

УДК 621.3+661.185+541.13

ПОЛУЧЕНИЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

А. Н. Тутаева, В. П. Луковцев[✉], В. В. Высоцкий

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

[✉] E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

Исследованы условия восстановительного синтеза наночастиц металлического родия, предназначенного для катализа электрохимических реакций, протекающих на катодах, методом гидрозоль в водном растворе стабилизатора дисперсности TW-20 в присутствии сажи XC-72 и без неё. Методом динамического рассеяния света в полученной коллоидной системе подтверждены образование монодисперсных частиц родия со средним диаметром не более 50 нм и их стабильность.

Ключевые слова: родий, катализатор, носитель, стабилизатор, коллоидные частицы, наночастицы.

PREPARATION OF RHODIUM-CONTAINING CATALYST HIGH DISPERSITY FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY DEVICES

Alevtina N. Tutaeva, ORCID: 0000-0003-1301-0163, el-02@mail.ru
Vyacheslav P. Lukovtsev[✉], ORCID: 0000-0001-8097-7230, el-02@mail.ru
Vladimir V. Visotskii, ORCID: 0000-0001-9472-6432, visotskii@phyche.ac.ru

A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prosp., Moscow, 119071, Russia

Received 22 March 2018

The conditions of the reduction synthesis of metallic rhodium nanoparticles, intended for catalysis of electrochemical reactions, proceeding on cathodes was investigated by the method hydrosol in water solution of TW-20 dispersity stabilizer in presence black-carbon XC-72 and without it. The formation in resulting colloidal system of monodispersed rhodium particles with average size not more than 50 nm and their stability was confirmed by the method of dynamic light scattering.

Key words: rhodium, catalyst, carrier, stabilizer, colloid particles, nanoparticles.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-91-97

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы электрохимических процессов (протекающих на катодах, например, водородо-воздушных топливных элементов, металлгидридных аккумуляторов, при электролизе воды) представляют собой сложную композицию включающую помимо металла-катализатора носитель катализатора, в качестве которого могут использоваться (традиционно) углеродные материалы, а в последнее время и оксиды переходных металлов. Носитель является необходимым

ингредиентом каталитической композиции, фиксирующим наночастицы металла-катализатора на своей поверхности. Он играет роль токопроводящей подложки и способствует равномерному распределению наночастиц металла по поверхности электрода. Кроме того, в композицию включают связующее вещество – твёрдый полимерный электролит типа *Nafion*, обеспечивающий необходимые адгезионно-когезионные свойства электродной массы.

В настоящее время применительно к электрохимическим процессам достаточ-

но широко исследованы моноплатиновые катализаторы и катализаторы биметаллические PtM_1 и триметаллические PtM_1M_2 (M – металлы переходной группы Fe, Co, Ni, Cr) с модифицированными свойствами [1,2], позволяющими снизить деградацию и повысить стабильность катализатора и соответственно сократить расход платины.

Как известно, каталитические свойства металлов платиновой группы таблицы Д. И. Менделеева определяются наличием свободных мест в d -оболочке атома металла. В связи с этим большой интерес представляет исследование каталитических свойств другого платинового металла – родия – в электрохимических процессах.

Родий хорошо известен как катализатор многих процессов органического синтеза, в частности реакций гидрогенизации циклических и гетероциклических соединений [3]. Высокая каталитическая активность его проявляется в том, что он смягчает условия проведения реакций, снижая требуемые температуру и давление. Особо активен родий в виде черни [4], что позволяет надеяться на высокую каталитическую активность нанодисперсного родия в катодных процессах.

Методы получения металлов коллоидной степени дисперсности многочисленны и разнообразны [5], вместе с тем актуальной остаётся проблема стабильности готового катализатора, наночастицы которого подвергаются с течением времени агрегированию и рекристаллизации.

В настоящее время синтез материалов в коллоидном состоянии широко исследуется и привлекает большое внимание со стороны и науки, и промышленности в связи с различиями свойств одних и тех же веществ, находящихся в компактном либо дисперсном виде. Механическое и физическое диспергирование (например, измельчение, испарение, сублимация, конденсация и т. д.), несмотря на сравнительно простое конструкционное оформление, менее предпочтительны для получения тонких дисперсий из-за высокого нижнего пре-

дела дисперсности (размер частиц не менее 100 нм). Электрохимические, химические, радиационно-химические, плазмохимические способы превращения веществ дают возможность получения коллоидных (1–100 нм) дисперсий, эффект применения которых в области катализа реакций, и электрохимических в том числе, оказывается весьма существенным.

