

На правах рукописи

Корчагин Олег Вячеславович

**Разработка анодного материала для прямого
этанольного топливного элемента**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и в Лаборатории электрокатализа и топливных элементов Учреждения Российской академии наук Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Научный руководитель*: кандидат химических наук, профессор
Новиков Василий Тимофеевич
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Базанов Михаил Иванович
Ивановский государственный химико-технологический университет

кандидат химических наук
Рычагов Алексей Юрьевич
Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация: Московский энергетический институт
(Технический университет)

Защита состоится 17 марта 2011 г. в _____ часов в ауд. 443 на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Новиков В.Т.

* В руководстве работой активное участие принимал д.х.н., профессор, заведующий Лабораторией электрокатализа и топливных элементов Учреждения Российской академии наук Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Тарасевич Михаил Романович, которому автор выражает глубокую благодарность.

Актуальность темы. Сокращение запасов ископаемых энергетических ресурсов обуславливает разработку альтернативных источников энергии, в том числе топливных элементов (ТЭ). Этанол является одним из наиболее перспективных видов анодного топлива, поскольку характеризуется высокой энергетической плотностью, удобством в транспортировке и может производиться из биомассы растительного происхождения. Высокая энергия связи С–С в молекуле этанола затрудняет реализацию максимальной производительности этанольного ТЭ, которая достигается при образовании CO_2 в качестве продукта анодной реакции. Скорость и глубина электроокисления этанола зависят от природы катализатора, типа материала-носителя, температуры и состава топливной смеси. Эти факторы определяют основные направления исследований в области электрокатализа реакции окисления этанола (РОЭ). Первое направление посвящено разработке состава активной фазы катализатора. Наиболее значительные результаты в этом направлении были достигнуты для металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru), а также бинарных катализаторов на их основе. С целью максимально увеличить поверхность активной фазы катализатор обычно синтезируют на высокодисперсных носителях, разработка которых составляет предмет второго направления исследований. Широко используемые в качестве носителей печные сажи обладают плотной структурой, затрудняющей массоперенос компонентов токообразующей реакции. Углеродные нанотрубки и нановолокна благодаря высокой электропроводности, коррозионной стойкости, а также развитой поверхности с мезопористой структурой занимают центральное место среди исследуемых альтернативных носителей. Развитие третьего направления исследований обусловлено зависимостью активности и стабильности системы катализатор/носитель от типа используемого электролита. В щелочных средах глубина и скорость РОЭ выше, чем в кислых, что связано с ускорением дегидрирования и электроокисления этанола в поле ОН-ионов. Кроме того, разработка щелочных ТЭ привлекает возможностью успешного применения катализаторов, не содержащих платину.

Работа выполнялась в рамках ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Госконтракт № 02.740.11.0264).

Цель работы. Синтез катализаторов PtSn и Ru- MO_x (на примере Ru- VO_x) на поверхности углеродных наноматериалов с последующей оптимизацией их электрокаталитических свойств; испытание катализаторов в составе анода прямого этанольного ТЭ; изучение закономерностей адсорбции и дегидрирования этанола на поверхности катализаторов Ru- MO_x/C (M=Ni, V) и Ru/C в щелочной среде.

Научная новизна работы. Проведено комплексное электрохимическое и структурное исследование катализатора электроокисления этанола в кислой среде на основе бинарной системы 40% Pt₃Sn (атомное соотношение Pt:Sn=3:1, содержание платины в системе катализатор/носитель составляет 40 мас.%), синтезированной модифицированным полиольным методом на пиролитических двухслойных нанотрубках.

Впервые в качестве носителей катализатора Ru-VO_x для электроокисления этанола в щелочной среде исследованы различные типы углеродных наноматериалов (УНМ). Проведена оптимизация типа углеродного носителя, состава активной фазы катализатора Ru-VO_x и общего содержания компонентов (Ru+V) на углеродной подложке. В широком диапазоне концентраций спирта и щелочи исследованы электрохимическая стабильность оптимизированной системы, а также кинетика реакции окисления этанола. Исследованы процессы адсорбции и дегидрирования этанола на высокодисперсных рутениевых катализаторах в щелочной среде. На основании сопоставления данных о кинетике и глубине электроокисления этанола на исследованных катализаторах с результатами адсорбционных измерений построены модели хемосорбции спирта на бинарных и монорутениевом катализаторах.

Практическая значимость работы. Разработаны катализаторы электроокисления этанола на основе бинарных систем Ru-VO_x и PtSn, сформированных на УНМ, превосходящие по активности коммерческие платиновые катализаторы. Катализатор 40% Pt₃Sn/УНТ2 испытан в составе анодного АС этанольно-кислородного ТЭ с кислым электролитом. Проведена оптимизация ТЭ по содержанию катализатора и связующего в анодном активном слое (АС), величине избыточного давления кислорода, а также температуре топливной смеси. Неплатиновый катализатор Ru-VO_x/УНТ3 испытан в ячейке этанольно-воздушного ТЭ со щелочным электролитом. Результаты испытаний катализаторов в макетах ТЭ подтвердили их эффективность для электроокисления этанола, установленную по данным модельных экспериментов.

На защиту выносятся:

- структурные и электрохимические характеристики исследованных УНМ;
- результаты испытаний катализаторов Ru-VO_x/УНМ и PtSn/УНМ в модельных условиях и в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) топливных элементов;
- обсуждение результатов адсорбционных измерений на катализаторах Ru и Ru-VO_x.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на V Международной Балтийской Конференции по электрохимии (Тарту, Эстония, 2008 г.), V Международном конгрессе по химии и химической технологии (Москва, 2009 г.), Конференции-конкурсе молодых ученых ИФХЭ РАН (Москва, 2009 и 2010 г.), Евразийском симпозиуме по инновациям в катализе и электрохимии (Алматы, Казахстан, 2010 г.), IX Международном Фрумкинском симпозиуме (Москва, 2010 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 4 в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК, а также 6 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 158 страницах, содержит 59 рисунков, 25 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, методик экспериментов, экспериментального раздела, выводов и библиографического списка из 172 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Кратко рассмотрены основные направления фундаментальных и прикладных исследований по созданию ТЭ, обоснована практическая значимость работы.

Обзор литературы. Проанализировано современное состояние работ в области низкотемпературных ТЭ, сопоставлены термодинамические характеристики основных типов анодного топлива, сформулированы задачи разработки прямого этанольного ТЭ. На примере платины рассмотрены основные факторы, определяющие эффективность работы электрокатализатора окисления этанола: кристаллическая структура катализатора, использование различных материалов-носителей, состав и температура топливной смеси, величина анодной поляризации. В отдельных главах рассмотрены система PtSn как оптимальный катализатор РОЭ на основе платины, а также типы бесплатиновых катализаторов. Описаны общие закономерности адсорбции этанола на металлах платиновой группы, выделены основные подходы к исследованию и интерпретации адсорбционных характеристик как важной составляющей электрокаталитических свойств анода. Особое внимание уделено влиянию природы носителя на активность и стабильность электрокатализатора. В качестве перспективных носителей для катализаторов рассмотрены УНМ. Описаны способы получения и функционализации УНМ, особенности методов синтеза катализаторов на их поверхности. Показано, что применение УНМ в качестве носителей способно значительно повысить активность катализаторов окисления метанола по сравнению с сажами, отмечено малое количество работ по использованию УНМ в электрокатализе РОЭ. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Методика экспериментов. Материал данного раздела разбит на 4 части. В первой части представлены характеристики исходных УНМ (табл. 1), полученных методом пиролиза метана в научной лаборатории кафедры «Технологии редких элементов и наноматериалов на их основе» РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также описаны рассмотренные в работе способы модификации УНМ.

