

**УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО С Pd/Ni ПОКРЫТИЕМ В РЕАКЦИИ  
ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ****Г.А. Шестаков, Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова**

Глеб Алексеевич Шестаков, Юрий Владимирович Поленов\*, Елена Владимировна Егорова  
Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000.  
E-mail: pol@isuct.ru \*, olden47@gmail.com

*С использованием диоксида тиомочевины получено наноструктурированное пленочное палладий-никелевое покрытие на углеродном волокне. Его состав и структура исследованы с помощью рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной, атомно-силовой микроскопии и абсорбционной спектроскопии. Электрокаталитическая активность композита исследована по отношению к окислению метанола, этанола, пропанола в 1М КОН при 25 °С использованием циклической вольтамперометрии. Для получения покрытия волокно подвергали предварительной обработке, включающей стадии обезжиривания, выдержки в азотной кислоте, сенсibilизации в растворе дихлорида олова, активации в растворе дихлорида палладия. После обработки волокно без промывки от дихлорида палладия помещали в водный раствор металлизации, содержащий дихлорид никеля, диоксид тиомочевины и аммиак. Металлизация протекала в течение 45 мин при 75 °С. На основании данных литературы можно предположить, что катионы металлов восстанавливались интермедиатами разложения диоксида тиомочевины – сульфоксилат-анионами. В связи с присутствием в растворе аммиака возможно также восстановление катионов металлов в виде аммиачных комплексов. Установлено, что масса покрытия составляет 36% от общей массы композита, оно содержит 86,4% Ni в форме монооксида и 13,6% Pd в виде металла. Обнаружено, что относительное содержание никеля и палладия может изменяться в зависимости от времени сушки на стадии подготовки волокна. В состав покрытия также входило небольшое количество олова, образование которого связано с применением дихлорида олова на стадии сенсibilизации. Покрытие имело мезопористую структуру, а также дефекты в виде отдельных частиц, что является благоприятным для применения в катализе. Характеристикой электрокаталитической активности служили максимальные значения анодного тока, которые определяли с помощью трехэлектродной ячейки с углеродным волокном в качестве рабочего электрода, хлоридсеребряного с насыщенным раствором хлорида калия – в качестве электрода сравнения и вспомогательного гладкого платинового электрода. Вольтамперные зависимости получали при линейном изменении потенциала со скоростью 20 – 90 мВ/с в анодном направлении в интервале от -1В до +0,5В. Наблюдалась одна анодная волна, полуволновой потенциал которой изменялся в зависимости от природы спирта и скорости развертки потенциала от -0,15В до +0,22В. Для волокна без покрытия волна окисления не наблюдалась. Опытные данные указывают на необратимый характер электродного процесса с наибольшей активностью для метанола и наименьшей – для пропанола.*

**Ключевые слова:** катализатор, металлизация, углеродное волокно, метанол, этанол, пропанол, палладий, никель

## Pd/Ni-METALLIZED CARBON FIBER IN ELECTROOXYDATION OF ALCOHOLS

G.A. Shestakov, Yu.V. Polenov, E.V. Egorova

Gleb A. Shestakov, Yuriy V. Polenov \*, Elena V. Egorova

Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shermetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: pol@isuct.ru \*, olden47@gmail.com

