

19. Криворучко О.П., Жужгов А.В., Хабибулин Д.Ф., Танашев Ю.Ю., Болотов В.А., Ищенко А.В., Молина И.Ю., Пармон В.Н. // ДАН. 2012. Т. 445. № 5. С. 553.
20. Пармзин С.М., Золотовский Б.П., Криворучко О.П., Мاستихин В.М., Литвак Г.С., Буянов Р.А., Плясова Л.М., Клевцов Д.П. // Изв. СО. Серия химических наук. 1989. Вып. 1. С. 33.
21. ICDD, PDF 2; 00-0-33-0018, 00-0-21-1307.
22. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1987. 359 с.
23. Аржанников А.В., Ахметов Т.Д., Калинин П.В., Меклер К.И., Степанов В.Д. Стенд исследований по СВЧ-нагреву и превращению веществ. Препринт. Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера. Новосибирск, 2004. 18 с.
24. Черноусов Ю.Д., Иванников В.И., Шеболаев И.В., Болотов В.А. Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 2. С. 243.
25. Танашев Ю.Ю., Мороз Э.М., Исупова Л.А., Иванова А.С., Литвак Г.С., Амосов Ю.И., Рудина Н.А., Шмаков А.Н., Степанов А.Г., Харина И.В., Кулько Е.В., Данилевич В.В., Балашев В.А., Кругляков В.Ю., Золотарский И.А., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 161.
26. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. // Изв. СО АН СССР. Серия химических наук. 1986. № 11. Вып. 4. С. 39.
27. Жужгов А.В., Паукштис Е.А., Криворучко О.П., Молина И.Ю., Ларина Т.В., Пармон В.Н. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1496.

УДК 541.136/.136.88

PtCoCr/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

© 2014 г. **М.Р. Тарасевич,
В.А. Богдановская,
В.Н. Андреев**

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Введение

Необходимость создания высокоэффективных, экологичных и бесшумных источников электроэнергии, к которым, в первую очередь, относятся топливные элементы (ТЭ) с твердым полимерным электролитом, явилась мощным стимулом для интенсивных исследований в области разработки каталитических

систем для основных токогенерирующих процессов. В топливных элементах с протонпроводящим полимерным электролитом наиболее проблемным узлом является катод, где осуществляется реакция электровосстановления кислорода, поскольку скорость катодной реакции в значительной степени определяет характеристики ТЭ в целом. Если на водородном платиновом аноде перенапряжение мало (<25 мВ), то на катоде оно при плотностях тока около 1 А/см² может превышать 500 мВ. Поэтому главные усилия исследователей сосредоточены на разработке именно катализаторов для катода.

Вплоть до настоящего времени в ТЭ применяют платиновые катализаторы, которые выпускаются

Тарасевич М.Р. – д-р хим. наук, зав. лабораторией «Электрокатализ и топливные элементы». Тел.: (495) 952-49-29. E-mail: bogd@elchem.ac.ru

Богдановская В.А. – д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (495) 955-45-74. E-mail: bogd@elchem.ac.ru

Андреев В.Н. – д-р хим. наук, зав. лабораторией «Межфазные границы и электрокатализ». Тел.: (495) 955-46-97. E-mail: vandr@phyche.ac.ru

рядом фирм. Однако стоимость платины достаточно высока, а ее ресурсы ограничены. При мощности двигателя среднего автомобиля 50 кВт и оборудовании всех производимых автомобилей ТЭ с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) необходимо не менее 700 т платины [1, 2]. Это превышает ежегодную добычу платины, которая составляет 200–220 т. В связи с этим разработка недорогих, стабильных и высоко активных катализаторов кислородной реакции — одна из критических задач, от решения которой зависит успешное внедрение в массовое производство транспортных, стационарных и портативных водородо-воздушных (кислородных) ТЭ.

Процесс создания современных электрокатализаторов и требования к ним значительно усложнились за последние 10–15 лет. Разработка различных методов синтеза моноплатиновых катализаторов, изучение размерных эффектов и даже коррозионной стабильности этой системы были в основном завершены к 2000-м гг. Было показано, что возможности повышения электрокаталитической активности платины за счет снижения размера ее частиц исчерпаны [3, 4]. Кроме того, активность и стабильность моноплатиновых систем не соответствуют в полной мере тем высоким требованиям, которым должны отвечать современные катодные катализаторы для ТЭ. В настоящее время усилия направлены на поиск технологических приемов сокращения расхода платины и ее стабилизации в процессе эксплуатации. В связи с этим новое интенсивное развитие получают работы по созданию и исследованию в области биметаллических и более сложных систем на основе Pt. Как следует из материалов, опубликованных в ряде статей, обобщающих уже полученные результаты [5–11], применение этих катализаторов позволяет уменьшить перенапряжение кислородной реакции на 50 мВ, т.е. при правильном и оптимальном формировании активных слоев (АС) электродов уменьшить расход Pt в два раза. В качестве наиболее перспективного направления в этой области рассматриваются работы по формированию структур ядро — оболочка, поскольку именно такие структуры обеспечивают значительное увеличение активности и повышение коррозионной стабильности [12–20]. Указанные эффекты обусловлены тем, что свойства платины в оболочке отличаются от свойств Pt в моноплатиновых системах за счет лигандного влияния ядра. Это приводит к замедлению хемосорбции кислорода из воды и снижению заполнения поверхности платины в оболочке кислородсодер-

жащими частицами. В свою очередь, снижение заполнения поверхности прочно хемосорбированным кислородом обеспечивает увеличение скорости и селективности электровосстановления молекулярного кислорода, с одной стороны, и к повышению коррозионной устойчивости — с другой, поскольку образование кислородсодержащих частиц на поверхности платины является начальной стадией коррозионного процесса [17].

