

Электрокаталитические системы Pt/SnO_x-C с различной морфологией оксида олова

А.Б. Куриганова, Н.В. Смирнова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова

Аннотация: Электрокаталитические системы на основе платины и оксидов олова с разными составом и микроструктурными характеристиками были получены путем последовательного электрохимического диспергирования оловянных и платиновых электродов под действием переменного импульсного тока. Комплексом физико-химических методов было исследовано влияние электролита на состав и структуру, полученных на первой стадии синтеза оксидов олова. Показано, что наличие оксида олова в Pt-содержащей каталитической системе в общем случае оказывает промотирующее действие на процесс окисления этанола на платине, однако ни состав ни микроструктура оксида не оказывают влияние на электрокаталитические свойства Pt-содержащего катализатора.

Ключевые слова: Pt/C, оксид олова, диоксид олова, этанол, наночастицы платины, электрокатализ, переменный ток, электроокисление металлов, электрохимическое диспергирование, топливный элемент.

Эффективность любых процессов гетерогенного катализа определяется как структурными характеристиками активной каталитической фазы – частиц металлов, так и характеристиками носителя этой активной фазы. Так, например, морфология углеродного носителя во многом определяет размер частиц платины и их распределение по поверхности носителя при химическом синтезе Pt-содержащих катализаторов [1]. В работах [2,3] на примере Pt/C катализаторов для топливных элементов (ТЭ) было показано, что углеродный носитель влияет не только на характеристики платиновых наночастиц (размер и кристаллографическая ориентация), но также на характеристики электродного слоя ТЭ, такие как водный баланс в системе, транспорт газов, электронная и ионная проводимость. Кроме того, разные типы носителей помимо влияния на структурные характеристики наночастиц Pt, могут по-разному влиять и на электронную структуру, активность и селективность катализатора [4, 5]. Поэтому, носитель является

важным компонентом каталитической системы, определяющим его каталитические свойства.

Оксиды металлов и в частности оксиды олова представляют собой перспективные материалы для использования их в составе Pt-содержащих катализаторов ТЭ. Оксиды олова не только используются в качестве компоненты гибридного SnO_x/C носителя или полностью заменяют углеродный носитель, но и являются хорошим сокатализатором анодных процессов окисления органического топлива, в частности этанола [6].

Как известно, природа оксидно-металлического носителя в условиях жидкофазного синтеза оказывает значительное влияние на свойства частиц катализатора. Например, в работе [7] в качестве оксидного носителя Pt наночастиц были использованы допированный ниобием SnO_2 аэрогель и нанотрубки SnO_2 . Установлено, что степень дисперсности наночастиц платины зависела от удельной площади поверхности оксидного носителя, а это в свою очередь, оказывало влияние и на электрокаталитические свойства Pt/ SnO_2 катализаторов.

Таким образом, для того, чтобы выявить влияние оксидного носителя на электрокаталитическую активность Pt-содержащего катализатора, необходимо применить такой способ синтеза электрокатализатора, который бы позволил избежать влияния морфологии оксидного носителя на микроструктурные характеристики наночастиц платины.

В настоящей работе для получения Pt/ SnO_x -C был использован метод электрохимического окисления и диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока. Ранее было установлено [8-10], что в условиях электрохимического диспергирования платиновых электродов под действием переменного импульсного тока формирование наночастиц платины происходит в приэлектродном слое и не зависит от структуры носителя.

На первом этапе два электрода олова с геометрической площадью 6 см^2 каждый погружали в электролит (водный раствор 1 М NaCl или 1 М NaF). Электроды подключали к источнику импульсного переменного тока, плотностью 1 А/см^2 . Под действием переменного тока оловянные электроды окислялись и диспергировались в объеме электролита. После синтеза суспензию SnO_x в электролите фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 80° С до постоянной массы. Материалы, полученные в NaCl и NaF , будут обозначены как $\text{SnO}_x(\text{Cl})$ и $\text{SnO}_x(\text{F})$ соответственно.

