



УДК 544.653.3

**І.Г. СИДОРЕНКО**, канд. хім. наук, старший науковий співробітник,**Г.М. ЗАГОРОВСЬКИЙ**, канд. хім. наук, старший науковий співробітник,**В.В. ЛОБАНОВ**, докт. хім. наук, провідний науковий співробітник

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ

## ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ АКТИВАЦІЇ ДІЕЛЕКТРИКІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КАТОДНОЇ МАСИ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Наведено результати дослідження з електрохімічного вилучення паладію з відпрацьованих розчинів активації пластмас перед хімічною металізацією. Встановлена наявність каталітичної активності нанокомпозиту паладій – терморозширеній графіт в реакції електровідновлення молекулярного кисню. Показано можливість використання одержаного матеріалу як катодної маси паливних елементів.

**Ключові слова:** гальвановідходи, кольорові метали, вилучення.

У паливних елементах як паливо можуть використовуватись газоподібний водень, а також багаті воднем речовини – метанол, природний газ і навіть газолін. Паливні елементи, що працюють на чистому водні, не виділяють екологічно небезпечних речовин – тільки воду і тепло, а ті, в яких використовуються багаті воднем речовини, виділяють у невеликій кількості забруднювачі навколошнього середовища. На поверхні електродів водневого паливного елемента протікають електрохімічні реакції двох типів: окиснення водню на аноді і відновлення кисню на катоді. Для реакції першого типу характерна досить висока швидкість, натомість катодна реакція перебігає повільно і з високою перенапругою, тому для підвищення її швидкості до значень, які можуть застосовуватися в паливних елементах, необхідно використовувати каталізатори. На цей час для виготовлення електродів паливних елементів найбільш широко використовуються платина і сплави на її основі, що обумовлює високі ціни паливних елементів і гальмує їх широке застосування. Виходячи з цього, розробки альтернативних матеріалів для використання в паливних елементах надзвичайно актуальні.

Відомо, що замінником платини може бути паладій і сплави на його основі, зокрема паладій-кобальт, паладій-залізо, паладій-нікель, паладій-платина [1]. Однак встановлено, що нанокристалічні осади паладію розчиняються в кислому електроліті [2], внаслідок чого електроди втрачають каталітичну активність, тому останнім часом все більше уваги приділяється дослідженням паливних елементів із лужним електролітом [3].

Останні розробки нових аніонообмінних мембраних паливних елементів привели до необхідності дослідження електрокatalітичної реакції відновлення кисню в лужному середовищі. Однією з головних переваг таких

джерел струму є можливість використання неплатинових каталізаторів, зокрема паладієвих, які в лужному середовищі в реакції відновлення кисню проявляють навіть вищу активність, ніж платинові [4], або з його сплавів зі сріблом [5] чи нікелем [6]. Досить успішно були випробувані електроди із золота [7] і платини [8], на поверхню яких наносили паладієве покриття.

Не дивлячись на те, що вартість паладію в 20 разів нижча за платину, він належить до рідкісних металів, тому актуальною є розробка каталізаторів з низьким вмістом паладію.

Останніми десятиліттями докладено значних зусиль для знаходження шляхів підвищення активності каталізаторів за умови зменшення вмісту каталітично активного металу. Характеристики електродів паливних елементів можна підвищити як шляхом використання більш активних каталізаторів, так і покращенням структури каталітичного шару. Розглядаючи структуру каталітичних шарів, більшість дослідників відмічали необхідність наявності контакту трьох фаз: реагенту, електроліту і каталізатора, ефективність якого залежить від способу його приготування і найбільш повно реалізується при використанні дисперсних матеріалів. Як правило, у приготуванні каталізатора сажа просочується розчином солі металу з подальшим хімічним відновленням та одержанням порошку з металізованими частинками, який потім наноситься на поверхню електрода. Одним із основних недоліків цього методу є необхідність використання в'яжучих матеріалів для прикріplення частинок порошку до поверхні електрода, що обмежує доступ реагенту на поверхню каталітично активних часток. Досить успішно застосовують метод хімічного осадження металу на вуглецеву тканину [9] і вуглецевий папір [10].