Таким образом, развиваемый в настоящей работе подход к созданию высокоэффективного катодного катализатора, а именно формирование структуры ядро — оболочка в триметаллической системе PtCoCr/C, входит в число наиболее перспективных направлений в области разработки высокоактивных катодных каталитических систем с пониженным содержанием платины.

Целью данной работы являются создание и исследование катодных катализаторов PtCoCr/C для низкотемпературных водородо-кислородных (воздушных) ТЭ, а также разработка и оптимизация мембранно-электродных блоков (МЭБ) на их основе. Для решения вопроса о перспективности применения катализатора наряду с проведением испытаний в модельных условиях необходимы ресурсные испытания ТЭ или ускоренное тестирование катализаторов также в составе ТЭ. При этом обязательным условием является сопоставление характеристик синтезированных систем с коммерческими моноплатиновыми системами.

Экспериментальная часть

Синтез PtCoCr/C катодного катализатора. Метод заключается в термохимическом синтезе наночастиц сплава PtCoCr на дисперсном углеродном носителе с использованием азотсодержащих прекурсоров переходных металлов. При температурах 800–900 °С имеет место их пиролиз с освобождением атомов металлов, которые вступают во взаимодействие с Pt с образованием наноразмерного сплава Pt₃Co(Cr). Помимо этого при высокотемпературной обработке комплексов металлов образуется углеподобный материал, допированный азотом. Это препятствует агрегации наночастиц сплава на углеродном носителе и повышает коррозионную устойчивость каталитической системы. Синтез PtCoCr/C с атомным соотношением металлов 1 : 0,5 : 0,5 и содержанием платины 30 мас.% (массовый процент платины по отношению к сумме масс металлов и углеродного

носителя, в обозначении катализатора указан в виде числа перед Pt — 30PtCoCr/C) осуществляли на коммерческой саже ХС 72. В качестве исходных реагентов при синтезе использовали платинохлористоводородную кислоту (H_2PtCl_6) («Аурат», Россия), тетраметоксифенил-порфирин кобальта (ТМФПСо) (Aldrich) и фталоцианин хрома (ФцCr), синтезированный в лабораторных условиях. Сажу и органические прекурсоры диспергировали в растворителях: сажу — в этиловом спирте, ФцCr — в хлороформе, а ТМФПСо — в смеси хлороформа и этилового спирта. Полученные суспензии смешивали и добавляли расчетное количество H_2PtCl_6 в виде спиртового раствора. Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч. Затем растворители выпаривали на водяной бане, порошок тщательно измельчали и подвергали пиролизу в атмосфере аргона при температуре 850—870 °С в течение 2 ч. Катализатор после пиролиза обрабатывали в 0,5 М H_2SO_4 при температуре 90 °С в течение 4—6 ч для удаления легко растворимых компонентов с последующей отмывкой деионизованной водой и сушкой.

Структурные методы исследования катализатора.

Структурные и морфологические параметры катализаторов определяли с помощью электронных микроскопов EM-301 Philips и EM-400T при ускоряющем напряжении 80 кэВ. Удельную площадь поверхности металлической фазы катализаторов рассчитывали также из циклических вольтамперограмм (ЦВА) по количеству электричества, расходуемого на десорбцию водорода. Фазовый состав синтезированных катализаторов определяли методом РФА на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 в диапазоне углов 2θ от 10 до 120° с шагом 0,02°, излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$). Для обработки спектров и качественного анализа применяли пакет программ Rigaku Application Data Processing. При идентификации фаз использовали базовые данные для параметра a : 3,854(Pt₃Co); 3,923(Pt); 2,883(Cr); 3,545(Co). Рентгенофотоэлектронные (РФЭС) спектры получены на оже-микроскопе («Вакуум Джерейторз», Великобритания) с приставкой CLAM2 для регистрации РФЭС-спектров. Вакуум в камере анализатора был лучше 10^{-8} торр. Источником монохроматического излучения служил Al-анод (200 Вт). Калибровку шкалы прибора проводили по пикам $\text{Cu}2p_{3/2} = 932,6$ эВ и $\text{Au}4f_{7/2} = 84,0$ эВ металлических образцов, очищенных ионным травлением. Положение наблюдаемых пиков стандартизовали по положению пика углерода C1s с энергией 285,0 эВ.

Структурно-морфологические исследования и рентгеноспектральный анализ поперечных срезов МЭБ проводили при использовании электронного микроскопа JSM-U3 (Япония), снабженного энергодисперсионным спектрометром и приставкой для цифрового сканирования фирмы GETAC (Германия). Режим просмотра составлял 15 кВ при токе электронного пучка 10^{-9} А. Глубина проникновения при 15 кВ составляла около 10 мкм. Образцы МЭБ размером 0,2 × 0,4 см помещали в трубку, заполненную эпоксидной смолой. После затвердевания смолы с образцом на ультрамикротоме фирмы LKB (марка Ultratome III) делают поперечные срезы. Анализируется поверхность после срезания.

Анализ состава катализаторов и растворов после коррозионной обработки на содержание Pt, Co и Cr проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash).

