

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

Н.А.Яштулов, доцент, А.Н.Большакова, аспирант,

В.Р. Флид, заведующий кафедрой, *А.А.Ревина, ведущий научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина

e-mail: YashtulovNA@rambler.ru

Наночастицы палладия как на поверхности, так и внутри пленок Нафион были синтезированы методом радиационно-химического восстановления в растворах обратных мицелл. Показано влияние степени солюбилизации и размеров водных пулов мицелл на формирование наночастиц.

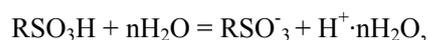
Palladium nanoparticles were synthesized on and in Nafion polymeric film by radiation-chemical reduction in reverse micelles solution. The effect of solubilization degree and water drop size on the nanoparticles formation is shown.

Ключевые слова: наночастицы палладия, полимерная пленка Нафион, радиационное восстановление, обратные мицеллы, динамическое светорассеяние, УФ-спектроскопия, РЭМ.

Key words: palladium nanoparticles, polymeric film Nafion, radiation reduction, reverse micelle, dynamical light scattering analysis, UV-spectroscopy, SEM.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений создания нового поколения каталитически активных, стабильных и недорогих электрокатализаторов для химических источников тока (ХИТ) является получение наноструктурированных металлов в полимерных матрицах. Такие системы называют гибридными или металлополимерными при модифицировании металлами [1–3]. Базовой частью мембранно-электродных блоков для ХИТ служат твёрдополимерные мембраны (ТПМ). В качестве ТПМ широко используются протонообменные перфторированные полимеры с ионогенными сульфогруппами ($-\text{SO}_3\text{H}$) типа Нафион (Nafion). Переносчиками заряда являются гидратированные ионы водорода, перемещающиеся по полимерным каналам:



где R – перфторированный фрагмент мембраны.

Введение неорганических компонентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики ТПМ [2]. Модифицирование наночастицами металлов – катализаторов не только поверхности, но и объема ТПМ стимулирует каталитическое окисление топлива (H_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH и т.д.) и восстановление окислителя – молекулярного кислорода.

Наночастицы Pd имеют высокую каталитическую активность в реакциях окисления наиболее распространенных типов топлива и проявляют устойчивость к СО [4], типичному каталитическому яду. Разработанные композитные каталитические мембраны полипиролл-Нафион с платиновыми металлами обладают повышенной электрокаталитической активностью в водородно-воздушных ХИТ на основе пористого кремния [5]. При модифицировании протонообменных мембран типа МФ-4СК (аналог На-

фион) наночастицами серебра и меди отмечается возрастание ионной проводимости мембран [6]. Получены гибридные нанокompозитные катализаторы восстановления O_2 на основе полипиролла и полианилина, содержащие до 5 массовых процентов Pd [7]. Неорганические добавки к протонпроводящим ТПМ могут как генерировать дополнительное количество протонов, так и улучшать их транспорт по каналам мембраны [8].

В наших предыдущих публикациях были представлены примеры синтеза полимерных композитов [9,10] и показано влияние структуры полимерных звеньев на неэквивалентность протонов вследствие перераспределения электронной плотности [11,12]. Осуществлен синтез стабильных, тонких (35-48 мкм), эластичных пленок на основе уретанового олигомера. Методом ЯМР¹ H и ¹³C было установлено появление различий в реакционной способности атомов водорода в замещенных силаоксоциклогексанах при образовании парамагнитных комплексов с лантаноидами [12].