Таблица 1. Характеристики исходных УНМ

Углеродный наноматериал	S(БЭТ), м ² /г	Катализаторы, использованные при синтезе УНМ	Зольность, мас. %
Однослойные нанотрубки (УНТ1)	600-900	(Co ₃ Mo ₁) _{0,01} /MgO _{0,99}	≤ 7
Двухслойные нанотрубки (УНТ2)	600-800	(Co ₃ Mo ₁) _{0,05} /MgO _{0,95}	≤ 1
Многослойные нанотрубки (УНТ3)	250-400	(Co ₁ Mo ₃) _{0,05} /MgO _{0,95}	≤ 8
Нановолокна (УНВ)	90-100	Ni/MgO	≤ 1

Во второй части изложены методики синтеза и исследования каталитических систем PtSn/УНМ для электроокисления этанола в кислой среде. Системы были синтезированы методом последовательного осаждения прекурсоров (SnCl₂ и H₂PtCl₆) на уг-

леродном носителе в среде этиленгликоля. Исследование кинетики РОЭ в среде 0,5 М H_2SO_4 проводили на модельном электроде, представляющем пирографитовый диск (геометрическая поверхность $0,2 \text{ см}^2$) с катализатором, нанесенным в количестве 100 мкг/см^2 . Электрокаталитическую активность систем определяли в «стандартных условиях эксперимента»: раствор 0,5 М H_2SO_4 + 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 60°C , скорость развертки потенциала 5 мВ/с. Величину истинной поверхности катализаторов измеряли методом десорбции адатомов меди в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 10^{-2} М CuSO_4 . В качестве электрода сравнения использовали ртутносulfатный электрод. Структуру оптимизированного катализатора исследовали методами рентгеновского дифракционного анализа (РДА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Испытание катализатора 40% $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{УНТ2}$ в составе мембранно-электродного блока (МЭБ) (мембрана – $\text{Nafion}^{\text{®}}$ 117) этанольно-кислородного ТЭ проводили с использованием стендов ElectroChem и Arbin в испытательных ячейках ElectroChem.

В третьей части описаны методы синтеза и исследования каталитических систем $\text{Ru-VO}_x/\text{УНМ}$ для электроокисления этанола в щелочной среде. Синтез систем проводили методом термохимического восстановления прекурсоров (RuOHCl_3 и VOSO_4) в атмосфере водорода. Electroды для испытания катализаторов в модельных условиях готовили нанесением катализатора в количестве 1 мг и связующего $\text{Nafion}^{\text{®}}$ (20 мас. % по сухому веществу) на никелевую сетку с геометрической поверхностью 1 см^2 . Величину активной поверхности систем определяли методом десорбции оксида углерода. В качестве электрода сравнения использовали ртутноокисный электрод. Катализатор оптимального состава испытывали в МЭБ этанольно-воздушного ТЭ с жидким щелочным электролитом.

В четвертой части изложены подходы к исследованию хемосорбции и дегидрирования этанола в щелочной среде на рутений содержащих катализаторах, сформированных на саже Vulcan XC-72. Исследования адсорбционных процессов проводили в стандартной стеклянной электрохимической ячейке в растворе 1 М KOH + x М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (x = 0,001-2 М) при температуре 60°C . Использование повышенной температуры связано с низкой скоростью заполнения поверхности рутениевых катализаторов продуктами хемосорбции спирта при 20°C . Методами нестационарной вольтамперометрии были исследованы концентрационные, временные и поляризационные зависимости адсорбции. Использование здесь и далее термина «адсорбционные зависимости» вместо «адсорбционные изотермы» обусловлено необратимым характером хемосорбции этанола.

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Результаты исследования структурных и каталитических свойств систем $\text{PtSn}/\text{УНМ}$ для электроокисления этанола в кислой среде

Для подробного исследования был выбран катализатор 40% $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{УНТ2}$, показавший наиболее высокую удельную активность по результатам предварительных

исследований реакции электроокисления этанола в стандартных условиях эксперимента (рис. 1). Использование удельной активности из расчета на массу катализатора в области потенциалов от стационарного до 0,6 В в качестве критерия эффективности катализаторов имело целью выбрать наиболее перспективную систему для последующего испытания в ячейке ГЭ.

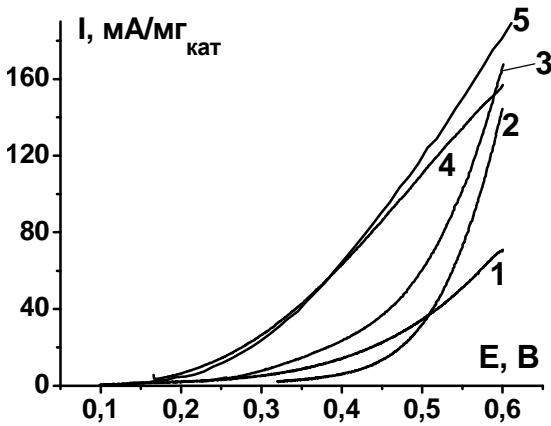


Рис. 1. Поляризационные зависимости, характеризующие окисление этанола на различных катализаторах:

- 1) Pt(40%)Ru(20%) HiSPEC 10000;
- 2) 40% Pt₃Sn/УНТ3; 3) 40% Pt₃Sn/УНВ;
- 4) 40% Pt₃Sn/УНТ1; 5) 40% Pt₃Sn/УНТ2

Структурные особенности катализатора 40% Pt₃Sn/УНТ2 были исследованы методами РДА (рис. 2) и ПЭМ. Увеличение параметра кристаллической решетки платины в бинарной системе до 0,3986(7) нм по сравнению с 0,3914 нм для моноплатинового катализатора свидетельствует об образовании индивидуального соединения платины и олова.

Близость величины 0,3986(7) нм к значению параметра a для твердого раствора Pt₃Sn (0,3991 нм) указывает на высокую глубину сплавообразования при синтезе системы 40% Pt₃Sn/УНТ2 с формированием фазы Pt₃Sn. В высокоугловой области 2θ (80-85°) наблюдается расщепление пиков, которое может быть связано с расслаиванием фаз и неоднородностью распределения олова в платине. Средний размер частиц металлической фазы по данным ПЭМ составляет ~ 3-4 нм. Косвенное подтверждение результатов РДА было получено с помощью поляризационных измерений (рис. 3). Отсутствие характерных максимумов в водородной области ЦВА в случае бинарной системы,

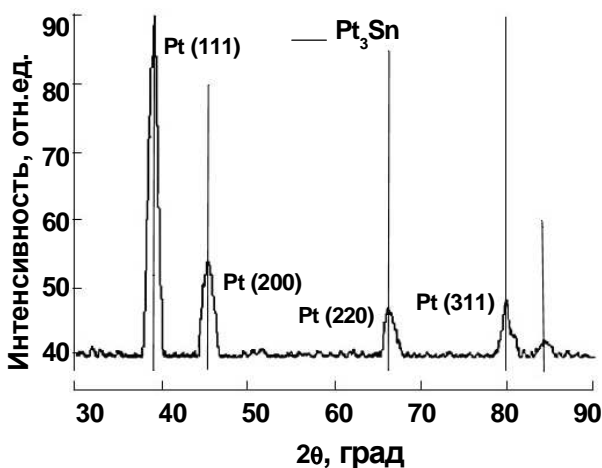


Рис. 2. Дифрактограмма катализатора 40% Pt₃Sn/УНТ2

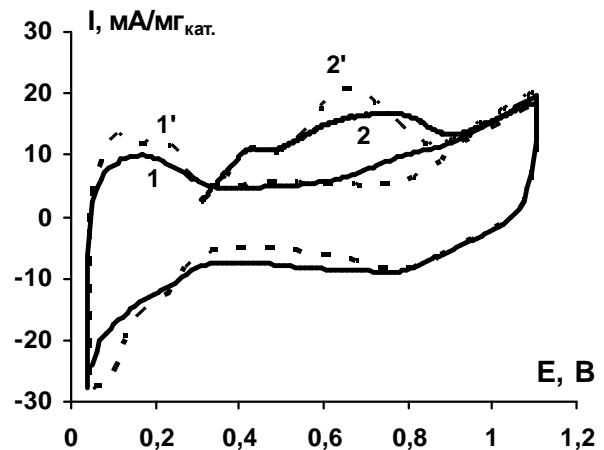


Рис. 3. ЦВА (1, 1') и кривые десорбции атомов меди (2, 2') на катализаторах 40% Pt₃Sn/УНТ2 (1, 2) и 40% Pt(E-ТЕК) (1' и 2'). 0,5 М Н₂SO₄, 50 мВ/с, 20°С

