в результате реакций перезарядки поверхностных оксидов молибдена, например:



Как видно из рис. 1, при выдержке молибденовых образцов в растворе, содержащем гексахлорплатиновую кислоту, на их поверхности образуются «островки» платиновой

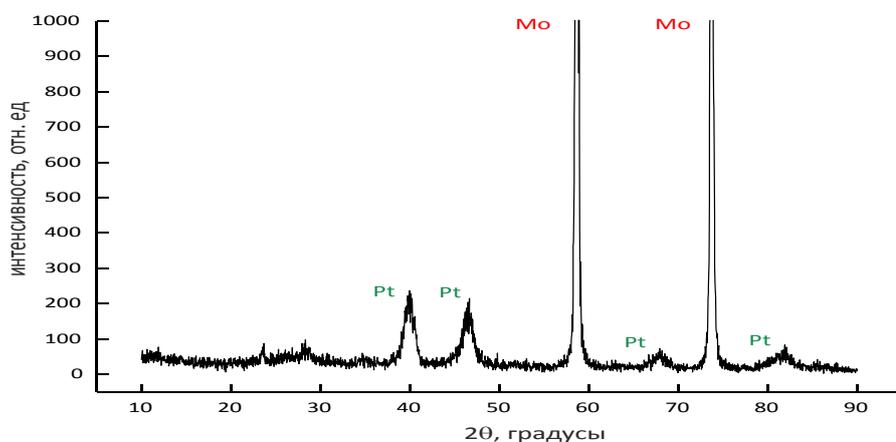
фазы. В процессе осаждения платины со временем наблюдалась коалесценция («сращивание») платиновых кластеров, что видно из сопоставления рис. 1а и 1в. В то же время на поверхности присутствуют участки, где, согласно СЭМ, частиц платины нет.

Появление оксидов на поверхности молибдена, вероятно, является одной из причин очень неравномерного распределения платины и невозможности создания системы типа «оболочка – ядро». Локальный элементный анализ в точках, расположенных на двух характерных видах участков поверхности (точки 1 и 2 рис. 1б), привел к следующим результатам (табл.1), что подтверждает неравномерное распределение платины по поверхности молибденового образца:

**Таблица 1.** Локальный элементный анализ Pt(Mo)-электрода (рис.1 б), выполненный с помощью микрорентгеноспектрального анализатора

Точка	Содержание Мо на поверхности, ат.%	Содержание Pt на поверхности, ат.%
1	96.9	1.3
2	14.5	79.7

Рентгенофазовый анализ (рис.2) показал отсутствие заметного сигнала, отвечающего какому-либо оксиду молибдена.



*Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма Pt(Mo)-электрода из раствора, содержащего  $H_2PtCl_6$ .*

Это можно объяснить наличием таких оксидов в количествах, близких к монослойному.

На циклических вольтамперограммах полученных электродов в 0.5 М  $H_2SO_4$  (рис. 3, кривая 1) можно выделить пару пиков при потенциалах 0.15 и 0.25 В, соответствующих водородной области потенциалов платинового электрода. Истинная площадь поверхности платины была оценена по величине заряда, соответствующего водородной области (анодный скан ЦВА), за вычетом тока при потенциалах 0.35 – 0.45 В

Фактор шероховатости полученных электродов, рассчитанный как отношение площади платины к геометрической поверхности электрода, составлял 80-110 и практически не изменялся при увеличении времени выдержки от 12 до 24ч. Поскольку согласно данным анализа методом AES ICP количество осажденной Pt составило  $\sim 3$  мг/см<sup>2</sup>, удельная поверхность Pt  $\sim 5$  м<sup>2</sup>/г.

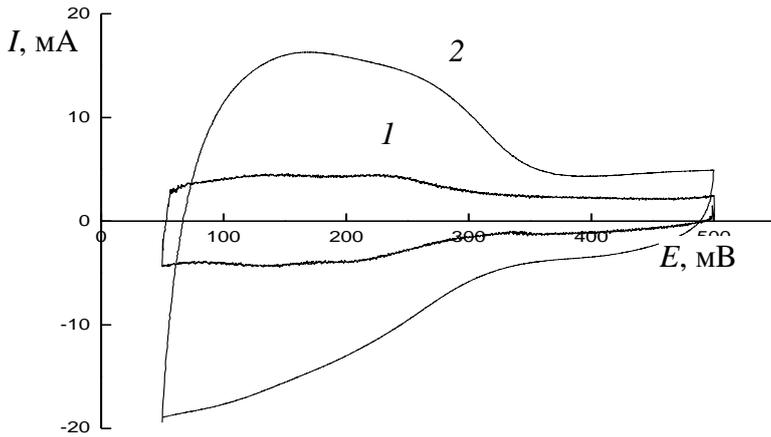


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Pt(Mo)-электродов в 0.5 М  $H_2SO_4$ :  
 1 – для электрода, полученного из раствора  $H_2PtCl_6$ ;  
 2 – для электрода, полученного из раствора  $K_2PtCl_4$ .  
 Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

На основании этих величин был оценен средний размер платиновых кластеров. Расчет был выполнен в предположении о сферической форме частиц Pt. Средний диаметр платиновых частиц определен равным  $\sim 55$  нм. Полученное значение следует рассматривать как весьма приближенное. По-видимому, на поверхности присутствуют как очень небольшие, так и достаточно крупные частицы платины.

Образование адатомов молибдена на поверхности платины в процессе получения Pt(Mo)-электродов представляется маловероятным, исходя из близких значений работ выхода электрона из молибдена (4.3 эВ) и платины (4.9 эВ).

