

на правах рукописи

Капустина Наталья Александровна

Кинетика и механизм электровосстановления кислорода на
бинарных каталитических системах PtCo/C и PdCo/C

02.00.05 – электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2007 г.

Работа выполнена в Лаборатории электрокатализа и топливных элементов Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Научный руководитель: *доктор химических наук, профессор*
Тарасевич М.Р.

Официальные оппоненты: *доктор химических наук*
Базанов М.И.
Ивановский государственный химико-
технологический университет
кандидат технических наук
Тейшев Е.А.
Научно-производственное объединение «Квант»

Ведущая организация: Институт проблем химической физики Российской академии наук

Защита диссертации состоится «.....» декабря 2007 г.
в часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.03
при Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский просп., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии
и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

Автореферат разослан «» 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.259.03
кандидат химических наук

Корначева Г.М.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

В настоящее время вследствие ограниченности и невозобновляемости основных мировых энергетических ресурсов наблюдается повышенный интерес к альтернативным источникам тока - топливным элементам (ТЭ). При этом значительное внимание уделяется разработке катодных катализаторов для ТЭ, т.к. разрядные характеристики и срок службы ТЭ в значительной степени определяются электрохимическими параметрами катода. Основные требования, предъявляемые к катодным катализаторам - высокая активность в реакции восстановления кислорода, коррозионная стабильность, толерантность к органическому топливу, а также приемлемая стоимость.

Анализ состояния работ в этой области позволяет выделить несколько основных направлений. Первое – это разработка высокодисперсных платиновых катализаторов как в виде черни, так и нанесенных на различные дисперсные подложки (углеродные, оксидные, металлические и др). Нанесение платины на высокодисперсный углеродный носитель позволяет максимально увеличить каталитически активную поверхность платины при снижении её расхода. Ведутся работы по совершенствованию методик синтеза катализаторов, поиску новых углеродных материалов. Разработка высокодисперсных платиновых катализаторов на основе углеродных материалов с большим содержанием металла (до 80 масс. %) позволяет решить проблему уменьшения толщины активного слоя (АС) катода, что является актуальным в случае низкотемпературных ТЭ, где в качестве окислителя используют воздух.

Высокой стоимостью платины, ограниченностью её природных запасов, а также недостаточно высокой коррозионной стойкостью обусловлено развитие второго направления - синтеза и исследования многокомпонентных каталитических систем на основе платины с включением переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Cu), что позволяет повысить устойчивость катализатора при дальнейшем снижении расхода платины. Основное внимание здесь уделяется разработке и оптимизации методик синтеза, соотношения исходных компонентов, типа углеродного носителя и проведению специальных исследований, связанных с установлением причин значительного увеличения электрохимической активности катализаторов при образовании сплавов Pt-M.

Наконец, третье направление – это разработка бесплатиновых катодных катализаторов. Обладая приемлемой активностью в реакции восстановления кислорода при невысокой стоимости, а также толерантностью к органическому топливу, бесплатиновые катализаторы могут быть востребованы при разработке ТЭ с прямым окислением спиртов (метанола, этанола) с протонпроводящим полимерным электролитом (ПППЭ) и щелочным электролитом. Синтез бесплатиновых катализаторов осуществляется на основе углеродных материалов с использованием в качестве прекурсоров сложных органических соединений, а также оксидов и

халькогенидов металлов. В диссертационной работе основное внимание было уделено второму и третьему направлениям как наиболее актуальным.

Цель настоящей работы заключалась в разработке методик синтеза бинарных каталитических систем PtCo и PdCo на высокодисперсных углеродных материалах; изучении влияния соотношения исходных компонентов, условий синтеза, типа прекурсоров на активность исследуемых катодных катализаторов в реакции восстановления кислорода; исследовании структуры и морфологии полученных каталитических систем комплексом методов физического анализа; установлении механизма и пути кислородной реакции в кислой и щелочной средах; испытании оптимальных каталитических систем PtCo/C и PdCo/C на катодах водородо-кислородного ТЭ с ПППЭ; исследовании влияния состава АС катода щелочного ТЭ с жидким электролитом с катализатором PdCo/C на его электрохимические параметры в атмосфере кислорода и воздуха.

Научная новизна работы

С использованием оригинальных методик высокотемпературного и низкотемпературного синтеза на высокодисперсных углеродных материалах разработаны бинарные наноразмерные катодные каталитические системы PtCo/C и PdCo/C, при этом вторая система в высокодисперсной форме синтезирована впервые при участии автора (Tarasevich M.R., etc. Kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction at CoPd system synthesized on XC72//Electrochem.Acta.2005.T.51.,V.21.,P.4455). Подробно изучено влияние типа углеродного носителя и состава прекурсоров на электрохимические характеристики катализаторов в реакции восстановления кислорода. Путём варьирования состава каталитических систем, типа углеродного носителя и исходных компонентов, а также условий синтеза были получены катализаторы оптимального состава. Исследование электрохимических характеристик синтезированных катализаторов в модельных условиях (вращающийся дисковый электрод (ВДЭ), модельный газодиффузионный электрод (МГДЭ)) позволило выявить наиболее активные и стабильные катализаторы. Показано, что такие системы могут быть получены на основе металлоорганических N_4 -комплексов с общим содержанием металлов на носителе не более 6-7 масс.%. Методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) определены пути реакции восстановления кислорода на высокоактивных каталитических системах PtCo/C и PdCo/C в кислой и щелочной средах. Показано, что на каталитических системах PtCo/C и PdCo/C практически во всём интервале потенциалов в основном протекает прямая реакция восстановления кислорода. Другая особенность электровосстановления кислорода на PdCo/C - системах состоит в том, что в широком интервале потенциалов отсутствует процесс электрохимического разложения H_2O_2 (в случае кислого электролита) или HO_2^- (в случае щелочного электролита). Сопоставление кинетических характеристик PtCo/C, PdCo/C и моноплатиновой системы приводит к выводу о

близости механизма реакции и замедленной стадии восстановления кислорода на указанных системах.

Показано, что бинарные электрокатализаторы PtCo/C с низким содержанием платины и бинарные неплатиновые системы PdCo/C проявляют более высокую удельную активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с монокомпонентными. Это обусловлено образованием наноразмерных сплавов Pt_xCo и Pd_xCo, что было подтверждено результатами анализа структуры катализаторов методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Практическая ценность работы

Проведённые исследования показали возможность и перспективность развития направления по созданию высокоэффективных бинарных катодных каталитических систем с низким содержанием платины либо бесплатиновых для различных типов ТЭ путём совершенствования методов синтеза, оптимизации состава катализаторов и структуры катода мембрано-электродного блока (МЭБ).

Катализатор PdCo/C, синтезированный на основе тетра(п-метоксифенил) порфирина кобальта (ТМФПСо), испытан в составе пористого катода в полуэлементе (ПЭ) со щелочным электролитом. Усовершенствована конструкция газодиффузионного электрода (ГДЭ), оптимизированы наиболее важные параметры, определяющие его электрохимические характеристики в атмосфере кислорода и воздуха, - соотношение гидрофобизатор:катализатор, а также толщина и состав активного слоя.

Проведены испытания катализаторов PtCo/C и PdCo/C в составе катодного активного слоя МЭБ водородо-кислородного ТЭ. Полученные результаты позволяют утверждать, что удельные разрядные характеристики ТЭ с катализатором PtCo/C, синтезированным из фталоцианина кобальта (ФцСо), вполне сопоставимы с параметрами ТЭ с коммерческим катализатором 20масс.%Pt/C в АС катода.