по-видимому, указывает на изменение фазового состояния платины. Величина истинной поверхности металлической фазы (S_{Cu}) различных образцов катализатора 40% Pt₃Sn/УНТ2 составляет в среднем 46 м²/Г_{Pt} по сравнению с 60 м²/Г_{Pt} для коммерческого моноплати-

нового катализатора Pt(E-ТЕК), при этом величины активной поверхности, определенные методами десорбции водорода и меди, совпадают с точностью 5-10%. Была установлена прямая зависимость между площадью активной поверхности катализатора 40% Pt₃Sn/УНТ2 и активностью отдельных образцов, отнесенной к массе и поверхности платины. Предобработка углеродного носителя методом отжига в вакууме повышает его способность к диспергированию металлической фазы, что выражается в увеличении истинной поверхности и активности каталитических систем, сформированных на обработанных нанотрубках по сравнению с необработанными. Полученные результаты можно объяснить повышением электропроводности, а также увеличением содержания мезопор в структуре нанотрубок при их обработке. Последняя закономерность обуславливает более эффективную адгезию металлической фазы катализатора, а также способствует ускорению отвода образующегося при окислении этанола СО₂ из зоны реакции.

Для оценки электрохимической стабильности катализатора 40% Pt₃Sn/УНТ2 была проведена серия экспериментов по изучению влияния потенциодинамического циклирования в фоновом электролите на

Таблица 2. Активность катализатора 40% Pt₃Sn/УНТ2 после циклирования в 0,5 М Н₂SO₄ (N циклов при 60°C со скоростью развертки 50 мВ/с) в интервалах потенциала (ΔE) 0,05-0,35 и 0,05-0,65 В. S₂/S₁ – отношение величин S_H, измеренных до и после циклирования

ΔE, В	0,05-0,35			0,05-0,65		
	S ₂ /S ₁ , %	I _{0,4} , мА/мг _{кат}	I _{0,4} , мА/см ² _{Pt}	S ₂ /S ₁ , %	I _{0,4} , мА/мг _{кат}	I _{0,4} , мА/см ² _{Pt}
10	142	72	0,29	110	64	0,33
50	100	129	0,73	80	96	0,68
100	68	158	1,32	64	52	0,46
1000	48	67	0,79	27	19	0,40

активность катализатора в стандартных условиях (табл. 2). Исходные характеристики исследованного образца катализатора: I_{0,4} = 55 мА/мг_{кат}. = 0,31 мА/см²_{Pt}, S_{Cu} ≈ S_H = 44 м²/Г_{Pt}. В течение регистрации первых 10-ти циклов в каждом из выбранных интервалов потенциала происходит активация катализатора, сопровождающаяся ростом его истинной поверхности. Последнюю закономерность можно объяснить

селективным растворением следов металлического олова, не включенного в сплав, а также частичным выщелачиванием олова из фазы Pt₃Sn. При увеличении времени циклирования и расширении его интервала величина активной поверхности катализатора снижается, что может быть связано с частичным выкрашиванием частиц Pt_xSn_y в процессе окисления олова. Наблюдаемое увеличение показателей I_{0,4}, отнесенных к единице истинной поверхности катализатора, по-видимому, обусловлено образованием электрокаталитического материала с более активной поверхностью, что является следствием структурных изменений, сопровождающих коррозию металлической фазы.

Изучение влияния температуры на активность оптимизированного катализатора показало заметное снижение плотности тока (в 5-6 раз при E=0,4 В) при уменьшении

температуры модельного эксперимента от 60 до 20°C (рис. 4). Стационарный потенциал ($E_{ст}$) при 20°C устанавливается значительно медленнее и имеет более положительное значение, чем при 60°C (0,18 В и 0,10 В, соответственно). Значение потенциала максимума не зависит от температуры и составляет примерно 0,9 В. Отношение высот анодного и катодного пиков при 20°C (1,55) превосходит это отношение при 60°C (1,31). С одной стороны, это может быть связано с меньшей степенью блокировки поверхности электрода продуктами неполного окисления при температуре 60°C, с другой – более выраженной пассивацией катализатора при низкой температуре, связанной с образованием прочно адсорбированного кислорода на участке 0,9-1,2 В анодного хода кривой. Появление перегиба на кривых, особенно анодных, при 60°C, означающее повторное ускорение реакции, по-видимому, обусловлено начинающейся десорбцией прочно хемосорбированных веществ (ПХВ), а общий спад кривых – торможением стадии адсорбции спирта вследствие начала посадки кислорода из воды.

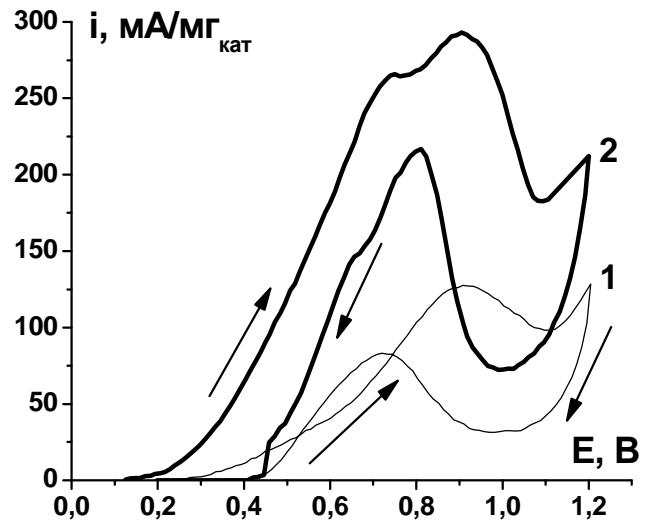


Рис. 4. ЦВА, характеризующие окисление этанола на катализаторе 40% Pt₃Sn/УНТ2 при температурах 20 (1) и 60°C (2), 0,5 М H₂SO₄ + 1 М C₂H₅ОН

Характер зависимости величины анодного тока от концентрации этанола определяется значением потенциала. Величина $I_{0,4}$ достигает предельного значения в интервале концентраций этанола 1-2 М, что обусловлено достижением предельного заполнения поверхности продуктами хемосорбции. При этом наблюдается некоторое смещение потенциала пика на анодном ходе кривой в сторону положительных значений, что связано с ускорением процесса восстановления адсорбированного кислорода в концентрированных растворах спирта. Высота пика кривой возрастает вплоть до концентрации 3 М. Таким образом, освобождение части поверхности от адсорбированных частиц обуславливает расширение области концентраций спирта, влияющих на скорость реакции.