На рис. 4 представлен потенциостатический транзист окисления метанола на Pt(Mo)-электроде при потенциале 0.40 В (кривая 1). Для сравнения приведен транзист на Pt/Pt-электроде с близким значением удельной поверхности платины (кривая 2). Видно, что токи, наблюдаемые в первый момент после введения метанольного раствора в контакт с электродом, на Pt(Mo)-электроде намного меньше, чем на Pt/Pt. Известно, что эти токи определяются дегидрированием молекул метанола. Присутствие оксидов молибдена, очевидно, сильно тормозит деструкцию его молекул.

По мере накопления на поверхности платины продуктов хемосорбции метанола токи дегидрирования падают и при достижении стационарного режима (через  $\sim 15$  мин) механизм окисления метанола меняется. Присутствие оксидов молибдена может заметно повышать концентрацию активных форм адсорбированного кислорода на платине и, соответственно, увеличивать удельные скорости окисления метанола на Pt. Непосредственное участие оксидов молибдена в процессе окисления метанола следует исключить, так как в отсутствие Pt токи на молибдене были практически нулевыми.

Ускорение окисления метанола на Pt(Mo)-электроде по сравнению с Pt/Pt можно было бы связать со снижением заполнения поверхности прочносвязанными хемосорбированными частицами (ПХВ). Однако, оценка степени заполнения поверхности Pt ПХВ привела к значению  $\sim 0.7$  ( $E_T = 0.3$  В), что практически не отличается от данных, полученных для платиновых электродов. Рост стационарной скорости окисления метанола может быть обусловлен уменьшением поверхностной концентрации слабосвязанных адсорбированных частиц, участвующих в скоростьопределяющей стадии. В то же время

может иметь место и ускорение реакции между частицами ПХВ и адсорбированными формами кислорода по границе Pt|оксиды Мо.

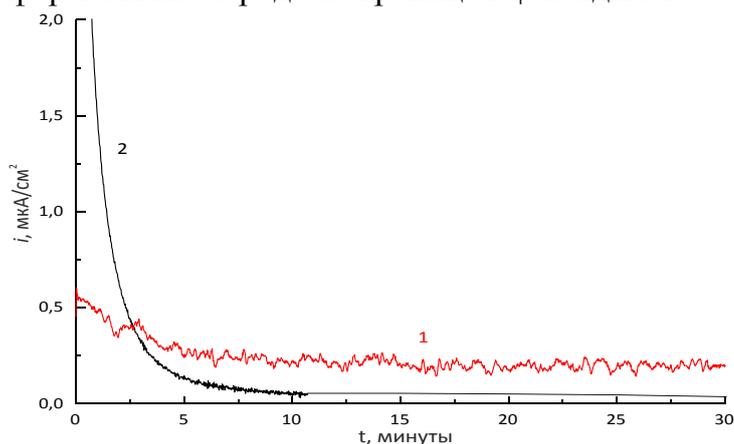


Рис. 4. Потенциостатические транзиенты окисления метанола на Pt(Mo)-электроде (1) и на Pt/Pt-электроде (2) при 0.4 В.

Измерения, аналогичные представленным на рис. 4, были выполнены при нескольких потенциалах (рис.5). На их основе построены стационарные поляризационные кривые окисления метанола на Pt(Mo)- и Pt/Pt-электродах (рис. 5, кривые 1 и 3). Истинная площадь поверхности платины для Pt(Mo)- электродов, полученных с использованием  $K_2PtCl_4$  больше, чем для электродов, полученных с использованием  $H_2PtCl_6$ , однако величина их удельной активности ниже. Если принять точку зрения, что реакция окисления метанола преимущественно протекает по границам Pt|оксиды Мо, то такой результат можно объяснить тем, что при переходе от  $H_2PtCl_6$  к  $K_2PtCl_4$  истинная площадь поверхности Pt возрастает в большей степени ( $f_{шерох} = 150$  и  $460$  соответственно), чем протяженность межфазных границ Pt| оксиды Мо ( $d(Pt) = 55$  и  $25$  нм соответственно).

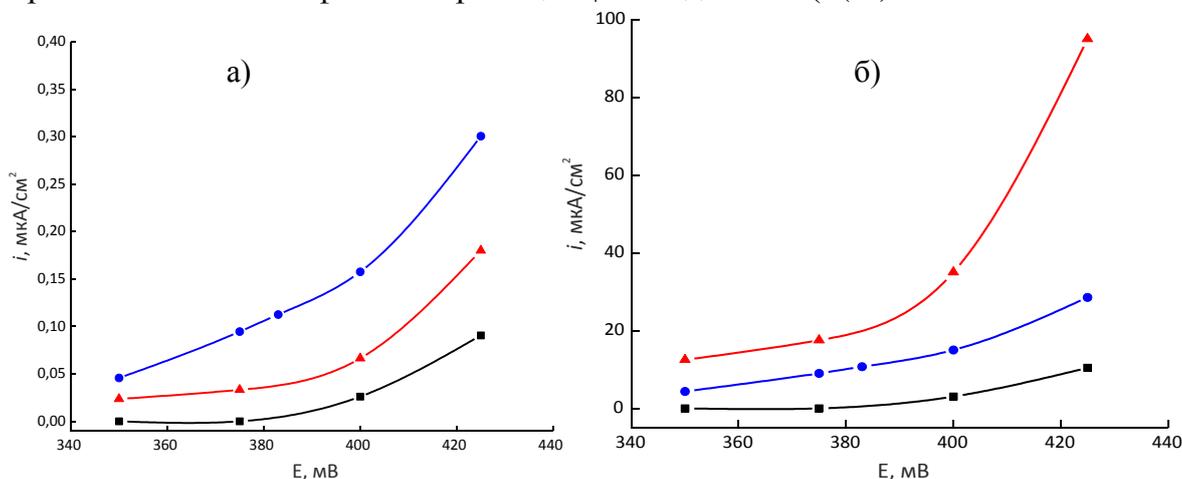


Рис.5. Стационарные поляризационные кривые окисления метанола в расчете на геометрическую поверхность электрода (а) и на истинную поверхность платины (б):

- Pt(Mo)-электрод из раствора  $H_2PtCl_6$ ,
- ▲ Pt(Mo)-электрод, полученный из раствора, содержащего  $K_2PtCl_4$
- Pt/Pt-электрод

Токи окисления метанола на Pt(Mo)-электроде во всем измеренном интервале потенциалов существенно выше, чем на платинированной платине, что, безусловно, интересно и с практической точки зрения.