В связи с этим нами была поставлена задача: исследовать условия синтеза наночастиц родия в процессе жидкофазного восстановления иона родия (III) водородом и адсорбции свежесформированных частиц на поверхности углеродного носителя, изучить активность полученного родиевого катализатора в окислительно-восстановительных процессах (например, восстановления кислорода) и оценить каталитические свойства родия в сравнении с платиновыми катализаторами.

В литературе [5] описано применение метода гидрозоль для получения металлического родия в смеси с платиной в присутствии амфифильного ПАВ из класса бетаинов, однако дисперсность синтезированных частиц не указана. Авторами [6] осуществлён синтез наночастиц родия, размером 1.4 и 3.4 нм, предназначенного для катализа изотопного обмена водорода, химическим восстановлением иона металла кверцетином в обратных мицеллах в дисперсионной среде изооктана. С точки зрения доступности использованных реагентов и возможности удаления технологических примесей метод применительно к созданию электрокатализатора нам представляется достаточно сложным.

В выборе метода гидрозоль и водорода в качестве восстановителя иона родия (III) мы руководствовались соображениями технологической простоты процесса и необходимостью получения элементного родия по возможности без побочных примесей, осложняющих выделение металла в чистом виде и снижающих его содержание в готовой каталитической композиции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Жидкофазный восстановительный синтез элементарного родия выполнялся в водном растворе хлорида родия (III). В ходе химической реакции образуются кластеры металлического родия, которые создают коллоидную систему, характеризующуюся агрегативной и соответственно кинетической неустойчивостью. С целью стабилизации свежесформированных частиц в систему вводили поверхностно-активное вещество из группы твинов (TW-20) – полиоксиэтиленсорбитан монолаурат, относящийся к классу жирных алкилэфиров [7]. Молекулы в гомологическом ряду твинов: полиоксиэтиленсорбитаны (монолаурат, моноолеат, монопальмитат и другие) – имеют одинаковые полярные части, различаясь гидрофобными группами. TW-20 среди перечисленных гомологов характеризуется наибольшей поверхностной активностью (g). Например, для TW-20 $g = 0.156$ Дж·м/моль, для TW-80 $g = 0.141$ Дж·м/моль [8].

TW-20 является неионогенным ПАВ, не подвергающимся диссоциации в водном растворе [7, 9]. Дифильная молекула TW-20 состоит из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными неионогенными группами (рис. 1).

В диапазоне небольших концентраций – значительно менее $\sim 10^{-3}$ моль/л (область истинных растворов TW-20) – стабилизирующее действие полисорбата достигается в результате адсорбции полярных групп ПАВ на гидрофильной поверхности металлической частицы. Углеводородные цепочки, обращённые наружу, создают стерическую защиту от слипания, агрегирования и рекристаллизации наночастиц. При высоких концентрациях НПАВ (более 10^{-3} моль/л) в водном растворе должны образовываться мицеллы, т. е. агрегаты нескольких молекул стабилизатора, углеводородные звенья которых локализованы во внутренней сфере, окружённой внешней короной полярных частей ПАВ. Сближение мицелл приводит к перекрытию адсорбционных слоёв и повышению агрегативной устойчивости системы. Таким образом, в зависимости от концентрации TW-20 в реакционном растворе возможна реализация различных механизмов стабилизации. В наших исследованиях синтез наночастиц родия выполнен в мицеллярном растворе TW-20.

В реактор помещали тридистиллат воды, карбонат лития, раствор хлорида родия (III) ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), стабилизатор дисперсности TW-20, сажу XC-72. Концентра-