Методы электрохимических исследований в модельных условиях. Электрокаталитическую активность катализаторов оценивали по поляризационным кривым, полученным на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) с тонким слоем катализатора. Каталитические чернила для нанесения катализатора на дисковый электрод готовили путем диспергирования ультразвуком навески (2 мг) катализатора в 500 мкл этилового спирта с добавлением 0,5 мкл 5 %-ного раствора нафiona (Aldrich). Подробная методика приготовления суспензии описана в [18]. Площадь дискового электрода составляла 0,196 см². Выбор оптимальной толщины слоя катализатора, нанесенного на диск, с точки зрения равнодоступности его внутренней поверхности проведен в работе [20]. Согласно этим результатам, количество катализатора по сухой массе составляло 150 мкг/см². Поляризационные кривые электровосстановления O_2 записаны от стационарного потенциала в катодном направлении или от потенциала 0,02 В до стационарного потенциала в анодном направлении со скоростью 5 мВ/с в атмосфере кислорода при 60 °С в 0,5 М H_2SO_4 . При построении тафелевских зависимостей в значение плотности тока вводили поправку, учитывающую изменение концентрации кислорода вблизи поверхности электрода в соответствии с уравнением Коутецкого — Левича [21] — $i_{\text{испр}} = i / (1 - i/i_{\text{пред}})$, где i — плотность регистрируемого тока, $i_{\text{пред}}$ — плотность предельного тока. Удельную площадь поверхности платины (S_{H} , м²/г) определяли

из ЦВА по количеству электричества, пошедшего на десорбцию водорода в области потенциалов 0,02—0,35 В. При расчетах использовали величину 210 мКл/см², характеризующую монослойное заполнение поверхности платины водородом. Все измерения проводили в 0,5 М растворе H₂SO₄ с использованием бипотенциостата Pine Instrument.

Методики коррозионного тестирования. Установленные в модельных условиях механизмы деградации катализаторов близки к процессам, происходящим в ходе эксплуатации МЭБ ТЭ. В ходе коррозионного воздействия важна оценка изменения электрохимических параметров катализатора, таких как $S_{уд}$, массовая и удельная каталитическая активность и селективность в отношении реакции восстановления кислорода до воды. Среди методов коррозионного воздействия наиболее информативным и близким к условиям работы ТЭ является метод циклирования потенциала электрода с нанесенным катализатором. Использование тонкого слоя катализатора на дисковом электроде позволяет за сравнительно короткий промежуток времени добиться эффектов деградации каталитических систем и одновременно измерять электрохимический спектр поверхности и каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода на различных стадиях электрохимического воздействия. При коррозионном тестировании методом циклирования потенциала использовали скорость наложения импульса 0,1 В/с. Циклическую обработку проводили в 0,5 М H₂SO₄ в атмосфере аргона при 20 °С в области потенциалов 0,6—1,2 В.

Дополнительным методом коррозионного воздействия является химическая обработка в 0,5 М H₂SO₄ при периодическом повышении температуры до 60 °С и перемешивании раствора воздухом. Время обработки при 60 °С составляло 100 и 200 ч. После химической обработки определяли состав катализатора и количество металлов, перешедших в раствор, методом АЭС.

Анализ коррозионного воздействия проводили на основании сопоставления двух параметров: площади электрохимически активной поверхности металлической фазы катализатора (до и после воздействия из ЦВА) и активности в реакции электровосстановления кислорода (поляризационные кривые до и после воздействия).

Для сравнения аналогичные измерения были выполнены с коммерческими моноплатиновыми катализаторами 60%Pt(HiSPEC) и 70%Pt(HiSPEC).

В дальнейшем указанные катализаторы обозначали как 60Pt/С и 70Pt/С.

Все значения потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода.

Методика изготовления и испытания МЭБ. В данной работе испытания катализаторов проводили в МЭБ с рабочей площадью поверхности 25 см². Формирование МЭБ осуществляли методом напыления активных слоев (АС) электродов на мембрану. Метод включает приготовление каталитических чернил, нанесение катодного и анодного АС, механическую и термическую обработку полученной сборки, подготовку катодного и анодного газодиффузионных слоев (ГДС), присоединение ГДС и прокладок к сборке. В качестве газодиффузионных слоев использовали SigraCet 10BC (Германия).

Содержание платины в АС катодов МЭБ при использовании на катоде катализатора HiSPEC 9000 составляет 0,9—1,2 мг_{Pt}·см⁻²; в случае катализатора PtCoCr/С на катод наносили 0,2—0,7 мг_{Pt}·см⁻²; на аноде использовали катализатор HiSPEC 4000 в количестве 0,5 мг_{Pt}·см⁻². Содержание иономера в каталитических слоях определено как соотношение массовых долей иономера и сажи (иономер/С), так как эти твердые компоненты, характеризующиеся близкими значениями плотности, определяют основные параметры переноса электронов, протонов и массопереноса в каталитических слоях. Это соотношение поддерживали равным 0,4—0,7 как в катодном, так и анодном активных слоях.

