

УДК 544.653.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР И НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА PdNi И ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2024 г. В. К. Кочергин^a, Н. С. Комарова^a, А. С. Коткин^a, И. И. Ходос^b, Р. А. Манжос^{a, *},
А. Г. Кривенко^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ул. Осипяна, 6,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята к публикации 11.04.2024 г.

Методом электрохимического диспергирования синтезированы наноконпозиты малослойных графеновых структур и наночастиц сплава PdNi. Показано, что химическая модификация композитов приводит к существенному повышению их электрокаталитической активности в реакции окисления метанола.

Ключевые слова: электрохимическое диспергирование металлов, сплав PdNi, малослойные графеновые структуры, реакция окисления метанола

DOI: 10.31857/S0424857024090021, EDN: OIBWYI

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF A COMPOSITE OF FEW-LAYER GRAPHENE STRUCTURES WITH PdNi ALLOY NANOPARTICLES AND ITS ELECTROCATALYTIC ACTIVITY IN THE OXIDATION OF METHANOL

© 2024 г. V. K. Kochergin^a, N. S. Komarova^a, A. S. Kotkin^a, I. I. Khodos^b, R. A. Manzhos^{a, *},
A. G. Krivenko^a

^aFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, Russia

^bInstitute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Moscow oblast, Russia

*e-mail: rmanzhos@yandex.ru

Received March 1, 2024; revised April 10, 2024; accepted April 11, 2024

Nanocomposites of few-layer graphene structures with PdNi alloy nanoparticles were synthesized using the electrochemical dispersion method. The chemical modification of composites was shown to lead to a significant increase in their electrocatalytic activity towards the methanol oxidation reaction.

Keywords: electrochemical dispersion of metals, PdNi alloy, few-layer graphene structures, methanol oxidation reaction

ВВЕДЕНИЕ

Прямые метанольные топливные элементы (ПМТЭ) с протонообменными и анионообменными мембранами являются важным элементом широкого спектра химических источников энергии, и их исследованию и разработке экспериментальных образцов в последнее время уделяется большое внимание [1–3]. Однако одной из главных проблем практического использования ПМТЭ является особенность механизма реакции окисления метанола (РОМ), заключающаяся в неизбежном образовании ряда интермедиатов (ИМ), которые, как правило, прочно адсорбируясь на поверхности катализатора, подавляют его активность. В настоящее время в качестве электродных материалов анодного блока ПМТЭ в основном используются металлические или биметаллические наноструктуры, большая часть которых содержит платину в своем составе [4]. В то же время использование платины имеет такие существенные недостатки, как отравление катализатора СО, который является одним из ИМ электроокисления метанола, а также высокая стоимость и ограниченные ресурсы платины в природе. В качестве альтернативы платине были предприняты попытки использования палладия из-за меньших проблем отравления в РОМ [5]. Однако и для таких катализаторов накопление отравляющих веществ в ходе длительной эксплуатации является неизбежным и может значительно снизить их каталитическую эффективность [1, 2]. При поиске решения этой проблемы ПМТЭ в последнее время большое внимание стало уделяться исследованию наночастиц сплавов PdNi, наносимых на различные аллотропы углерода. Ряд авторов продемонстрировали, что добавление никеля к Pd [6, 7] повышает эффективность этого материала, что было объяснено, по аналогии со сплавами PtNi [8, 9], адсорбцией ионов OH^- на поверхности оксидов Ni, которые способствуют окислению и удалению СО с поверхности. Среди многочисленных способов синтеза таких структур в последние годы выделяется электрохимический подход. Интерес к исследованию именно этого метода обусловлен его относительной простотой, технологичностью, а также необходимостью разработки нового поколения катализаторов для ПМТЭ и других химических источников энергии. Кроме этого, преимущество такого подхода заключается как в возможности одностадийного получения наночастиц сплавов любого состава, так

и в способности путем варьирования условий проведения синтеза регулировать морфологию получаемых наносплавов [10, 11].