Таким образом, введение металлов в ТПМ представляется перспективным и одновременно сложным подходом к разработке нового типа наноструктурированных мембран для ХИТ. Целью нашей работы является получение металлополимерных катализаторов на основе мембраны Нафион с наночастицами (НЧ) Pd методом радиационно-химического восстановления ионов металлов в растворах обратных мицелл. Будут представлены результаты изучения структуры, состава и распределения наночастиц палладия в полимерной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы наночастиц Pd были получены путем радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярных растворах в лабо-

ратории нанокompозитных материалов «ЛАН-КОМ» по методике, подробно описанной ранее [13]. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли водного раствора соли – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (изооктан). Наночастицы металлов образуются в пуле мицеллы при γ -облучении ^{60}Co в интервале доз 5-30 кГр при мощности дозы 5.2 Гр/с. Для синтеза использовался 0.02 М раствор комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (ОАО «Аурат») в изооктане с ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) (99%, «Sigma»). Мольное соотношение [вода/АОТ] (ω_0) изменяли в экспериментах от 1.5 до 5.

Для формирования растворов и пленок металлополимеров применяли водноспиртовой раствор 5 мас % полимера Нафион («Aldrich») и мембрану Нафион 115 («Aldrich») толщиной 0.127мм. Растворы металлополимеров получали прямым взаимодействием водноспиртового раствора Нафион с наночастицами металлов. Солюбилизацию растворов проводили на ультразвуковой установке УЗДН-2Т (Россия) в течении 15 минут при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион размером 1x2 см помещали в кюветы с раствором наночастиц.

Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 190-1000 нм регистрировали на спектрофотометре («Shimadzu», UV-VIS – 3101 РС, Япония) при комнатной температуре. Морфология поверхности полимерных пленок была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-7401F («Jeol», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия). Размеры водных пулов растворов обратных мицелл были определены методом динамического лазерного светорассеяния на анализаторе частиц Delsa Nano («Beckman Coulter», Ирландия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения исходных растворов наночастиц Pd в обратных мицеллах представлены на рис. 1. Для наночастиц Pd при $\omega_0=1.5$, 3 и 5 выделяются две характерные плазмонные полосы поглощения при $\lambda_1=230-265$ нм и $\lambda_2=290-320$ нм, соответствующие основным фракциям наночастиц. Положение и ширина полосы поглощения зависят, главным образом, от размеров и формы наночастиц [14]. Для растворов с $\omega_0=5$ относительно других степеней солюбилизации наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения с максимальной интегральной интенсивностью коротковолновой полосы ($\lambda=240$ нм) и максимальный вклад низкоразмерной фракции наночастиц Pd от 2 до 8 нм по данным атомно-силовой микроскопии [15, 16].

При адсорбции из растворов с $\omega_0=5$ формируются нанокластеры преимущественно сферической формы с размерами до 10 нм. В пулах мицеллярных растворов с $\omega_0=3$ доля крупноразмерной фракции (10-14 нм) максимальна и при адсорбции образуются нанокластеры Pd эллипсоидной формы в диапазоне латеральных размеров от 10 до 40 нм и высотой до 8 нм [16]. У наночастиц с минимальными размерами водного пула при $\omega_0=1.5$ доля низкоразмерной и крупноразмерной фракции примерно одинакова. При формировании нанокластеров из таких растворов образуются как сферические частицы размерами менее 10 нм, так и цепочечные структуры сечением 5-10 нм и высотой до 2 нм. То есть может происходить процесс самоорганизации наночастиц Pd на поверхности матрицы-подложки в зависимости от степени солюбилизации [15, 16, 17].

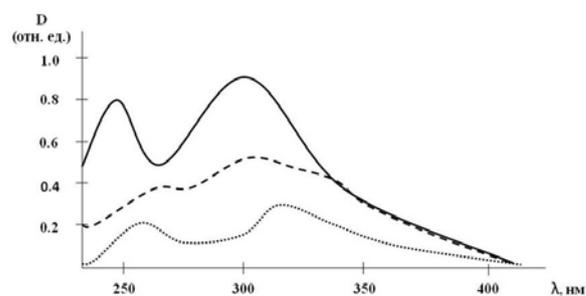


Рис. 1. Спектры оптического поглощения растворов наночастиц Pd при различных значениях степени солюбилизации ω_0 : 1 – $\omega_0=1.5$, 2 – $\omega_0=3$, 3 – $\omega_0=5$.