Для підвищення ефективності платинових каталізаторів застосовують метод електроосадження металу на поверхню часток вуглецю [11, 12]. Електроосадження металів із низькоконцентрованих розчинів призводить до утворення нанокристалічних покріттів [13, 14].

Однією із стадій технологічного процесу нанесення металевих покріттів на поверхню діелектриків є активація, яку проводять шляхом обробки поверхні діелектриків у розчинах хлористого паладію з концентрацією 0,1–1 г·дм<sup>-3</sup>. Відрізьовані розчини відправляють на спеціалізовані підприємства для переробки.

Становить інтерес дослідження каталітичної активності в реакції відновлення кисню нанокомпозиту паладій – терморозширеній графіт (ТРГ), що одержаний при електролітичному вилученні паладію з відпрацьованого розчину активації на тримірному катоді з ТРГ.

Як вихідну речовину для одержання ТРГ автори використовували порошок графіту марки ГСМ-1 Завальського родовища. Інтеркалювання сірчаної кислоти в графіт вели хімічним методом.

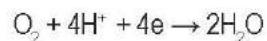
У склянку об'ємом 300 мл заливали 40 мл концентрованої сірчаної кислоти (95 %) і в ній розчиняли 15 г персульфату амонію. В одержаний розчин засипали 20 г графіту і перемішували протягом 10 хвилин. Після цього в склянку додавали 150 мл дистильованої води, розмішували і залишали на півгодину. Одержаній у такий спосіб інтеркалюваний сірчаною кислотою графіт відфільтровували і промивали дистильованою водою до pH промивних вод 5–6. Порошок сушили за температури 80 °C протягом години. Висушений бісульфат графіту засипали на дно кварцевого реактора діаметром 40 мм і висотою 500 мм. Реактор опускали у попередньо розігріту до 900 °C шахтну електропіч і витримували протягом 5 хвилин. Після цього реактор виймали з печі і охолоджували на повітрі. Одержаній за цією методикою ТРГ мав насипну густину 4–4,5 г·дм<sup>-3</sup>.

Електроосадження паладію на поверхню частинок терморозширеного графіту вели з відпрацьованого розчину активації пластмас, який містив 80 мг·дм<sup>-3</sup> Pd, в електрохімічному реакторі проточного типу, що виготовлено зі скляної трубки діаметром 30 і довжиною 150 мм, з тримірним катодом із ТРГ, який розміщений у верхній її частині. Струмопідвідом слугував кружок нікелевої фольги і ніхромовий дріт. Проток електроліту здійснювали через проміжок між краєм нікелевого кружка і стінкою електролізера. Як анод використовували графітовий стержень діаметром 6 мм, що розміщено в скляній трубці, один із кінців якої закривали аніонпровідною мембрanoю. Циркуляцію електроліту в системі здійснювали перистальтичним насосом РР1-05 при швидкості прокачування 1 см<sup>3</sup>/хв.

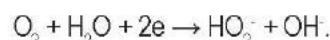
Живлення електрохімічного реактора струмом забезпечували від стабілізованого джерела постійного струму Б5-49 при напрузі 30 В.

Циклічні вольтамперограми реєстрували на дво-координатному самописі ПДА-1 при поляризації робочого електрода в триелектродній скляній комірці в потенціодинамічному режимі за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1. Допоміжний електрод – стержень зі скловуглецю діаметром 2 мм. Як електрод порівняння використовували насичений хлорсрібний електрод з потенціалом 0,202 В відносно нормального водневого електрода, що під'єднували до комірки капіляром Луггіна. Робочий електрод виготовляли засипанням у поліетиленову пробірку діаметром 4 мм досліджуваного порошку. За 2 мм від дна у стінці пробірки робили отвір діаметром 1 мм, який закривали катіонпровідною мембрanoю МК-41. Пробірку закривали гумовою пробкою з платиновим струмопідвідом і трубками з нержавіючої сталі діаметром 1 мм для підводу газу і електроліту для змочування електродної маси. Кисень для насичення електродної маси одержували електролізом розчину гідроксиду натрію при використанні нікелевих електродів.