Стабильность полученной каталитической системы с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  была оценена после 5ч работы (в растворе, содержащем 1.0 М  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при потенциале 0.40 В. Визуально деградации Pt(Mo)-электродов (полученных из  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) в этих условиях не наблюдалось. После проведения процесса окисления метанола вид циклической вольтамперограммы в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  существенно не изменился. Значительного уменьшения токов окисления метанола, вызванного деградацией электрода, не наблюдалось.

С другой стороны, в процессе окисления метанола при потенциалах  $\geq 0.45$  В наблюдалось осыпание платины с поверхности молибденовых образцов, что приводило к потере каталитической активности. Очевидно, что это связано с растворением молибдена, которое вызывает разрушение Pt(Mo)-электрода.

В главе 4 «Получение Pd(Mo)-электродов и их электрохимические свойства» предпринята попытка получить Pd(Mo)-электроды методом гальванического вытеснения и определить их электрокаталитическую активность в реакциях окисления CO, HCOOH и  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Методика подготовки поверхности Mo-образцов перед осаждением палладия была аналогична изложенной выше.

При введении раствора, содержащего хлорид палладия, в контакт с образцами из металлического молибдена наблюдается быстрый рост потенциала электрода от 0.0 В до 0.50 В, устанавливающегося в результате работы сопряженные реакции:



Учитывая, что в растворе, применявшемся для нанесения палладия, присутствуют хлорид-ионы, возможно их взаимодействие с ионами  $\text{Pd}^{2+}$ , приводящее к образованию комплексных частиц  $\text{PdCl}^+$ ,  $\text{PdCl}_2^0$ ,  $\text{PdCl}_3^-$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и т.д. Комплексообразование будет снижать величину равновесного потенциала катодной реакции. Для того чтобы оценить влияние этого процесса, были составлены уравнения материального баланса по металлу и лиганду (хлорид-ионам):

$$c_{\text{Pd(II)}} = [\text{Pd}^{2+}] \sum_{i=0}^6 \beta_i [\text{Cl}^-]^i; \quad c_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] + [\text{Pd}^{2+}] \sum_{i=1}^6 i \beta_i [\text{Cl}^-]^i, \quad (7)$$

где  $[\text{Pd}^{2+}]$  и  $[\text{Cl}^-]$  – равновесные концентрации ионов  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  соответственно.

Приняв  $c_{\text{Pd(II)}} = 0.01$  М, а  $c_{\text{Cl}^-} = 0.02$  М, получили систему из двух уравнений, содержащую две неизвестные величины – равновесные концентрации ионов  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ , которая была решена при помощи программы MathCAD-13<sup>®</sup>. Полученное значение равновесной концентрации ионов палладия составило  $2.8 \cdot 10^{-6}$  М. Тогда рассчитанный по уравнению Нернста равновесный потенциал пары  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$  равен 0.75 В, т.е. он все равно существенно выше стационарного потенциала в процессе катодного осаждения Pd равного 0.5 В. Конечный потенциал, очевидно, зависит и от других гальванических пар, в которых могут участвовать оксиды молибдена.

При проведении процесса гальванического вытеснения в течение 30 мин на поверхности молибдена формируется достаточно однородный слой палладия (средняя

толщина осадка  $\sim 0.1$  мкм). Соотношение Pd:Mo, определенное с помощью зондового спектрального анализатора, в различных точках на поверхности электрода оказалось близким (табл.2):

**Таблица 2.** Локальный элементный анализ Pt(Mo)-электрода, выполненный с помощью микрорентгеноспектрального анализатора

Точка	Содержание Mo на поверхности, ат.%	Содержание Pd на поверхности, ат.%
1	20.3	78.2
2	18.4	81.3
3	18.0	80.0
4	16.9	82.0

В случае проведения процесса гальванического вытеснения в течение 1 мин на поверхности полученного образца не было зафиксировано равномерного осаждения палладия. На поверхности образуются отдельные Pd-кластеры (3D-структуры). К сожалению, локальная разрешающая способность прибора (микрорентгеноспектрального анализатора сканирующего электронного микроскопа) не позволяет зафиксировать различие химического состава в различных точках поверхности, поскольку линейные размеры палладиевых кластеров существенно меньше 1 мкм, а их распределение близко к равномерному.

Зависимость изменения массы нанесенного палладия от времени проведения процесса контактного вытеснения показала, что скорость осаждения Pd максимальна в первую минуту. При этом в осаждении палладия участвуют наиболее активные участки поверхности. В дальнейшем скорость осаждения палладия становится сравнительно мало изменяющейся со временем. Участок, близкий к линейному, после первой минуты осаждения, можно полагать, отвечает формированию осадка Pd на «неактивной» части поверхности образца Mo. Дальнейшее заметное падение скорости наблюдается при  $t \geq 40$  мин. Интересно, что скорость осаждения палладия не становится равной нулю даже при временах более 60 мин после начала опыта.

