

УДК 520.607

Палладийсодержащие катализаторы электроокисления муравьиной кислоты на подложках карбидов молибдена и вольфрама

Кузнецов Виталий Владимирович¹

vitkuzn1@mail.ru

SPIN-код: 1139-4944

Черкасов Денис Игоревич^{1(*)}

vovchik12345@list.ru

Ханин Дмитрий Анатольевич²

cska8lover@yandex.ru

Филатова Елена Алексеевна³

filatova1604@mail.ru

SPIN-код: 6329-8660

Шаталов Кирилл Ильич³

kirill_shatalov@mail.ru

SPIN-код: 2758-2758

Болдырев Вениамин Станиславович⁴

boldyrev.v.s@bmstu.ru

SPIN-код: 6459-7608

¹ ИФХЭ РАН, Москва, Россия² НИЯУ МИФИ, Москва, Россия³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия⁴ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. В данной работе наночастицы Pt/Pd с различным атомным соотношением металлов были осаждены на карбиды молибдена и вольфрама, которые предварительно были нанесены на поверхность стеклоуглеродного электрода. Полученные материалы были исследованы комплексом современных физических и физико-химических методов. Электрохимически активная площадь поверхности палладия (EASA) была определена по величине заряда, пошедшего на десорбцию предварительно накопленного моно слоя СО ($E_{\text{нак}} = 100$ мВ (о.в.э.), $t = 10$ мин). Полученные образцы катализаторов проявили стабильный каталитический эффект в реакции электрохимического окисления муравьиной кислоты (РЭОМК) в области потенциалов 0,15–0,35 В, что представляет интерес для практики низкотемпературных топливных элементов. Токи РЭОМК в расчете на EASA (PdPt) и массу благородных металлов стабильны во времени и сопоставимы, а, в ряде случаев, и выше по сравнению с палладиевым электродом, полученным электроосаждением палладия на стеклоуглеродную подложку.

Ключевые слова: композитные материалы, вольтамперометрия, каталитическая активность, карбиды вольфрама и молибдена, электроокисление муравьиной кислоты

Palladium - containing catalysts for electrooxidation of formic acid on molybdenum and tungsten carbide substrates

Kuznetsov Vitaly Vladimirovich¹

vitkuzn1@mail.ru
SPIN-code: 1139-4944

Cherkasov Denis Igorevich^{1(*)}

vovchik12345@list.ru

Khanin Dmitry Anatol'evich²

cska8lover@yandex.ru

Filatova Elena Alekseevna³

filatova1604@mail.ru
SPIN-code: 6329-8660

Shatalov Kirill Il'ich³

kirill_shatalov@mail.ru
SPIN-code: 2758-2758

Boldyrev Veniamin Stanislavovich⁴

boldyrev.v.s@bmstu.ru
SPIN-code: 6459-7608

¹ The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia

² MEPhI, Moscow, Russia

³ MUCTR, Moscow, Russia

⁴ BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. In this work, Pt/Pd nanoparticles with different atomic ratios of metals were deposited on molybdenum and tungsten carbides, which were preliminarily applied to the surface of a glassy carbon electrode. The obtained materials were studied using a set of modern physical and physicochemical methods. The electrochemically active surface area of palladium (EASA) was determined by the value of the charge spent on desorption of the pre-accumulated CO monolayer ($E_{acc} = 100$ mV (RHE), $t = 10$ min). The obtained catalyst samples showed a stable catalytic effect in the formic acid oxidation reaction (FAOR) at $E = 0.15$ – 0.35 V, which is of interest for the practice of low-temperature fuel cells. FAOR currents related to EASA(PdPt) and the mass of noble metals are stable over time and not inferior, and, in some cases, even higher compared to a palladium electrode obtained by electrodeposition of palladium onto a glassy carbon substrate.

Keywords: composite materials, voltammetry, catalytic activity, tungsten and molybdenum carbides, formic acid oxidation

Введение. Из последних исследований было выявлено, что муравьиная кислота может стать перспективным топливом, способным решить проблемы безопасности и рационального переноса топлива. Низкий уровень переноса муравьиной кислоты позволяет использовать ее в больших концентрациях для компенсации относительно малой энергоемкости по сравнению с другими жидкими видами топлива. В теории, значение напряжения разомкнутой цепи топливных элементов на основе муравьиной кислоты (DFAFC) составляет 1,48 В, что выше показателей других типов низкотемпературных топливных элементов с протонопроводящей полимерной мембраной. Такое высокое напряжение позволяет достигать большей удельной мощности, что делает топливные элементы данного типа особенно перспективными для дальнейшего применения в электромобилях, портативных устройствах и других сферах [1, 2].