Показана возможность и перспективность использования результатов измерений в модельных условиях для оптимизации состава АС и условий работы катализатора в составе катода ТЭ.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Международной конференции, посвящённой 60-летию РАН (Москва, 2005 г.), VIII Международном Фрумкинском симпозиуме (Москва, 2005 г.), III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах - «Фагран 2006» (Воронеж, 2006 г.), VIII-м совещании «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 2006 г.), Конференции молодых учёных (Москва, 2006 г., диплом II степени), на V Международной конференции «ВОМ- 2007» (Донецк, Украина, 2007 г.), 56 и 58-м симпозиумах Международного электрохимического общества (Бусан, Корея, 2005 г., Банфф, Канада, 2007 г.), XVIII

Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.), Международном Симпозиуме по Водородной энергетике (Москва, 2007 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 9 тезисов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов экспериментального исследования, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (172 наименования). Общий объем диссертации составляет 160 страниц машинописного текста, включая 38 рисунков и 27 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, охарактеризована научная новизна и область практического применения полученных результатов.

В обзоре литературы представленный материал разбит на восемь частей. В первой части подробно описан механизм и возможные пути реакции восстановления кислорода в кислой и щелочной средах, в том числе на изучаемых системах. Во второй части описаны структурные особенности катодных каталитических систем PtCo и PdCo. В третьей части работы проведено сравнение электрокаталитической активности систем PtCo/C и PdCo/C по данным разных авторов в кислых и щелочных электролитах, а также проанализированы и систематизированы причины увеличения электрохимической активности бинарных наноразмерных каталитических систем PtCo/C и PdCo/C по сравнению с монокомпонентными. В четвертой части рассмотрена коррозионная стабильность систем PtCo/C и PdCo/C как в модельных условиях, так и в составе катодов ТЭ. Пятая часть обзора посвящена изложению основных принципов синтеза катализаторов PtCo/C и PdCo/C методами последовательного и совместного осаждения. Вопрос толерантности бинарных катодных катализаторов к метиловому и этиловому спиртам, используемых в ТЭ в качестве жидкого топлива, рассмотрен в шестой части литературного обзора. Описано явление cross-over спиртов в ТЭ, а также возможные способы увеличения толерантности катодных катализаторов. Седьмая часть посвящена краткой характеристике современных топливных элементов. И, наконец, в последней, восьмой части сформулированы основные задачи и цели исследования.

Методика эксперимента. Каталитические системы PtCo/C и PdCo/C синтезировали методами последовательного и совместного осаждения прекурсоров, при этом исходные компоненты наносили на углеродный носитель из жидкой фазы. В качестве прекурсоров использовали платинохлористоводородную кислоту (H_2PtCl_6), хлорид палладия (PdCl_2), коммерческий катализатор 20масс.%Pd/C (Е-ТЕК), ТМФПС_о, ФцС_о, безметалльный фталоцианин (ФцН₂) а также ацетат (AcCo) и хлорид ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) кобальта. Кинетические параметры реакции восстановления кислорода на синтезированных каталитических системах определяли методами

МГДЭ, ВДЭ, а также ВДЭК в растворах H_2SO_4 и KOH различной концентрации. При этом как в случае МГДЭ, так и ВДЭ использовали экстремально тонкие слои катализаторов, обеспечивающие равнодоступность поверхности в отношении диффузии кислорода. В качестве электродов сравнения использовали сульфатнортутный (для кислых растворов) и оксиднортутный (для щелочных растворов) электроды. Все значения потенциалов в работе приведены относительно обратимого водородного электрода. Исследование катализаторов в составе катодов МЭБ водородо-кислородных ТЭ было выполнено с использованием ПППЭ Nafion 1135. Испытание ГДЭ с катализатором PdCo/C проводили в щелочном ПЭ в атмосфере кислорода и воздуха. Химический состав, дисперсность частиц металлической фазы, а также атомно-электронная структура катализаторов были проанализированы в ИФХЭ РАН с помощью комплекса методов физического анализа, включающего методы РФА, РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Результаты эксперимента и их обсуждение

1. Результаты структурного охарактеризовывания катализаторов PtCo/C и PdCo/C методами РФА, РФЭС и ПЭМ

Структурные и морфологические особенности катализаторов PtCo/C, синтезированных с использованием AcCo и ФцСо

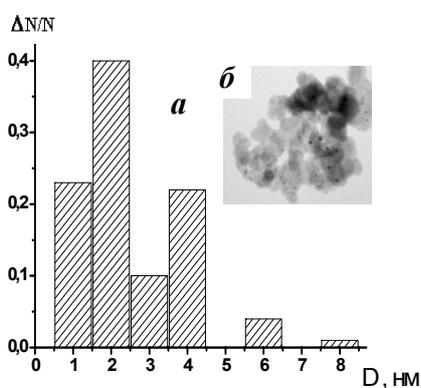


Рис.1
Распределение по размерам частиц металлической фазы (а) и микрофотография (б) катализатора PtCo/C, синтезированного на основе ФцСо

Структурные и морфологические особенности катализаторов были исследованы на примере каталитических систем, синтезированных на основе фталоцианина (ФцСо+Pt) и ацетата кобальта (AcCo+Pt) с атомным соотношением металлов 1:1. По данным РФЭС поверхностные слои частиц катализатора (ФцСо+Pt) в большей степени обогащены платиной, катализатора (AcCo+Pt) - кобальтом.

Анализ спектров уровней Pt 4f, Co 2p_{3/2}, N 1s и O 1s позволил описать физико-химические свойства металлических частиц каталитических систем. В катализаторе AcCo+Pt доля платины, восстановленной до металлического

состояния, выше, чем в катализаторе ФцСо+Pt.

Показано, что в катализаторе ФцСо+Pt у кобальта отсутствует лигандное окружение, и, следовательно, кобальт химически не связан с азотом. В поверхностных слоях катализатора ФцСо+Pt присутствуют следы кислорода,

Таблица 1
Дисперсный и фазовый составы частиц металлической фазы катализаторов PtCo/C с атомным соотношением металлов 1:1

Со-содержащий прекурсор	Фазовый состав	Дисперсность частиц, нм
ФцСо	Pt ₃ Co, сажа, Pt	3-4
AcCo	PtCo, сажа, Pt	5-6

который, видимо, входит в состав функциональных групп на поверхности углеродного носителя. В обоих катализаторах до 85% кобальта находится в окисленном состоянии Co^{2+} .

Средний размер частиц металлической фазы катализаторов по данным РФА (табл.1) и ПЭМ - методов (рис.1) составляет 3-4 нм. На рентгенограммах, полученных на каталитических системах, отчетливо наблюдаются уширенные дифракционные линии в диапазоне углов регистрации от 10 до 100 градусов. Фазовая идентификация линий позволила отнести дифракционные спектры к фазе Pt_3Co (катализатор $ФцCo+Pt$) и фазе $PtCo$ (катализатор $АцCo+Pt$). По-видимому, именно с образованием сплавов Pt_xCo_y связано увеличение электрохимической активности бинарных каталитических систем $PtCo/C$ по сравнению с монокомпонентными.

Структурные и морфологические особенности катализатора $PdCo/C$,

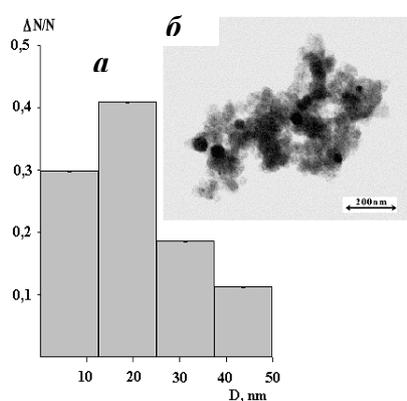


Рис.2
Распределение частиц металлической фазы D, nm размера (а) и микрофотография (б) катализатора $PdCo/C$, синтезированного методом совместного осаждения на основе ТМФПСо

синтезированного с использованием ТМФПСо

В соответствии с данными РФА в исследованных образцах катализатора $PdCo/C$ с атомным соотношением 1:1, полученного методом совместного осаждения, положение $Pd3d_{5/2}$ линии смещается в сторону отрицательных значений на 0.3 В по сравнению с положением этой линии в твёрдом металлическом палладии. Электронная плотность на атомах палладия увеличивается, что является следствием образования сплава. Исходя из значений энергий для $Co2p_{3/2}$ линий, можно сделать вывод, что кобальт, не вошедший в сплав, находится в окисленном состоянии в окружении модифицированной структуры, обогащённой азотом. Образование сплава

фиксируют по изменению значений параметров кристаллической решётки Pd в бинарном катализаторе $PdCo/C$ (0.3871нм) относительно однокомпонентного Pd/C (0.3882нм). В соответствии с формулой Вегарта, по данным РФА сплав содержит 10-12ат.% Co .