По данным  $m, t$ -кривой толщина слоя палладия в предположении, что он беспористый, к 60 мин достигает  $1.3 \times 10^2$  нм (плотность палладия  $12.02$  г/см<sup>3</sup>). Электроосаждение Pd продолжается во времени, поскольку в образующемся осадке палладия присутствуют поры и/или микротрещины, обеспечивающие контакт электролита с поверхностью молибдена.

Интегрирование циклической вольтамперограммы (рис.6) для электрода с нанесенным монослоем адатомов меди в интервале потенциалов 0.09 – 0.30 В позволяет измерить количество водорода  $Q_{H,Cu}$ , растворенного в  $\alpha$ -фазе Pd(H). Количество электричества, измеряемое в водородной области потенциалов на палладиевом электроде без адатомов меди соответствует суммарному количеству сорбированного водорода  $Q_H$  (адсорбированного  $Q_{H,адс}$  и растворенного в  $\alpha$ -фазе Pd(H)).

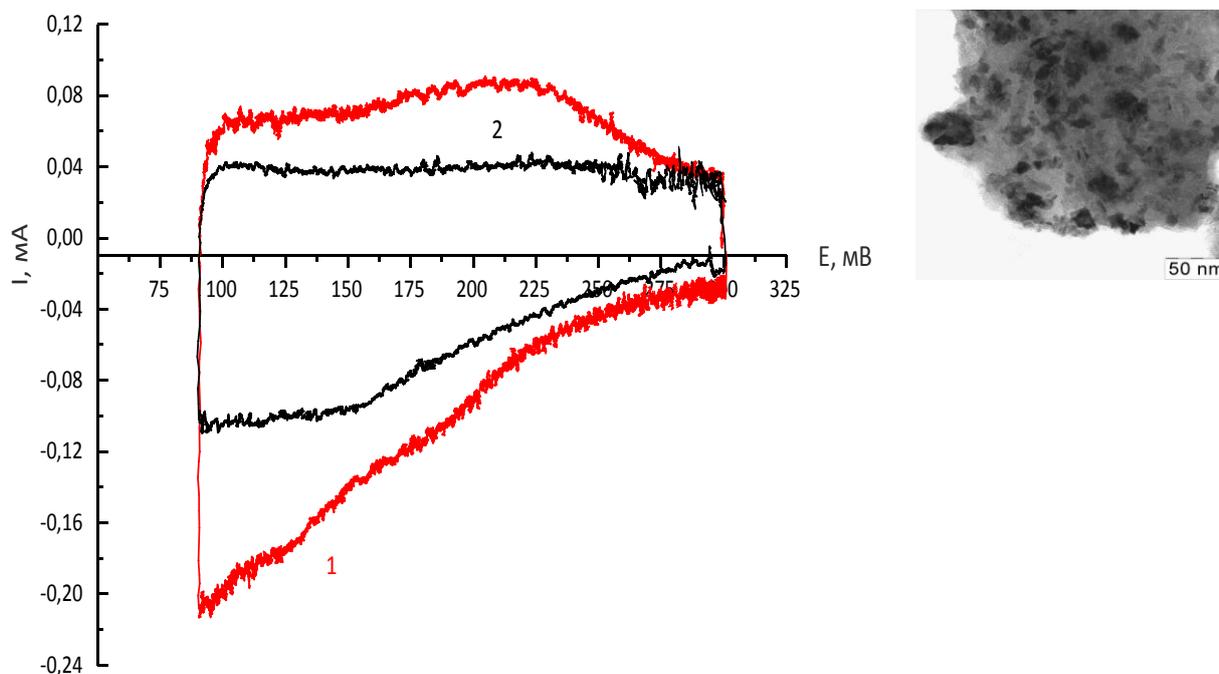


Рис. 6 Циклические вольтамперограммы Pd(Mo)-электрода в 0.5 М  $H_2SO_4$ : 1 – в фоновом растворе; 2 – в фоновом растворе в присутствии монослоя атомов меди. Скорость развертки потенциала – 1 мВ/с. На врезке ПЭМ-изображение Pd(Mo)-осадка (время осаждения – 1 мин).

По разности  $Q_H - Q_{H,Cu}$  (рис.6) рассчитывали  $Q_{H,адс}$  и далее площадь поверхности металлического палладия в предположении, что монослою  $H_{адс}$  отвечает заряд  $210 \text{ мкКл/см}^2$ . Было учтено, что степень заполнения поверхности палладия атомарным водородом при 0.09 В составляет  $\sim 0.6$ . Определение истинной площади поверхности палладия было проведено как по анодному, так и по катодному ходу циклической вольтамперограммы, при этом были получены практически одинаковые величины. Для осадка, образовавшегося в течение 30 мин, удельная площадь поверхности составила  $\sim 25 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для осадка, полученного в течение 1 мин,  $\sim 22 \text{ м}^2/\text{г}$ . Эти величины свидетельствуют о том, что дисперсность полученных осадков палладия в обоих случаях одинакова. Следует отметить, что полученные величины превышают аналогичные для осадков палладия на Pt, полученных путем электроосаждения палладия в потенциостатических условиях из растворов  $PdCl_2 + H_2SO_4$ . Рассчитанные значения фактора шероховатости (отношение истинной площади поверхности палладия к геометрической площади образца) составили 25 ( $t=30$  мин) и 5.5 ( $t=1$  мин). По данным  $m,t$ -кривой средняя толщина слоя Pd, сформировавшегося за 30 мин бестокового осаждения, равна  $\sim 80$  нм (если осадок беспористый). Высокая удельная поверхность достаточно толстого осадка свидетельствует о том, что он состоит из отдельных кристаллитов.