Для оценки практической значимости исследований по созданию электрокатализаторов PtSn/УНМ были проведены испытания этанольно-кислородного ТЭ с анодным АС на основе катализатора 40% Pt₃Sn/УНТ2. Был определен оптимальный состав анодного АС: содержание катализатора (из расчета на металлическую фазу) – 3,5 мг_{PtSn}/см², количество вводимого связующего (иономер Nafion®) – 80 мас.% относительно массы углеродного носителя в составе катализатора. Уменьшение количества металлической фазы от 3,5 до 1 мг/см² сопровождается значительным снижением плотности мощности ТЭ (рис.5). При этом увеличение содержания связующего в АС приводит к возникнове-

нию транспортных затруднений, а уменьшение его содержания – к снижению прочности АС. Как показано в табл. 3, повышение температуры топлива и давления окислителя позволяют увеличить разрядные характеристики ТЭ с оптимизированным АС. Улучшение характеристик, наблюдаемое при повышении давления кислорода, обусловлено не только ускорением процесса восстановления кислорода, но и снижением кроссовера спирта в катодное пространство. Минимизация кроссовер-эффекта важна для стабильной работы катода на основе коммерческого платинового катализатора, обладающего низкой толерантностью к отравляющему воздействию этанола. В настоящей работе также была установлена возможность увеличения стабильности ТЭ путем замены платины в составе катодного АС толерантным катализатором PdCo.

Результаты испытаний этанольно-кислородных ТЭ с различными катодными катализаторами подтвердили высокую эффективность системы 40% Pt₃Sn/УНТ₂, установленную по данным модельных измерений.

II. Результаты исследования электрокаталитических свойств системы Ru-VO_x/УНМ для электроокисления этанола в щелочной среде

В настоящей работе была впервые рассмотрена возможность использования УНМ в качестве носителей для бинарной каталитической системы Ru-VO_x. Согласно структурным данным, опубликованным в предшествующих работах, в составе систем Ru-MO_x (M=Ni, V) рутений (активный компонент) находится преимущественно в металлическом состоянии, а промотирующий компонент – в окисленном, при этом атомы рутения частично декорированы поверхностью оксидной фазы. С целью достижения максимально возможной активности в реакции электроокисления этанола была проведена оптимизация состава системы Ru-VO_x/УНМ, которая включала определение оптимального мольного соотношения Ru:V и общего содержания металлов на углеродной подложке, а также выбор наиболее эффективного углеродного носителя. В экспериментах по нахождению оптимального состава активной фазы катализатора

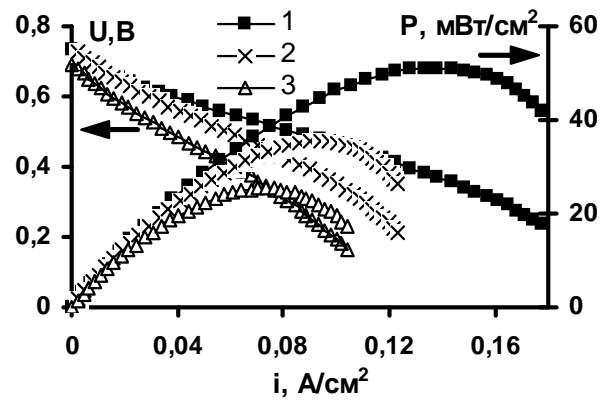


Рис. 5. Вольтамперные кривые и плотность мощности ТЭ при различном содержании Pt₃Sn, мг/см²: 1 – 3,5; 2 – 2,5; 3 – 1. Соотношение масс углеродного носителя и связующего m(УНТ)/m(Nafion®)=1/0,8. Катализатор катода: 40% Pt (E-ТЕК), 1,5 мгPt/см².

Условия: 75°C, 1 М С₂Н₅ОН, рО₂=2 атм

Таблица 3. Характеристики оптимизированного МЭБ этанольно-кислородного ТЭ при различных условиях его разряда. $i_{t=5\text{мин}}$ и $i_{t=60\text{мин}}$ – значения плотностей тока в соответствующие моменты времени в процессе выдержки ТЭ при напряжении 0,4 В

t, °C	НРЦ, В	рО ₂ , атм	P _{max} , мВт/см ²	$i_{t=5\text{мин}}$, мА/см ²	$i_{t=60\text{мин}}$, мА/см ²
50	0,75	2	31	47	31
75	0,67	1	39	60	39
	0,75	2	51	70	43
	0,79	3	50	108	59
85	0,74	2	52	80	61

Ru-VO_x/УНМ в качестве подложки были исследованы двухслойные углеродные нанотрубки (УНТ2), ранее показавшие высокую эффективность как носитель системы PtSn. При определении оптимального общего содержания фаз Ru и VO_x на УНТ2 за основу было принято соотношение Ru/V=60/40, при этом наиболее высокую активность показал катализатор, содержащий 30 мас. % компонентов (Ru+V). Составы катализаторов приведены без учета содержания связанного кислорода. Варьирование мольного соотношения Ru/V в составе катализатора 30% Ru-VO_x/УНТ2 позволило установить оптимальный состав данной системы – 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНТ2. С увеличением содержания рутения от 85 до 100 ат. % активность катализатора при потенциале 0,43 В снижается в большей степени, чем при потенциале 0,23 В. Подобную закономерность можно объяснить ускорением пассивации поверхности рутения продуктами неполного окисления этанола по мере смещения потенциала в анодную область. С увеличением истинной поверхности наблюдается снижение толерантности катализатора к отравляющему воздействию ПХВ. Результаты испытаний катализатора Ru-VO_x оптимального состава, синтезированного на различных типах УНМ, приведены на рис. 6. Наиболее высокую активность в

данном случае показал катализатор, сформированный на многослойных нанотрубках (УНТ3), что может быть обусловлено участием несжигаемого остатка УНТ3 (см. табл. 1) в электрокатализе РОЭ в щелочной среде. Следует отметить, что все системы на основе Ru-VO_x превосходят по характеристикам коммерческий платиновый катализатор 20% Pt (Е-ТЕК).

Исследование влияния концентрации спирта и щелочи на активность и стабильность катализатора было проведено на примере системы 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНТ3

(рис. 7). Величина $\partial E/\partial \lg I$ (рис. 7а) в интервале потенциалов 0,2-0,3 В изменяется от 0,11 до 0,22 В при увеличении концентрации щелочи и составляет ~ 0,50 В в интервале 0,4-0,55 В. Повышение активности катализатора с ростом содержания щелочи связано с ускорением процесса окисления органических адсорбатов с увеличением заполнения поверхности частицами ОН_{адс.}. В растворах КОН концентрации 3-4 М избыток ОН_{адс.} на поверхности приводит к уменьшению заполнения электрода продуктами хемосорбции этанола, что сопровождается снижением скорости электроокисления. Наклоны кривых в интервале концентраций этанола 0,1-2 М при содержании КОН 2 М составляют соответственно 0,2 и 0,5 В (рис. 7б). Дальнейшая активация процесса при увеличении содержания спирта до 3 М не превышает 5-7%, что обусловлено достижением предельного заполнения поверхности

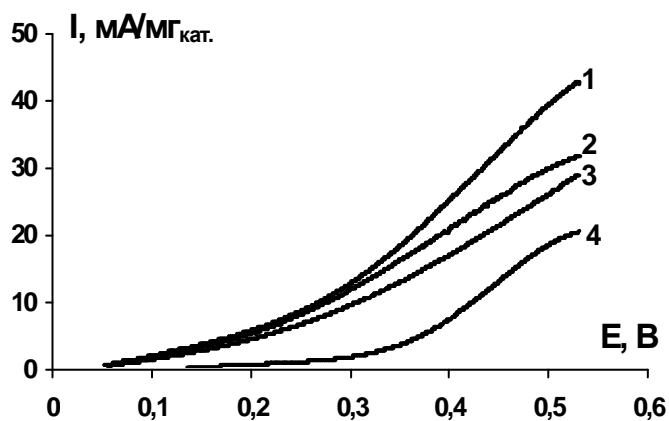


Рис. 6. Полюризационные зависимости, характеризующие окисление этанола на различных катализаторах:

- 1) 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНТ3; 2) 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНТ2; 3) 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНВ; 4) 20% Pt(Е-ТЕК).
2 М КОН + 1 М С₂Н₅ОН, 60°С, 5 мВ/с

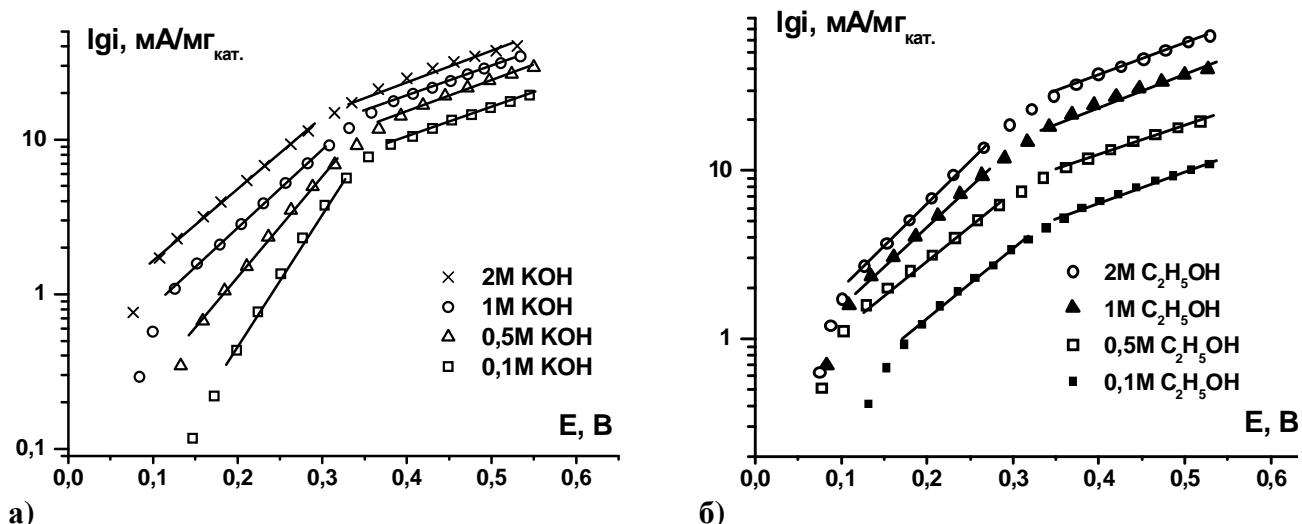


Рис. 7. Поляризационные зависимости, характеризующие процесс окисления этанола на катализаторе 30% $\text{Ru}_{75}\text{V}_{25}/\text{УНТЗ}$ в растворе 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с различным содержанием KOH (а) и в растворе 2 М KOH с различным содержанием $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (б). 60°C , 5 мВ/с катализатора органическими частицами.

Наряду с исследованием кинетики РОЭ было проведено коррозионное экспресс-тестирование системы 30% $\text{Ru}_{75}\text{V}_{25}\text{O}_x/\text{УНТЗ}$, которое заключалось в циклировании потенциала (10 последовательных циклов в интервале потенциалов $E_{\text{ст}} - 0,43$ В, 60°C , 1 мВ/с) в электролитах с различным содержанием спирта и щелочи. Было установлено, что при низких содержаниях этанола (менее 0,5 М), а также в концентрированных растворах щелочи (более 2-3 М) происходит снижение активности катализатора по мере циклирования (до 20%). Напротив, высокое содержание спирта (2-4 М) при концентрации $\text{KOH} \sim 2$ М способствует сохранению исходной активности. Эти закономерности могут быть обусловлены, с одной стороны, растворением окисленных компонентов катализатора при высоком рН, с другой – их восстановлением в концентрированных растворах этанола. В целом, начиная с концентрации спирта 2 М, наблюдается приблизительно постоянное постоянство активности и стабильности катализатора, что дает основания принять электролит состава 2 М $\text{KOH} + 2$ М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в качестве оптимального.

На рис. 8 и 9 представлены результаты испытаний этанольно-воздушного ТЭ анодом на основе катализатора 30% $\text{Ru}_{75}\text{V}_{25}\text{O}_x/\text{УНТЗ}$. Повышенное содержание щелочи в топливной смеси (3 М) необходимо для активации катодного катализатора, синтезированного методом пиролиза тетра(п-метоксифенил)порфирина кобальта (ТМФПС_{Co}) на саже ХС-72. Значение максимальной плотности мощности ТЭ, реализованное при 80°C (43 мВт/см²), соответствует уровню характеристик, достигаемых при использовании анодных катализаторов на основе платины. При этом падающий характер напряжения ТЭ определяется в основном парциальной кривой катода (рис. 9, кр. 2). Близость наклонов анодных кривых, полученных в модельном эксперименте и в условиях работы ТЭ (рис. 9, кр. 1 и 1'), указывает на сходство механизма электроокисления спирта на модельном электроде и в МЭБ. Снижение активности при переходе к аноду ТЭ, по-

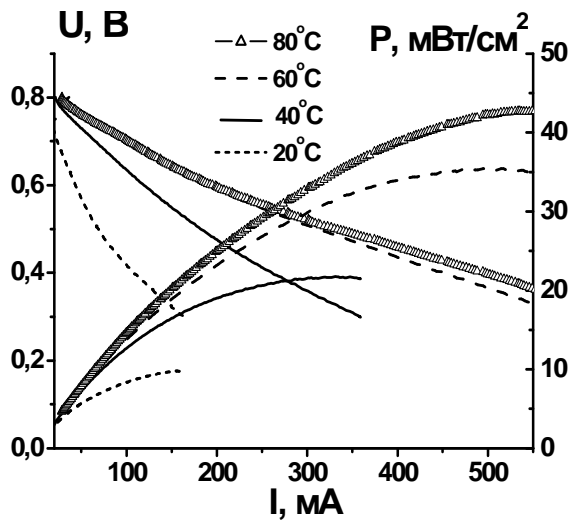


Рис. 8. Вольтамперные кривые и плотность мощности ТЭ при различных температурах. Катализатор анода: 30% $\text{Ru}_{75}\text{V}_{25}\text{O}_x/\text{УНТЗ}$, 15,3 $\text{мг}/\text{см}^2$. Катализатор катода: ТМФПСо/ХС-72. Условия: 3М КОН + 2М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, без избыточного давления воздуха

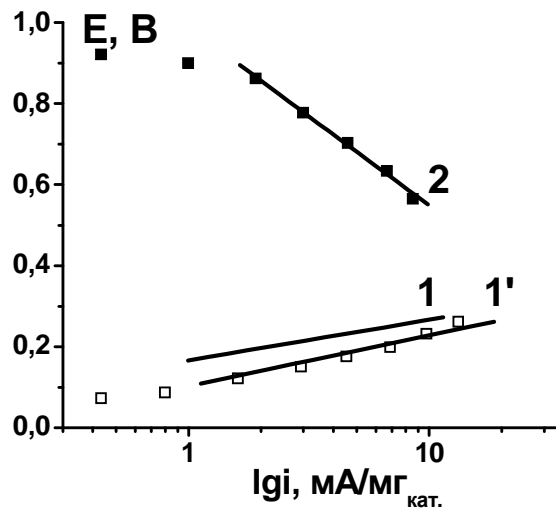


Рис. 9. Парциальные кривые анода (1) и катода (2) ТЭ при 80°C, 3М КОН+2М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Кривая 1' получена при испытании катализатора 30% $\text{Ru}_{75}\text{V}_{25}\text{O}_x/\text{УНТЗ}$ на модельном электроде в аналогичных условиях

видимому, обусловлено блокировкой части активных центров катализатора при увеличении его загрузки (1 $\text{мг}/\text{см}^2$ – модельный эксперимент, 15,3 $\text{мг}/\text{см}^2$ – анод ТЭ).

Таким образом, показана эффективность использования УНМ в качестве носителей для катализатора Ru-VO_x , что делает перспективным дальнейшее развитие направления по оптимизации углеродного носителя для бесплатиновых систем Ru-MO_x ($M = \text{V}, \text{Ni}, \text{Cr}$).

III. Закономерности хемосорбции и дегидрирования этанола на поверхности рутений содержащих катализаторов в щелочной среде

Природа электрода влияет на скорость и селективность реакции электроокисления спирта, воздействуя на величину энергии адсорбции, состав адсорбционного слоя и степень заполнения поверхности адсорбированными частицами. Поэтому важная роль в исследовании свойств электрокатализатора отводится изучению закономерностей процесса адсорбции органического топлива на его поверхности. На основании электрохи-

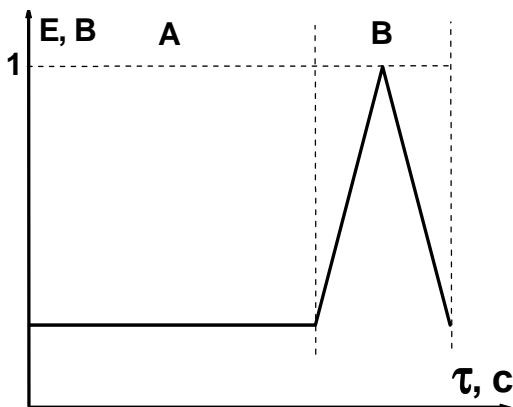


Рис. 10. Форма развертки потенциала, использованная при адсорбционных измерениях

мических методов, разработанных представителями школы А.Н. Фрумкина при изучении хемосорбции спиртов на гладком платиновом электроде, была предложена методика и проведено исследование адсорбционных свойств практически значимых катализаторов на основе рутения, синтезированных на высокодисперсном носителе – саже ХС-72. На рис.10 представлена основная форма развертки потенциала, использованная при адсорбционных измерениях. Участок А соответствует накоплению на электроде продуктов хемосорб-

ции этанола с момента его введения в контакт с электродом, поддерживаемом при заданном потенциале в растворе фона, В – измерению потенциодинамического анодного импульса со скоростью 500 мВ/с. Типичные хроноамперограммы, регистрируемые при потенциалах 0,08 и 0,13 В (участок А на рис. 10) приведены на рис. 11а. Согласно представлениям о механизме хемосорбции низкомолекулярных спиртов, возникновение нестационарного тока (i_H) в момент введения этанола обусловлено ионизацией водорода, образовавшегося при дегидрировании спирта. Установившийся стационарный ток (i_C) характеризует максимальную скорость последующего окисления продуктов

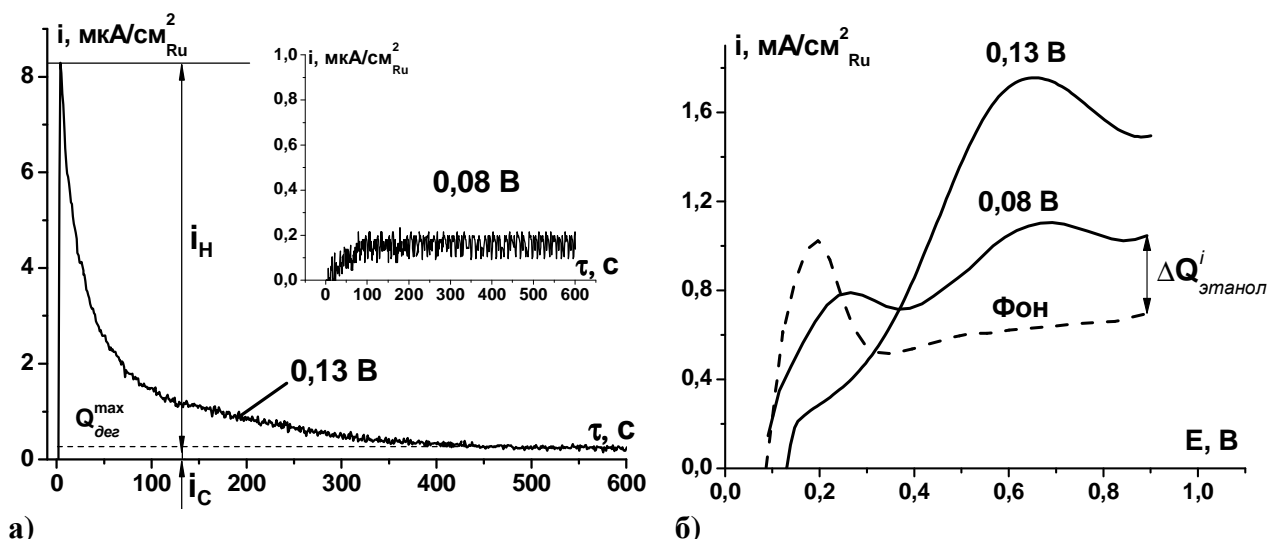


Рис. 11. Хроноамперограммы (а) и соответствующие анодные импульсы (б), измеренные на катализаторе 20% $\text{Ru}_{60}\text{V}_{40}\text{O}_x/\text{XC-72}$. 1 М КОН + 0,2 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 60°С

хемосорбции при данном потенциале. В области небольших анодных поляризации выполняется условие $i_H \gg i_C$, что позволяет отнести величину количества электричества $Q_{\text{дег}}^{\text{max}}$ к процессу дегидрирования. На хроноамперограмме, измеренной при потенциале 0,08 В (врезка к рис. 11а), что приблизительно соответствует $E_{\text{ст}}$ для исследованных систем в интервале концентраций спирта 0,1-1,5 М, нестационарный участок не регистрируется.

На рис. 11б приведены анодные потенциодинамические импульсы, регистрируемые после хемосорбции этанола в течение 500 с при потенциалах 0,08 и 0,13 В. Величина $\Delta Q^i_{\text{этанол}}$ характеризует разность зарядов соответствующих кривых в интервале потенциалов 0,33-0,90 В. Было установлено, что положение кривых не зависит от скорости развертки потенциала в интервале скоростей 500-1000 мВ/с. Следовательно, в выбранных условиях измерений эти кривые характеризуют окислительные процессы в слое частиц, адсорбированных на катализаторе. При измерении анодного импульса до потенциала 1 В не достигается полного освобождения поверхности от адсорбатов, однако смещение верхней границы интервала циклирования в анодную сторону приводит к деградации исследуемых катализаторов, о чем свидетельствует снижение их активности. В настоящей работе предложен метод оценки заполнения поверхности при данном потенциале на основании изменения величины $\Delta Q^i_{\text{этанол}}$ в зависимости от концентрации

спирта и продолжительности его хемосорбции:

$$\theta = \Delta Q_{\text{этанол}}^i / \Delta Q_{\text{этанол}}^{\max}, \quad (1)$$

где θ – степень заполнения, $\Delta Q_{\text{этанол}}^{\max}$ – максимальная величина заряда, соответствующая предельному заполнению. Было принято допущение, согласно которому независимо от условий эксперимента величина $\Delta Q_{\text{этанол}}^i$ составляет одинаковую долю от заряда, необходимого для полного окисления частиц, адсорбированных на поверхности электрода. Широко используемая методика нормирования заполнения на основании уменьшения величины адсорбции водорода в присутствии спирта для рассматриваемых систем неприменима вследствие наложения процессов ионизации водорода и окисления этанола в водородной области потенциалов (0,08-0,33 В). Кроме того, при высоких скоростях развертки потенциала точное определение величины заряда, необходимого для ионизации адсорбированного водорода осложняется влиянием поляризационной емкости компонентов каталитической системы.

На рис. 12 и 13 представлены зависимости адсорбции этанола при 0,08 В на катализаторе 20% Ru₆₀V₄₀O_x/XC-72 от времени и концентрации спирта соответственно. Продолжительность накопления адсорбата при измерении зависимости адсорбции от концентрации спирта (1200 с), была выбрана с учетом минимизации влияния адсорбции примесей в разбавленных растворах спирта. Линейные участки кривых, соответствующие области средних заполнений, могут быть формально описаны уравнениями Рогинского-Зельдовича (2) и Темкина (3) для кинетики обратимой адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности:

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{\alpha f} \ln \tau \quad (2)$$

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{f} \ln c \quad (3)$$

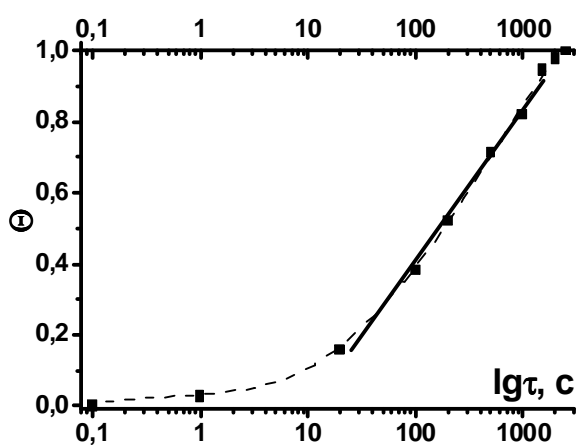


Рис. 12. Зависимость степени заполнения этанолом поверхности катализатора 20% Ru-VO_x/XC-72 при потенциале 0,08 В от времени. 1 М КОН + 0,2 М С₂Н₅ОН, 60°С

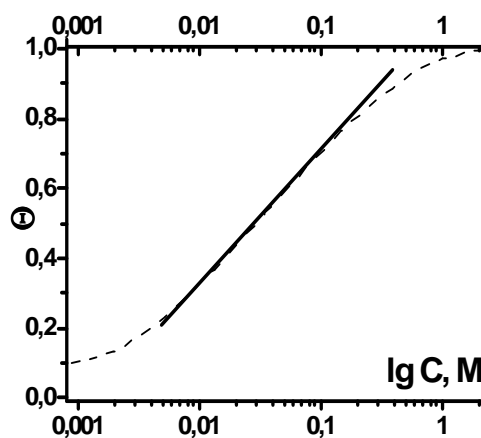


Рис. 13. Зависимость степени заполнения этанолом поверхности катализатора 20% Ru-VO_x/XC-72 при потенциале 0,08 В от концентрации спирта. 1 М КОН + x М С₂Н₅ОН, 60°С

f – фактор неоднородности поверхности катализатора, который отражает разницу между максимальной и минимальной величинами энергии адсорбции и характеризует изменение энергии адсорбции с заполнением, α – коэффициент перехода ($0 < \alpha < 1$). Значение фактора f для зависимости величины заполнения от концентрации спирта (6,6) соответствует значению αf для кинетической кривой адсорбции с коэффициентом перехода $\alpha \sim 1$. Также следует отметить близость соответствующих величин $\Delta Q_{\text{этанол}}^{\max}$, которые составляют $\sim 0,8$ мКл/см²_{Ru}. По-видимому, эти результаты указывают на сходство химического состава и энергетического состояния частиц, адсорбирующихся на электроде в условиях измерений зависимостей адсорбции от времени и концентрации этанола, по крайней мере, в области средних заполнений. Кроме того, показана правомерность методики определения заполнения поверхности органическими частицами на основании величины $\Delta Q_{\text{этанол}}^i$. Значения f и αf для монорутениевого катализатора составляют примерно 5,5, что указывает на более узкое распределение энергий связи в слое адсорбированных частиц по сравнению с бинарной системой. На примере системы Ru-NiO_x было показано, что рост содержания промотирующего компонента в катализаторе повышает энергетическую неоднородность поверхности рутения.

На основании предположения, что вся поверхность катализатора, доступная для адсорбции водорода, доступна и для адсорбции продуктов дегидрирования этанола, было рассчитано среднее количество электронов n_e , переданных на одно адсорбционное место катализатора на стадиях дегидрирования и регистрации импульсной кривой:

$$n_e(\text{дег}) = \frac{Q_{\text{дег}}^i}{\theta \cdot 0,21} \quad (4)$$

$$n_e(\text{имп}) = \frac{\Delta Q_{\text{этанол}}^i}{\theta \cdot 0,21} \quad (5)$$

Совместный анализ результатов адсорбционных измерений (табл. 4) и данных о кинетике и глубине электроокисления этанола на катализаторах 20% Ru₆₀V₄₀O_x/XC-72 и 15% Ru/XC-72, представленных в предшествующих работах, позволяет выявить следующие основные закономерности. Увеличение скорости и глубины РОЭ при переходе к

Таблица 4. Адсорбционные характеристики катализаторов 20% Ru₆₀V₄₀O_x/XC-72 и 15% Ru/XC-72, измеренные при потенциале 0,13 В. 1 М КОН + 0,2 М C₂H₅ОН, 60°С

Катализатор	i_H , мКА/см ² _{Ru}	$\tau_{\text{дег}}$, с	$Q_{\text{дег}}^{\max}$, мКл/см ² _{Ru}	$\Delta Q_{\text{этанол}}^{\max}$, мКл/см ² _{Ru}	θ	$n_e(\text{дег})$	$n_e(\text{имп})$	$n_e(\text{имп})/n_e(\text{дег})$
Ru ₆₀ V ₄₀ O _x /XC-72	8,3	500	0,52	0,82	1	2,48	3,90	1,57
Ru/XC-72	2,1	400	0,24	0,49	1	1,14	2,33	2,04

бинарной системе соответствует росту величин i_H , $n_e(\text{дег})$ и $n_e(\text{имп})$. При этом большее значение отношения $n_e(\text{имп})/n_e(\text{дег})$ в случае монорутениевого катализатора косвенно указывает на более высокое содержание легкоокисляемых частиц на его поверхности.

Данному предположению соответствуют, с одной стороны, высокие значения токов в области малых анодных поляризаций, регистрируемые при окислении спирта на катализаторе 15% Ru/XC-72 в нестационарных и квазистационарных условиях (рис. 14), с другой – низкая глубина РОЭ на немодифицированном рутении. Эти закономерности

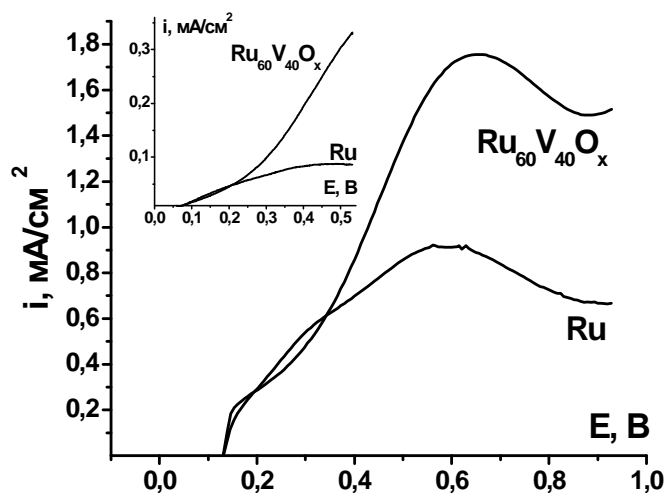


Рис. 14. Потенциодинамические импульсы (500 мВ/с), регистрируемые после записи хроноамперограмм при потенциале 0,13 В в 1 М КОН + 0,2 М С₂Н₅ОН. На врезке – квазистационарные кривые (5 мВ/с), измеренные от $E_{ст}$ в 1М КОН + 1 М С₂Н₅ОН

позволяют предположить преимущественное образование слабосвязанных линейных продуктов хемосорбции, окисляющихся до ацетальдегида и уксусной кислоты. Соответственно, при адсорбции этанола на бинарной системе характерно образование прочносвязанных, вероятно, мостиковых адсорбатов, что определяет путь дальнейшего окисления через разрыв С–С связи с достаточно высоким (до 56 %) выходом СО₂. Роль оксидной фазы катализатора (VO_x) состоит в увеличении поверхности, доступной для образования частиц ОН_{адс}, обеспечивающих стабильный рост скорости реакции благодаря их участию в окислении прочносвязанных адсорбатов. Важным фактором является низкая скорость адсорбции органических веществ на рутении по сравнению с платиносодержащими системами, что создает условия для более глубокого окисления органических адсорбатов при наличии на поверхности катализатора дополнительных центров для накопления частиц ОН_{адс}. Адсорбция ОН-групп на поверхности монокомпонентного рутения осложняется блокировкой доступных адсорбционных мест органическими частицами. Это обуславливает торможение РОЭ на катализаторе 15% Ru/XC-72 с ростом потенциала.

По данным предшествующих работ максимальные показатели скорости и глубины РОЭ на катализаторах Ru-МО_x достигаются при мольном соотношении активного и промотирующего компонентов ~ 2/1. На основании результатов адсорбционных измерений можно предположить, что оптимальный каталитический эффект для подобных систем достигается при адсорбции молекулы спирта на двух сопряженных активных центрах рутения, при этом накопление частиц ОН_{адс} в количестве, необходимом для полного окисления спиртовой молекулы, происходит на одном адсорбционном центре промотирующего компонента. Применение в качестве носителей УНТ, обладающих развитой мезопористой структурой, ускоряет освобождение поверхности рутения от продуктов реакции, что, в частности, обуславливает снижение необходимого количества фазы МО_x до 33 мол.% относительно содержания рутения.

Выводы

1. Показана перспективность применения пиролитических УНМ в качестве носителей катализатора PtSn для электроокисления этанола в кислой среде. Активность системы 40% Pt₃Sn/УНТ2 в модельных условиях в 4 раза превосходит характеристики коммерческого катализатора Pt(40%)Ru(20%) HiSPEC 10000 при E = 0,4 В.
2. Установлено, что потенциодинамическое циклирование системы 40% Pt₃Sn/УНТ2 в кислой среде приводит к формированию каталитического материала, обладающего большей истинной поверхностью и активностью в РОЭ по сравнению с исходным образцом.
3. Проведена частичная оптимизация анодного активного слоя этанольно-кислородного ТЭ на основе системы 40% Pt₃Sn/УНТ2. Величина максимальной плотности мощности ТЭ, реализованная при температуре 75°C, составила 51 мВт/см², что соответствует лучшим характеристикам, описанным в литературе для катализаторов, синтезированных на саже.
4. Установлен оптимальный состав бинарной системы Ru-VO_x для электроокисления этанола в щелочной среде при использовании в качестве носителей УНМ: 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНТ3.
5. Исследование кинетики РОЭ, а также стабильности системы 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНТ3 при различных концентрациях этанола и щелочи позволило оптимизировать состав используемого электролита: 2 М КОН + 2 М С₂Н₅ОН.
6. Результаты, полученные при испытании катализатора 30% Ru₇₅V₂₅O_x/УНТ3 в составе анода щелочного этанольно-воздушного ТЭ, соответствуют данным модельных измерений, что указывает на эффективность предложенного модельного электрода для прогнозирования характеристик МЭБ. Максимальная плотность мощности ТЭ на основе разработанного катализатора (43 мВт/см²) соответствует уровню характеристик, достигаемых при использовании анодных катализаторов на основе платины.
7. Предложены электрохимические методы исследования адсорбции и дегидрирования этанола на рутениевых катализаторах, сформированных на саже ХС-72, в щелочной среде.
8. Показано, что увеличение содержания промотирующих компонентов в составе катализаторов Ru-МО_x повышает энергетическую неоднородность поверхности рутения.
9. На основании анализа результатов адсорбционных измерений и данных по кинетике и глубине РОЭ, полученных в предшествующих работах, высказано предположение о мостиковой адсорбции этанола на катализаторе Ru-VO_x и линейной адсорбции на Ru и обосновано повышение показателей процесса электроокисления спирта при использовании бинарных катализаторов Ru-МО_x.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Корчагин О.В., Новиков В.Т., Раков Э.Г., Кузнецов В.В., Тарасевич М.Р. Углеродные нанотрубки как эффективный носитель катализатора для топливных элементов с прямым окислением этанола // Электрохимия. 2010. №8. С. 939-947.
2. Корчагин О.В., Кузов А.В., Новиков В.Т., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. Оптимизированные катализаторы для топливного элемента с прямым окислением этанола // Электрохимическая энергетика. 2010. №1. С. 11-18.
3. Корчагин О.В., Новиков В.Т. Высокоэффективные катализаторы для прямого окисления этанола, сформированные на нанотрубках // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6. С. 136-137.

4. Корчагин О.В., Тарасевич М.Р., Новиков В.Т. Адсорбция этанола на модифицированных рутениевых катализаторах в щелочной среде // Известия академии наук. Серия химическая. 2011. № 1. С. 42-48.
5. Kuzov A.V., Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Anode catalysts for direct ethanol electrooxidation // 5th Baltic Conference on Electrochemistry, 30 April – 5 May, Tartu, Estonia, 2008, P-23.
6. Корчагин О.В., Новиков В.Т., Тарасевич М.Р. Прямое электроокисление этанола на катализаторе PtSn, синтезированном на углеродных наноматериалах // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. V Международного конгресса – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – С. 65-69.
7. Корчагин О.В., Новиков В.Т., Тарасевич М.Р. Катализаторы электроокисления этанола в кислой среде, сформированные на углеродных наноматериалах // Тез. докл. Конференции молодых ученых ИФХЭ РАН – Москва, 2009. – С. 96.
8. Корчагин О.В. Адсорбция и электроокисление этанола на перспективных неплатиновых катализаторах для прямого этанольного топливного элемента со щелочным электролитом // Тез. докл. Конференции молодых ученых ИФХЭ РАН – Москва, 2010. – С. 106.
9. Корчагин О.В., Новиков В.Т., Тарасевич М.Р. Кинетика окисления этанола на катализаторе PtSn, синтезированном на углеродных нанотрубках и нановолокнах // Тез. докл. Евразийского симпозиума по инновациям в катализе и электрохимии – Алматы, 2010. – С. 99.
10. Korchagin O.V., Novikov V.T., Tarasevich M.R. Bimetallic catalysts for direct ethanol fuel cell synthesized on carbon nanotubes // 9th International Frumkin Symposium Electrochemical Technologies and Materials for 21st Century, Moscow, Russia, 2010, P-94.