Важное значение для обеспечения высоких удельных электрохимических характеристик катализатора имеет размер частиц сплава $PdCo$, который был определён методом ПЭМ и составляет для исследованного катализатора 20-30нм (рис.2а). Электронная микрофотография (рис.2б) позволяет оценить степень равномерности распределения металлических частиц катализатора по поверхности углеродного материала: как видно, наряду с однородным распределением встречаются и агломераты частиц.

II. Изучение кинетики и механизма реакции восстановления кислорода на каталитических системах $PtCo/C$ и $PdCo/C$ в кислой и щелочной средах в модельных условиях

Изучение кинетики реакции восстановления кислорода на катализаторах PtCo/C и PdCo/C направлено на определение таких электрохимических параметров, как селективность, удельная активность, а также путь и механизм реакции, что и было осуществлено в данной работе в модельных условиях с использованием методов ВДЭ, МГДЭ и ВДЭК.

Влияние состава катализатора PtCo/C на его электрохимические характеристики

Таблица 2

Условия синтеза и электрохимические параметры каталитических систем PtCo/C различного состава (ВДЭ, 0.5M H₂SO₄, 60⁰C, v=1мВ/с. Количество прекурсоров в катализаторах приведено в масс.%)

	Катализатор: XC72+	E _{см.} , В	i, мА/см ² , при E=0.8В	i, мА/см ² , при E=0.7В	∂E/∂lni, В	S _{Co} , м ² /2Pt
1	5%Pt	0.88	0.13	0.89	0.06, 0.115	27
2	14.6%ФцСо	0.78	0	0.007	0.06, 0.110	-
3	14.6%ФцСо+5%Pt	0.94	1.3	3.17	0.06, 0.115	77

прекурсоры влияют на различные электрокаталитические характеристики, был синтезирован ряд катализаторов на основе ФцСо, ФцН₂, а также Н₂PtCl₆ и углеродного носителя - сажи XC72. Полученные данные показали, что бинарные каталитические системы PtCo/C, независимо от используемого в процессе синтеза Со-содержащего прекурсора, не только более активны, но и более дисперсны по сравнению с монокомпонентными системами, что было подтверждено методами ПЭМ и окислительной десорбции оксида углерода (табл.2).

Использование СоN₄- комплекса в качестве прекурсора более предпочтительно по сравнению с безметалльным N₄-комплексом. Таким образом, по результатам предварительных экспериментов для дальнейших исследований была выбрана каталитическая система PtCo/C, синтезированная на основе ФцСо и Н₂PtCl₆.

Существенное влияние на электрохимические характеристики катализатора может оказывать общее количество металлов на углеродном носителе, а также их соотношение. С целью определения оптимального атомного соотношения Pt:Со, а также общего содержания металлов на углеродной подложке был синтезирован и изучен ряд катализаторов, в которых варьировали общее количество металлов на углеродном носителе (от 3.3 до 18.8 масс.%), а также атомное соотношение Pt:Со.

Таблица 3

Влияние общего количества металлов Pt+Со на электрохимические параметры реакции восстановления кислорода (ВДЭ, 0.5 М H₂SO₄, 60⁰C, v=1мВ/с, атомное соотношение Pt:Со=1:1)

Суммарное количество металлов, масс.%	E _{см.} , В	i, мА/см ² , при E=0.85В	i, А/2Pb, при E=0.85В	∂E/∂lgi, В при E = 0.92±0.85 В; 0.85±0.70 В	S _{Co} , м ² /2Pt
3.25	0.90	0.05	14.3	0.075; 0.110	85
4.5	0.92	0.16	32.6	0.060; 0.110	58
6.5	0.94	0.54	77	0.060; 0.115	76
13.0	0.93	0.35	25	0.065; 0.120	43
15.6	0.93	0.50	30	0.075; 0.125	34
18.2	0.92	0.37	19	0.065; 0.125	20

Значения i приведены с поправкой на концентрационную поляризацию

В атмосфере кислорода на синтезированных каталитических системах устанавливается стационарный потенциал $0.90 \div 0.94$ В. С увеличением общего количества металла (Pt + Co) до 6.5 масс. % активность электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода, отнесенная к единице площади видимой поверхности электрода, возрастает до 0.54 mA/cm^2 при $E=0.85$ В (табл.3). При дальнейшем увеличении содержания металлов удельная активность катализаторов снижается. Увеличение количества металла (Pt + Co) в составе каталитической системы приводит к уменьшению величины удельной поверхности металлической фазы катализатора, определённой по десорбции СО. Это, вероятно, связано с укрупнением частиц платины при увеличении массового содержания металлов. Величины тафелевских наклонов в области потенциалов $0.92 \div 0.85$ В и $0.85 \div 0.70$ В (табл.3) составляют 0.06 и 0.12В, соответственно, для всех исследованных систем. Это свидетельствует о постоянстве механизма реакции восстановления кислорода на исследуемых катализаторах независимо от суммарного количества нанесённых на сажу металлов. Значительное влияние на активность PtCo/C катализаторов в реакции восстановления кислорода оказывает соотношение содержания платины и кобальта. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что увеличение массового содержания кобальта при постоянном содержании платины в электрокаталитической системе и увеличение количества платины при постоянном содержании кобальта приводит к значительному снижению активности катализатора PtCo/C в реакции восстановления кислорода, а также величины электрохимически доступной поверхности. При этом максимум удельной активности в обоих случаях соответствуют катализатору с составом 6.5 масс. % Pt:Co/C и атомным соотношением металлов Pt:Co- 1:1-(PtCo/C).

Кинетика реакции восстановления кислорода в кислом электролите на каталитической системе PtCo/C, синтезированной на основе ФцСо

Подробное исследование кинетики кислородной реакции было проведено на бинарной каталитической системе, синтезированной на основе прекурсоров ФцСо и H_2PtCl_6 с атомным соотношением металлов 1:1 и общим содержанием металлов 6.5масс.%, обладающей наибольшей величиной удельной поверхности и удельной активности в реакции восстановления кислорода.

На поляризационных кривых (рис.3а) наблюдается предельный ток, величина которого зависит

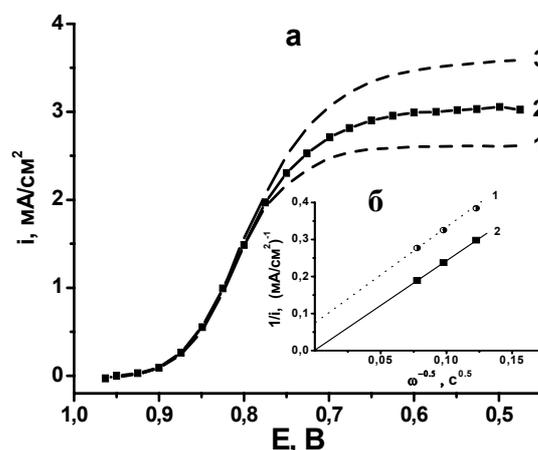


Рис. 3
а – Поляризационные кривые восстановления кислорода на катализаторе PtCo/C. (ВДЭ, $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 60°C , $\nu = 1 \text{ мВ/с}$. Скорость вращения электрода, об/мин: 635 (1), 1000 (2), 1580 (3).
б – Зависимости $1/i - 1/\omega^{0.5}$, полученные при $E = 0.5 \text{ В}$ для катализатора PtCo/C на основе измеренных поляризационных кривых (1) и рассчитанных теоретических величин предельного тока при $Z = 0.409 \text{ mA} \cdot \text{c}^{0.5} / \text{cm}^2$ (2).