Размер частиц палладия, сформированных на поверхности электрода при проведении процесса гальванического вытеснения в течение 1 мин, был оценен на основании данных ПЭМ (рис.6, врезка). Он составил 5 – 20 нм. Расчет среднего размера частицы палладия по удельной поверхности осадка в предположении о сферической форме

частиц приводит к значению  $\sim 25$  нм. По-видимому, несовпадение связано со слипанием малых частиц Pd (рис.6, врезка).

Путем снятия кривых заряжения определили отношения H/Pd для Pd(Mo)-электродов, соответствующего фазе  $\beta$ -гидрида от потенциала 40 мВ. На кривых была выделена площадка, соответствующая  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переходу. Потенциал этой площадки составляет 62–64 мВ для катодного хода и 52–54 мВ для анодного хода кривой заряжения, что согласуется с литературными данными. Значение H/Pd для образцов с толстым слоем палладия на Mo равно 0.63, что характерно для достаточно больших осадков палладия. В случае образца Pd(Mo), сформированного гальваническим вытеснением в течение 1 мин, соотношение H/Pd несколько меньше и составляет 0.50. Уменьшение соотношения H/Pd для фазы  $\beta$ -гидрида связано с размерным эффектом, проявляющимся при величинах Pd кластеров  $< 10$  нм.

### **Электрохимическое окисление CO на Pd(Mo)-электродах**

Pd-электроды не проявляют существенной каталитической активности в отношении реакций окисления CO и метанола в кислых растворах, что связано с относительно высокими потенциалами начала образования поверхностных оксидов на палладии  $\sim 0.8$  В. Ускоряющее воздействие на эти процессы можно ожидать от добавок к Pd молибдена ввиду присутствия оксидов на молибдене. Целью данной главы работы явилось установление особенностей адсорбции и электроокисления CO на Pd(Mo)-электродах, полученных гальваническим вытеснением.

Адсорбцию CO проводили в потенциостатических условиях в течение 30 мин с последующим удалением растворенного продувкой аргона (30 мин). Для сравнения ряд измерений выполнен на электролитическом осадке Pd на Pt – Pd/Pt (Pd осаждался в таких количествах, чтобы влиянием Pt-подложки можно было пренебречь).

Транзиенты тока при хемосорбции монооксида углерода на Pd(Mo)-электродах, полученные при потенциалах  $E_{\text{адс}}$  0.09 и 0.30 В (рис.7) согласуются с литературными данными, полученными на электролитических осадках Pd. Катодные токи, зафиксированные при 0.30 В, связаны с изменением строения двойного электрического слоя, происходящем при адсорбции монооксида углерода на Pd. Анодные токи при  $E_{\text{адс}} = 0.09$  В в основном связаны с вытеснением  $H_{\text{адс}}$ . Потенциал полного нулевого заряда при адсорбции диполей CO сильно смещается в положительную сторону.

Определение заряда, соответствующего адсорбции CO при  $E_{\text{адс}} = 0.30$  В дает значение  $\sim 39$  мкКл/см<sup>2</sup> истинной поверхности Pd. На электролитических осадках Pd эта величина несколько больше (52 мкКл/см<sup>2</sup>). Уменьшение удельного заряда можно связать с влиянием молибдена на состояние адсорбированных диполей CO на поверхности Pd.

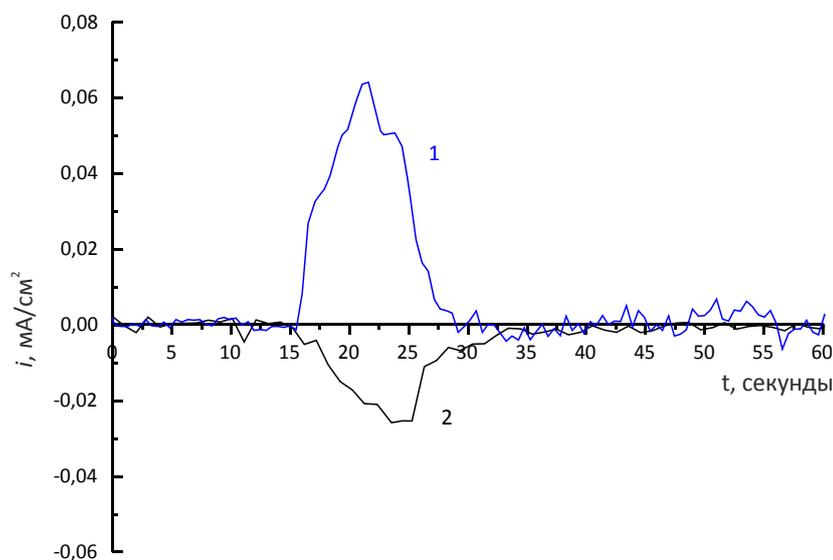


Рис. 7 Потенциостатические транзистенты тока после введения СО в контакт с Pd(Mo)-электродами в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциалах E<sub>адс</sub>, мВ:  
1 – 90; 2 – 300.

Адсорбированный на поверхности палладия СО подавляет адсорбцию водорода на палладии, что приводит к уменьшению величины заряда, фиксируемого на циклических вольтамперограммах при потенциалах 0.09 – 0.30 В (рис.8). Из сопоставления вольтамперограммы, полученной после накопления СО при потенциале 0.30 В (кривая 2), и кривой, полученной после осаждения монослоя адатомов меди (кривая 3), видно, что степень подавления адсорбции водорода в этих случаях практически одинакова. Следовательно, при 0.30 В монооксид углерода образует монослой на Pd.