Для приготовления каталитических чернил необходимую навеску катализатора помещали в деионизированную воду из расчета получения суспензии, содержащей 3—4 мас.% катализатора, добавляли необходимое количество иономера в виде водно-спиртового раствора и обрабатывали суспензию ультразвуком в течение 20—25 мин. Для нанесения АС мембрану помещали на титановый лист и накрывали маской, изготовленной из титанового листа с вырезанным в центральной части квадратом необходимого размера. Титановые листы с уложенной между ними мембраной помещали на горячую платформу и нагревали до 60—80 °С. Каталитические чернила напыляли на мембрану через маску. После охлаждения мембрану помещали между двумя полиимидными пленками и подпрессовывали нанесенный АС давлением 100—200 Н·см⁻² при температуре 130 °С в течение 20—30 с, используя пресс с нагреваемыми пластинами. Затем проводили формирование второго АС. МЭБ помещали между двумя ГДС и прес-

совали с усилием 3500 Н при температуре 190 °С с выдержкой при этой температуре в течение 1–2 мин.

Разрядные характеристики МЭБ ($U-I$ -кривые) для водородо-воздушных (кислородных) ТЭ записывали в гальваностатических условиях. Устанавливаемое значение потенциала фиксировали по истечении 60 с после задания значения тока. Испытания МЭБ проводили при 100 %-ном увлажнении газов и их расходе 200 мл/мин при температуре ячейки 65 °С. Измерения выполнены в стандартной ячейке Arbin на испытательной станции ElectroChem. Ресурсные испытания проводили в течение 1000 ч в непрерывном режиме при плотности тока 0,4 А/см² в атмосфере Н₂ — воздух.

Электрохимическую активность поверхности катализатора в АС катода определяли по значению десорбции водорода из ЦВА. Для записи ЦВА через катодное пространство пропускали инертный газ (Ar), а через анодное пространство — чистый водород. Расход газов составлял 200 мл/мин при 100 %-ном увлажнении. Анод выполнял роль вспомогательного электрода и электрода сравнения, относительно которого записывали ЦВА на катоде.

Ускоренное стресс-тестирование (УСТ) МЭБ проводили путем множественного наложения треугольных импульсов напряжения в условиях, соответствующих условиям снятия ЦВА, т.е. в инертной атмосфере на катоде. Циклирование напряжения осуществляли в интервале 0,6–1,0, 1,1, 1,2 В со скоростью развертки 0,1 В/с. На различных этапах УСТ проводили измерения разрядных кривых ТЭ в атмосфере Н₂ — О₂ или Н₂ — воздух.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена дифрактограмма PtCoCr/C катализатора с содержанием платины 30 мас.%. Основной фазой каталитической системы является фаза Pt₃Co(Cr) с частичным включением хрома. Частицы металлической фазы распределены по поверхности равномерно, средний размер частиц, по данным ПЭМ (рис. 2), составляет 3–5 нм. Образование угледобного материала подтверждается наличием широкого максимума на дифрактограмме (см. рис. 1) в области углов 2θ от 22 до 28°.

В процессе образования сплава в результате поверхностной сегрегации имеет место обогащение поверхности Pt₃Co(Cr) платиной (табл. 1). Обработка в кислоте на заключительной стадии изготовления катализатора приводит к растворению небла-

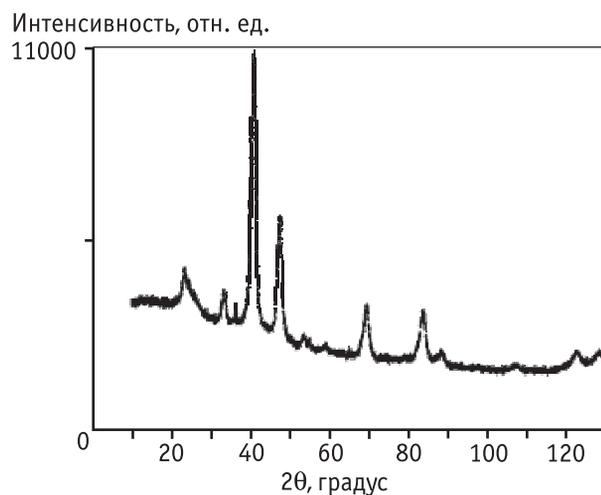


Рис. 1. Дифрактограмма PtCoCr/C катализатора с содержанием платины 30 мас.%

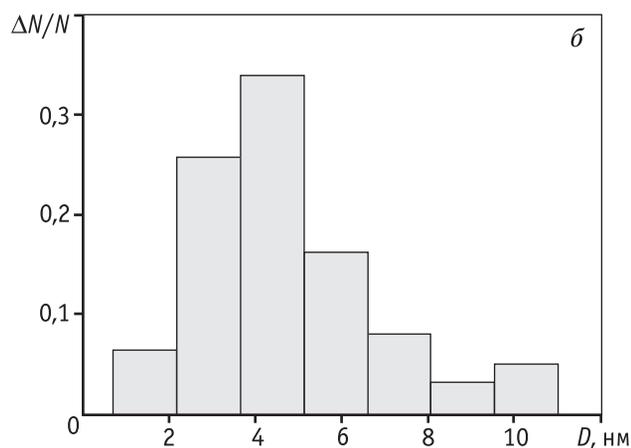
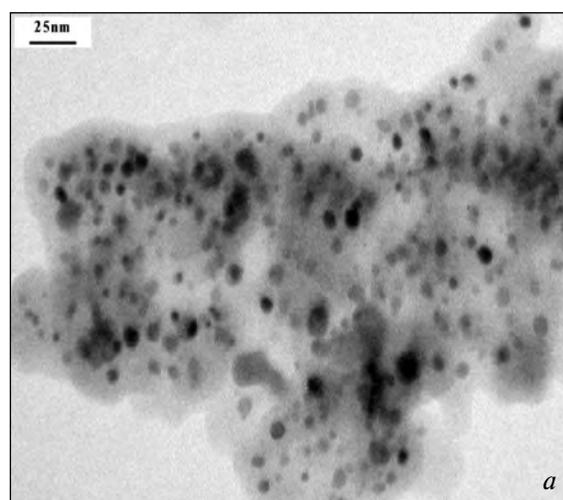