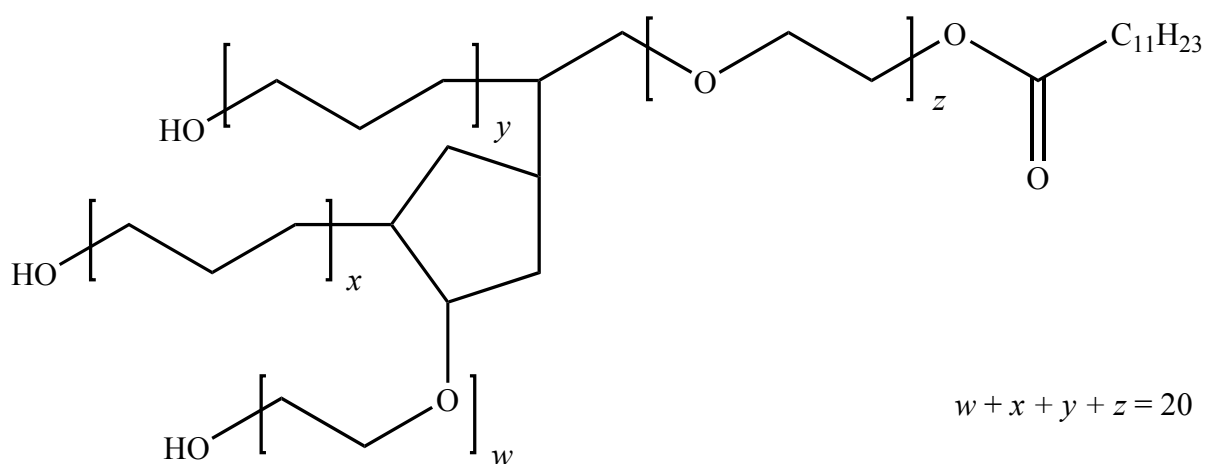


Рис. 1. Структурная формула TW-20

Fig. 1. The structural formula TW-20

ция TW-20 в опытах составляла $\sim 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л. Перемешивание содержимого реактора осуществляли магнитной мешалкой и барботирующим водородом. Длительность пропускания восстановителя ~ 3 –3.5 часа.

Анализ дисперсности проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer NanoZS («Malvern», Англия).

Результаты анализа приведены в виде дифференциальных кривых распределения количества частиц по размеру.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, 3 (кривая 3) представлены спектры дифференциального распределения количества частиц по размерам в растворе хлорида родия (III) и сажи, диспергированной в УЗ поле в водном растворе TW-20, на рис. 3 (кривые 1 и 2) и рис. 4 – результаты опытов. Согласно приведённым данным, в условиях эксперимента возможно получение достаточно однородных частиц с узким распределением по размерам (см. рис. 4, кривые 1, опыт без углеродного носителя). Воспроизводимость во времени полученных результатов и устойчивость систе-

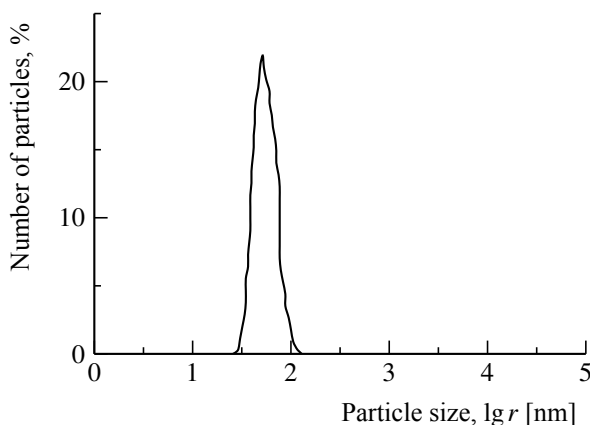


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения количества частиц по размерам для исходного водного раствора RhCl_3

Fig. 2. The differential distribution curve of the number of particles by size for the original solution RhCl_3 in water

мы в течение 7–8 суток подтверждается полным совпадением максимумов трёх кривых, которые соответствуют размеру частиц 40–45 нм (см. рис. 4).

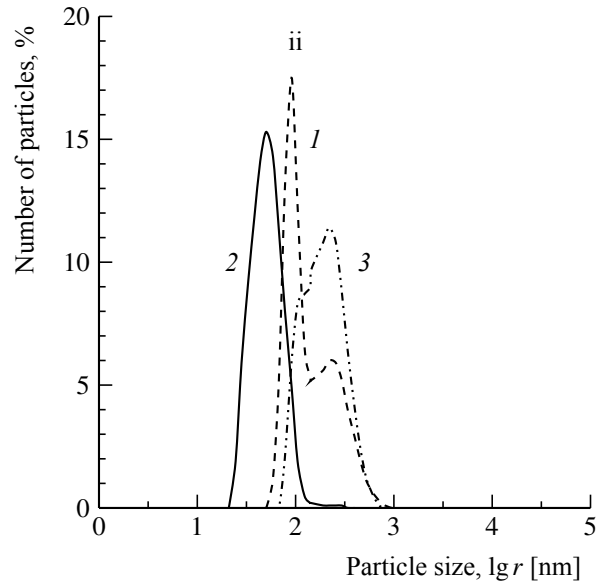


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения количества частиц по размерам: 1 – в присутствии носителя, 2 – без носителя, 3 – чистая сажа в растворе TW-20

Fig. 3. The differential distribution curves of the number of particles by size: 1 – in presence of a carrier, 2 – without a carrier, 3 – pure black carbon in the solution TW-20

Согласно рис. 3, средний размер частиц родия, синтезированного в растворе без носителя, меньше, чем в присутствии сажи, причём во втором случае получено бимодальное распределение. Второй пик (кривая 1) практически совпадает по вероятному размеру с пиком сажи (кривая 3). Вероятно, наночастицы синтезированного родия либо адсорбированы поверхностью сажи – из объёма исчезла мелкая фракция родия (менее 60 нм), либо произошло их агрегирование (пик ii, вероятный размер ~ 91.3 нм).