В настоящей работе методом электролизного распыления металлов и электрохимического расщепления графита впервые осуществлен одностадийный синтез нанокompозитов, представляющих из себя малослойные графеновые структуры (МГС), поверхность которых декорирована биметаллическими наночастицами PdNi. Было показано, что наилучшая электрокаталитическая активность исследованных композитов достигается в результате их химической модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали NaOH (“ч.д.а.”), KOH (“ч.д.а.”), CH_3OH (“х.ч.”), графит марки ГР-280, коммерческий катализатор Pt/Vulcan XC-72 (Pt/C) с массовым содержанием Pt, равным 40%. Синтез композитов осуществлялся при совмещении процессов электролизного распыления металла и электрохимического расщепления графита, инициируемых подачей импульсов напряжения амплитудой до 75 В, продолжительностью 2 мс, высокой скоростью нарастания < 0.5 мкс и частотой повторения 98 Гц на металлический $\text{Pd}_{0.37}\text{Ni}_{0.63}$ (твердый раствор с весовым соотношением компонентов 1:1) и графитовый электроды. В результате происходило одновременное диспергирование электрода из сплава PdNi и электрохимическое расщепление графита с образованием малослойных графеновых структур, которые служат подложкой для осаждения частиц наносплава, что препятствует их агломерации и позволяет в одну стадию получить композитный катализатор PdNi/МГС. Описание установки и основных физических и химических процессов, характерных для синтеза МГС при расщеплении графита, приведены в [12]. Полученную суспензию нанокompозита очищали от следов электролита по близкой к стандартной методике, описанной в [12]. Далее предварительно обработанную ультразвуком суспензию PdNi/МГС делили на две равные части, одну из которых использовали для приготовления каталитических чернил с PdNi/МГС, а ко второй добавляли раствор $\sim 2\text{M}$ H_2SO_4 и выдерживали в течение ~ 2 сут, после чего отделяли от кислоты и промывали дистиллированной водой на трековой мембране. Модифицированный таким образом

катализатор ($\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$) диспергировали в воде, доводя объем суспензии до первоначального.

Образцы для сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) готовили по методике, аналогичной приведенной в [13]. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия) и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония). Спектры РФЭС регистрировали с помощью Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия).

Каталитическую активность полученных композитов в РОМ оценивали в растворе $1\text{M CH}_3\text{OH} + 0.1\text{M KOH}$ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd., Япония) с использованием потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия). Рабочим электродом служил диск из стеклоуглерода (СУ) диаметром 3 мм, запрессованный в полиэфирэфиркетон, на поверхность которого наносился катализатор, вспомогательным электродом — платиновая проволока, электродом сравнения — Ag/AgCl (нас. KCl)-электрод, все величины потенциалов (E) пересчитаны и приведены в шкале обратимого водородного электрода (о.в.э.). Способ приготовления рабочих электродов для всех типов катализаторов не отличался от описанного в [13]. Загрузка катализаторов на СУ-электроде

составляла $\sim 0.24\text{ мг/см}^2$ ($\text{PdNi}/\text{МГС}$), $\sim 0.12\text{ мг/см}^2$ ($\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$) и $\sim 0.25\text{ мг/см}^2$ (Pt/C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение СЭМ- и ПЭМ-изображений $\text{PdNi}/\text{МГС}$ и $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$ (рис. 1а, 2а и 1б, 2б соответственно) указывает на существенное различие их морфологий. В случае $\text{PdNi}/\text{МГС}$ поверхность МГС практически полностью покрыта рыхлым слоем частиц наносплава (рис. 1а), в то время как на рис. 1б можно различить отдельные листы графеноподобных структур с характерными латеральными размерами $\sim 0.5\text{ мкм}$.