Рис. 2. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) для катализатора 30PtCoCr/C (содержание платины — 30 мас.%)

Таблица 1
**Состав металлической фазы
 на поверхности (РФЭС) (без учета углерода)
 и в объеме катализатора (АЭС)**

Металл	Содержание металла			
	до обработки в кислоте		после обработки в кислоте	
	на поверх- ности, ат.%	в объеме, мас.%	на поверх- ности, ат.%	в объеме, мас.%
Pt(Pt _{4f})	36,02	34,5	57,7	33,2
Co(Co _{2p})	24,68	3,6	0	2,40
Cr(Cr _{2p})	39,30	2,8	42,3	1,80

городных металлов, не вошедших в состав сплава, и завершению процесса формирования структуры ядро-оболочка или *core-shell* структуры. По данным РФЭС спектроскопии (табл. 1), на поверхности катализатора и по данным АЭС в объеме каталитической системы содержание платины отличается, и после обработки в кислоте ее количество на поверхности значительно увеличивается.

На рис. 3 представлены ЦВА, полученные на ВДЭ с нанесенными моноплатиновым и триметаллическим катализаторами. Наблюдаются отчетливо выраженные качественные различия в форме кривых, которые характеризуют эти катализаторы [18]. Более выраженный максимум десорбции водорода с поверхности имеет место при $E = 0,27$ В для 30PtCoCr/C катализатора (см. рис. 3. б). На моноплатиновом катализаторе большая часть водорода слабо связана с поверхностью (см. рис. 3, а), и его десорбция протекает вблизи $E = 0,12$ В. Можно также отметить различия и в отношении адсорбции кислорода из воды. На 30PtCoCr/C катализаторе адсорбция кислородсодержащих частиц и их десорбция имеют место при более положительных потенциалах по сравнению с платиной, и заполнение поверхности Pt хемосорбированным кислородом в триметаллическом катализаторе ниже по сравнению с моноплатиновой системой [20].

Представленные данные характеризуют структуру синтезированного катализатора и показывают, что свойства платины в триметаллическом катализаторе отличаются от ее свойств в Pt/C системе. Вероятным объяснением наблюдаемых различий является образование структуры ядро-оболочка. Используемый в работе оригинальный метод синтеза триметаллического катализатора PtCoCr

на углеродном носителе обеспечивает образование наночастиц сплава PtCoCr и углеподобного материала, допированного азотом, как результат пиролиза азотсодержащих прекурсоров переходных металлов. При температурах 800–900 °С наряду с формированием наноразмерного сплава Pt₃Co(Cr) в процессе пиролиза N₄-комплексов образуется углеподобный материал [18, 20], допированный азотом. По данным работ [22–25], допирование азотом приводит к повышению коррозионной устойчивости углеродных материалов. Это обеспечивает рост коррозионной стабильности в целом, поскольку образовавшийся углеподобный материал декорирует поверхность носителя — сажи XC72.

Результаты многочисленных исследований многокомпонентных каталитических систем с *core-shell* структурой [15–20 и ссылки в них] показывают, что их высокая активность, селективность и коррозионная устойчивость обусловлены особенностями образовавшейся структуры ядро-оболочка. Лигандное влияние ядра (сплава) на оболочку (платину)

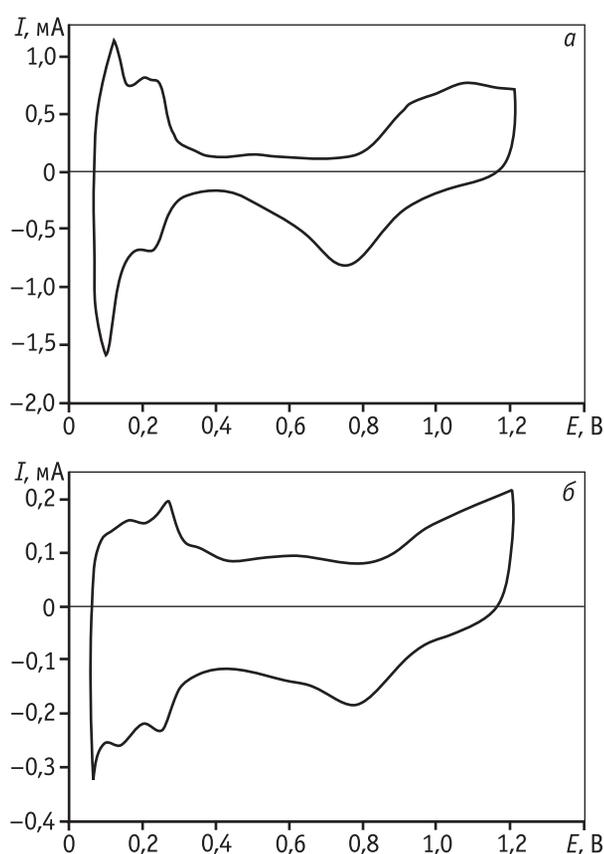


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах с нанесенными катализаторами: а – 60Pt/C; б – 30PtCoCr/C. 0,5 М H₂SO₄, аргон, 20 °С, 0,1 В/с

приводит к увеличению электронной плотности на *d*-уровне платины и другим размерным эффектам, облегчающим адсорбцию молекулярного кислорода и затруднение растворения Pt. Кроме того, в случае синтезированного в данной работе катализатора повышается коррозионная устойчивость углеродного носителя благодаря наличию углеродного материала, обогащенного азотом, декорирующего поверхность и защищающего от коррозии углеродный носитель.