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения раствора и пленки Нафион с НЧ Pd при степени солюбилизации исходного раствора $\omega_0=1.5$.

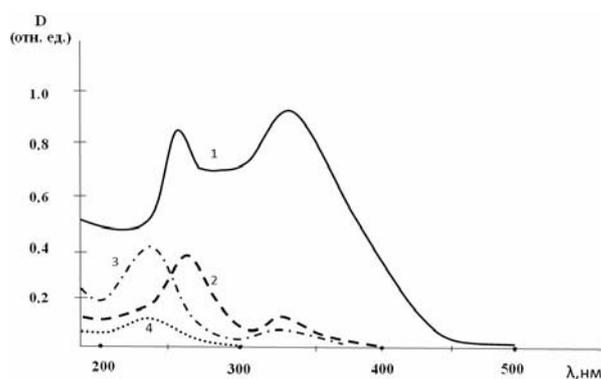


Рис. 2. Спектры оптического поглощения растворов и пленки Нафион с наночастицами Pd при $\omega_0=1.5$: 1 – исходный раствор Pd, 2 – раствор Нафион с Pd, 3 – пленка Нафион с Pd, 4 – исходная пленка Нафион без Pd.

Как следует из приведённых спектров, в раствор металлополимера входят преимущественно наночастицы Pd, которым отвечает $\lambda_1=260$ нм. Вторая длинноволновая полоса плазмонного поглощения при $\lambda_2=320$ нм имеет

интенсивность примерно в шесть раз меньше (кривая 2). Спектр пленок Pd с мембраной Нафион имеет практически единственную полосу поглощения при $\lambda_1=240$ нм, которая соответствует наночастицам с размером от 2 до 8 нм (кривая 3). При увеличении времени контакта исходного раствора наночастиц Pd при $\omega_0=1.5$ с мембраной Нафион от 24 до 232 часов интенсивность полосы при 240 нм возрастает и появляется полоса при 320 нм с очень малой интенсивностью. Аналогичные результаты наблюдаются в спектрах оптического поглощения растворов и пленок Нафион с наночастицами Pd при $\omega_0=3$ и 5. Спектр пленок Нафион без наночастиц Pd (кривая 4) характеризуется максимумом поглощения при $\lambda=240-260$ нм, типичным для возбуждения электронов σ -связей эфирной группировки FCOCF.