ПЭМ-изображения и соответствующие электронограммы $\text{PdNi}/\text{МГС}$ и $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$ (рис. 2а и 2б соответственно) также свидетельствуют о существенном различии их морфологий. Для $\text{PdNi}/\text{МГС}$ характерно наличие наночастиц с бимодальным распределением по размерам: веретенообразных частиц размером несколько десятков нанометров и многочисленных более мелких монокристаллических структур размером $\sim 5\text{ нм}$. Аналогичным образом на электронограмме можно выделить два типа дифракционных колец: дискретные кольца, соответствующие палладию, и диффузные, отвечающие наночастицам никеля размером порядка 5 нм . Измерения межплоскостных расстояний подтвердили, что более крупные частицы состоят в основном из PdNi , а мелкие — преимущественно из Ni . На ПЭМ-изображении образца $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$ (рис. 2б) нет частиц размером $\sim 5\text{ нм}$. Как следует из анализа электронограммы

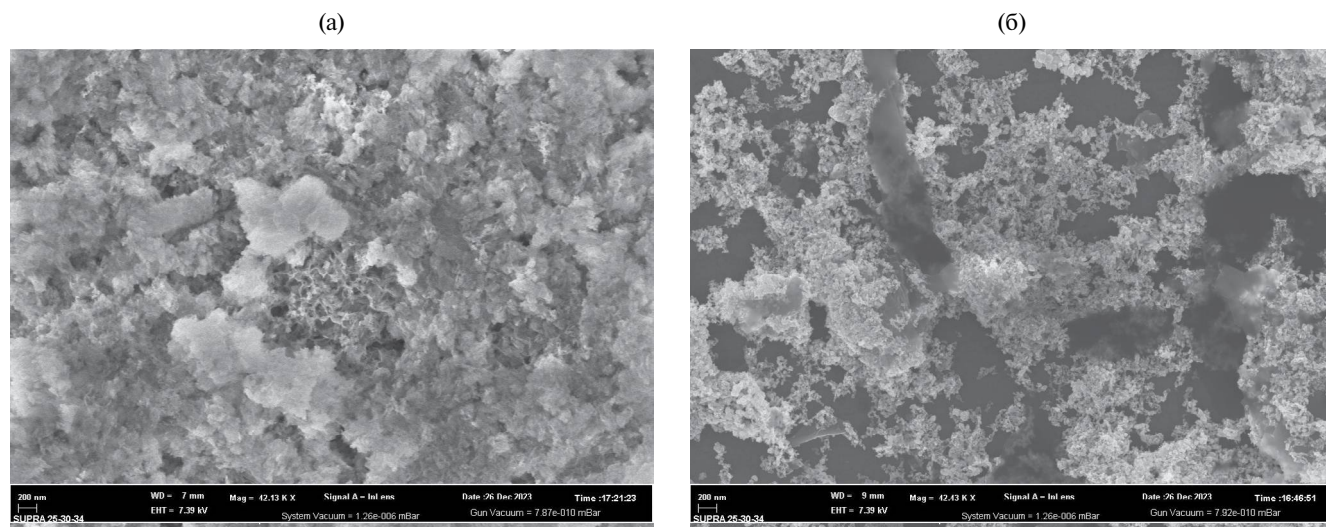


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов $\text{PdNi}/\text{МГС}$ (а) и $\text{PdNi}_{\text{мод}}/\text{МГС}$ (б).