В случае адсорбции СО при потенциале 0.40 В степень подавления токов в водородной области существенно ниже (рис.8, кривая 4). Следовательно, степень блокировки поверхности палладия монооксидом углерода при этом потенциале меньше, что наиболее реально объяснить немонослойным заполнением поверхности СО<sub>адс</sub>. Этот результат отличается от полученного на Pd/Pt-электроре, на котором монослой СО формируется на поверхности палладия и при потенциалах ≥ 0.4 В (до ~0.6 В). Уменьшение количества адсорбированного монооксида углерода, очевидно, связано с частичным окислением адсорбата СО оксидами молибдена, присутствующим по границе Pd/Mo.

Разница зарядов водородной области Pd (0.09 – 0.30 В) при адсорбции СО при потенциалах 0.40 и 0.30 В составляет 950 мкКл, что соответствует площади поверхности ~4.0 см<sup>2</sup> (общая поверхность – 11.5 см<sup>2</sup>). Эта часть поверхности при E<sub>адс</sub>=0.40 В свободна от монооксида углерода (~30%). Существенное снижение степени блокировки поверхности молекулами СО при E<sub>адс</sub> = 0.40 В связано со значительной протяженностью границ палладий/молибден вследствие образование нанометровых кластеров Pd на поверхности молибдена. На них и происходит окисление адсорбированных молекул монооксида углерода.

Частичное окисление СО<sub>адс</sub> при 0.4 В подтверждено следующим опытом. После накопления монослоя СО при 300 мВ потенциал электрода был изменен до 400 мВ. В первые секунды после переключения E наблюдались анодные токи, существенно превышающие токи, зафиксированные в фоновом растворе.

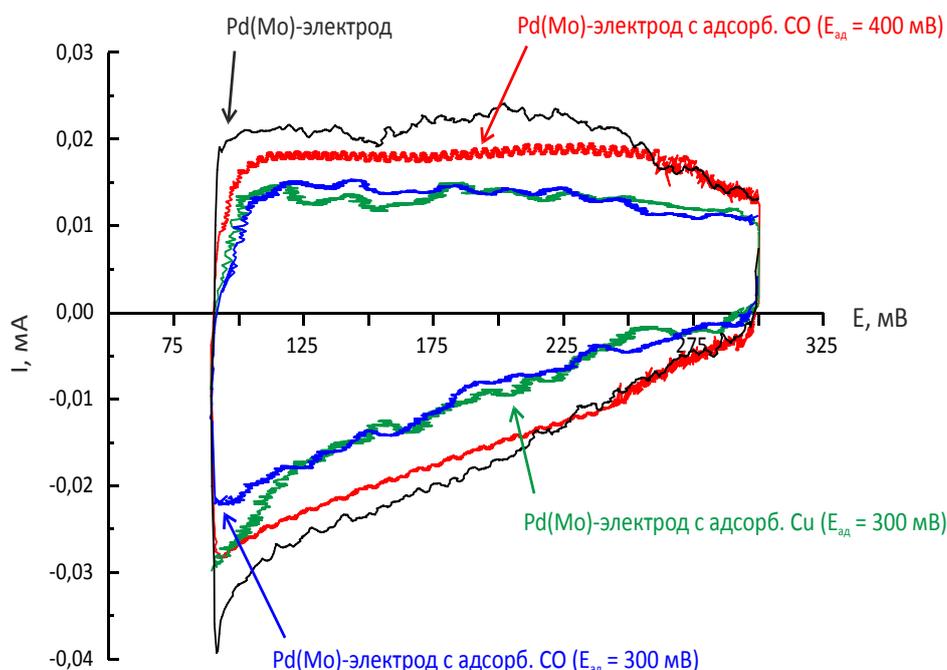


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы Pd(Mo)-электрода в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

Интегрированием потенциостатических транзиентов тока был определен заряд, затраченный на окисление адсорбированных молекул СО. Он составил ~ 1200 мкКл. При интерпретации этой величины следует учитывать, что СО адсорбируется на Pd как в мостиковой, так и в линейной форме. Согласно литературным данным десорбции адсорбированного слоя СО с поверхности палладия соответствует заряд 320 мкКл/см<sup>2</sup>. Использование этой величины приводит к значению площади палладия, освободившейся от монооксида углерода, равной 3.7 см<sup>2</sup>, что близко к оценке, сделанной выше по водородной области циклических вольтамперограмм. Следует отметить, что приведенный расчет носит приближенный характер, поскольку при адсорбции (десорбции) СО на палладии происходит изменение строения двойного электрического слоя. Учесть токи заряжения трудно.

Полученные Pd(Mo)-электроды показали хорошую каталитическую активность в реакции электроокисления растворенного в электролите СО. Согласно потенциодинамической поляризационной кривой ( $v = 1$  мВ/с), зафиксированной в растворе, насыщенном монооксидом углерода, окисление СО начинается при потенциале ~0.33 В (рис.9, кривая 1). Небольшие катодные токи, наблюдающиеся в системе при  $E < 0.33$  В связаны с восстановлением молекулярного кислорода, который в следовых количествах остается в ячейки даже после длительной продувки аргоном (30 мин). С другой стороны, на Pd/Pt-электродах не удалось обнаружить окисления СО во всем исследованном интервале потенциалов (рис.9, кривая 3). Небольшие анодные токи на кривой 2 при  $E$ , близких к 400 мВ, указывают на начало окисления Мо. Потенциал начала окисления растворенного монооксида углерода на Pd(Mo) близок к найденному в для Pt(Mo)/С-электродов. Окисление растворенного СО, по-видимому, протекает через слабосвязанные формы монооксида углерода на участках поверхности, свободных от адсорбата.