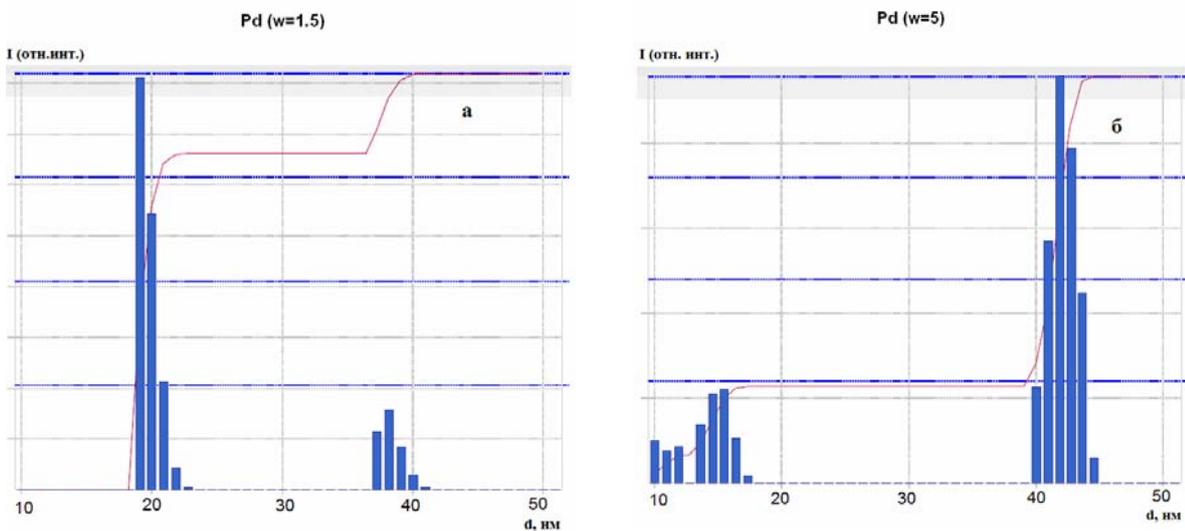


Рис. 3. Зависимость распределения интенсивности динамического светорассеяния растворов обратных мицелл от диаметра водного пула: а) $\omega_0=1.5$, б) $\omega_0=5$

Размер наночастиц, образующихся внутри пула обратной мицеллы, определяется несколькими факторами. Стабилизация наночастиц Pd может быть вызвана наличием прочных связей Pd с гидрофильными сульфогруппами SO_3^- АОТ внутри водных пулов мицелл и образованием наночастиц в основном сферической формы [14]. Сильное взаимодействие наночастиц Pd с SO_3^- группами, возможно, нивелирует влияние других факторов, предотвращает агрегацию наночастиц в водных пулах при различных ω_0 и приводит к проявлению Гауссовой формы полос плазмонного поглощения наночастиц в спектрах (рис. 1) [16, 17]. В водных пулах мицелл меньшего размера содержится меньшее количество «свободной» воды, и большее число групп SO_3^- АОТ приходится на одну наночастицу металла. Поэтому в мицеллах меньшего размера менее вероятна агрегация наночастиц и формируются наночастицы Pd меньшего размера (рис. 2 и рис. 3). Таким образом, наночастицы разделяются на две фракции уже в

При формировании металлических наночастиц как в исходных растворах обратных мицелл, так и при получении металлокомпозитов с Нафион большое значение имеют размеры водного пула мицелл [13, 14]. Распределение по размерам водных пулов мицелл было исследовано методом динамического лазерного светорассеяния.

Данные по лазерному светорассеиванию растворов Pd при $\omega_0=1.5$ и 5 представлены на рис. 3. Растворы НЧ Pd как при $\omega_0=1.5$, так и при $\omega_0=5$ характеризуются бимодальным распределением по размерам водных пулов мицелл: от 10 нм до 21 нм и от 37 нм до 44 нм. Отметим, что и для оптических спектров поглощения (рис. 1) наночастиц Pd при $\omega_0=1.5$ и 5 наблюдаются две полосы поглощения, соответствующие двум фракциям наночастиц.

водных пулах мицелл на стадии формирования – до их осаждения на подложках.

Комплексом физико-химических методов было установлено [1–3], что для увлажненных мембран Нафион характерно образование полых кластерных структур с внутренним диаметром 6.2 нм. Полученные нами данные позволяют допустить, что в состав металлополимерных нанокомпозитов Pd с мембраной Нафион входят наночастицы металлов с размерами менее 6 нм из мицелл диаметром преимущественно от 10 до 20 нм (рис. 2 и рис. 3).

Для металлополимерных пленок наблюдается и поверхностная адсорбция и внедрение наночастиц внутрь полимерной матрицы [7,9]. На рис. 4 показана микрофотография РЭМ наночастиц Pd, полученных из растворов с $\omega_0=1.5$, на поверхности мембраны Нафион.