*Nano-structured Pd-Ni composite films were obtained on carbon fiber using thiourea dioxide and characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, atomic-force microscopy, atomic absorption spectroscopy, cyclic voltammetry for use as electrocatalysts towards methanol, ethanol, propanol in 1 M KOH at 25 °C. Fiber preparation process before coating includes degreasing, treatment in nitric acid, sensibilization in tin dichloride solution, activation in palladium dichloride solution. After preparation fiber is placed in aqueous solution for metallization without washing off palladium dichloride. Metallization takes 45 min at 75 °C. Solution consists of nickel dichloride, thiourea dioxide, ammonia. Based on literature data it can be assumed that metal cations were reduced by intermediates of thiourea dioxide decomposition – sulfoxilate-anions. Due to presence of ammonia in solution reduction of metals in ammonia complexes is also possible. Results show that coating mass is 36% of total composite mass. It consists of 86.4% Ni and 13.6% Pd in a form of nickel monoxide and metallic palladium. It was found that the relative content of the nickel and palladium is changeable by varying the drying time in preparation procedures. Sn particles are also present due to use of stannum dichloride at fiber preparation. Film has mesoporous structure. Fiber structure also has coating defects in form of particles and pores, which is beneficial for its catalytic properties. Electrocatalytic activity was evaluated at standard conditions by maximum value of the anode current. Three-electrode cell was used, with carbon fiber as working electrode, silver chloride electrode in saturated potassium chloride solution as reference electrode and an counter electrode – smooth platinum. Current-voltage dependence was recorded in linear sweep voltammetry at anodic polarization with speeds of 20-90 mV/s. Voltage interval is -1V to +0.5V. One anodic wave was detected. Depending on alcohol and speed maximum varies from -0.15V to +0.22V. Initial fiber does not produce this wave. After comparison with literature data presence of electrode process of alcohol oxidation was revealed. Voltammetry shows presence of alcohol oxidation irreversible electrode process with highest activity towards methanol and lowest activity towards propanol.*

**Key words:** catalyst, metallization, carbon fiber, methanol, ethanol, propanol, palladium, nickel

### Для цитирования:

Шестаков Г.А., Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Углеродное волокно с Pd/Ni покрытием в реакции электроокисления спиртов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 76-81

### For citation:

Shestakov G.A., Polenov Yu.V., Egorova E.V. Pd/Ni-metallized carbon fiber in electrooxydation of alcohols. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 76-81

### ВВЕДЕНИЕ

В прямых топливных элементах в качестве электродных материалов-катализаторов используются платиноиды. В последние годы предпринимаются попытки создания композитных катализаторов на углеродной основе с целью удешевления и повышения эффективности работы элементов. Среди них можно отметить такие, как наноструктурный Pd-катализатор на основе Vulcan XC-72,

многостеночные углеродные нанотрубки, углеродные наносферы [1] и полые углеродные сферы [2]. Наибольшую эффективность в работе топливного элемента показал композит из палладий-никелевого покрытия на углеродных нанотрубках (PdNi/MWCNT) [3-5]. Поэтому целью данной работы было создание аналогичного материала на основе частично карбонизированного углеродного волокна и исследование его поведения в реакции электроокисления спиртов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы использовалось углеродное волокно (УВ) из ПАН-прекурсора марки УКН-М-12К производства ООО «Аргон» (г. Балаково, Саратовская обл.). Для опытов по металлизации использовали жгут, состоящий из 12000 элементарных волокон диаметром 7 мкм каждый. Длина жгута составляла 5 см, средняя масса – 0,04 г. Подготовка волокна перед нанесением покрытия включала следующие стадии: (а) обезжиривание в ацетоне в течение 120 мин; (б) сушка в печи при 80 °С в течение 4 ч; (в) обработка в HNO<sub>3</sub> (массовая концентрация 67%) в течение 240 мин; (г) 4-х кратная промывка в дистиллированной воде; (д) сушка в печи при 80 °С в течение 4 ч; (е) сенсбилизация раствором SnCl<sub>2</sub> концентрацией 20 г/л в течение 75 мин при комнатной температуре; (ж) 4-х кратная промывка в дистиллированной воде; (з) сушка в печи при 80 °С в течение 4-8 ч; (и) активация раствором PdCl<sub>2</sub> концентрацией 0,3 г/л в течение 75 мин при комнатной температуре.