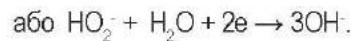
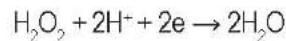
Унаслідок наявності на поверхні вуглецевих матеріалів функціональних груп хіонного типу ці матеріали можуть брати участь у реакції відновлення кисню [15]. На відміну від платинових каталізаторів, на яких ця реакція протикає за схемою



і на електроді встановлюється рівноважний потенціал  $E_{\text{o}} = 1,229$  В, на електродах з вуглецевих матеріалів реакція відновлення кисню протикає за двохелектронною схемою з утворенням пероксидних радикалів



Рівноважний потенціал електрода суттєво нижчий  $E_{\text{o}} = 0,695$  В. Це викликано тим, що вуглецеві матеріали не проявляють каталітичної активності в реакції електро-відновлення пероксиду водню

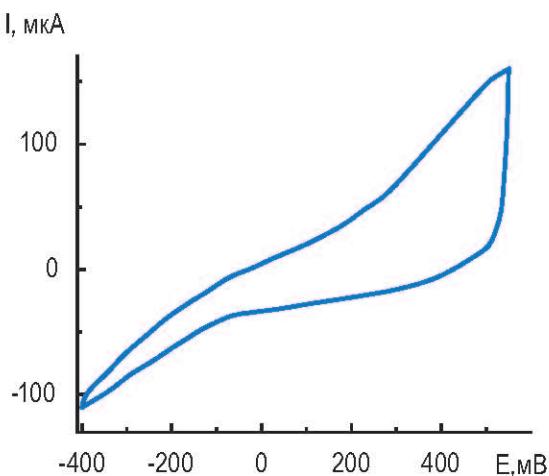


Як зазначено у роботі [16], ТРГ, що отриманий з синтезованого хімічним методом гідросульфату графіту, практично не виявляє каталітичної активності в реакції відновлення кисню. Тому в даній роботі використовувався як носій активного металу отриманий з гідросульфа-

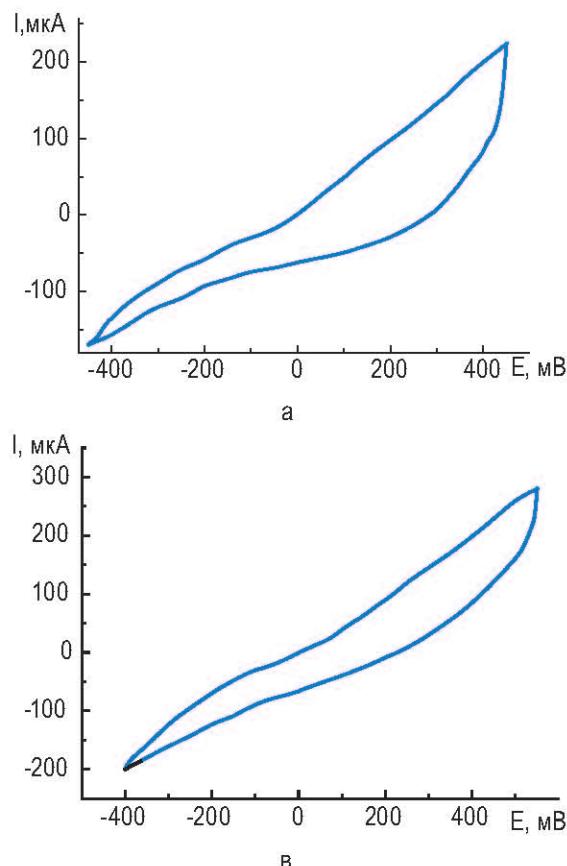


ту графіту терморозширений графіт, який синтезовано хімічним методом.

