

НАНОКЛАСТЕРЫ ПЛАТИНЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Куюнко Н.С.^{*}, Куш С.Д., Мурадян В.Е., Володин А.А., Торбов В.И., Тарасов Б.П.

Институт проблем химической физики РАН,

пр. Семенова, 1, г. Черноголовка Московской области, 142432, РФ

^{*} Тел.: +7-09652-21200, Факс: +7-09651-55420, e-mail ksd@icp.ac.ru

Введение

Высокодисперсные кластеры Pt на проводящих носителях перспективны как катализаторы окислительно-восстановительных реакций в топливных элементах. Высокая удельная поверхность, проводимость носителя, высокая дисперсность (наноразмеры кластеров Pt и их прочное закрепление на поверхности) – необходимые условия создания активного катализатора. С этих точек зрения удачными носителями для кластеров Pt могут быть углеродные наноматериалы (УНМ), например, одно- (ОНТ) и многостенные (МНТ) нанотрубки, нановолокна (УНВ) и рентгеноаморфный углерод (РАУ).

Результаты и обсуждение

Электродуговым испарением графита получены ОНТ (катализатор Ni-Y [1]), МНТ [2] и РАУ [3], а УНВ – пиролизом смеси $C_2H_4 - H_2$ над $LaNi_5$ при 700°C [4]. Все УНВ содержат углеродные фрагменты без функциональных групп, гидрофобны и, подобно графиту, не образуют соединения с ионами Pt. Удельная поверхность по N_2 образцов ОНТ составляет 380 м²/г, РАУ – 287 м²/г. Атомы углерода в этих фрагментах связаны между собой различными типами связей. В структуре ОНТ, МНТ и УНВ присутствуют в основном графеновые фрагменты с ароматическими связями. В РАУ чередуются одинарные и несопряженные двойные связи. Эти различия в строении отражаются на реакционной способности УНМ, например, в окислительной термогравиметрии (рис. 1).

Для прочного закрепления Pt на поверхности УНМ необходимо создать функциональные группы, предпочтительно -ОН, -СООН и хиноидные. Многообразие аллотропных форм углерода и типов связей между атомами углерода обуславливает различные подходы к созданию на поверхности УНМ функциональных групп. В ОНТ и МНТ, которые представляют собой свернутые графеновые плоскости, функциональные группы, как и в случае графита, можно ввести только обработкой сильными окислителями

типа $HNO_3 - H_2SO_4$. В структуре УНВ также присутствуют стопки графеновых плоскостей, но они более реакционноспособны, чем МНТ. Таким путем в ОНТ удалось ввести 1 атом О на 37 атомов С, в МНТ – 1 атом О на 97 атомов С, в УНВ – 1 атом О на 22 атома С.

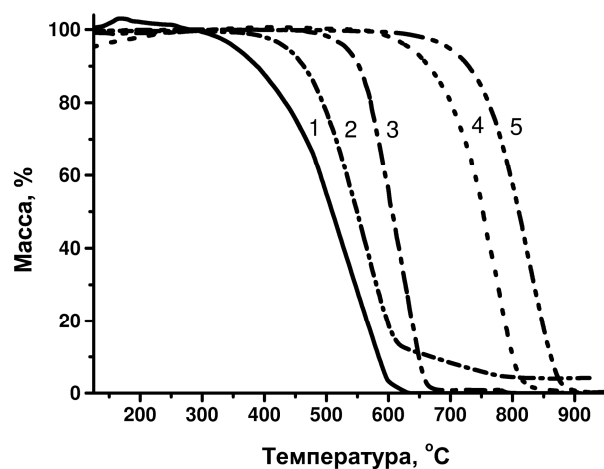


Рис.1. Кривые ТГ углеродных наноматериалов: 1 – РАУ, 2 – ОНТ, 3- УНВ, 4 – МНТ, 5 – графит

Более широкие возможности для закрепления Pt имеются в случае РАУ. Взаимодействие РАУ с H_2PtCl_6 дает возможность присоединить Pt по двойной связи без предварительной обработки. Бромирование [3] и щелочное омыление позволяет ввести одну -ОН группу на 7-8 атомов С.

Введение функциональных групп в ОНТ, МНТ и УНВ уничтожает ароматические связи этих УНМ и уменьшает их проводимость. Поэтому наиболее подходящим носителем являются МНТ, в которых проводимость обеспечивают внутренние, не затронутые обработкой, слои. При общей концентрации 1 атом О на 97 атомов С на поверхности имеется более 1 атома О на 25 атомов С.

После создания функциональных групп на поверхности УНМ платина может быть нанесена из растворов, содержащих ионы $PtCl_4^{2-}$ или $PtCl_6^{2-}$. Ионы $Pt(NO_2)_4^{2-}$, $Pt(OH)_6^{2-}$ и соединения Pt, образующие с указанными группами непрочные мостиковые -О-О- и только донорно-акцепторные связи, для этих целей непригодны.

При взаимодействии PtCl_4^{2-} или PtCl_6^{2-} с -ОН или -СООН группами выделяется HCl , поэтому для смещения равновесия необходимо ввести в реакционную смесь основание, которое не превращает ион PtCl_6^{2-} в $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$. В этом отличие нашего подхода от посвященных этой теме работ [5, 6].