После подготовки волокно без отмывки от раствора хлорида палладия помещали в раствор металлизации. Для приготовления последнего навеску восстановителя – диоксида тиомочевины массой 0,135 г растворяли в 7 мл дистиллированной воды, навеску NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O массой 1,25 г растворяли в дистиллированной воде до достижения объема 9 мл, затем смешивали указанные растворы и добавляли 9 мл раствора аммиака с концентрацией 10% масс. Углеродное волокно в указанном растворе выдерживали при температуре 75 °С в течение 45 мин. После извлечения УВ из раствора металлизации его четырехкратно промывали в дистиллированной воде и сушили при 80 °С в течение 4 ч.

Все использованные в работе реактивы имели квалификацию не ниже «ч», диоксид тиомочевины синтезировали по известной методике [6].

Анализ состава покрытия осуществляли с помощью атомно-абсорбционного спектроскопа (AAS-3 производства Carl Zeiss Jena) и рентгеновского дифрактометра (ДРОН-3М с использованием медного K $\alpha$ -излучателя). Структура анализировалась при помощи сканирующей электронной микроскопии (Vega 3 Tescan) и атомно-силовой микроскопии (Solver P47-PRO).

Электрокаталитическая активность оценивалась по величине максимума анодного тока, измеряемого в 1М КОН/1М спиртовом растворе в трехэлектродной ячейке (рабочий электрод – покрытое или непокрытое УВ, электрод сравнения – хлоридсеребрянный с насыщенным раствором хлорида калия, вспомогательный электрод – гладкий

платиновый) при комнатной температуре. Вольтамперные кривые снимали на приборе «Полярограф универсальный ПУ-1» в режиме постоянной развертки потенциала со скоростью от 20 до 90 мВ/с при анодной поляризации. Начальное напряжение составляло -1 В, конечное – +0,5 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами исследована возможность получения композиции Pd/Ni/УВ на основе гидратцеллюлозного волокна [7], изучены стехиометрический механизм процесса, кинетика редокс-реакции никеля с диоксидом тиомочевины [8] и особенно кинетики разложения диоксида тиомочевины в водно-аммиачном растворе, используемом в процессе металлизации УВ [9]. Показано, что интермедиатами восстановления являются анионы сульфокислоты, образующиеся в процессе мономолекулярного распада молекул диоксида тиомочевины. Отсутствие в образующихся покрытиях атомов серы, входящих в состав молекул восстановителя, имеет важное значение при использовании покрытий в качестве катализаторов.

Выбор волокна-основы, используемого в работе, обусловлен тем, что данный тип УВ выпускается в достаточно больших объемах и имеет относительно небольшую стоимость.

Волокна с покрытиями, полученными по вышеописанной методике, анализировались методом абсорбционной спектроскопии на качественное и количественное содержание элементов. Для этого металлсодержащее покрытие смывалось с волокна царской водкой. В абсорбционных спектрах были обнаружены следующие элементы-металлы: палладий, никель, олово. В табл. 1 представлены результаты анализа образцов УВ, полученных в идентичных условиях, в процентах от общей массы покрытия.

Таблица 1

## Элементный состав покрытия на УВ

Table 1. Elemental composition of metal coated carbon fiber

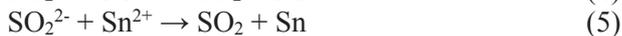
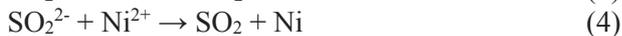
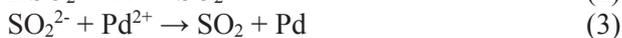
Металл/образец	I	II	III
Ni, % m <sub>покрытия</sub>	77,74	86,39	86,36
Pd, % m <sub>покрытия</sub>	22,15	13,39	13,54
Sn, % m <sub>покрытия</sub>	0,11	0,22	0,1

Небольшое содержание олова в покрытии, вероятно, связано с адсорбцией катионов олова на поверхности волокна на стадии сенсбилизации и их дальнейшим восстановлением диоксидом тиомочевины.

Во всех образцах содержание никеля превышает содержание палладия, что объясняется большей концентрацией катионов никеля в реакционной среде при металлизации волокна. Относительное содержание никеля и палладия в образце I несколько отличается от образцов II и III, что объясняется различным временем сушки в процессе подготовки после стадии сенсibilизации: для образца I оно составляет 8 ч, а для II и III – 4 ч.