Соотношение численных концентраций чистого родия и чистой сажи (N_1) по результатам анализа методом ДРС составляет 545, т. е. в реакционной среде существует избыточное количество частиц родия, следовательно, часть восстановленного родия останется, по-видимому, взвешенной в жидкой

фазе, а не адсорбированной поверхностью углерода, как требуется для формирования каталитической композиции. При удалении жидкой фазы взвесь частиц родия будет присутствовать в виде механической примеси к полученному композиту.

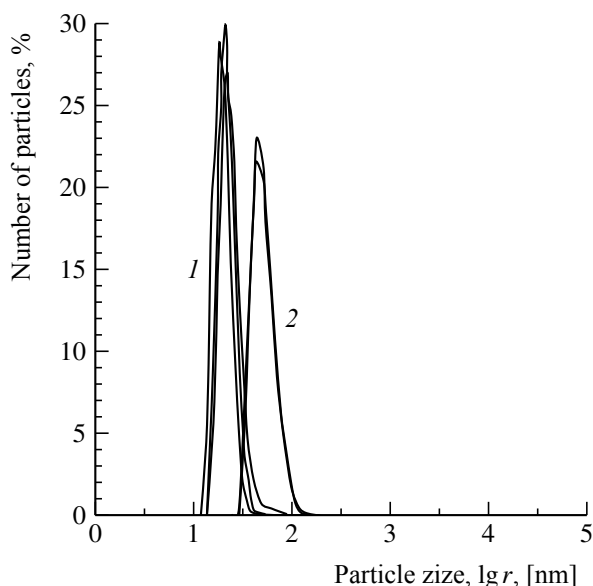


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения количества свежесформированных частиц по размерам (в системе без сажевого носителя): 1 – Rh-синтезированные частицы; 2 – примесь в исходном растворе $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. The differential distribution curves of the number of particles by size of freshly formed rhodium particles: 1 – Rh-synthesized particles; 2 – a impurity in the original solution of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Для оценки возможности равномерного распределения частиц родия по поверхности углеродного носителя и однородности полученного таким образом катализатора также представляется важной величиной соотношения суммарных площадей поверхности частиц родия и углерода (N_2). Из условий опыта расчётным путём было определено N_2 (при равных массовых количествах компонентов и средних размерах частиц родия и сажи 50 нм и 200 нм согласно дифференциальным кривым распределения числа частиц по размеру). Оно составило ~ 0.6 . Таким образом, с одной стороны, в системе экспериментально определён большой избыток частиц родия, а с другой, согласно выполненному расчёту, суммарная

поверхность дисперсного родия оказалась меньше (или почти равной) поверхности сажевых частиц. Это противоречие, по-видимому, связано с использованием в расчётах средних значений размеров частиц, и с учётом более высокой дисперсности родия, что вполне возможно, вычисленные величины N_2 и суммарной поверхности родия увеличатся.

Возможность присутствия в реакционной смеси более мелких частиц родия, чем было принято для расчёта, связана с особенностями метода анализа дисперсности: интенсивность рассеяния света, согласно уравнению Рэлея, прямо пропорциональна радиусу частиц в шестой степени и концентрации – в первой [10], т. е. даже при малой концентрации крупных частиц рассеяние ими лазерного луча может оказаться интенсивней, чем мелкими частицами, присутствующими в большом количестве. Таким образом, частицы родия должны фиксироваться поверхностью носителя при оптимальном соотношении между контактными поверхностями компонентов и тем самым в дальнейшем предотвращать рекристаллизацию металла.

В то же время в присутствии в реакционной среде частиц углеродного носителя возможна как иммобилизация свежесформированных частиц родия на поверхности сажи, так и их агрегирование, связанное со сложностью конкурирующих взаимодействий поверхностей родия и сажи со стабилизатором.

ВЫВОДЫ

На основе исследований условий восстановительного синтеза металлического родия в водном растворе TW-20 осуществлено получение коллоидной дисперсии металла. Методом динамического рассеяния света подтверждены образование монодисперсных наночастиц родия со средним размером не более 50 нм в водном растворе TW-20 и стабильность свежесформированных наноструктурированных частиц родия в течение ~ 200 ч в системе без носителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Лубнин Е. Н., Резникова Л. А. Сравнительное коррозионное поведение наноразмерных катодных катализаторов на основе платины для топливных элементов // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 10. С. 22–26.
2. Лозовая О. В. Катализаторы на углеродных и TiO₂ носителях для катодов ТЭ с пониженным содержанием платины и без нее: дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 175 с.
3. Федоров И. А. Родий. М.: Наука, 1966. 275 с.
4. Неннцеску К. Общая химия, М.: Мир, 1968. 816 с.
5. Bonnemann H., Nagabhushana K. S. Advantageous Fuel Cell Catalysts from Colloidal Nanometals // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2004. Vol. 7. P. 93–108.
6. Сергеев М. О., Антонов А. Ю., Бояков Е. Е., Жаворонкова К. Н., Ревина А. А., Боева О. А. Каталитические свойства композитных систем на основе наночастиц родия в реакции изотопного обмена водорода // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26, № 7. С. 23–27.
7. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных средах. М.: Бином, 2007. 528 с.
8. Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Грукалова Е. В., Фирсова Л. Д. Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности // Тр. БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. № 4 (151). С. 20–24.
9. Миттел К. Л., Мукерджи П. Широкий мир мицелл // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / ред. К. Миттел. М.: Мир, 1980. С. 11–31.
10. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.

REFERENCES

1. Tarasevich M. R., Bogdanovskaya V. A., Lubnin E. N., Reznikova L. A. Sravnitel'noe korrozionnoe povedeniye nanorazmernykh katodnykh katalizatorov na osnove platiny dlya toplivnykh elementov [Comparative corrosion behavior of platinum – based nanoscale cathode catalysts for fuel cells]. *Korroziya: materialy, zashchita* [Corrosion: materials, defence], 2006, no. 10, pp. 22–26 (in Russian).
2. Lozovaya O. V. *Katalizatory na uglerodnykh i TiO₂ nositelyakh dlya katodov TE s ponizhennym sodержaniyem platiny i bez neye. Diss. kand. khim. nauk* [The catalysts on carbon and TiO₂ carriers for cathods FC with low platinum content and without it. Ph.D. Sci Dis.]. Moscow, 2012. 175 p. (in Russian).
3. Fedorov I. A. *Rodiy* [Rhodium]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 275 p. (in Russian).
4. Nennitsesku K. *Obskhaya khimiya* [General chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1968. 816 p. (in Russian).
5. Bonnemann H., Nagabhushana K. S. Advantageous Fuel Cell catalysts from Colloidal Nanometals. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2004, vol. 7, pp. 93–108.
6. Sergeev M. O., Antonov A. Yu., Boyakov E. E., Zhavoronkova K. N., Revina A. A., Boyeva O. A. Kataliticheskiye svoystva kompozitnykh system na osnove nanochastist Rh v reaktsii izotopnogo obmena vodoroda [Catalytic properties of composite systems based Rh nanoparticles in hydrogen isotope exchange reaction]. *Uspeshi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2012, vol. 26, no. 7, pp. 23–27 (in Russian).
7. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley and Sons, Ltd., 2002. 547 p.
8. Emello G. G., Bondarenko J. V., Grukhalova E. V., Firsova L. D. Colloid-chemical properties of surfactant technical specimens used in cosmetic industry. *Proceedings of BSTU. Chemistry, organic substances technology and biotechnology*, 2012, iss. 4 (151), pp. 20–24 (in Russian).
9. Mittal K., Mukerjee P. The wide world of micelles. In: *Micellization, solubilization, and microemulsion*. Ed. K. Mittal. New York, Plenum Press, 1977, vol. 1, pp. 1–22.
10. Voyutskiy S. S. *Kurs kolloidnoiy khimii* [Course of colloidal chemistry]. Moscow, Himiya Publ., 1975. 512 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Тутаева Алевтина Николаевна – кандидат технических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-54, e-mail: el-02@mail.ru

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Высоцкий Владимир Владимирович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 955-44-76, e-mail: visotskii@phyche.ac.ru

Библиографическое описание статьи

Тутаева А. Н., Луковцев В. П., Высоцкий В. В. Получение родийсодержащего высокодисперсного катализатора для электрохимических энергетических устройств // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 91–97. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-91-97

For citation

Tutaeva A. N., Lukovtsev V. P., Vysotskii V. V. Preparation of Rhodium-containing Catalyst high Dispersity for Electrochemical Energy Devices. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 91–97. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-91-97