УНМ с нанесенной $\text{Pt}(\text{II}, \text{IV})$ для превращения в активную форму требуют восстановления до $\text{Pt}(0)$. Для этого пригодны не все восстановители. BH_4^- , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, NH_2OH и его соли, вероятно, образуют неактивные бориды и нитриды. H_2 восстанавливает нанесенную Pt или активирует нитриды или бориды с образованием пирофорных соединений. Поэтому они пригодны только в анаэробных условиях.

В результате восстановления нанесенной на ОНТ, МНТ или УНВ $\text{Pt}(\text{IV})$ CHOO^- ионом при содержании $\text{Pt} \approx 12\%$ масс. нами получены кластеры $\text{Pt}(0)$ с размерами 10-20 нм, (рис. 2-4), тогда как размеры кластеров Pt традиционных катализаторов 10 % Pt/C 100-200 нм.

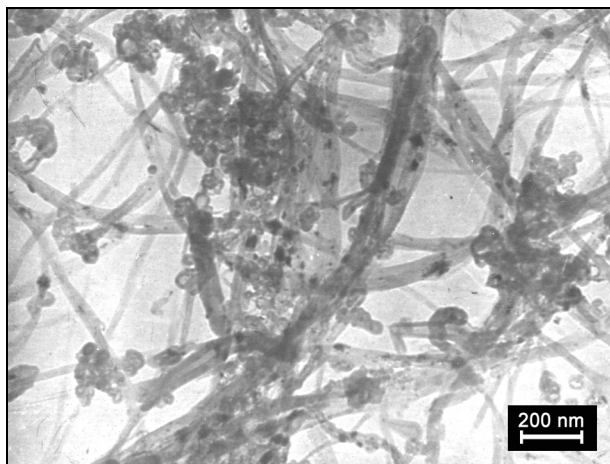


Рис. 2. ТЭМ микрофотография образца 12 % $\text{Pt}/\text{ОНТ}$.

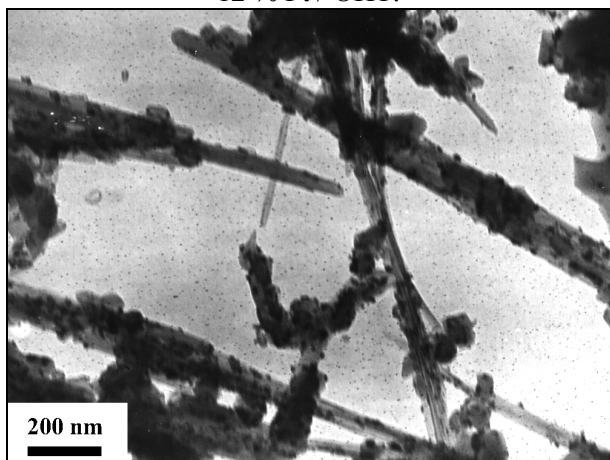


Рис. 3. ТЭМ микрофотография образца 12 % $\text{Pt}/\text{МНТ}$.

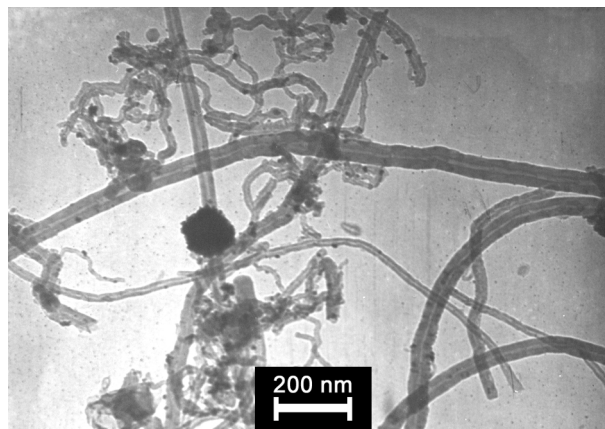


Рис. 4. ТЭМ микрофотография образца 12 % $\text{Pt}/\text{УНВ}$.

Выводы

Гидроксильные и карбоксильные группы, вводимые в УНМ, пригодны для нанесения платины из PtCl_6^{2-} -иона. Нанесение необходимо осуществлять при наличии основания, не превращающего ион PtCl_6^{2-} в $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$.

Для использования в качестве катализаторов в топливных элементах могут использоваться образцы, полученные восстановлением $\text{Pt}(\text{II}, \text{IV})$ органическими восстановителями, в частности, формиат-ионом.

Детальное исследование строения УНМ с учетом восстановительных превращений $\text{Pt}(\text{II}, \text{IV})$ позволяет осуществлять направленный поиск методов синтеза Pt -содержащих УНМ для окислительно-восстановительных реакций в водородных топливных элементах.

Работа поддержана ОХНМ РАН (программа № 8).

Литература

1. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Yu.M. et al. Carbon. 2003; 41(7):1357-1364.
2. Шульга Ю.М., Домашнев И.А., Мурадян В.Е. и др. Альтернативная энергетика и экология, 2002; (1):70-72.
3. Kushch S.D., Fursikov P.V., Kuyunko N.S. et al. Eurasian Chemico-Technol. Journal. 2001; 3 (2): 131-139.
4. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Альтернативная энергетика и экология. 2003; (6): 34-36.
5. Yu. R., Chen L., Liu Q. et al. Chem. Mater. 1998; 10: 718-722.
6. Xing Y. J. Phys. Chem. B. 2004; 108: 19255-19259.