Масса образующегося покрытия составляла в среднем 35% от массы композитного материала, что дает расчетное значение средней толщины образующегося покрытия 0,2 мкм.

На основании данных литературы химизм процесса образования металлического покрытия на УВ можно представить в виде следующих стадий:



На стадии (1) образуются активные восстановительные интермедиаты из молекул диоксида тиомочевины – анионы сульфосиловой кислоты, которые в дальнейшем реагируют с катионами металлов на стадиях (3) – (5). Так как в растворе металлизации присутствует небольшое количество аммиака, то возможен процесс восстановления и аммиачных комплексов данных металлов.

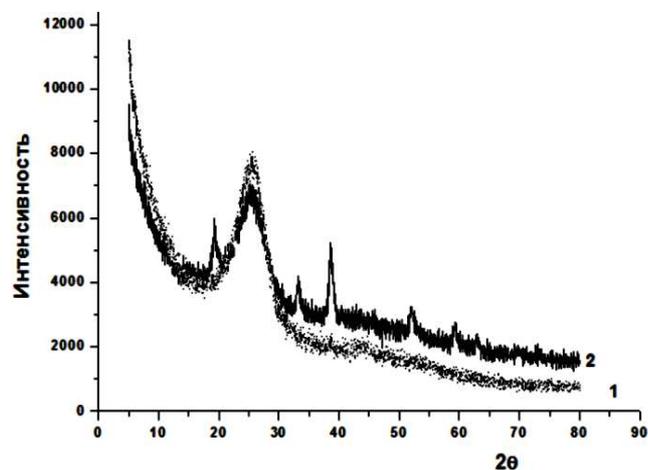


Рис. 1. Дифрактограмма углеродного волокна: 1 – без покрытия; 2 – с Pd/Ni покрытием  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns: 1 – initial carbon fiber; 2 – Pd/Ni coated carbon fiber

Качественный состав покрытия также оценивался при помощи рентгеновской дифрактометрии (рис. 1). Исходное волокно имеет ярко выраженный рефлекс при угле отражения 25,3°, что соответствует графитовой плоскости. После нанесения покрытия наблюдаются рефлексы в области от

15 до 73 угловых градусов, которые соответствуют фазам никеля (52,02° и 59,45°), оксида никеля (62,97° и 72,94°) и палладия (38,6°). Рефлекс при 19,4°, вероятно, связан с изменением углеродной структуры волокна при металлизации.

С помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии проведен анализ структуры поверхностного слоя полученного покрытия (рис. 2-4).

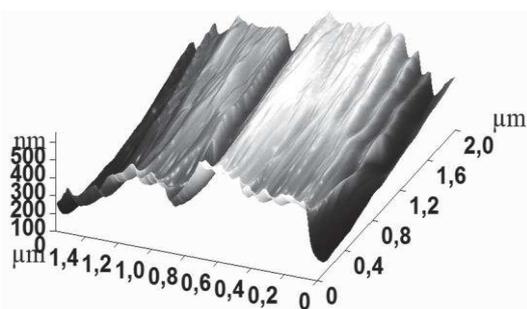


Рис. 2. Скан – изображение поверхности УВ до металлизации, полученное при помощи атомно-силового микроскопа  
Fig. 2. Atomic-force microscope topographical scan of initial carbon fiber

У исходного УВ при сканировании одного элементарного волокна выявлена непористая фибриллярная структура поверхности (рис.2).

Поверхность металлизированного волокна является более шероховатой, имеющей поры и наросты в виде отдельных частиц с размерами не более 1 мкм (рис. 3, 4). Анализ гистограммы показал, что у волокна с покрытием основная часть поверхности находится на высоте порядка 190 нм, что подтверждает ранее сделанную на основе количества осажденного металла оценку средней толщины покрытия.