На рис. 1 приведена вольтамперограма електрода з терморозширеного графіту з електроосадженим на поверхню його частинок паладію при насиченні електродної маси аргоном.



**Рисунок 1 – Вольтамперограма електрода з ТРГ з електроосадженим на поверхню його частинок паладію в 1 М розчині NaOH при насиченні електродної маси аргоном, швидкість розгортки потенціалу 1 мВ·с<sup>-1</sup>**

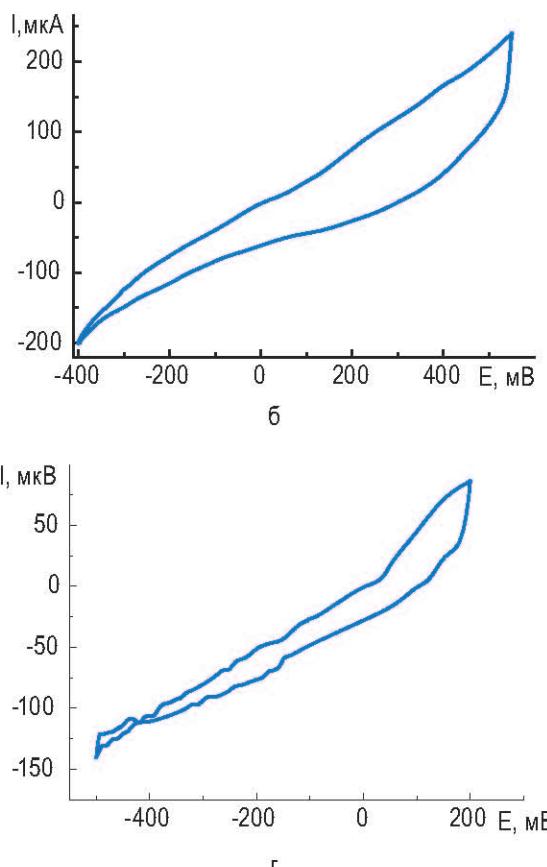


**Рисунок 2 – Вольтамперограми електрода з терморозширеного графіту з електроосадженим на поверхню його частинок паладію в 1 М NaOH при насиченні електродної маси киснем, швидкість розгортки потенціалу: а – 1, б – 2, в – 5, г – 0,5 мВ·с<sup>-1</sup>**

При розгортці потенціалу в катодному напрямі при потенціалі  $-200$  мВ на кривій відмічається зростання струму, що пов’язано з початком процесу відновлення оксидів паладію, які сформовані на поверхні частинок при поляризації електрода в області анодних потенціалів. За умови насичення електродної маси киснем (рис. 2) потенціал цієї точки зміщується в область позитивних потенціалів на  $100$  мВ, що співпадає зі значеннями, які отримано іншими дослідниками [17], і вказує на наявність каталітичної активності нанокристалічного паладію, осадженого на поверхню частинок терморозширеного графіту, в реакції електровідновлення кисню.

За швидкостей розгортки потенціалу нижче  $1$  мВ·с<sup>-1</sup> на вольтамперограмах виявляються піки струму, які обумовлені участю в реакції газоподібного реагенту (рис. 2, г). Через відносно велику поверхню робочого електрода і достатню концентрацію газоподібного кисню ділянки граничних струмів, що обумовлені дифузійними обмеженнями швидкості реакції відновлення кисню, на вольтамперограмах не відзначаються. Про це свідчить і відсутність лінійної залежності струму від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу за наявності потенціалу робочого електрода  $-200$  мВ (рис. 3).

Механізм реакції відновлення молекулярного кисню досить складний, включає багато проміжних стадій



і може змінюватися залежно від природи матеріалу катализатора і електроліту. Найбільш часто розглядають два процеси: один із них – утворення води у разі приєднання чотирьох електронів, інший – утворення пероксиду водню за участю двох електронів. Навіть на платинових електродах утворюється пероксид водню як проміжний продукт, тому важливо, щоб матеріал катода був каталітично активним в реакції розкладу пероксиду водню. На рис. 4 надано вольтамперограму дослідженого електрода у разі додавання в електроліт пероксиду водню.