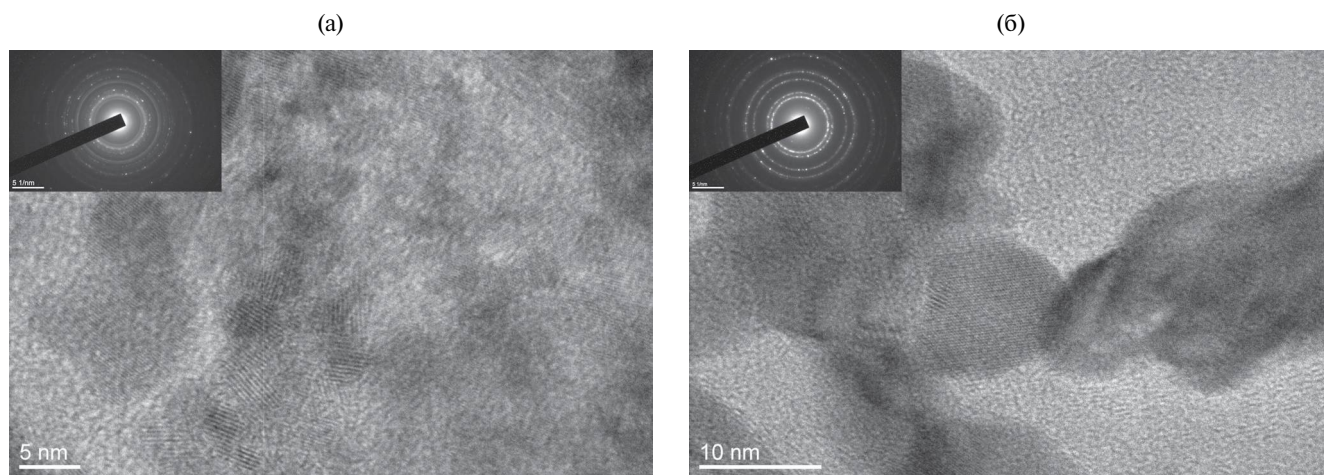


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов PdNi/МГС (а) и PdNi_{мод}/МГС (б). На врезках приведены соответствующие электронограммы.

(врезка на рис. 2б), в образце не осталось Ni-наночастиц, присутствуют только частицы Pd с заметно меньшим, чем в исходном композите, содержанием Ni.

По данным РФЭС, содержание Pd и Ni в поверхностном слое образца PdNi/МГС составляет 2.8 и 5.5 ат. %, а на поверхности оставшихся после модификации металлических частиц в образце PdNi_{мод}/МГС содержится только палладий (9.7 ат. %). Также из данных анализа следует, что содержание углерода и кислорода составляет, соответственно, 46.2 и 45.5 ат. % для PdNi/МГС и 53.2 и 37.1 ат. % для PdNi_{мод}/МГС, т. е. после обработки кислотой содержание кислорода в катализаторе уменьшается на ~8%, что может быть обусловлено присутствием в образце PdNi/МГС

оксидов/гидроксидов никеля, которые растворяются в кислоте. Опираясь на приведенные данные по содержанию палладия в образцах, массу палладия в каталитическом слое на СУ-электродах можно оценить в 3 и 4 мкг для PdNi/МГС и PdNi_{мод}/МГС соответственно.

Электрохимически активную площадь (ЭХАП) Pd оценивали по адсорбции кислорода из ЦВА-кривых, измеренных в деаэрированном растворе 0.1 М КОН в интервале потенциалов от 100 до 1250 мВ со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с (рис. 3а), в предположении, что формирование монослоя кислорода на палладии завершается при потенциале 1250 мВ [14]. Оказалось, что ЭХАП палладия возрастает от ~0.02