от скорости вращения электрода. Для определения удельных величин активности катализаторов, изученных в работе и, в частности, катализатора PtCo/C, в интервале потенциалов 0.80 ÷ 0.87 В учитывали влияние концентрационной поляризации, используя соотношение Коутецкого –Левича:

$$1/i = 1/i_k + 1/Z\omega^{0.5} = 1/i_k + 1/i_D, (1)$$

где i - ток на дисковом электроде, mA/cm^2 ; i_k - кинетический ток, mA/cm^2 ; i_D - предельный диффузионный ток 4^x - электронного процесса электрохимического восстановления кислорода на дисковом электроде, mA/cm^2 ; ω - скорость вращения электрода, $\text{рад}/\text{с}$;

$$Z = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c, (2)$$

где n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея, Кл/моль; ν – кинематическая вязкость жидкости, $\text{см}^2/\text{с}$; c – концентрация кислорода в растворе, моль/ см^3 ; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

Вследствие сложности процессов, протекающих на дисковом электроде с катализатором PtCo/C, на основании поляризационных кривых, полученных методом ВДЭ с учётом концентрационной поляризации, было проведёно определение суммарных кинетических параметров реакции восстановления кислорода и их предварительный анализ.

Теоретические значения предельного диффузионного тока 4^x - электронного процесса электрохимического восстановления кислорода на дисковом электроде (i_D) для разных скоростей вращения электрода рассчитывали по формуле Левича:

$$i_D = Z\omega^{0.5}, (3)$$

Определённую сложность при расчёте теоретических значений предельного диффузионного тока представляет выбор значений величин D , ν и c при расчёте величины Z , т.к. в различных источниках литературы приводятся разные значения этих величин и, как правило, при $t = 25^0 \text{C}$. Поэтому для более корректного расчёта в работе были использованы три подхода при определении величины Z : по наиболее используемым величинам в современных литературных источниках (а), по величинам предельного тока, полученным методом ВДЭ в 0.5M H_2SO_4 при 60^0C с катализатором 40 масс.%Pt/C(Е-ТЕК)(Pt/C), полагая, что процесс электровосстановления кислорода на катализаторе протекает с участием 4-х электронов (б) и, наконец, по наклону зависимости (1), полученной методом ВДЭ из поляризационных кривых восстановления кислорода на активированном платинированном Pt- электроде в 0.5 M H_2SO_4 при 60^0C и имеющей вид прямой линии, проходящей через начало координат, поскольку на платиновом электроде скорость реакции восстановления кислорода при $E < 0.6\text{В}$ практически полностью определяется диффузией кислорода к электроду и $i_k \rightarrow \infty$ (в). Расчёт по трём методикам позволил получить следующие значения величины Z : 0.380(25^0C) (а), 0.409(60^0C) (б), 0.389 (в)(60^0C) $\text{mA}\cdot\text{с}^{0.5}/\text{см}^2$.

При условии, что в выбранных условиях эксперимента величина Z составляет 0.409 $\text{mA}\cdot\text{с}^{0.5}/\text{см}^2$, для $n = 4$ для реакции восстановления кислорода на катализаторе PtCo/C (Рис. 3а) и

Из величин отрезков, отсекаемых на оси ординат прямыми, рассчитанными при различных потенциалах в координатах $\frac{i_D}{i_D - j_d} = \omega^{-1/2}$, и наклонов этих прямых, а, также зная отношение констант k_1/k_2 , были найдены значения констант k_1, k_2, k_3 для катализатора PtCo/C (табл.4)

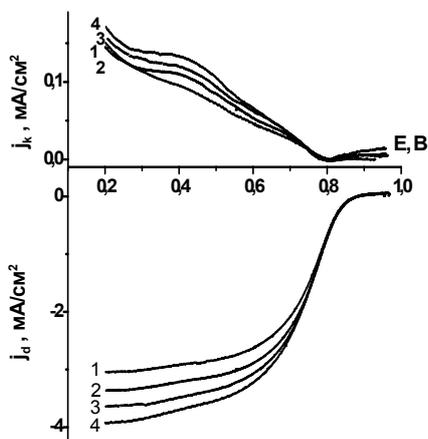


Рис.4
Поляризационные кривые восстановления кислорода и соответствующие им токи окисления H_2O_2 при постоянном потенциале 1.23В на катализаторе PtCo/C, полученные методом ВДЭК в 0.5М H_2SO_4 . Скорости вращения электрода: 700 (1); 900 (2); 1100 (3); 1300 (4) об/мин ($25^\circ C, v=5 мВ/с$)

Результаты исследований можно интерпретировать следующим образом. На катализаторе Pt/C в широком интервале потенциалов кислород восстанавливается до воды. В то же время уже при $E=0.5В$ наблюдается протекание параллельной реакции с образованием пероксида водорода, который с высокой скоростью восстанавливается до воды. Таким образом, в области небольших поляризаций скорость 4^x - электронной реакции выше скорости 2^x - электронной реакции, а при сдвиге потенциала в катодную сторону уже образуется H_2O_2 , который затем восстанавливается до H_2O .

Немного иначе обстоит дело с катализатором PtCo/C. В интервале потенциалов 0.7-0.4В для него отношение $k_1/k_2 > 1$. До $E=0.7В$ $k_1 \gg k_2$, т.е. в основном протекает прямая реакция восстановления кислорода до воды. При дальнейшем смещении в катодную сторону вклад прямой реакции уменьшается. При этом имеет место увеличение скорости восстановления образовавшегося H_2O_2 до H_2O . При $E=0.6-0.4В$ значения k_1/k_2 , полученные на катализаторе PtCo/C, ниже по сравнению с полученными на Pt/C, и, следовательно, PtCo/C-катализатор проявляет меньшую селективность в реакции восстановления кислорода.

Исследование бинарных каталитических систем PdCo/C в кислых электролитах

Электрокаталитические системы на основе палладия привлекают всё большее внимание исследователей как более доступные и дешёвые по сравнению с платиновыми. Однако их существенным недостатком является трудность синтеза в дисперсной форме и недостаточная стабильность в кислых электролитах. С целью преодоления этих недостатков по аналогии с многокомпонентными платиновыми системами, проявляющими большую коррозионную устойчивость и удельную активность по сравнению с моноплатиновыми катализаторами, в диссертационной работе были синтезированы и исследованы бинарные каталитические системы на основе палладия и кобальта.

В качестве основных методов синтеза бинарных систем PdCo/C были разработаны два метода: допирование коммерческого катализатора 20масс.%Pd/C (E-ТЕК) различными

соединениями кобальта (или последовательное осаждение прекурсоров) и совместное осаждение прекурсоров кобальта и палладия на углеродный носитель.

Влияние состава компонентов синтеза на электрохимические параметры катализаторов PdCo/C, полученных методом последовательного осаждения

Допированием коммерческого катализатора 20масс.%Pd/C была синтезирована серия катализаторов, при получении которых использовали различные Со-содержащие прекурсоры. Электрохимические параметры полученных каталитических систем, а также коммерческого катализатора 20%Pd/C, приведены в табл.5. Из данных таблицы следует, что электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода, а также величина удельной электрохимически доступной поверхности 20%Pd/C уменьшается более чем в два раза в

Таблица 5

Электрохимические характеристики катализаторов PdCo/C, полученных последовательным осаждением различных кобальтсодержащих прекурсоров на коммерческий катализатор 20масс.%Pd/C.

ВДЭ, 0.5 М Н₂SO₄, 25 °С, ν=1мВ/с

Со-содержащий прекурсор	содержание металлов, масс.%	атомное отношение Pd: Со	$t_{\text{пиролиза}}^{\circ}\text{C}$	S_{H_2} , м ² /2	$E_{\text{св}}$, В	i , мА/мг _{кат} при $E=0.70\text{ В}$
-	20	-	-	98 → 45	0.93	22 → 10
Со(CH ₃ COO) ₂	25.5	2:1	850	58	0.92	15.0
ТМФРСо	25.5	2:1	850	28	0.91	12.0
СоCl ₂	30.75	1:1	500	56	0.93	24.2

течение относительно короткого промежутка времени, что указывает на его нестабильность, тогда как на допированной кобальтом

каталитической системе 20%PdCo/C были получены относительно стабильные электрохимические характеристики в реакции восстановления кислорода. На наиболее активном катализаторе, полученном с использованием СоCl₂, были измерены поляризационные

кривые восстановления кислорода и соответствующие им кривые окисления пероксида водорода методом ВДЭЖ в растворе 0.1М Н₂SO₄, что позволило установить путь реакции электровосстановления кислорода. На основании этих данных была построена зависимость $j_d N / j_k - \omega^{-1/2}$ для определения отношения констант прямой и последовательной реакций. Расчёт константы электрохимического восстановления пероксида водорода k_3 возможен лишь для $E=0.75\text{ В}$; её величина составляет $4 \cdot 10^{-3}\text{ см/с}$. Анализ полученных данных показывает, что на катализаторе преобладает прямая реакция восстановления кислорода до воды.

Образовавшийся на диске Н₂О₂ при $E>0.75\text{ В}$ в основном электрохимически восстанавливается до Н₂О.

Влияние условий синтеза на электрохимические параметры катализаторов PdCo/C, полученных методом совместного осаждения

Поскольку использованный в работе метод допирования палладиевого катализатора кобальтом при приемлемой активности не позволил получить достаточно коррозионно-устойчивые каталитические системы, то был разработан другой метод синтеза бинарных систем

PdCo/C - совместное осаждение компонентов синтеза, содержащих кобальт и палладий, на высокодисперсный углеродный носитель. С целью выявления влияния типа Co - содержащего прекурсора, комплексообразователя и восстановителя, используемых при синтезе, на электрокаталитические параметры систем в реакции восстановления кислорода была синтезирована серия катализаторов на основе простых солей кобальта. Характеристики некоторых из них приведены в табл.6. Термическую обработку этих систем проводили при температуре не выше 400⁰С. В этих условиях частицы металлической фазы агломерировали в меньшей степени и были достигнуты относительно высокие величины удельной электрохимически доступной

поверхности. В то же время недостаточно интенсивная термическая обработка

Таблица 6

Влияние условий синтеза на активность катализаторов 20%PdCo/C в реакции восстановления кислорода. Атомное соотношение металлов Pd:Co = 1:1 (МГДЭ, 0.5М H₂SO₄, 60⁰С, v=2мВ/с)

Со-содержащий прекурсор	Условия синтеза		E _{см.} В	i, мА/мг _{кат} при E= 0.7В	S _{Co} , м ² /г _{Pd}
	комплексообразователь, восстановитель	t _{синтеза} , ⁰ С, атмосфера			
Co(CH ₃ COO) ₂	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ • 2H ₂ O, NaBH ₄	80, Ar	0.9	10.2	82
Co(CH ₃ COO) ₂	C ₆ H ₈ O ₆	400, N ₂	0.88	10	48
ТМФПСо	-	850, Ar	0.87	6.4	28

катализаторов не обеспечивала сплавообразование, что, видимо, явилось причиной их электрохимической неустойчивости. Поэтому, несмотря на весьма высокие значения электрохимической активности этих систем, от их дальнейшего исследования было решено отказаться в пользу более сложных органических прекурсоров- CoN₄- комплексов.

По электрохимической активности и величине удельной поверхности бинарные катализаторы на основе CoN₄ - комплексов несколько уступают катализаторам, синтезированным из простых солей (табл.6), превосходя их, однако, по устойчивости в кислых электролитах. Так, при исследовании стабильности катализаторов на основе ТМФПСо методом циклирования характер вольтамперной кривой, записанной после 1000 циклов в интервале потенциалов 0.05÷1.23В при скорости развёртки 100 мВ/с, по сравнению с исходной кривой практически не изменился.

По электрохимической активности и величине удельной поверхности бинарные катализаторы на основе CoN₄ - комплексов несколько уступают катализаторам, синтезированным из простых солей (табл.6), превосходя их, однако, по устойчивости в кислых электролитах. Так, при исследовании стабильности катализаторов на основе ТМФПСо методом циклирования характер вольтамперной кривой, записанной после 1000 циклов в интервале потенциалов 0.05÷1.23В при скорости развёртки 100 мВ/с, по сравнению с исходной кривой практически не изменился.

Существенное влияние на электрохимические особенности каталитических систем PdCo/C оказывает тип углеродного носителя. В работе были исследованы катализаторы, синтезированные на основе ТМФПСо и саж трёх типов - АД100, ХС72 и Black Pearls(BP), имеющих разные гидрофобно - гидрофильные свойства, состав поверхностных групп, а также величины удельной электрохимически доступной поверхности - 200, 250, 2000м²/г, соответственно. Наибольшей электрохимической активностью обладает катализатор, приготовленный на саже ВР, что вероятно, объясняется тем, что вследствие высокой величины поверхности сажи прекурсоры распределены на ней более равномерно, и значит, на поверхности присутствует большее количество каталитически активных центров. Отрицательной особенностью сажи ВР является относительно

низкая коррозионная стойкость в растворах кислот, что затрудняет её использование в качестве углеродного носителя.

Электровосстановление кислорода на катализаторах PtCo/C и PdCo/C в щелочном электролите

Отличительной особенностью щелочных электролитов по сравнению с кислыми является меньшая коррозионная агрессивность по отношению к углеродным носителям и катализаторам и более высокая скорость катодного восстановления молекулярного кислорода, что делает возможным использование в щелочных ТЭ систем с низким содержанием платины либо бесплатиновых при достаточно высоких электрохимических параметрах. Несмотря на явные преимущества щелочных электролитов, в мировой и отечественной литературе отсутствуют работы, посвящённые исследованию электровосстановления кислорода на бинарных наноразмерных PtM/C и PdM/C катализаторах в щелочных электролитах.

Кинетика и механизм электровосстановления кислорода в щелочном электролите на бинарных каталитических системах PtCo/C и PdCo/C

Таблица 7

Электрохимические характеристики катализаторов в зависимости от их состава.

ВДЭ, 1М КОН, 60⁰С, $v=1\text{мВ/с}$

Состав катализаторов и тип Со – содержащего прекурсора	содержание Pt(Pd), масс. %	$E_{см.}$, В	при $E = 0.8\text{В}$		$\partial E / \partial \lg i$, В
			i , мА/см^2	i , $\text{мА/мг}_{\text{Pt(Pd)}}$	
Pt/C	40	0.97	41	1020	0.06, 0.120
PtCo/C(ТМФПСо)	7.3	0.95	11	1450	0.06, 0.120
PtCo/C(ФцСо)	5	0.98	6.9	1400	0.06, 0.125
PdCo/C(ТМФПСо)	4	0.9	5.3	1415	0.06, 0.100

Значения i приведены с поправкой на концентрационную поляризацию

В ходе предварительных экспериментов по определению влияния типа Со - содержащих прекурсоров и состава катализаторов на их электрохимические параметры в реакции восстановления кислорода в 1М КОН были синтезированы монокомпонентные Со/C и бинарные катализаторы PtCo/C и PdCo/C с использованием в качестве прекурсоров ФцСо, ТМФПСо, H₂PtCl₆ и PdCl₂. Измерения, проведённые методом ВДЭ, показали, что максимальной активностью среди синтезированных систем обладают бинарные катализаторы PtCo/C и PdCo/C с атомным соотношением металлов 1:1.

В таблице 7 приведены основные электрохимические характеристики исследованных каталитических систем. Анализ определённых величин тафелевских наклонов позволяет сделать вывод о близости механизма замедленной стадии реакции восстановления кислорода на Pt/C, PtCo/C и PdCo/C - катализаторах, которая, как и в случае 0.5М H₂SO₄ включает перенос первого электрона к адсорбированной молекуле O₂ при изменении энергии её адсорбции с заполнением. Наибольшая электрохимическая активность наблюдается для катализатора Pt/C, однако, удельная активность, приведённая на единицу массы Pt (Pd) в катализаторе выше в случае бинарных каталитических систем, что свидетельствует о том, что поверхность Pt в составе бинарных систем работает более эффективно по сравнению с коммерческим Pt/C- катализатором (табл.7). Повышение активности в случае бинарных каталитических систем по сравнению с однокомпонентными обусловлено образованием биметаллических сплавов.