Из рисунка видно, что на поверхности доминируют наночастицы с размерами менее 10 нм. Наблюдаются редкие агрегаты Pd с размерами до 30 нм. Отметим, что количество наночастиц

Pd на поверхности мембраны с размерами менее 10 нм, полученных из растворов с $\omega_0=3$, меньше, чем полученных из растворов с $\omega_0=1.5$ и 5.0. Этот результат соответствует меньшей доле низкоразмерной фракции наночастиц в мицеллах при $\omega_0=3$ относительно растворов с $\omega_0=1.5$ и 5.0 (рис.1), [16]. Данные РЭМ согласуются с данными спектров оптического поглощения металлополимерных пленок (рис. 2). Спектры оптического поглощения показывают, что внутри полостей мембран Нафион наночастицы Pd имеют несколько более высокие значения частоты поглощения (240 нм), чем на поверхности мембраны (260 нм). Это высокочастотное смещение, вероятно, вызвано образованием комплексов наночастиц Pd с частью сульфогрупп SO_3^- в порах мембран. В объеме пленки могут внедряться наночастицы Pd с размерами менее 6 нм, а на поверхности пленки локализуются наночастицы Pd с размерами, в основном, более 6 нм (рис. 4).

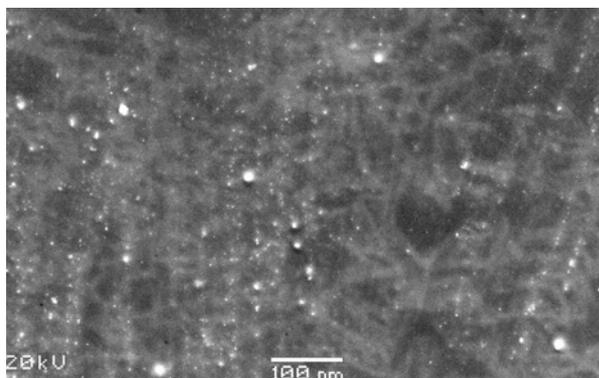


Рис. 4. РЭМ-изображение наночастиц Pd на поверхности мембраны Нафион.

Вышеприведенные результаты позволяют предполагать, что металлополимерные композиты Pd с Нафион представляют собой наночастицы металлов, окруженные молекулами полимера. Расположение в полимерной матрице предохраняет наночастицы и от десорбции и от агломерации. Размеры наночастиц в объеме мембраны не должны превышать 6 нм. На поверхности мембраны фрагменты внутренних полостей – кластеров полимерной цепи – стимулируют адсорбцию низкоразмерных сферических наночастиц, ограничивают их агломерацию, способствуют равномерному распределению наночастиц-катализаторов в пленке. Выбор величины ω_0 позволяет контролировать размеры и количество формирующихся наночастиц.

Проводимость в мембранах Нафион осуществляется посредством транспорта гидрати-

рованных протонов через сегментальноподвижные нанопоры. Гибкие перфторированные цепи с гидрофильными сульфогруппами вытягиваются в водной фазе с образованием контактных ионных пар [2]. Протоны перемещаются путем перескока по активным центрам на поверхности стенок пор [3]. Особенность лимитирующей стадии переноса протона заключается в молекулярной переориентации полимерной цепи, которая и обеспечивает униполярную проводимость. Асимметрия транспорта протонов через мембрану обусловлена неэквивалентностью активных центров стенок пор при сегментальных колебаниях полимерной цепи. Различия в энергетических состояниях протонов в сополимерах винилбутилового эфира и неэквивалентность протонов звена CH_2OSi в комплексах лантаноидов с силаксоциклогексанами были доказаны нами методами ЯМР¹ H и ¹³C [11, 12]. Возрастание протонной проводимости наблюдалось при модифицировании перфторированных мембран наночастицами Ag и Cu размером 2-5 нм. Увеличение ионной проводимости объясняется появлением возможности дополнительной миграции протонов по внедрённым наночастицам металлов [6]. Локализация наночастиц палладия внутри полости мембраны увеличивает асимметрию в сегментальной подвижности полимерных цепей и должна стимулировать вытеснение гидратированных протонов из полостей мембраны в катодное пространство, то есть повышать скорость протонного транспорта.