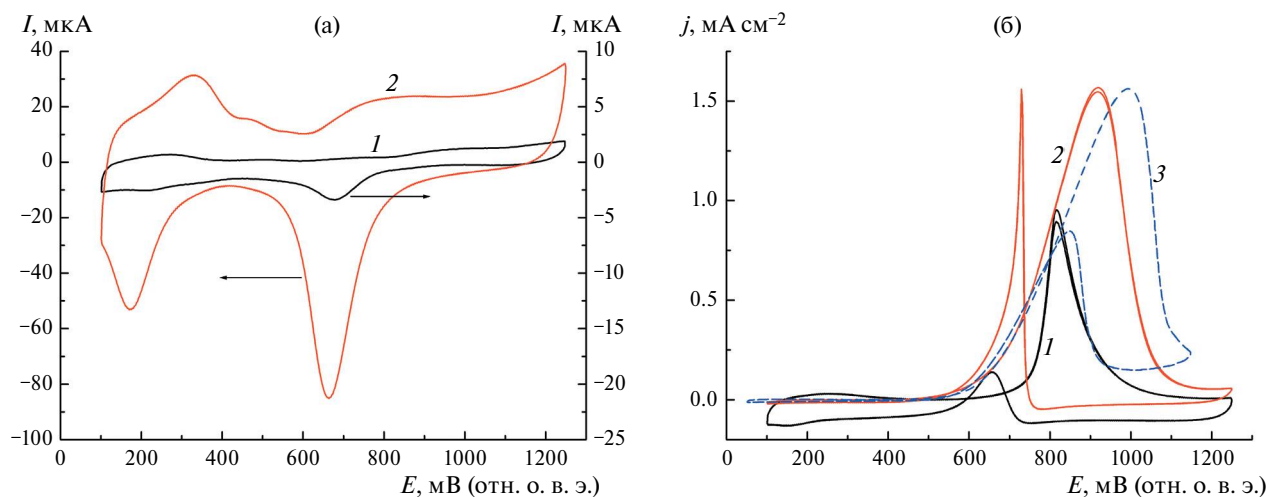


Рис. 3. (а) ЦВА для PdNi/МГС (1) и PdNi_{мод}/МГС (2), деаэрированный раствор 0.1 М КОН, 50 мВ/с. (б) Окисление метанола на PdNi/МГС (1), PdNi_{мод}/МГС (2) и Pt/C (3), деаэрированный раствор 0.1 М КОН + 1 М CH₃OH, 50 мВ/с, 2000 об/мин.

до $\sim 0.5 \text{ см}^2$, т. е. в ~ 25 раз, после обработки катализатора в серной кислоте.

Реакцию окисления метанола исследовали при вращении электрода со скоростью 2000 об/мин для устранения диффузионных ограничений. Обнаружено определенное увеличение плотности тока РОМ (тока, отнесенного к ЭХАП Pd) в ~ 1.7 раза после выдерживания PdNi/МГС в 2 М H_2SO_4 (рис. 3б). В табл. 1 приведены значения ЭХАП, удельной ЭХАП, потенциала начала окисления метанола, потенциала и плотности тока пика окисления метанола на анодном ходе развертки потенциала. Как можно видеть, по плотности тока окисления метанола образец PdNi_{мод}/МГС сопоставим с коммерческим Pt/C-катализатором, а по потенциалу начала окисления несколько превосходит данный платиновый катализатор. Совокупность полученных результатов позволяет предположить по аналогии с работой [11], что в результате модификации PdNi/МГС происходит трансформация относительно больших наночастиц сплава в своеобразные core-shell структуры, состоящие из ядра PdNi, покрытого оболочкой пористого Pd. Интересно отметить принципиальное отличие электрохимических характеристик синтезированных наноконкомпозитов от свой-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность использования метода электрохимического диспергирования сплавов, совмещенного с электрохимическим расщеплением графита, для получения в одностадийном процессе малослойных графеновых структур, декорированных частицами наносплава PdNi. Исследована каталитическая активность синтезированного композита в реакции окисления метанола до и после его обработки раствором серной кислоты. Показано, что такая обработка позволяет получить катализатор реакции окисления метанола, не уступающий по активности коммерческому Pt/C-катализатору.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания 124013000692-4 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuo, Y., Sheng, W., Tao, W., and Li, Z., Direct methanol fuel cells system—A review of dual-role electrocatalysts for oxygen reduction and methanol oxidation, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2022, vol. 114, p. 29.
2. Kaur, A., Kaur, G., Singh, P.P., and Kaushal, S., Supported bimetallic nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 15820.
3. Tong, Y., Yan, X., Liang, J., and Dou, S. X., Metal-based electrocatalysts for methanol electro-oxidation: Progress, opportunities, and challenges, *Small*, 2021, vol. 17, p. 1904126.
4. Burhan, H., Cellat, K., Yilmaz, G., and Şen, F., Chapter 3 - Direct methanol fuel cells (DMFCs), In: Akay, R.G., Yurtcan, A.B. editors, *Direct liq. Fuel cells. Academic Press*, 2021, p. 71.
5. Yang, H., Geng, L., Zhang, Y., Chang, G., Zhang, Z., Liu, X., Lei, M., and He, Y., Graphene-templated synthesis of palladium nanoplates as novel electrocatalyst for direct methanol fuel cell, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 466, p. 385.
6. Amin, R.S., Abdel Hameed, R.M., El-Khatib, K.M., and Elsayed Youssef, M., Electrocatalytic activity of nanostructured Ni and Pd—Ni on Vulcan XC-72R carbon black for methanol oxidation in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 2026.