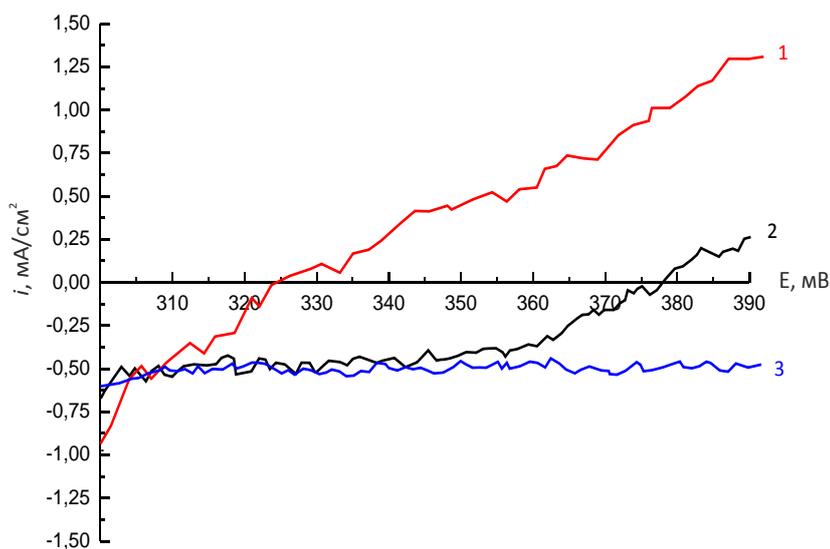


Рис. 9 Потенциодинамические поляризационные кривые Pd(Mo)- (1,2) и Pd/Pt-(3) электродов ( $v = 1$  мВ/с):

1,3 – в растворе, насыщенном СО;

2 – холостой опыт.

Фон – 0.5 М  $H_2SO_4$ .

Таким образом, в работе установлено частичное окисление  $CO_{адс}$  на Pd(Mo)-электродах при  $E < 0.4$  В. Это делает возможным окисление и растворенного СО на Pd частицах при существенно более низких потенциалах, чем в отсутствие молибденовой подложки.

### Окисление муравьиной кислоты и метанола на Pd(Mo)-электродах

Целью данной части работы было получение достоверной информации о кинетике окисления муравьиной кислоты и метанола на Pd(Mo)-электродах.

Электроокисление муравьиной кислоты в потенциостатических условиях на Pd(Mo)-электродах характеризуется достаточно длительным временем достижения стационарного тока ( $\approx 5000$  с). Этот эффект наблюдался ранее для электролитических осадков Pd и связывался с постепенной «блокировкой» наиболее активных мест для адсорбции  $HCOOH$  продуктами прочной хемосорбции. Скорости электроокисления  $HCOOH$  на Pd(Mo)-электроде с толстым слоем палладия близки к таковым для Pd/Pt-электрода (при отнесении токов к истинной поверхности Pd), т.е. и в этом случае молибден выступает как достаточно инертная подложка.

Для Pd(Mo)-электрода с небольшой массой нанесенного палладия (0.05 мг, 1 мин осаждения) стационарные токи окисления муравьиной кислоты (кривая 1 рис.10) во всей исследованной области потенциалов несколько ниже, чем на Pd/Pt (кривая 3 рис.10). Известно, что лимитирующей стадией процесса электроокисления  $HCOOH$  является процесс дегидрирования ее молекул. Присутствие оксидов молибдена на поверхности электрода, очевидно, снижает скорость деструкции молекул муравьиной кислоты по границе Pd | Мо.

Коэффициенты наклона  $E, \lg i$ -зависимостей на исследованных Pd(Mo)- и Pd/Pt-электродах в области низких  $E$  ( $\leq 240$  мВ) составляют 100 – 120 мВ. Это подтверждает предположение о том, что лимитирующей стадией реакции электроокисления муравьиной кислоты на Pd(Mo)-электродах, как и на Pd/Pt-электроде, является процесс дегидрирования ее молекул.

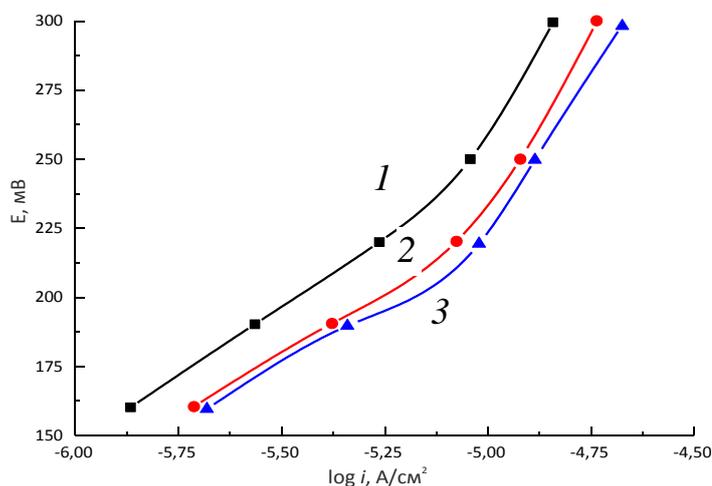


Рис. 10 Стационарные поляризационные кривые окисления муравьиной кислоты:  
 1 – на Pd(Mo)-электроре (время осаждения – 1 мин);  
 2 – на Pd(Mo)-электроре (время осаждения – 30 мин);  
 3 – на Pd/Pt-электроре.

Была предпринята попытка электроокисления метанола на полученных Pd(Mo)-электродах (рис.11). Ее осуществление было связано со значительными экспериментальными трудностями, поскольку истинная площадь поверхности палладия достаточно мала. По этой причине токи электроокисления метанола были также малы и при  $E < 350$  мВ сопоставимы с диффузионными токами восстановления следов кислорода (начальный участок кривых на рис.11), в небольших количествах сохраняющихся в растворе фона (0.5 М  $H_2SO_4$ ) даже после длительного пропускания аргона ( $> 1$  ч).