ВЫВОДЫ

Установлена возможность формирования металлополимерных нанокатализаторов палладия на поверхности и в объеме мембраны Нафион. Показано влияние степени сольubilизации и размеров мицелл на параметры частиц катализаторов. Проведено сопоставление оптических свойств наночастиц палладия в исходных растворах и размеров металлополимерных композитов палладия. Металлополимеры на основе Нафион не только являются каталитически активными компонентами ХИТ, но и могут способствовать увеличению протонной проводимости мембран. Дальнейшее уточнение механизма протонной проводимости в металлополимерах является необходимой задачей для контролируемого формирования металлополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №09-08-00547 и №09-08-00758).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдушин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 67–99.
2. Иванчев С.С. Фторированные протонпроводящие мембраны типа Нафион – прошлое и настоящее // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 529–545.

3. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффинт Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 5. С. 515–527.
4. Feng C., Chan P.C.H., Hsing I.-M. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrol/Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 89–93.
5. Chen F.L., Chang M.H., Lin M.K. Analysis of membranless formic acid microfuel cell using a planar microchannel // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. № 7. P. 2506–2514.
6. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Механизм ионного переноса в гибридных мембранах // *Научные химические технологии: тез. докл. XIII Междунар. конф., Иваново, 28 июня–2 июля 2010.* – Иваново, 2010. С. 20.
7. Курьсь Я.И., Нетяга Н.С., Походенко В.Д. Нанокпозиционные электрокатализаторы восстановления кислорода для топливных элементов на основе электропроводящих полимеров // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: тез. докл. VII Междунар. конф., Саратов, 23–27 июня 2008.* – Саратов, 2008. С. 142–144.
8. Астафьев Е.А., Добровольский Ю.А. Поведение мембранно-электродных блоков полимерных топливных элементов: электрохимические методы исследований каталитической активности и коррозионной устойчивости электродов // *Альтернат. энергетика и экология*. 2007. № 12. С. 21–27.
9. Ревина А.А., Докучаев А.Г., Хайлова Е.Б., Тедорадзе М.Г. Оптические и электрические характеристики полимерных пленок, модифицированных наноструктурными агрегатами серебра // *Химия высоких энергий*. 2001. Т. 35. № 2. С. 96–100.
10. Лившиц Р.М., Майба О.В., Цургозен Л.А., Яштулов Н.А. Уретановый олигомер в качестве связующего для лакокрасочных материалов и способов его получения: а.с. 1647007 СССР. № 4607706/05; заявл. 12.10.1988; опублик. 07.08.1991, Бюл. № 17. 27 с.
11. Яштулов Н.А., Добровинский Л.А., Черкасов А.Н., Камышина Л.Г., Лившиц Р.М. Изучение продуктов взаимодействия фульвенов с винилбутиловым эфиром методом ЯМР // *Журн. общей химии*. 1987. Т. 57. № 3. С. 576–579.
12. Тай-Мун К., Ястребов В.В., Григорьев Е.А., Альтшуль А.А., Яштулов Н.А. О причинах появления дополнительной неэквивалентности протонов лигандов при образовании парамагнитных комплексов // *Журн. общей химии*. 1984. Т. 54. № 12. С. 2725–2730.
13. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубенчук В.Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // *Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева*. 2006. № 4. С. 55–60.
14. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.* – М.: КомКнига, 2006. 592 с.
15. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Лабунов В.А., Ревина А.А. Пористый кремний как каталитическая наноматрица для микромощных источников тока // *Нано- и микросистемная техника*. 2008. № 8. С. 20–23.
16. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование наноконструктивных катализаторов палладия на пористом кремнии для анодов топливных элементов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010. № 8. С. 1450–1455.
17. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Танасюк Д.А., Ревина А.А. Синтез и контроль размеров наночастиц палладия в жидкой фазе и адсорбированном состоянии // *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. № 2. С. 180–184.