Методы и материалы; результаты. В исследовании применялся нанопорошок карбида молибдена (Sky Nanomaterials, Inc., чистота 99,5 %). Удельная поверхность материала была измерена методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) при низкотемпературной адсорбции азота и составила 2,4 м²/г. При условии, что частицы имеют сферическую форму и насыпную плотность $d = 9,15 \text{ г/см}^3$, это соответствует среднему размеру частиц около 72 нм.

Для модификации поверхности стеклоуглеродного электрода использовали ионообменную смолу Nafion[®] в качестве токопроводящего связующего.

В работе применялся нанопорошок карбида вольфрама по ТУ 6-09-03-360-74 с указанным средним диаметром частиц 5–9 мкм. Таким образом, осаждение палладия проводилось на относительно крупных частицах.

Обсуждение. По реакции осаждения благородных металлов в условиях разомкнутой цепи были получены $\text{Pd}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}(\text{Mo}_2\text{C})$, $\text{Pd}_{0,6}\text{Pt}_{0,4}(\text{Mo}_2\text{C})$, $\text{Pd}_{0,4}\text{Pt}_{0,6}(\text{Mo}_2\text{C})/\text{CU}$ и $\text{Pd}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}(\text{WC})/\text{CU}$ — электроды. В качестве источника электронов для восстановления благородных металлов было использовано окисление поверхностных слоев карбидов молибдена и вольфрама. Окислительно-восстановительная реакция между раствором, содержащим соединения благородных металлов, и карбидами молибдена и вольфрама кинетически затруднена, поэтому синтез катализатора был проведен при температуре 70 °С в течение 10 минут.

Удельная поверхность палладиевых частиц составила 1,5 м²/г, а частиц $\text{Pd}_{0,6}\text{Pt}_{0,4} \sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Введение платины в состав катализатора приводит к изменению морфологии наночастиц благородных металлов и сопровождается ростом EASA. При увеличении содержания платины в составе катализатора пик десорбции монослоя оксида углерода (II) смещается в область менее положительных потенциалов, что свидетельствует об облегчении процесса удаления $\text{CO}_{\text{адс}}$ с поверхности электрода.

Токи РЭОМК на полученных катализаторах стабильны во времени, что свидетельствует об отсутствии ингибирующих эффектов. Сама величина каталитического эффекта сопоставима с палладиевым электродом, полученным электроосаждением и данными, приведенными в литературе [3]; в ряде случаев каталитический эффект в отношении РЭОМ даже несколько выше.

Заключение. $\text{Pd}(\text{Mo}_2\text{C})/\text{CU}$ и $\text{Pd}(\text{WC})/\text{CU}$ — электроды-катализаторы могут быть получены по окислительно-восстановительной реакции между исследуемым карбидом из раствора, содержащим хлорид палладия (II) в условиях отсутствия внешней поляризации при повышенных температурах раствора. Окисление муравьиной кислоты на поверхности полученных электродов характеризуется постоянством анодного тока во времени, что свидетельствует о практическом отсутствии отравления поверхности электрода прочносвязанными продуктами хемосорбции.

*Работа выполнена по программе Госзадания
(проект № FSFN-2025-0013 (0705-2025- 0013)).*

Список источников

- [1] Бедова Е.В., Козадеров О.А. Кинетика электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных серебряно-палладиевых сплавах. *Электрохимическая энергетика*, 2018, т. 18, № 3, с. 131–154.
- [2] Синицын П.А., Кузнецов В.В., Левченко С.В. и др. Фазы Руддлессена — Поппера $\text{LaSrM}_{11-x}\text{M}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ (M1, M2–Fe, Co, Ni) как перспективный электрокатализатор реакций выделения кислорода и окисления мочевины. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 6 (117), с. 103–123. EDN: AFQQAS
- [3] Montero M.A., M.R. Gennero de Chialvo, Chialvo A.C. Formic acid electrooxidation on palladium nanostructured electrodes in concentrated solutions. *Electrochim. Acta*, 2024, vol. 475, art. no. 143580.