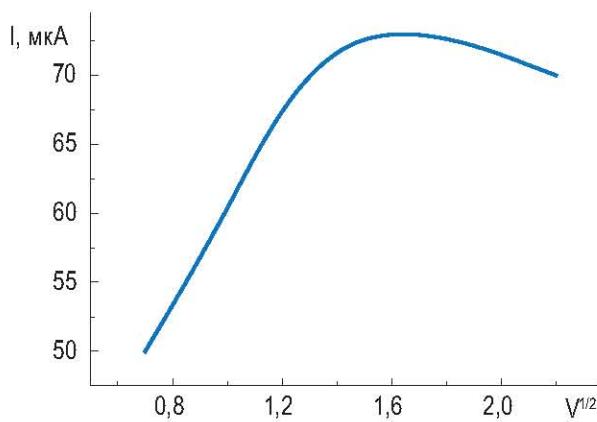


Рисунок 3 – Залежність величини струму за умови потенціалу робочого електрода -200 мВ від швидкості розгортки потенціалу

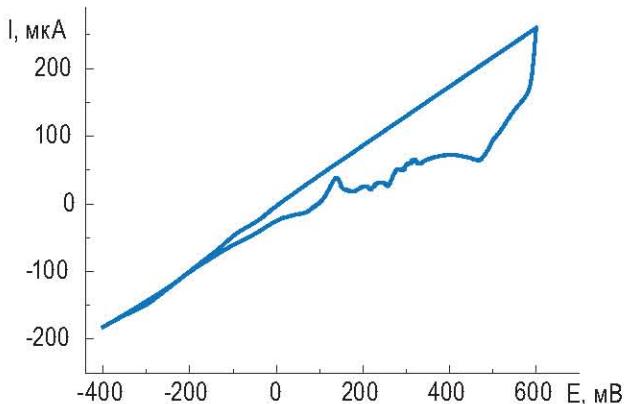
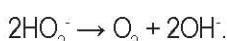
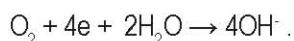


Рисунок 4 – Вольтамперограма в електроліті, що містить 1·10<sup>-3</sup> моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Як випливає з наведених даних, уже за потенціалу електрода +500 мВ на вольтамперограмі відмічається пік відновлення пероксиду водню. Вигляд поляризаційної кривої вказує на участь у процесі газоподібного продукту, і реакція відновлення пероксиду водню може бути надана рівнянням



Сумарна реакція відновлення кисню на електроді з терморозширеного графіту з осадженими на поверхні частинок паладію протікає за схемою



Для підтвердження можливості використання досліджених електродів для виготовлення катодів паливних елементів було проведено дослід з поляризації електрода в потенціостатичному режимі -200 мВ. У разі насищенні електродної маси киснем встановлювався струм 50 мкА, який не змінювався протягом 50 годин.