На рис. 4 и 5 представлены результаты по изменению характеристик PtCoCr/C и коммерческой Pt/C систем при их коррозионном тестировании. Начальные значения удельной площади поверхности для моноплатинового катализатора (70 мас.% Pt) больше, чем для триметаллического катализатора. После 100 ч обработки в 0,5 М H₂SO₄ при 60 °С катализатора Pt/C с 70 мас.% Pt и PtCoCr/C с 28 мас.% Pt их характеристики выравниваются как по площади поверхности платины, так и по массовой активности катализатора, а после 200 ч коррозии характеристики PtCoCr/C существенно превышают Pt/C систему с высоким массовым содержанием платины. Следует отметить, что размеры частиц металлической фазы двух типов катализаторов близки между собой и составляют 3–6 нм. Более жестким методом тестирования является циклирование потенциала катализатора в интервале 0,6–1,2 В. При периодическом окислении платины ($E > 1,1$ В) и последующем ее восстановлении ($E < 0,7$ В) образуется атом Pt с избытком свободной энергии [17, 26–28 и ссылки в них], что облегчает переход в раствор платины из Pt/C. При потенциалах положительнее 0,6 В на поверхности моноплатинового катализатора хемосорбируются кислород из воды и анионы серной кислоты, что является начальной стадией коррозионного процесса. В этом случае скорость уменьшения площади поверхности и массовой активности моноплатинового катализатора с 70 мас.% платины выше по сравнению с триметаллическим катализатором (рис. 5). На PtCoCr/C катализаторе заполнение поверхности хемосорбированным из воды кислородом наблюдается при более положительных потенциалах и меньше по величине, что обеспечивает более высокую устойчивость, активность и селективность в отношении восстановления кислорода до воды. Более подробно механизм коррозии триметаллического и моноплатинового катализаторов рассмотрен в работе [17], а механизм реакции восстановления кислорода — в работе [18]. Таким образом, резуль-

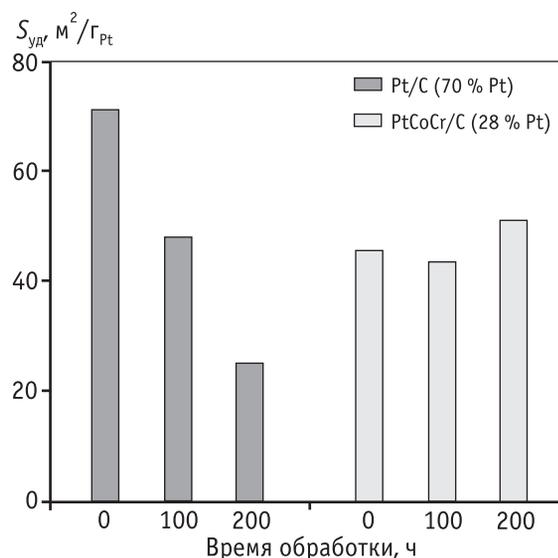


Рис. 4. Изменение удельной площади поверхности платины в катализаторах 70Pt/C и 28PtCoCr/C при обработке в 0,5 М H₂SO₄ при 60 °С

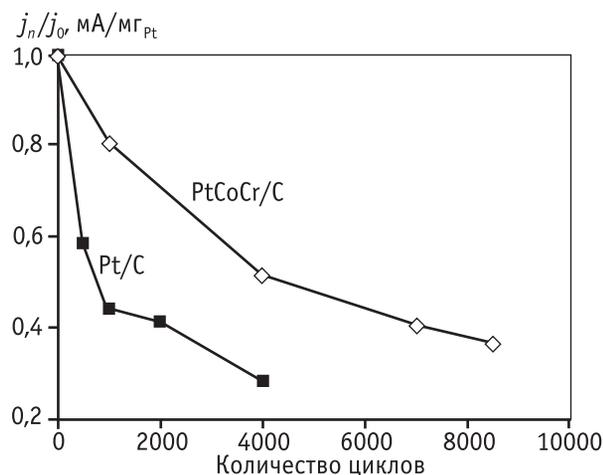


Рис. 5. Влияние циклирования потенциала ($\Delta E = 0,6 \pm 1,2$ В) на массовую активность катализаторов в реакции восстановления кислорода при $E = 0,9$ В. Катализаторы: 70Pt/C; 30PtCoCr/C

таты модельных исследований демонстрируют преимущества PtCoCr/C катодного катализатора со структурой ядро-оболочка по сравнению с моноплатиновым коммерческим: массовая активность 30PtCoCr/C при $E = 0,9$ В после 4000 циклов составила 35 А/гPt, активность 70Pt/C катализатора в тех же условиях (циклирование в интервале 0,6–1,2 В) снизилась до 18 А/гPt.