При потенциале 0.40 В после смены раствора 0.5 М  $H_2SO_4$  на раствор 1М  $CH_3OH + 0.5M H_2SO_4$  на Pd(Mo)-электроре были зафиксированы анодные токи (кривая 1 рис.11), очевидно, связанные с процессом электроокисления метанола. На Pd/Pt-электроре в аналогичном опыте небольшой фоновый катодный ток сохранялся практически неизменным (кривая 2 рис.11), что согласуется с литературными данными об отсутствии электроокисления  $CH_3OH$  на Pd-электродах при потенциалах двойнослойной области.

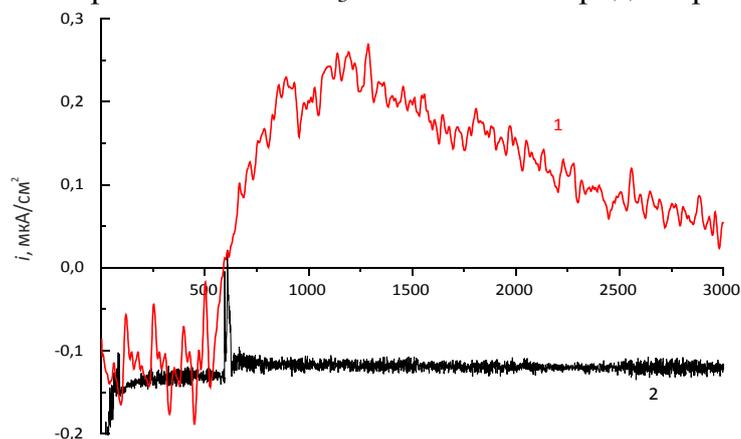


Рис. 11 Потенциостатический транзистент ( $i, t$ -зависимость) окисления метанола на Pd(Mo)- (1) и Pd/Pt-электродах (2) (время осаждения – 1 мин) при  $E = 400$  мВ.

Таким образом, можно говорить о небольшом промотирующем действии оксидов молибдена на процесс окисления метилового спирта на Pd. Отмеченный эффект наблюдается и на Pt(Mo)-электроре. Поскольку окисление метанола, в отличие от окисления муравьиной кислоты, протекает с участием адсорбированного кислорода, присутствие оксидов по границе Pd|Mo, вероятно, и активирует электроокисление  $CH_3OH$ . К сожалению, растворение Mo при  $E > 420$  мВ не позволило проверить наличие обсуждаемого эффекта при более высоких потенциалах.

### Результаты и выводы

1. Методом гальванического вытеснения могут быть получены Pt(Mo)- и Pd(Mo)-электроды. По причине присутствия оксидов на поверхности молибдена металлы платиновой группы осаждаются на поверхность Mo-образца в виде отдельных кластеров. Наиболее неравномерное осаждение благородного металла было зафиксировано в случае проведения процесса гальванического вытеснения с использованием соединений Pt(IV); наиболее равномерное – при применении соединений Pd(II).
2. Pt(Mo)-электроды проявляют каталитическую активность в отношении реакции электроокисления метанола при  $E = 0.35 - 0.40$  В. Окисление метанола преимущественно происходит по границам раздела фаз Pt | оксиды молибдена. Полученная каталитическая система устойчива в процессе электроокисления метанола в указанной области потенциалов.
3. Влияние молибденовой подложки на электрохимические свойства Pd(Mo)-электродов проявляется лишь для осадков небольшой толщины (время осаждения – 1 минута). В целом, молибден ведет себя как относительно инертная подложка по отношению к палладию.
4. Pd(Mo)-электроды проявляют каталитическую активность в отношении реакции окисления растворенного в электролите CO, что, по-видимому, связано со снижением степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами монооксида углерода. Электроокисление CO, по-видимому, протекает через слабосвязанные формы монооксида углерода на участках поверхности электрода, свободных от адсорбата.
5. На Pd(Mo)-электродах было обнаружено снижение токов электроокисления муравьиной кислоты, что связано с некоторым замедлением процесса дегидрирования молекул HCOOH. Снижение токов дегидрирования также наблюдалось и для Pt(Mo)- и Pt-MoO<sub>x</sub>-электродов (в процессе электроокисления метанола).
6. На Pd(Mo)-электроде были зафиксированы токи электроокисления метанола при  $E = 0.40$  В, отсутствующие на Pd/Pt-электроде.

### Список публикаций по теме диссертации

1. В.В. Кузнецов, Б.И. Подловченко, **К.В. Кавыршина**, Ю.М. Максимов Окисление метанола на Pt(Mo)-электродах, полученных методом гальванического вытеснения. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 12. С. 1446–1452.
2. В.В. Кузнецов, **К.В. Кавыршина**, Б.И. Подловченко Особенности формирования и электрокаталитические свойства осадков Pd на Mo, полученных гальваническим вытеснением // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 4. С. 513–520.
3. V. V. Kuznetsov, **K. V. Kavyrshina**, B. I. Podlovchenko Carbon monoxide adsorption and electrooxidation at a Pt(Mo)electrode prepared by galvanic displacement. // Mendeleev Communications. 2012. V. 22. № 4. P. 206–207.
4. V. V. Kuznetsov, B. I. Podlovchenko, **K. V. Kavyrshina** “Electrooxidation of methanol at Pt(Mo)-electrodes” // IX Международный Фрумкинский симпозиум (Москва, 2010).