Для определения пути электровосстановления кислорода каталитические системы Pt/C, PtCo/C (ФцСо) и PdCo/C (ТМФПСо) были исследованы методом ВДЭК. Результаты, проанализированные с использованием теории параллельно-последовательных реакций для схемы, аналогичной кислым растворам, можно интерпретировать следующим образом (табл.8). В щелочном растворе на катализаторе Pt/C при малых поляризациях превалирует прямая реакция восстановления кислорода до OH^- , а при потенциалах $< 0.8\text{В}$ превалирует реакция восстановления кислорода через промежуточное образование HO_2^- . При этом скорость электрохимического восстановления образовавшихся на диске ионов пергидроксила HO_2^- с ростом катодной поляризации увеличивается.

Таблица 8

Отношения констант прямой и последовательной реакций k_1/k_2 для катализаторов (ВДЭК, 0.1М КОН, 25⁰С, $v=5\text{мВ/с}$)

катализатор	0.9В	0.85В	0.8В	0.75В	0.7В	0.65В	0.6В	0.5В
Pt/C	1,86	1.50	1.70	0.45	0.3	-	-	-
PtCo	-	-	5.5	5	6.3	7.5	6,1	6.65
PdCo	-	-	-	-	8,6	2,8	1,6	1

В отличие от нанесённой платины в случае бинарной системы PtCo/C вклад прямой реакции до OH^- -ионов сказывается существенно выше, при этом отношение констант k_1/k_2 (табл.8) во всём исследованном интервале потенциалов практически не меняется. Электрохимическое восстановление HO_2^- -ионов протекает с меньшей скоростью. По-видимому, это можно объяснить более прочной адсорбцией HO_2 на сплаве по сравнению с нанесённой платиной. В случае каталитической системы PdCo/C, суммируя данные, полученные методами ВДЭ и ВДЭК, можно заключить, что, несмотря на высокие величины k_1/k_2 , параллельно протекают и прямая и последовательная реакции, при этом скорость дальнейшего восстановления образовавшихся ионов пергидроксила ниже по сравнению с нанесённой платиной.

III Сопоставление удельных электрохимических характеристик катализаторов в модельных условиях и в условиях ТЭ с ПППЭ

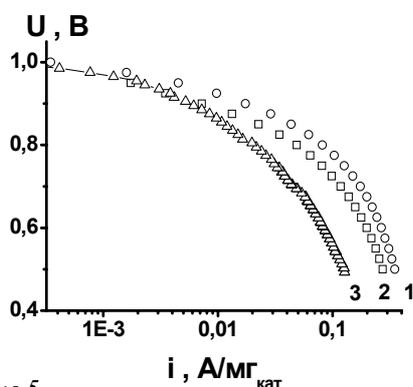


Рис.5

Разрядные характеристики водородно-кислородного ТЭ. Анодный катализатор – 20масс.%Pt/C, 60⁰С, давление O_2 1атм, 100% увлажнение, ПППЭ Nafion1135. Катодные катализаторы: 20масс.%Pt/C (1), 6.5масс.%PtCo(1:1)/C (2), 6.2масс.%PdCo(1:1)/C (3)

Заключительным этапом разработки катодных катализаторов являлось определение их характеристик в составе МЭБ путём измерения соответствующих разрядных кривых водородно-кислородного ТЭ. На рис. 5 приведены разрядные характеристики водородно-кислородного ТЭ, отнесённые к массе катализатора, использованного для приготовления МЭБ. Наибольшей активностью обладает катализатор 20масс.%Pt/C, но расход Pt в этом случае в 4 раза выше по сравнению с катализатором PtCo/C. Хотя PdCo/C, синтезированный на основе ТМФПСо, проявляет наименьшую активность, его преимуществом является отсутствие Pt. Можно предполагать, что характеристики МЭБ

с использованием бинарных катодных катализаторов не являются максимально возможными и их можно увеличить на 50-100% оптимизацией АС катода в отношении содержания иономера, а также усовершенствованием методики формирования МЭБ.

В диссертации показано, что прогнозирование характеристик МЭБ при использовании различных типов каталитических систем с разной удельной активностью вполне возможно по результатам исследований катализаторов в модельных условиях - менее сложных и дорогостоящих по сравнению с испытаниями в МЭБ. Однако при таком сопоставлении необходимо учитывать целый ряд различий в условиях функционирования катализаторов в этих системах, и наиболее важные среди них следующие. При модельных измерениях на ВДЭ, проводимых в жидком электролите (в данной работе это раствор H_2SO_4), поверхность катализатора равнодоступна для кислорода и электролита, чего нельзя сказать о состоянии катализатора в катодном АС в МЭБ, где даже при полном увлажнении необходимо учитывать не полную перколяцию по протонному и электронному транспорту и, используя специальную методику, определять долю катализатора, доступного для электрохимической реакции. Существенное влияние на скорость электровосстановления кислорода в жидком электролите

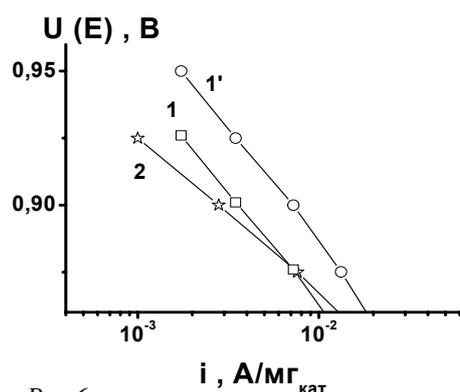


Рис.6

Вольтамперная кривая катода в ТЭ катализатором PtCo/C (анодный катализатор - 20 масс.%Pt/C, $60^{\circ}C$, давление O_2 10^5 Па, 100% увлажнение, ПППЭ)(1'), вольтамперная кривая в ТЭ с поправкой на давление в 10^5 Па кислорода(1) и поляризационная кривая реакции восстановления кислорода на катализаторе 6.5%PtCo/C, измеренная при $60^{\circ}C$ в 0.5M H_2SO_4 (2), представленные в тафелевских координатах.

оказывает адсорбционная способность анионов, и чем она выше, тем ниже скорость реакции. В ПППЭ подвижность сульфогрупп ограничена, т.к. они прочно связаны с полимерной цепью, поэтому моделирование электрохимического поведения катализатора наиболее корректно в разбавленных растворах $HClO_4$, т.к. адсорбция ClO_4^- ионов незначительна. Растворимость кислорода в полимерном перфторированном электролите, вследствие наличия в нем гидрофобных областей, выше по сравнению с водным раствором. Учёт этого различия сложен, т.к. зависит от соотношения кинетических и диффузионных ограничений. Также необходимо учитывать различие во внешних условиях экспериментов в модельных условиях и в составе катализаторов в МЭБ: температуру, влагосодержание и парциальное давление подаваемого кислорода.

На рис.6 представлена поляризационная кривая восстановления кислорода в 0.5M H_2SO_4 на ВДЭ и разрядная кривая водородо - кислородного ТЭ. Прямое сравнение электрохимических характеристик катализаторов в модельных условиях и в составе МЭБ возможно лишь при поляризациях 0.05-0.1В от стационарного потенциала, т.к. в этом случае в модельных условиях концентрационная поляризация отсутствует, а транспортными и омическими потерями в ТЭ

можно пренебречь. Кроме того, использование величины напряжения ТЭ вместо значения потенциала катода справедливо при условии, что в случае ТЭ состав анодного АС оптимизирован, в результате чего поляризацией анода можно пренебречь и считать, что разрядные характеристики МЭБ на начальном участке разрядной кривой (до 0.1 В от стационарного потенциала) определяется только поляризацией катода.