Высокие характеристики триметаллического катализатора с содержанием платины 30 мас.% позволили перейти к разработке на его основе актив-

ных слоев катодов мембранно-электродных блоков (МЭБ) и провести их испытания в составе водородо-воздушного (кислородного) ТЭ с протонпроводящим полимерным электролитом (ППЭ) с целью оценки поведения PtCoCr/C системы в составе АС катода.

Из данных, представленных на рис. 6 и в табл. 2, следует, что при использовании как воздуха, так и кислорода в случае частично оптимизированных МЭБ плотность тока на разрядной кривой ТЭ с активным слоем катода на основе триметаллического катализатора в области рабочих напряжений выше по сравнению с моноплатиновой системой. При этом

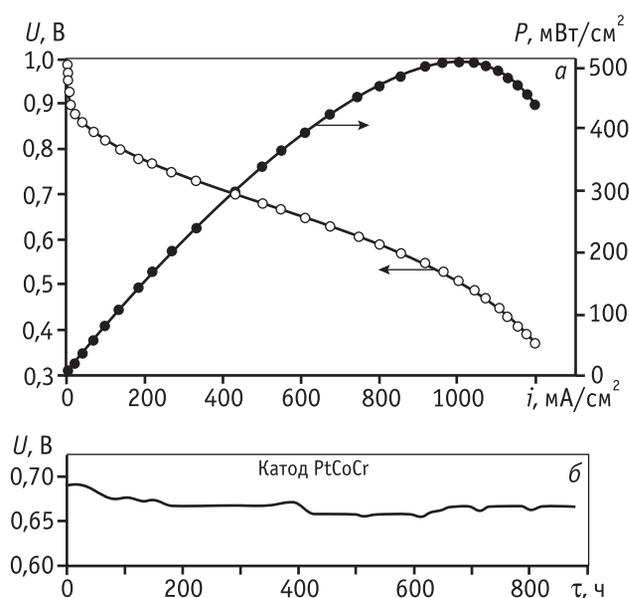


Рис. 6. Разрядные кривые и плотность мощности водородо-воздушного ТЭ с АС катода на основе PtCoCr/C (20 мас.% Pt) (а) и ресурсные испытания МЭБ (б). Катод на основе PtCoCr/C – 0,23 мг_{Pt}/см²; анод на основе Pt/C – 0,4 мг_{Pt}/см²

Таблица 2
Характеристики водородо-воздушных (кислородных) ТЭ с катодами на основе Pt/C и PtCoCr/C. (Температура 60 °С)

Условия испытаний	Катод	Активность	
		A/см ²	A/г _{Pt}
H ₂ – воздух; U = 0,7 В; 1 атм	40Pt/C HiSPEC	0,38	950
	20PtCoCr/C	0,41	2050
H ₂ – O ₂ ; U = 0,8 В; 2 атм	60Pt/C HiSPEC	0,50	500
	30PtCoCr/C	0,51	730

характеристики ТЭ с PtCoCr/C в АС катода МЭБ устойчивы в течение не менее 1000 ч (см. рис. 6, б).

Важнейшей характеристикой ТЭ является ресурс его работы, однако для проведения таких исследований требуются непрерывные длительные испытания. В связи с этим была разработана методика ускоренного стресс-тестирования (УСТ) путем циклирования потенциала катода МЭБ для сопоставления с результатами измерений в модельных условиях с последующим прогнозированием ресурса его работы.

На рис. 7 представлены разрядные кривые МЭБ после различного числа циклов с амплитудой 0,6–1,2 В. С увеличением числа циклов наблюдается снижение активности и удельной мощности. В табл. 3 представлены данные, характеризующие изменение характеристик катодов на основе Pt/C и PtCoCr/C в процессе циклирования напряжения МЭБ. При этом содержание Pt при использовании на катоде PtCoCr/C в три раза ниже по сравнению с Pt/C.

Количественная оценка причин снижения характеристик МЭБ может быть проведена в предположении, что они обусловлены потерей активности катализатора катода. Как в модельных измерениях, так и в МЭБ в области U = 0,85–1,0 В наблюдается тафелевский наклон примерно 70 мВ на декаду тока, что наряду с другими данными указывает на чисто

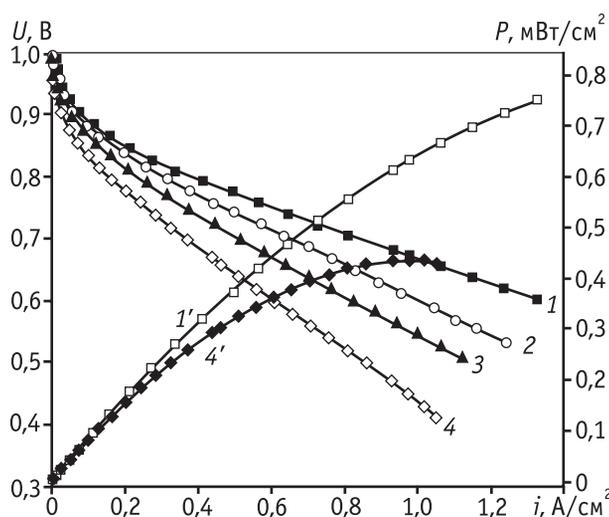


Рис. 7. Разрядные кривые (1–4) и плотность мощности (1', 4') водородо-кислородного ТЭ в процессе циклирования напряжения в интервале 0,6–1,2 В. Катод 30PtCoCr/C – 0,32 мг_{Pt}/см²; анод 40Pt/C – 0,40 мг_{Pt}/см². Температура 60 °С, давление газов 2 ата, число циклов: 1, 1' – 0; 2 – 2000; 3 – 7000; 4, 4' – 10000