Таблица 1. Величины ЭХАП, потенциал начала окисления, потенциал и плотность тока пика окисления метанола на анодном ходе развертки потенциала

Образец	ЭХАП, см^2	ЭХАП _{уд} , $\text{м}^2/\text{г}$	$E_{\text{н.о.}}$, мВ	$E_{\text{п}}$, мВ	$j_{\text{п}}$, $\text{мА}/\text{см}^2$
PdNi/МГС	0.02	0.7 ± 0.2	600	815	0.9
PdNi _{мод} /МГС	0.51	12.5 ± 4	500	920	1.55
Pt/C	1.27	18.0 ± 6	550	955	1.55

Примечание. ЭХАП_{уд} — истинная площадь поверхности палладия или платины, отнесенная к массе металла, $E_{\text{н.о.}}$ — потенциал начала окисления, $E_{\text{п}}$ — потенциал пика, $j_{\text{п}}$ — плотность тока пика (ток пика, отнесенный к ЭХАП).

ств нанопроволок, получаемых методом лазерной абляции из аналогичного по составу сплава PdNi в сверхтекучем гелии [15]. В последнем случае ЭХАП палладия была близка к 0, однако электрохимическое поведение нанопроволок полностью соответствовало палладию, что было объяснено отсутствием влияния тонкого слоя Ni на кинетику электронного переноса материнского Pd.

7. Calderón, J.C., Nieto-Monge, M.J., Pérez-Rodríguez, S., Pardo, J.I., Moliner, R., and Lázaro, M.J., Palladium–nickel catalysts supported on different chemically-treated carbon blacks for methanol oxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 19556.
8. Lu, S., Li, H., Sun, J., and Zhuang, Z., Promoting the methanol oxidation catalytic activity by introducing surface nickel on platinum nanoparticles, *Nano Res.*, 2017, vol. 11, p. 2058.
9. Park, K.-W., Choi, J.-H., Kwon, B.-K., Lee, S.-A., Sung, Y.-E., Ha, H.-Y., Hong, S.-A., Kim, H., and Wieckowski, A., Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation, *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, p. 1869.
10. Фаддеев, Н.А., Куриганова, А.Б., Леонтьев, И.Н., Смирнова, Н.В. Электроактивные материалы на основе палладия для экологического катализа. Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 507. С. 59. [Faddeev, N.A., Kuriganova, A.B., Leont'ev, I.N., and Smirnova, N.V., Palladium-based electroactive materials for environmental catalysis, *Dokl. Phys. Chem.*, 2022, vol. 507, p. 139.]
11. Pavlets, A.S., Alekseenko, A.A., Tabachkova, N.Yu., Safronenko, O.I., Nikulin, A.Yu., Alekseenko, D.V., and Guterman, V.E., A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 5355.
12. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Кочергин, В.К., Малков, Г.В., Тарасов, А.Е., Пивень, Н.П. Плазмоэлектрохимический синтез малослойных графеновых структур для модификации эпоксидного связующего. *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. С. 243. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Malkov, G.V., Tarasov, A.E., and Piven, N.P., Plasma electrochemical synthesis of few-layer graphene structures for modification of epoxy binder, *High Energy Chem.*, 2019, vol. 53, p. 254.]
13. Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Khodos, I.I., and Krivenko A.G., One-step synthesis of nitrogen-doped few-layer graphene structures decorated with $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ nanoparticles for highly efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *Mendelev Commun.*, 2022, vol. 32, p. 494.
14. Podlovchenko, B.I., Maksimov, Yu.M., Volkov, D.S., and Evlashin, S.A., Codeposition of Pd and Pb and electrocatalytic properties of their composite, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 858, p. 113787.
15. Манжос, Р.А., Кочергин, В.К., Кривенко, А.Г., Ходос, И.И., Карабулин, А.В., Матюшенко В.И. Окисление формальдегида на PdNi-нанонитях, синтезированных в сверхтекучем гелии. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 554. [Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Krivenko, A.G., Khodos, I.I., Karabulin, A.V., and Matyushenko, V.I., Oxidation of formaldehyde on PdNi nanowires synthesized in superfluid helium, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol.