

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИХ ОПТИМИЗАЦИИ

^{1,2}Ямчук А.И., ¹Систер В.Г., ²Тарасевич М.Р.

¹Московский государственный университет инженерной экологии

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Синтезированы и исследованы трехкомпонентные биметаллические катодные катализаторы на основе рутения RuCoSe/C, нанесенные на сажу ХС 72. Изучено влияние различных соотношения компонентов и условий синтеза на активность каталитических систем в реакции восстановления кислорода. Наибольшую активность показала система, имеющая соотношение компонентов Ru:Co:Se=2:1:1.

Разработка топливных элементов для водородной энергетики является в настоящее время одной из ключевых научно-технических задач в мире. Актуальность этих работ обусловлена ростом стоимости первичных энергоносителей, а также необходимостью принятия срочных мер по решению экологических проблем. В то же время стоимость топливных элементов пока значительно превышает порог их коммерциализации, а отсутствие водородной инфраструктуры существенно ограничивает темпы развития водородной энергетики.

Топливный элемент (ТЭ) – это устройство, в котором химическая энергия топлива (восстановителя) и окислителя, непрерывно и отдельно подводимых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию. [1] КПД такой системы весьма высок за счет отсутствия стадии преобразования тепловой энергии в механическую и затем механической в электрическую (как в случае сжигания топлив). Отличие топливных элементов от первичных источников тока (батарей) и вторичных источников тока (аккумуляторов) состоит в том, что и топливо, и окислитель не входят в состав элемента, а подаются извне. Поскольку в качестве окислителя обычно используется воздух, то время работы топливных элементов при заданной мощности прямо пропорционально запасу топлива.

В кислород-водородном топливном элементе в общем виде на аноде протекает реакция электроокисления водорода:



а на катоде – электровосстановления кислорода:



Суммарная реакция:



Формулы (1)-(3) отображают идеальный суммарный процесс электрохимического восстановления кислорода. Фактически реакция

осложняется образованием H_2O_2 и окислов металла кислородного электрода. Потребляемые на кислородном электроде ионы H^+ вновь образуются на водородном электроде. [2]

Большую роль в работе топливного элемента играют «электроды-катализаторы». Основное назначение таких электродов состоит в том, чтобы обеспечить необходимую скорость электрохимической реакции на границе раздела фаз.

В качестве катализаторов в топливных элементах обычно используют стандартные платиновые катализаторы. Платиносодержащие катализаторы являются эффективными для окисления метанола и этанола при умеренном расходе Pt ($3\text{-}4 \text{ мг/см}^2$) и температуре $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, к несомненным достоинствам платиновых катализаторов следует отнести их высокую коррозионную устойчивость как в кислых, так и щелочных растворах. Таким образом, практически единственным металлом, который в настоящее время используется для эффективной работы ТЭ, является платина, нанесенная на высокодисперсные углеродные материалы. При этом использование данного металла приводит к ряду значительных проблем, существенно ограничивающих применение ТЭ.

Во-первых, стоимость платины достаточно высока и ее ресурсы ограничены. Современные оценки стоимости компонентов ТЭ дают значения от 200 до 2000 \$ на кВт производимой энергии, при этом на каждый кВт необходимо до 2 г платины. Таким образом, двигатель среднего автомобиля мощностью 50 кВт будет стоить 10000 – 100000 \$, и в нем будет использоваться до 100 г платины. Несмотря на то, что результатом последних научных разработок в области катализаторов является существенное снижение количества платины (0.1 - 0.2 г на кВт), расход платины при массовом производстве энергоустановок ТЭ будет ощутимым. Это приведет к существенному дисбалансу между объемом мировых запасов платины и потребностями в ней.

Во-вторых, существенным недостатком платиновых катализаторов является то, что они легко и необратимо отравляются окисью углерода и сероводородом, неизбежно присутствующими в качестве примесей в водородсодержащих смесях, производимых в промышленных масштабах, таких как реформинг-газ - продукт конверсии органического топлива и биогаз - биотехнологический водород, полученный из биологических отходов.

В-третьих, существующие платиновые катализаторы обладают низкой селективностью в каталитических процессах - как катодных, так и анодных.

Следовательно, ТЭ, использующие платиновые катализаторы, не могут рассматриваться как единственная перспектива для широкого использования в энергетике будущего и, следовательно, разработка ТЭ с катализаторами без содержания платины или с ее пониженным содержанием является актуальной задачей. Одним из таких направлений

являются исследования по созданию каталитических систем на основе рутения.

Известно, что монорутениевый катализатор проявляет достаточно низкую активность в реакции восстановления кислорода из-за образования оксидной пленки в области потенциалов восстановления кислорода. [3-6] Поэтому в состав катализатора дополнительно вводится второй компонент. В качестве второго компонента при синтезе был использован металл Со. Принимая во внимание исследования [7], можно сделать вывод о том, что присутствие селена увеличивает активность катализатора. Поэтому был проведен синтез трехкомпонентных биметаллических катализаторов вида RuCoSe/C (нанесенные на сажу ХС 72) с различным соотношением компонентов.