## ВИСНОВКИ

Нанокристалічний паладій, що електроосаджений на поверхню частинок терморозширеного графіту з відпрацьованого розчину активації пластмас, виявляє каталітичну активність у реакції відновлення молекулярного кисню і може бути використаний для виготовлення катодів паливних елементів і метал-повітряних батарей.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Marković, N.M. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts / N.M. Marković, P.N.Jr. Ross // Surf. Sci. Rep. – 45 (2002). – P. 117–229.
2. Łuaszewski, M. Dissolution of noble metals and their alloys studied by electrochemicalquarts microbalance / M. Łuaszewski, A. Czerwinski // J. Electroanal. Chem. – 589 (2006). – P. 38–45.
3. Betty Y.S.Lin. Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system? / Betty Y.S.Lin, Donald N. Kirk, Steven J. Thorpe // J. Power Sources. – 161 (2006). – P. 474–483.
4. Oxygen Reduction Reaction on Carbon Supported Pt and Pd in Alkaline Solutions / L.Jiang, A. Hsu, D. Chu and R. Chen // J. Electrochem. Soc. – 156, iss. 3 (2009). – B370–B376.
5. A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media / Luhua Jiang, Andrew Hsua, Deryn Chub, Rongrong Chena // Electrochimica Acta. – 55 (2010). – P. 4506–4511.
6. Bing Li. Oxygen reduction reaction on carbon supported Palladium–Nickel alloys in alkaline media / Bing Li, Prakash Jai // Electrochim. Commun. – 11 (2009). – P. 1162–1165.
7. Effect of metal ad-layers on Au(1 1 1) electrodes on electrocatalytic reduction of oxygen in an alkaline solution / Sami Ben Aoun, Zekarya Dursun, Tadashi Sotomura, Isao Taniguchi // Electrochim. Commun. – 6 (2004). – P. 747–752.
8. Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte : Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification / T.J. Schmidt, V. Stamenkovic,



- M. Arenz, N.M. Markovic, P.N. Ross // *Electrochimica Acta*. – 47 (2002). – P. 3765–3776.
9. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst / Jun-Sheng Zheng, Xin-Sheng Zhang, Ping Li, Jun Zhu, Xing-Gui Zhou, Wei-Kang Yuan // *Electrochim. Commun.* – 9 (2007). – P. 895–900.
  10. A new route to prepare carbon paper-supported Pd catalyst for oxygen reduction reaction / Rosa Rego, Cristina Oliveira, Amado Velázquez, Pere-Lluís Cabot // *Electrochim. Commun.* – 12 (2010). – P. 745–748.
  11. Characterization and single cell testing of Pt/C electrodes prepared by electrodeposition / A.J. Martín, A.M. Chaparro, B. Gallardo, M.A. Folgado, L. Daza // *J. Power Sources*. – 192 (2009). – P. 14–20.
  12. PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition / Hansung Kim, Nalini P. Subramanian, Branko N. Popov // *J. Power Sources*. – 138 (2004). – P. 14–24.
  13. Плясова, Л.М. Дисперсные электролитические осадки платины и палладия субмикронных толщин на поликристаллических подложках : рентгеновская дифрак-
  - тометрия и микроскопия / Л.М. Плясова, И.Ю. Молина, Е.Р. Савинова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 10. – С. 1236–1252.
  14. Сидоренко, І.Г. Нанокомпозитні каталізатори системи терморозширеній графіт – кобальт для синтезу вуглецевих нанотрубок / І.Г. Сидоренко, Г.М. Загоровський, В.В. Лобанов // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 32–35.
  15. Quantum chemical modeling of rate determining step for oxygen reduction on quinines / J.R. Tobias Johnsson Wass, Elisabet Ahlberg, Itali Panas and David J. Schiffrin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 8 (2006). – P. 4189–4199.
  16. Effect of method for thermoexpanded graphite preparation on electrochemical reduction of molecular oxygen / I.G. Sydorenko, A.M. Datsyuk, G.M. Zagorovskiy, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov // *Carbon*. – 48 (2010). – P. 2487–2492.
  17. Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd-modification / T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, P.N. Ross // *Electrochimica Acta*. – 47 (2002). – P. 3765–3776.

*Поступила в редакцию 15.04.2011*

Приведены результаты исследования по электрохимическому извлечению палладия из отработанных растворов активации пластмасс перед химической металлизацией. Установлено наличие каталитической активности нанокомпозита палладий – терморасширенный графит в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Показана возможность использования полученного материала в качестве катодной массы топливных элементов.

Studies on electrochemical recovery of palladium from waste solutions of plastic activation before formation of a coating by chemical conversion are resulted. Revealed the presence of the catalytic activity of the nanocomposite palladium – thermal expansion graphite in the reaction of electroreduction of molecular oxygen. It is shown the possibility of using the obtained material as a cathode mass of fuel cells.