На 2-й стадии получали гибридный носитель $\text{SnO}_x\text{-C}$ путем смешивания определенных количеств оксидов олова, полученных на первой стадии и углеродной сажи Vulcan XC-72 в 2М водном растворе NaOH .

На 3-й стадии были получены $\text{Pt/SnO}_x\text{-C}$ катализаторы. Для этого два Pt электрода с геометрической площадью 4 см^2 каждый были погружены в суспензию гибридного носителя $\text{SnO}_x\text{-C}$ в 2М NaOH . На электроды подавали переменный импульсный ток плотностью 1 А/см^2 . Под действием переменного импульсного тока происходило диспергирование Pt электродов до наноразмерных частиц платины и одновременное их осаждение на поверхность гибридных носителей $\text{SnO}_x\text{-C}$. Загрузка оксида олова в катализаторах составляла 30% , загрузка платины – 25% . В качестве сравнительного образца аналогичным способом был получен Pt/C катализатор [6, 10].

Рентгенофазовый анализ полученных на первом этапе синтеза SnO_x материалов (рис. 1) показал, что оксид олова, синтезированный в NaCl электролите представляет собой SnO_2 типичной тетрагональной структуры (пространственная группа $P4_2/mnm$) с параметрами кристаллической решетки $a = 4.739 \text{ \AA}$, $c = 3.187 \text{ \AA}$. Продуктом окисления и диспергирования олова в NaF электролите явился SnO (пространственная группа $P4/nmm$) с параметрами кристаллической решетки $a = 3.802 \text{ \AA}$, $c = 4.838 \text{ \AA}$ и небольшая

примесь металлического олова Sn (пространственная группа $I4/mmm$, $a = 3.181 \text{ \AA}$, $c = 5.831 \text{ \AA}$.)

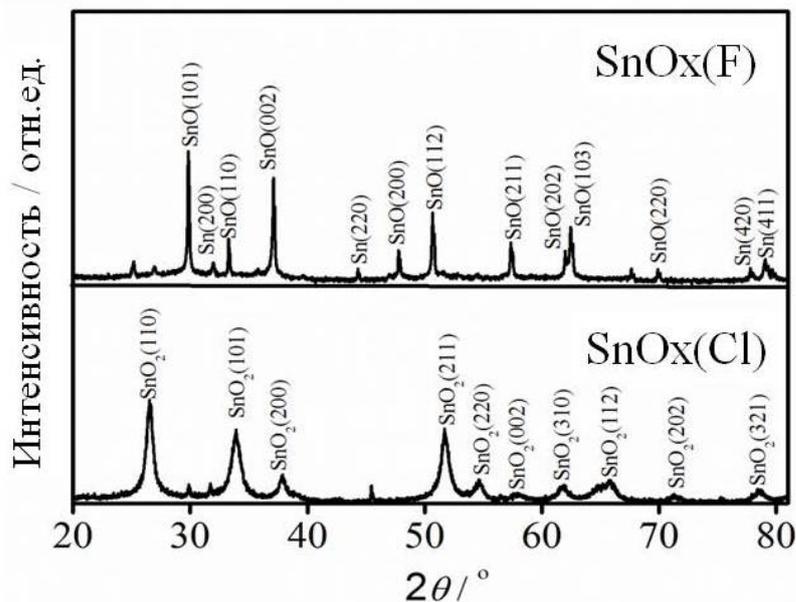


Рис. 1 – Рентгенограммы оксидов олова, синтезированных в NaF (а) и NaCl (б) электролитах.

Используя формулу Шеррера, был рассчитан средний размер кристаллитов синтезированных оксидов олова, который составил для образца SnOx(Cl) 11–16 нм, а для SnOx(F) более 30 нм.