Измерения электрокаталитических параметров катализаторов в МЭБ ТЭ проводили при избыточном давлении кислорода в 10^5 Па, на ВДЭ – избыточное давление кислорода отсутствовало. Чтобы учесть эту разницу в условиях при сопоставлении электрохимических характеристик была внесена соответствующая поправка по уравнению:

$$\Delta E = \Delta \log P_{O_2} \cdot b \cdot \mu \quad (7)$$

где b – наклон поляризационной кривой (~ 75 мВ); μ – порядок реакции восстановления O_2 (~ 1.0). Для указанных условий поправка к напряжению составляет ~ 24 мВ. Близость начальных участков разрядной кривой ТЭ с учётом поправки на парциальное давление кислорода и поляризационной кривой на катализаторе PtCo/C в модельных условиях (рис.6) свидетельствует о перспективности использования измерений электрохимических параметров катализаторов в модельных условиях (в частности методом ВДЭ) для оптимизации и совершенствования структуры и состава МЭБ ТЭ.

IV Исследование катализатора PdCo/C в составе катода щелочного ПЭ

Необходимым и важным этапом при разработке катодных катализаторов является испытание и оптимизация их в условиях функционирования в составе ГДЭ ПЭ. В случае щелочных ПЭ неплохие электрохимические характеристики могут быть получены с применением пирополимеров кобальта, перспективность использования которых в ГДЭ щелочных ТЭ была показана около 30 лет тому назад. Введение палладия в катодную каталитическую систему на основе пирополимера приводит к увеличению электрохимической активности. В работе была проведена оптимизация катода щелочного ТЭ с катализатором PdCo/C, синтезированного на основе пирополимера ТМФПСо.

Оптимизация состава АС катода щелочного ПЭ с катализатором PdCo/C, синтезированным на основе ТМФПСо.

Оптимизацию АС пористого катода ПЭ проводили по двум направлениям - это варьирование толщины АС при его постоянном составе и изменение соотношения катализатор : гидрофобизированная сажа (ГФС) при неизменной толщине АС.

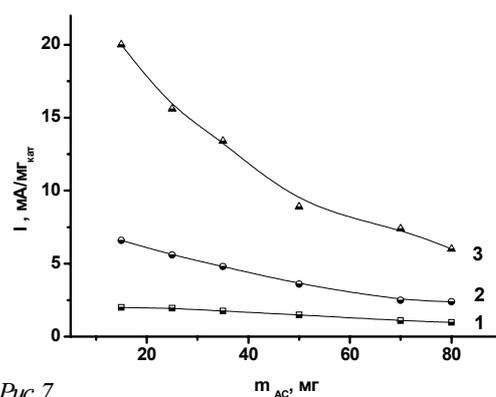


Рис. 7

Зависимость удельной активности катализатора PdCo/C, рассчитанная на единицу массы катализатора в АС от массы АС катода при $E = 0.875(1), 0.83(2), 0.73(3)$ В

На рис.7 представлена зависимость удельной активности катода при потенциалах 0.875, 0.83 и 0.73В, приведённой на единицу массы катализатора в составе АС от массы АС, из которой следует, что удельная активность катода увеличивается при уменьшении массы АС, а значит толщины катода, что свидетельствует о более эффективной работе катализатора в составе катода. При увеличении толщины электрода различие в величинах удельной активности при росте поляризации уменьшается, т.к. глубина проникновения электрохимического процесса из газовых пор в область жидкостных пор с ростом поляризации экспоненциально падает, а, значит, область генерации тока сужается. При этом в случае малых поляризаций наблюдается меньшее снижение удельной активности при росте толщины АС, т.к. в этом случае ниже омические потери и транспортные ограничения. Для сравнения аналогичные эксперименты были проведены с катализатором 30масс.%ТМФПСо/С в составе АС катода, где также чётко прослеживается уменьшение габаритных токов и увеличение удельных характеристик при уменьшении толщины катода.

Другое направление оптимизации АС ГДЭ состоит в изменении соотношения ГФС: катализатор в АС при неизменной величине массы АС.

На рис. 8 представлены поляризационные кривые катодов с различным количеством катализатора в АС при одинаковой массе АС, измеренные в атмосфере кислорода и воздуха. Габаритная плотность тока катода снижается при уменьшении в нём количества катализатора. Вероятно, это связано с тем, что при увеличении количества ГФС в составе АС при неизменном количестве катализатора, улучшается подвод реагента в зону реакции вследствие роста объёма газовых пор. В то же время, снижается гидрофильность АС, что приводит к уменьшению количества жидкостных пор и увеличению омических потерь. При этом как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере кислорода электрохимические характеристики катодов растут с увеличением количества используемого катализатора в расчёте на единицу площади катода.

На основании результатов, полученных при измерении электрохимических параметров катодов с различным составом АС в атмосфере воздуха и кислорода, были рассчитаны величины удельного фактора эффективности Φ , который позволяет оценить уровень оптимизации ГДЭ, по уравнению:

$$\Phi = \exp(-\alpha n F \Delta E / RT - \ln P_{O_2}/P_B) \quad (8)$$

где α - коэффициент переноса; n – количество электронов, участвующее в реакции; ΔE – разность в потенциалах поляризационных кривых при работе на кислороде и на воздухе при $I = \text{const}$.

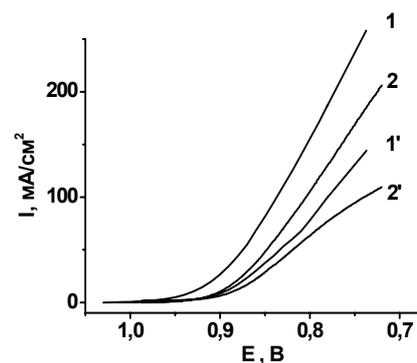


Рис.8

Поляризационные кривые катодов с различным количеством катализатора в составе АС: 42мг(1,1'), 17.5мг(2,2'), измеренные в атмосфере кислорода(1,2) и воздуха(1', 2') в щелочном ПЭ при 60⁰С в 8М КОН. Масса АС 70мг, $S_{эл-да} = 2.2\text{см}^2$

Величина Φ для пористых катодов с массовым отношением ГФС: катализатор 4.8:1 максимальна, а, следовательно, можно предполагать, что состав такого ГДЭ наиболее оптимизирован.

Сопоставление удельных электрохимических характеристик катализаторов в модельных условиях и в ГДЭ щелочного ПЭ

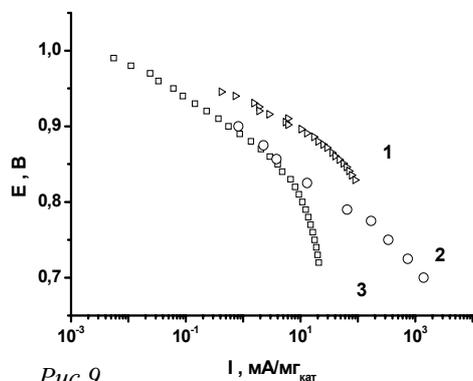


Рис.9
1 – Поляризационные кривые реакции восстановления кислорода, полученные методом МГДЭ в 8М КОН (1), на ВДЭ в 1М КОН (2), в ПЭ (3) в 8М КОН с массой активного слоя 15мг (соотношение ГФС:катализатор -1:1.5). (60⁰С, катализатор PdCo/C на основе ТМФПСо

условиях и в ГДЭ щелочного ПЭ

Для оценки возможности прогнозирования электрохимического поведения катализатора в составе катода ТЭ было проведено сопоставление электрохимических характеристик каталитической системы PdCo/C, синтезированной на основе ТМФПСо, в модельных условиях (МГДЭ, ВДЭ) и в составе ГДЭ ПЭ. Поляризационные кривые восстановления кислорода на катализаторе PdCo/C, полученные на ВДЭ, МГДЭ и в ПЭ представлены на рис.9.

При сравнении полученных характеристик необходимо учитывать разницу в концентрации электролита (при измерениях методом ВДЭ 1нКОН, в ПЭ и на МГДЭ - 8нКОН), которая влияет на ионную проводимость электролита, растворимость в нём кислорода и кинетику восстановления кислорода. В кинетической области скорость реакции восстановления кислорода зависит от парциального давления кислорода. В отличие от ВДЭ в случае МГДЭ и ПЭ кислород в зону реакции в АС подаётся по газовым порам, где коэффициент диффузии кислорода на порядок выше, чем в жидком электролите. Поэтому при смешанном диффузионно-кинетическом контроле более корректно сравнивать электрохимические характеристики катализатора, полученные на МГДЭ и в ПЭ.