В табл. 2 представлены данные вольтамперных исследований углеродного волокна с Pd/Ni покрытием, используемого в качестве электродного материала в спиртово-водно-щелочных раст-

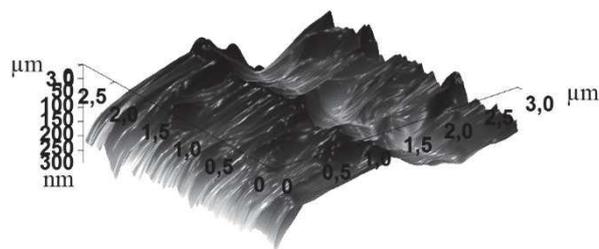


Рис. 3. Скан – изображение поверхности УВ после металлизации, полученное при помощи атомно-силового микроскопа  
Fig. 3. Atomic-force microscope topographical scan of metal coated carbon fiber

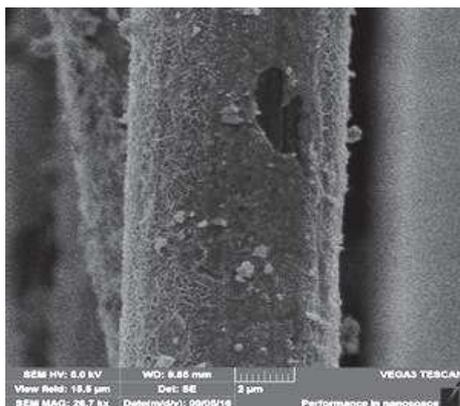


Рис.4. Изображение поверхности УВ после металлизации, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа  
Fig. 4. SEM images of metal coated carbon fiber

ворах. На зависимостях тока от линейной развертки потенциала наблюдается одна анодная волна, по-

тенциал максимума которой изменяется от -0,15 В до +0,22 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. На исходном УВ без покрытия подобного рода волны не наблюдается. Сравнение полученных вольтамперных характеристик с данными литературы [10] позволяет сделать вывод о протекании электродного процесса, связанного с окислением спиртов. Существует несколько возможных вариантов процесса электродного окисления спирта на примере метанола:



При катодной поляризации волны не наблюдается, процесс имеет необратимый характер, поэтому определить количество электронов в электродной реакции не представляется возможным.

Таблица 2

Потенциалы максимумов вольтамперных кривых и значения предельных токов окисления спиртов на Pd/Ni покрытии УВ

Table 2. Potentials of highs and limiting oxidation currents of alcohols on metal coated carbon fiber

Спирт						Скорость развертки потенциала, мВ/с
Метанол		Этанол		Пропанол		
Е, В	І <sub>макс</sub> , мкА/мг	Е, В	І <sub>макс</sub> , мкА/мг	Е, В	І <sub>макс</sub> , мкА/мг	
+0,06	153	-0,13	52	-0,15	78	20
-0,11	231	0,00	75	0,00	55	50
0,00	208	+0,08	104	+0,03	97	70
+0,13	247	+0,22	104	+0,01	84	90

Исходя из значений удельных токов окисления спиртов, отнесенных к массе волокна, можно говорить о наибольшей активности катализатора – композита Pd/Ni/УВ по отношению к метанолу и наименьшей – по отношению к пропанолу.

#### ВЫВОДЫ

Методом химической металлизации с использованием диоксида тиомочевин в качестве восстановителя получено Pd/Ni покрытие с незначительным содержанием в его составе Sn на углеродном волокне из ПАН-прекурсора. Выявлена зависимость состава покрытия от предварительной подготовки УВ к металлизации. Установлено, что

структура покрытия имеет дефекты в виде отдельных частиц и пор, что благоприятно для применения его в качестве адсорбента и катализатора. Использование полученного композита при электроокислении одноатомных спиртов в щелочной среде показало, что его каталитические свойства наилучшим образом проявляются в случае окисления метанола.