На рис. 2 представлены микрофотографии свежеприготовленных оксидов олова. Видно, что образец SnOx(Cl) демонстрирует достаточно гомогенную структуру, в то время как SnOx(F) образец характеризуется сильно анизотропными размерами и формой частиц оксида олова.

На рис. 3 а,б представлены обзорные спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) нанодисперсных SnOx синтезированных в NaCl и NaF электролитах. Для дальнейшего анализа химического состояния элементов, входящих в состав синтезированных оксидов олова, выбраны следующие линии основных уровней Sn3d 5/2, Sn3d 3/2, O 1s.

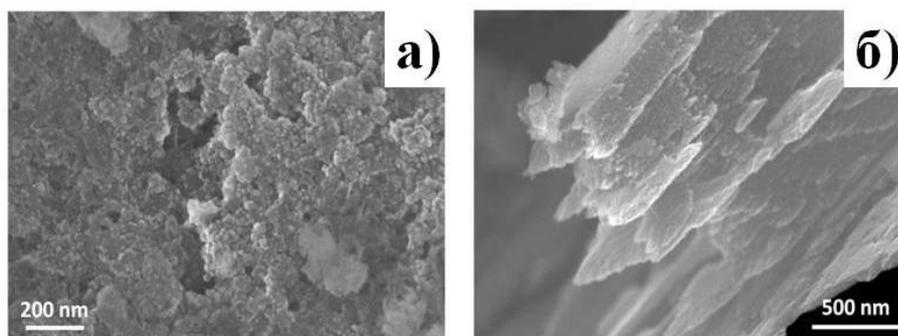


Рис. 2 – СЭМ-изображения SnO_x(Cl) (а) и SnO_x(F) (б) образцов.

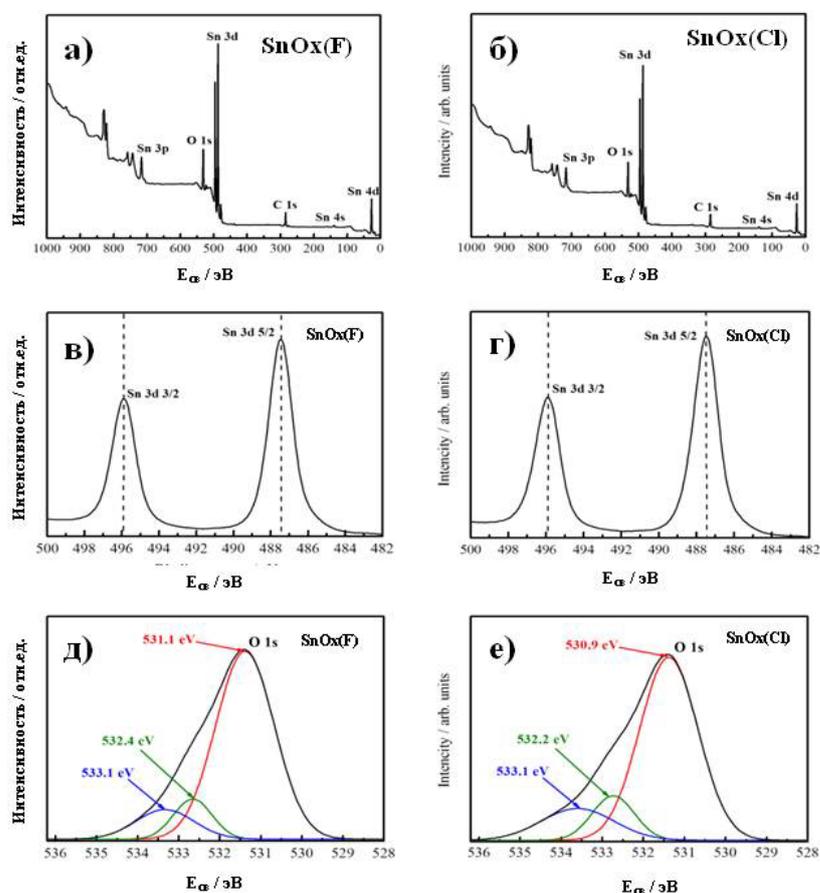


Рис. 3 – РФЭС спектры SnO_x(F) (а) и SnO_x(Cl) (б) образцов в области Sn 3d (в, г) и области O 1s (д, е).

Результаты РФЭС анализа показали, что изменение аниона электролита при синтезе SnO_x образцов не оказало влияния на форму трехкомпонентной линии O1s и однокомпонентных линий синдуплета Sn3d

5/2 и Sn3d 3/2 (рис. 3 в, г). Энергия связи Sn 3d 5/2 колеблется в пределах 487.0–487.2 эВ, а энергия связи Sn 3d 3/2 в пределах 495.4–495.6 эВ. Однако, эти значения фактически совпадают и не дают возможности различить фазы SnO и SnO₂.

1s линия кислорода (рис. 3 д, е) во всех образцах имеет три компоненты с энергиями связи в пределах 530.9–533.1 эВ, которые могут относиться к связям Sn-O-Sn (530.9–531.1 эВ), Sn=O (532.2–532.4 эВ) и/или обусловлены наличием адсорбционной воды (533.1 эВ).

Удельная площадь поверхности для SnO_x(F) и SnO_x(Cl) образцов, определенная методом БЭТ составила 35 и 47 м²/г соответственно, а для композитов SnO_x(F)-C и SnO_x(Cl)-C - 140 и 130 м²/г. Необходимо отметить, как чистые оксиды олова, так и композиты оксид олова – углерод обладали мезопористой структурой (рис. 4 б,в). Суммарные объемы пор составили 0,384 и 0,538 см³/г для SnO_x(F) и SnO_x(Cl) образцов соответственно, и 1,072 и 0,932 см³/г для SnO_x(F)-C и SnO_x(Cl)-C композитов соответственно.

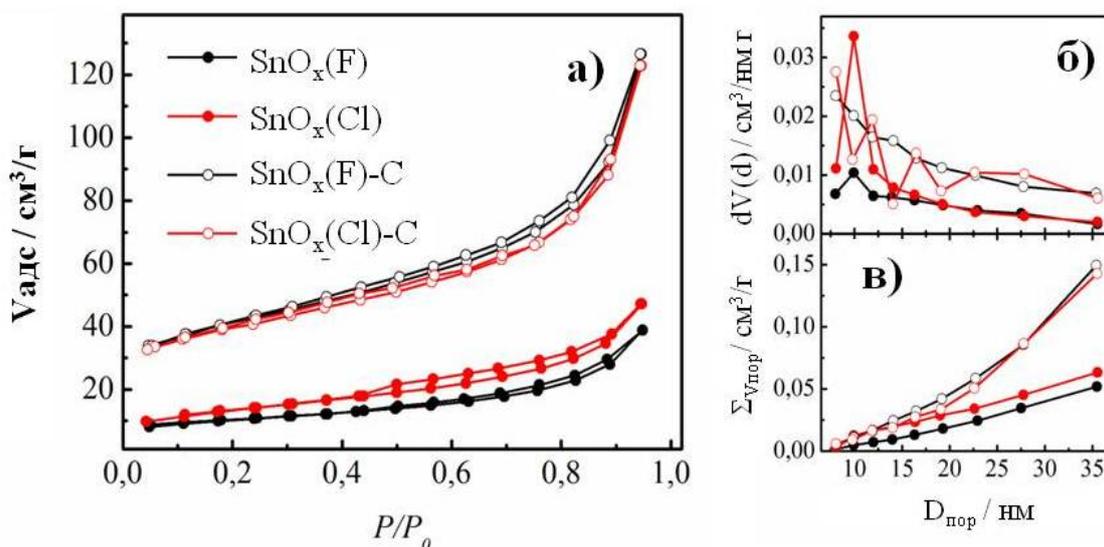


Рис. 4 – изотермы адсорбции азота (а), распределение пор по размерам (б), и суммарный объем пор (в) для SnO_x и SnO_x-C образцов рассчитанный по методу ВЖН.

Электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП) синтезированных катализаторов была определена методом окислительной десорбции СО и составила для Pt/C катализатора – 13,8 м²/г, для Pt/SnO_x(Cl)-C – 12,5 м²/г и Pt/SnO_x(F)-C – 17,2 м²/г (рис. 5б).

Электрокаталитическая активность и стабильность Pt-содержащих катализаторов, синтезированных на основе SnO_x-C гибридных носителей, исследовали на примере реакции электрохимического окисления этанола. Установлено, что наименьшее перенапряжение реакции наблюдалось на Pt/SnO_x(Cl)-C катализаторе (рис. 5а).

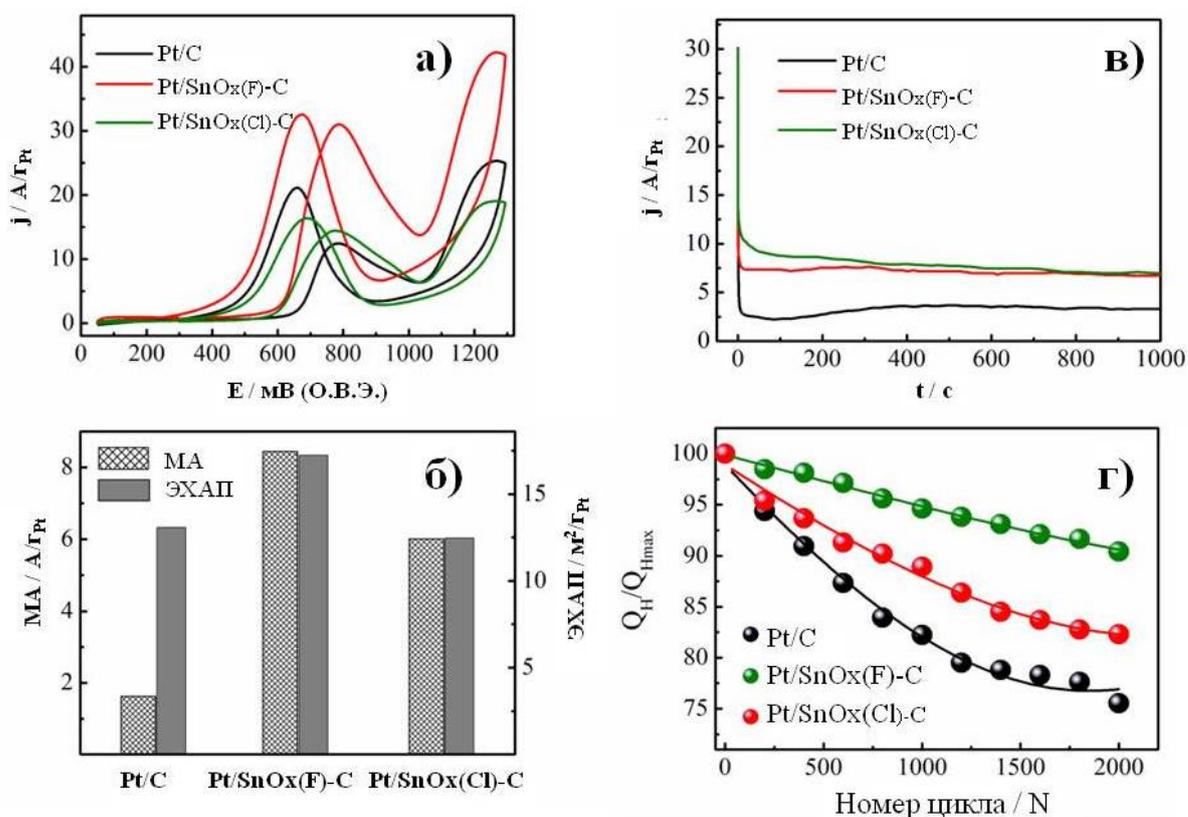


Рис. 5 – ЦВА катализаторов в 0,5М H₂SO₄ (а), массовая активность при E=0,65 В и ЭХАП катализаторов (б), хроноамперограммы катализаторов в 0,5М H₂SO₄ при E=0,5 В (в), стабильность катализаторов в процессе циклирования в 0,5М H₂SO₄ в пределах потенциалов 0,05 – 1,3 В (о.в.э.) (г)

Однако, при этом наибольшая скорость окисления этанола (рис. 5а) и массовая активность (рис. 5б) наблюдалась на Pt/SnO_x(F)-С катализаторе, что может быть обусловлено более равномерным распределением наночастиц платины по поверхности гибридного носителя (более высоким значением ЭХАП), а также присутствием оксидов олова различной степени окисления в Pt/SnO_x(F)-С образце.

На рис. 5в представлены хроноамперограммы Pt катализаторов. Все три кривые характеризуются резким падением значения плотности тока в первоначальный момент и последующим постоянным значением плотности тока на протяжении длительного времени. Установившаяся плотность тока для Pt/SnO_x(F)-С and Pt/SnO_x(Cl)-С катализаторов составила порядка 6,87 А/г после 1000 с, а для Pt/С катализатора – 3,35 А/г.

Стабильность синтезированных катализаторов исследовали путем циклирования в 0,5 М Н₂SO₄ в диапазоне потенциалов 0,6-1,0 В (О.В.Э.) (рис. 5г). Как видно, на Pt/С катализаторе величина заряда, пошедшего на десорбцию водорода после 2000 циклов снижается до 75%, в то время как наличие SnO_x в составе носителя катализатора позволяет снизить деградацию катализатора в процессе длительного циклирования.

Таким образом, ни состав, ни структурные особенности частиц SnO_x не являются параметрами, определяющими электрокаталитическую активность Pt-содержащих каталитических систем. Это, вероятно, обусловлено тем, что поверхность SnO в исследуемых электрокаталитических процессах всегда покрыта слоем SnO₂, а сила и характер взаимодействия кислородсодержащих частиц со SnO_x не зависит от размера и формы частиц оксида олова, несмотря на то, что в общем наличие оксида олова в Pt-содержащей каталитической системе оказывает промотирующее действие на процесс окисления этанола на платине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078)

Литература

1. Novikova K., Kuriganova A., Leontyev I., Gerasimova E., Maslova O., Rakhmatullin A., Smirnova N., Dobrovolsky Y. Influence of Carbon Support on Catalytic Layer Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells // *Electrocatalysis*. 2018. V. 9. pp. 22-30 URL: link.springer.com/article/10.1007/s12678-017-0416-4
2. Sevjiduren G., Zils S., Kaserer S., Wolz A., Ettingshausen F., Dixon D., Schoekel A., Roth C., Altantsog P., Sangaa D., Ganzorig C. Effect of Different Support Morphologies and Pt Particle Sizes in Electrocatalysts for Fuel Cell Applications // *Journal of Nanomaterials*. 2010. Article ID 852786, 9 pages, 2010. URL: doi.org/10.1155/2010/852786.
3. Ousmane M., Liotta L. F., Pantaleo G., Venezia A. M., Carlo G., Aouine M., Retailleau L., Giroir-Fendler A. Supported Au catalysts for propene total oxidation: Study of support morphology and gold particle size effects // *Catalysis Today*. 2011. V. 176. pp. 7-13 URL: doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.009
4. Gao Y., Wang W., Chang S., Huang W. Morphology effect of CeO₂ support in the preparation, metal-support interaction, and catalytic performance of Pt/CeO₂ catalysts // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. pp. 3610–3620 URL: doi.org/10.1002%2fcctc.201300709
5. Cognard G., Ozouf G., Beauger C., Jiménez-Morales I., Cavaliere S., Jones D., Rozière J., Chatenet M., Maillard F. Benefits and limitations of Pt nanoparticles supported on highly porous antimony-doped tin dioxide aerogel as alternative cathode material for proton-exchange membrane fuel cells // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 201. pp. 381-390 URL: doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.010

6. Leontyev I, Kuriganova A, Kudryavtsev Y, Dkhil B, Smirnova N. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells. *Appl Catal A: General*. 2012. V.431–432. pp. 120-125 URL: doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.025

7. Cognard G., Ozouf G., Beauger C., Jiménez-Morales I., Cavaliere S., Jones D., Rozière J., Chatenet M., Maillard F. Pt Nanoparticles Supported on Niobium-Doped Tin Dioxide: Impact of the Support Morphology on Pt Utilization and Electrocatalytic Activity. // *Electrocatal*. 2017. V. 8. pp. 51-58, URL: [10.1007/s12678-016-0340-z](https://doi.org/10.1007/s12678-016-0340-z)

8. Липкин М.С., Смирнова Н.В., Куриганова А.Б. Изучение возможности катодной интеркаляции щелочных металлов в платину под действием переменного импульсного тока // *Инженерный вестник Дона*, 2012, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2012/627

9. Новикова К.С., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В. Влияние типа углеродного носителя на процесс электрохимического окисления монооксида углерода на Pt/C катализаторах // *Инженерный вестник Дона*, 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3302

10. Смирнова Н.В., Куриганова А.Б. Электрохимическое разрушение платины – новый путь синтеза наноразмерных Pt/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов // *Инженерный вестник Дона*, 2011, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/360

References

1. Novikova K., Kuriganova A., Leontyev I., Gerasimova E., Maslova O., Rakhmatullin A., Smirnova N., Dobrovolsky Y. *Electrocatalysis*. 2018. V. 9. pp. 22-30 URL: link.springer.com/article/10.1007/s12678-017-0416-4

2. Sevjdasuren G., Zils S., Kaserer S., Wolz A., Ettingshausen F., Dixon D., Schoekel A., Roth C., Altantsog P., Sangaa D., Ganzorig C. *Journal of*



Nanomaterials. 2010. Article ID 852786, 9 pages, 2010. URL: doi.org/10.1155/2010/852786.

3. Ousmane M., Liotta L. F., Pantaleo G., Venezia A. M., Carlo G., Aouine M., Retailleau L., Giroir-Fendler A. Catalysis Today. 2011. V. 176. pp. 7-13 URL: doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.009

4. Gao Y., Wang W., Chang S., Huang W. ChemCatChem. 2013. V. 5. pp. 3610–3620 URL: doi.org/10.1002%2fcctc.201300709

5. Cognard G., Ozouf G., Beauger C., Jiménez-Morales I., Cavaliere S., Jones D., Rozière J., Chatenet M., Maillard F. Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 201. pp. 381-390 URL: doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.010

6. Leontyev I, Kuriganova A, Kudryavtsev Y, Dkhil B, Smirnova N. Appl Catal A: General. 2012. V.431–432. pp. 120-125 URL: doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.025

7. Cognard G., Ozouf G., Beauger C., Jiménez-Morales I., Cavaliere S., Jones D., Rozière J., Chatenet M., Maillard F. Electrocatal. 2017. V. 8. pp. 51-58. URL: 10.1007/s12678-016-0340-z

8. Lipkin M.S., Smirnova N.V., Kuriganova A.B. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2012/627

9. Novikova K.S., Kuriganova A.B., Smirnova N.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3302

10. Smirnova N.V., Kuriganova A.B. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2011, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/360