Электрохимические исследования катализаторов проводили с использованием метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Активность каталитических систем оценивали по поляризационным кривым, измеренным на ВДЭ с тонким слоем катализатора в 0.5 М H₂SO₄ 60 °С. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода проводили при непрерывной продувке раствора кислородом. На поверхность дискового электрода из пироуглерода площадью 0.2 см², запрессованного в тефлон, наносили слой катализатора в виде каталитических чернил и сушили на воздухе не менее 20-30 минут.

Результаты изучения влияния количества катализатора, нанесенного на поверхность дискового электрода, на примере каталитической системы RuCoSe/C (соотношение 2:1:1), представлены на рис. 1. Поскольку удельная активность практически не зависит от массы катализатора на электроде до 100 мкг/см² и при этом достигается равномерное покрытие поверхности диска, все дальнейшие измерения проводили при нанесении на дисковый электрод 20 мкг катализатора.

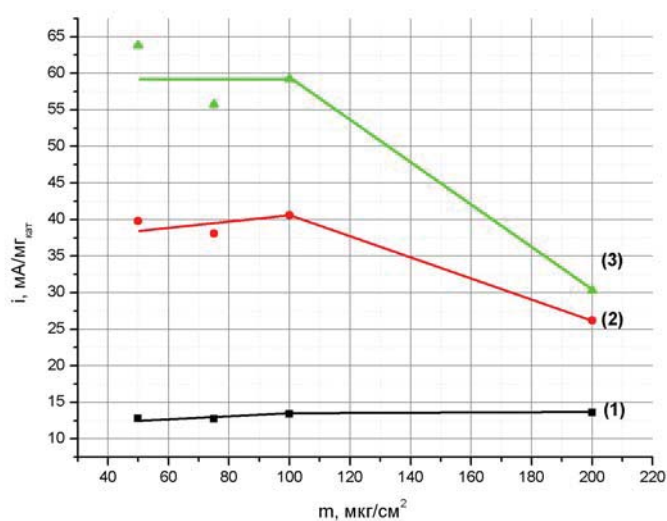


Рис. 1. Кривые зависимости удельной активности (i , mA/mg_{кат}) от количества катализатора RuCoSe/C (2:1:1, 20%RuCo), нанесенного на поверхность дискового электрода (m , мкг/см²), при разных значениях потенциала, В: (1) – 0.7; (2) – 0.6; (3) – 0.5.

В табл. 1 представлены характеристики катализаторов RuCoSe/C, синтезированных с использованием в качестве прекурсора селена CoSeO₄. Для снижения доли селена в катализаторе и сохранения соотношения в атомных долях равных Ru:Co:Se = 1:1:0,5 (№ 3, табл. 1) часть селената кобальта заменяли на сульфат кобальта.

Таблица 1

Характеристики катализаторов RuCoSe/C. 0.5 М H₂SO₄, 60 °С. ВДЭ, ω =1530 об/мин. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с

№ п/п	Катализатор, (соотношение Ru:Co:Se), %мас. металлов, условия синтеза	E _{ст} , В	i, мА/см ² при E=0.7 В,	i, мА/мг _{кат} при E=0.7В
1	RuCoSe/C (2:1:1), 20%, (600 °С, Ar)	0.90	1.12	11.2
2	RuCoSe/C (2:1:1), 20%, (600 °С, Ar + 350 °С, H ₂)	0.91	2.16	21.6
3	RuCoSe/C (2:1:0.5), 20%, (600 °С, Ar + 350 °С, H ₂)	0.90	1.38	13.8
4	RuCoSe/C (2:1:1), 30%, (600 °С, Ar + 350 °С, H ₂)	0.90	2.14	21.4

Как видно, увеличение массы металлов на носителе не приводит к существенному изменению удельной активности. При этом наибольшую активность в реакции восстановления кислорода проявляют катализаторы, синтезированные при последовательной термообработке в атмосфере аргона, а затем в атмосфере водорода (№ 2 и 4, табл. 1). В отличие от этого при замене части селената кобальта на сульфат кобальта (№3, табл.1) активность заметно снижается.

Однако по активности в реакции восстановления кислорода синтезированные катализаторы пока уступают моноплатиновым, поэтому проводятся дальнейшие исследования по их оптимизации.

1. Коровин Н.В. «Топливные элементы и электрохимические энергоустановки», М.: Издательство МЭИ – 2005.
2. Фильштих В. «Топливные элементы», М.: Издательство «МИР» - 1968.
3. Lingyun Liu, J.-W. Lee, Branko N. Popov // J. Power Sources. 2006. V.162. P.1099.
4. M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron, S. Fiechter // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2002. V.5. P.71.
5. Gang Liu, Huamin Zhang, Jingwei Hu // Electrochem. Commun. 2007. V.9. P.2643.
6. V.I. Zaikovskii, K.S. Nagabhushana, V.V. Kriventsov, K.N. Loponov, S.V. Cherepanova, R.I. Kvon, H. Bonnemann, D.I. Kochubey, E.R. Savinova // J. Phys. Chem. 2006. V.110. P.6881.
7. M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, H. Tributsch, J. Electroanal. Chem. 500 (2001) 510.