Удельная активность катализатора, измеренная на МГДЭ, выше по сравнению с величинами удельных токов катода в ПЭ. Такое различие может быть обусловлено различием в толщинах АС электродов, которая на МГДЭ составляет 5мкм, в ПЭ - более 50мкм. Поэтому на МГДЭ в реакции электровосстановления кислорода участвует практически весь катализатор. На кинетические характеристики катализатора в пористом электроде могут оказывать влияние омические потери, связанные с наличием в составе АС ГФС, содержащей гидрофобизатор (фторопласт), присутствие которого может являться причиной нарушения электронной проводимости в объёме АС, и транспортные ограничения, связанные с заполнением части газовых пор электролитом, что приводит к снижению степени использования катализатора в реальном электроде по сравнению с модельным. Все эти причины приводят к снижению удельных электрохимических характеристик катализатора PdCo/C в составе катода ПЭ. Таким образом,

можно ожидать, что дальнейшая оптимизация пористого ГДЭ позволит повысить эффективность использования катализатора и габаритных характеристик электрода в целом.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012» государственного контракта Федерального агентства по науке и инновациям № 02.516.11.6035 и программы «O₂ - RedNet» «Эффективное восстановление кислорода для конверсии электрохимической энергии».

Выводы

1. Синтезированы и исследованы бинарные катодные каталитические системы PtCo/C. Изучена зависимость электрохимической активности PtCo/C - катализатора от типов используемых при синтезе прекурсоров, а также соотношения исходных компонентов. Показано, что максимальной активностью в реакции восстановления кислорода обладает система PtCo/C с низким содержанием платины, полученная на основе ФцСо, суммарное количество металлов (Pt+Co) в которой 6.5масс.%.
2. Разработаны и оптимизированы каталитические системы PdCo/C, выявлено влияние используемых при синтезе прекурсоров, а также типа углеродного носителя на их электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода, а также на коррозионную устойчивость в кислой среде. Оптимальное соотношение активность:коррозионная устойчивость проявляет система, синтезированная на основе палладия и ТМФПСо.
3. Анализ структурных и морфологических свойств катализаторов PtCo/C и PdCo/C методами РФА, РФЭС и ПЭМ показал, что увеличение электрокаталитической активности биметаллических систем по сравнению с монокомпонентными связано с образованием сплавов Pt_xCo и Pd_xCo, а размер частиц металлической фазы не превышает 8нм.
4. На основании анализа кинетических закономерностей было показано, что варьирование условий синтеза, типа прекурсоров и углеродных носителей не оказывает значительного влияния на механизм электровосстановления кислорода на исследованных катализаторах с точки зрения замедленной стадии реакции, которая определяется переносом первого электрона на адсорбированную молекулу кислорода в условиях изменения энергии адсорбции с заполнением поверхности блокирующими частицами (ОН⁻, анионы).
5. Методом ВДЭК подробно исследованы особенности протекания реакции восстановления кислорода на высокоактивных катализаторах PtCo/C и PdCo/C в кислом и щелочном электролите. Выявлены сходства и различия в процессе электровосстановления кислорода на бинарных катализаторах PtCo/C и PdCo/C катализаторах и коммерческом катализаторе Pt/C. Впервые было показано, что на бинарных каталитических системах PdCo/C в области потенциалов 0.75-0.4 В

практически отсутствует реакция электрохимического восстановления продуктов параллельной 2^x - электронной реакции (H_2O_2 в кислой и HO_2^- в щелочной среде)

6. Проведена оптимизация АС пористого катода щелочного ПЭ с катализатором PdCo/C, синтезированным на основе ТМФПСо. Изучено влияние состава, а также толщины АС на электрохимические характеристики ГДЭ ПЭ.

7. Сопоставлением электрохимических характеристик катодных катализаторов PtCo/C и PdCo/C, полученных при измерениях в модельных условиях и в составе катодов щелочных ПЭ и водородо-кислородных ТЭ с ТПЭ показана возможность прогнозирования и предварительной оценки электрохимических параметров катодов ТЭ путём определения электрокаталитической активности в модельных условиях.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Tarasevich M.R., Chalykh A.E., Bogdanovskaya V.A., Kuznetsova L.N., Kapustina N.A., Efremov B.N., Ehrenburg M.R., Reznikova L.A. Kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction at CoPd system synthesized on XC72//Electrochem.Acta. 2005.T.51.V. 21.P.4455
2. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Кузнецова Л.Н., Капустина Н.А., Модестов А.Д. Модифицированные бинарные катодные катализаторы для прямого метанолюно-кислородного топливного элемента// Доклады Академии Наук. 2006. Т. 410. №2, С.1
3. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Ефремов Б.Н., Капустина Н.А., Мазин П.В. Топливный элемент с катионообменной мембраной для прямого окисления этанола в щелочной среде// Доклады Академии Наук. 2007. Т.415. №6, С.1
4. Капустина Н.А., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Чалых А.Е. Кинетика реакции восстановления кислорода на кобальтсодержащих системах с низким содержанием платины// Электрохимическая Энергетика. 2007. Т.7. №1. С.27
5. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А., Ефремов Б.Н., Капустина Н.А., Титова В.Н., Явич А.А., Белова Н.Н., Мазин П.В. Неплатиновые катализаторы для электроокисления биоэтанола и ТЭ на их основе// Альтернативная энергетика и экология. 2007. №4(48). С.53
6. Капустина Н.А., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Кобальтсодержащие катодные катализаторы PdCo и PtCo для водородо - воздушных топливных элементов// Труды Пятой Международной конференции «ВОМ- 2007», Донецк, 21-25 мая 2007г., с.303
7. Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Kuznetsova L.N., Efremov B.N., Kapustina N.A. Kinetics and mechanism of oxygen electroreduction on CoPd/C catalysts// 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2005, Busan, Korea, P.458
8. Bogdanovskaya V.A., Beketaeva L.A., Tarasevich M.R., Kapustina N.A., Kuznetsova L.N., Reznikova L.A., Ehrenburg M.R. Electrochemical characteristics of oxygen reduction at PdM/C and PtM/C (M=Co or Fe) catalysts in acidic media// VIII International Frumkin Symposium, October 2005, Moscow, P.14

9. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Кузнецова Л.Н., Эренбург М.Р., Капустина Н.А. Кинетика и механизм восстановления кислорода на неплатиновых катализаторах. //Международная конференция, посвященная 60-летию ИФХ РАН, Москва, 30 мая – 4 июня, 2005., С.95
10. Капустина Н.А, Мазин П.В. Влияние состава каталитической системы Pt/Co/P на толерантность к метанолу и этанолу// Материалы III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах - Фагран 2006», 8-14 октября, Воронеж, с.120
11. Капустина Н.А., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Чирков Ю.Г., Капустин А.В. Бинарные катодные катализаторы с низким содержанием платины для водородо-воздушных топливных элементов// Черноголовка, 8-е Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», 13-16 июня, 2006, с.143
12. Капустина Н.А., Жутаева Г.В., Радина М.В., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Орлова Е.В. Кинетика реакции восстановления кислорода на катализаторах PdCo/C и PdFe/C//Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября с. 166
13. Капустина Н.А., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. Кинетика реакции восстановления кислорода на каталитических системах PtCo/C и PdCo/C в щелочном электролите// II Международный симпозиум по водородной энергетике, Москва, МЭИ(ТУ), 1-2 ноября, 2007, с. 88
14. Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A., Tyurin V.S., Kuznetsova L.N., Kapustina N.A., Lubnin E.N. Oxygen Reduction Kinetics on Nanosized Co-containing Catalysts in Alkaline Solutions// 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Canada, Banff, 9-14 September 2005