*Работа выполнена в лаборатории кинетики жидкофазных редокс-реакций Института термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.*

*Авторы выражают признательность к.т.н., доц. Ильину А.А., к.х.н. Дунаеву А.В. и к.х.н. Афиневскому А.В. за помощь в проведении экспериментальных исследований.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Zheng H.T., Li Y., Chen S., Shen P.K. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation. *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 371-375.
- Hu F.P., Wang Z., Li Y., Li C., Zhang X., Shen P.K. Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultra-high surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources*. 2008. V. 177. N 1. P. 61-66.

#### REFERENCES

- Zheng H.T., Li Y., Chen S., Shen P.K. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation. *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 371-375.
- Hu F.P., Wang Z., Li Y., Li C., Zhang X., Shen P.K. Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultra-high surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources*. 2008. V. 177. N 1. P. 61-66.

3. **Singh R.N., Anindita, Singh A., Mishra D.** Composite films of Pd, nanocarbon and Ni for ethanol oxidation. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites. India: Kottayam. 2009. P. 255-267.
4. **Singh R.N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni. Part II: Methanol electrooxidation in 1M KOH. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 4. P. 2052-2057.
5. **Singh R.N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon*. 2009. V. 47. N 1. P. 271-278.
6. **Буданов В.В., Макаров С.В.** Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия. 1994. 140 с.
7. **Поленов Ю.В., Макарова Е.В., Егорова Е.В.** Получение никельсодержащих покрытий на углеродном волокне с использованием диоксида тиомочевины в качестве восстановителя. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 75 - 78.
8. **Макарова Е.В., Поленов Ю.В., Егорова Е.В.** Кинетическая модель процесса восстановления ионов никеля диоксидом тиомочевины в водно - аммиачном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 36 - 39.
9. **Поленов Ю.В., Макарова Е.В., Егорова Е.В.** Кинетическая модель процесса разложения диоксида тиомочевины в водно - аммиачном растворе. *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 5. С. 594 - 598.
10. **Awasthi R., Mirzaei A.A., Anindita, Singh R.N.** Synthesis and characterization of nano structured Pd-Ni and Pd-Ni-C composites towards electrooxidation of alcohols. *Open Catal J*. 2010. V. 3. P. 70 - 78. DOI: 10.2174/1876214X01003010070.
3. **Singh R.N., Anindita, Singh A., Mishra D.** Composite films of Pd, nanocarbon and Ni for ethanol oxidation. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites. Kottayam, India. 2009. P. 255-267.
4. **Singh R. N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni. Part II: Methanol electrooxidation in 1M KOH. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 4. P. 2052-2057.
5. **Singh R. N., Singh A., Anindita.** Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon*. 2009. V. 47. N 1. P. 271-278.
6. **Budanov V.V., Makarov S.V.** Chemistry of sulfur-containing reductants (rongalit, dithionite, thiourea dioxide). М.: Khimiya. 1994. 140 p. (in Russian).
7. **Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V.** Formation of nickel-containing coatings on carbon fiber by means of thiourea dioxide as reducing agent. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 10. P. 75 - 78 (in Russian).
8. **Makarova E.V., Polenov Yu.V., Egorova E.V.** Kinetic model of process of nickel ions reduction by thiourea dioxide in water-ammonia solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 36 - 39 (in Russian).
9. **Polenov Yu.V., Makarova E.V., Egorova E.V.** Kinetic model of thiourea dioxide decomposition in aqueous ammonia. *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. N 5. P. 566-570. DOI: 10.1134/S0023158414040120.
10. **Awasthi R., Mirzaei A.A., Anindita, Singh R.N.** Synthesis and characterization of nano structured Pd-Ni and Pd-Ni-C composites towards electrooxidation of alcohols. *Open Catal J*. 2010. V. 3. P. 70 - 78. DOI: 10.2174/1876214X01003010070.

Поступила в редакцию 24.11.2016  
Принята к опубликованию 08.06.2017

Received 24.11.2016  
Accepted 08.06.2017