кинетический характер генерации тока в области малых поляризаций. Общий алгоритм обработки результатов электрохимических измерений представлен в работе [29] и включает следующие расчеты: расчет теоретического значения напряжения ($U_{теор}$) ТЭ; определение тока обмена (i_0) путем экстраполяции вольт-амперной кривой в тафелевских координатах на величину ($U_{теор}$) (испытания в МЭБ) или равновесного потенциала кислородного электрода (в модельных условиях); расчет снижения ΔU (в МЭБ) или ΔE^{CT} (в модельных условиях) в процессе циклирования при использовании уравнения (1); оценку относительного уменьшения удельной площади поверхности катодного катализатора в процессе тестирования в МЭБ и в модельных условиях.

Отсутствие точных данных об изменении количества платины в составе АС катода в ходе длительных испытаний тем не менее позволяет воспользоваться простой формулой, которая отражает параллельное смещение тафелевской прямой с наклоном b (70 мВ) при изменении рабочей поверхности катализатора и тока обмена кислородной реакции:

$$\Delta U_{расч}(\Delta E_{расч}) = b \log \frac{S^o i_0^o}{S^n i_0^n},$$

где n — число пропущенных циклов; S^o, S^n — удельные площади поверхности и значения токов обмена i_0^o, i_0^n соответственно до и после пропуска n циклов.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений ΔU при 0,9 В показывает, что снижение активности катализатора (уменьшение поверхности и тока обмена реакции) не может объяснить снижение характеристик МЭБ, особенно при приближении к 7000—10000 циклов. Как показали комплексные структурные исследования компонентов МЭБ, снижение активности обусловлено также растворением платины и переходом ее в мембрану, разрушением

углеродного носителя и частичной деградацией иономера в составе АС катода. Уменьшение площади поверхности платины в процессе циклирования может быть связано также с укрупнением частиц платины, как показано, например, в работах [30—32]. При этом следует отметить, что площадь поверхности триметаллического катализатора уменьшается в меньшей степени, чем моноплатинового катализатора, содержащего 70 мас.% Pt.

На рис. 8 сопоставлена массовая активность платины в составе МЭБ при использовании Pt/C и PtCoCr/C катализаторов. Массовая активность платины в составе триметаллического катализатора существенно больше как для исходного МЭБ, так и для МЭБ после коррозионного стресс-тестирования методом циклирования напряжения. Следует отметить, что нагрузка по платине с Pt/C катализатором составляла 1,2 мг_{Pt}/см², а при использовании PtCoCr/C системы АС содержал только 0,32 мг_{Pt}/см².

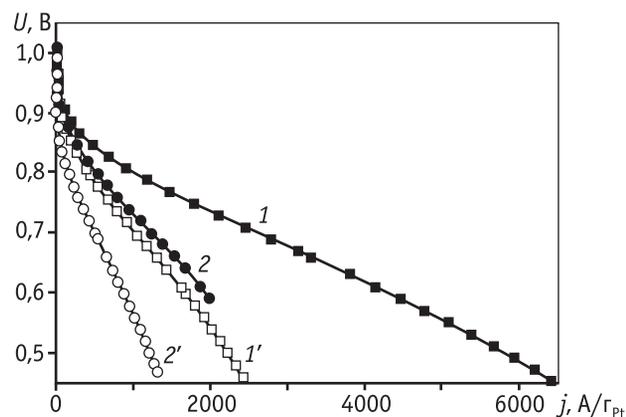


Рис. 8. Разрядные кривые МЭБ, записанные в ходе деградационного воздействия. H₂–O₂ ТЭ с МЭБ 25 см² с катодами Pt/C, 1,2 мг_{Pt}/см² (2, 2') и PtCoCr/C, 0,32 мг_{Pt}/см² (1, 1'). Анод: Pt/C, 0,52 мг_{Pt}/см². Мембрана Nafion 212, 65 °С, давление газов 2 ата

Таблица 3

Характеристики МЭБ в H₂–O₂ ТЭ с 70Pt/C (1,2 мг_{Pt}/см²) и 30PtCoCr/C (0,32 мг_{Pt}/см²) катодами по результатам коррозионного тестирования методом циклирования напряжения ($\Delta U = 0,6 \div 1,2$ В). Условия испытаний: увлажнение газов 90 %; температура 60 °С

Число циклов	S_{H_2} , м ² /г _{Pt} Pt/PtCoCr	U , В, при 0,5 А/см ² , Pt/PtCoCr	$\Delta U_{эксп}$, мВ, (от 0,9 В) Pt/PtCoCr	$\Delta U_{расч}$, мВ, (от 0,9 В) Pt/PtCoCr	j , А/г _{Pt} при $E = 0,9$ В Pt/PtCoCr	$i_0 \cdot 10^8$, А/см ² Pt/PtCoCr
0	35/30	0,81/0,78	–	–	89/125	1,4/2,2
5000	17/13	0,74/0,71	30/28	32/19,5	36/75	1,0/2,6
7000	14/12	0,72/0,67	50/53	46/33,4	24/46	0,8/1,8
10000	11/12	0,70/0,65	70/60	58/30	13/46	0,6/2,2

Таким образом, при меньшей в три раза нагрузке по платине достигнуты характеристики, не уступающие характеристикам ТЭ с моноплатиновым катализатором.

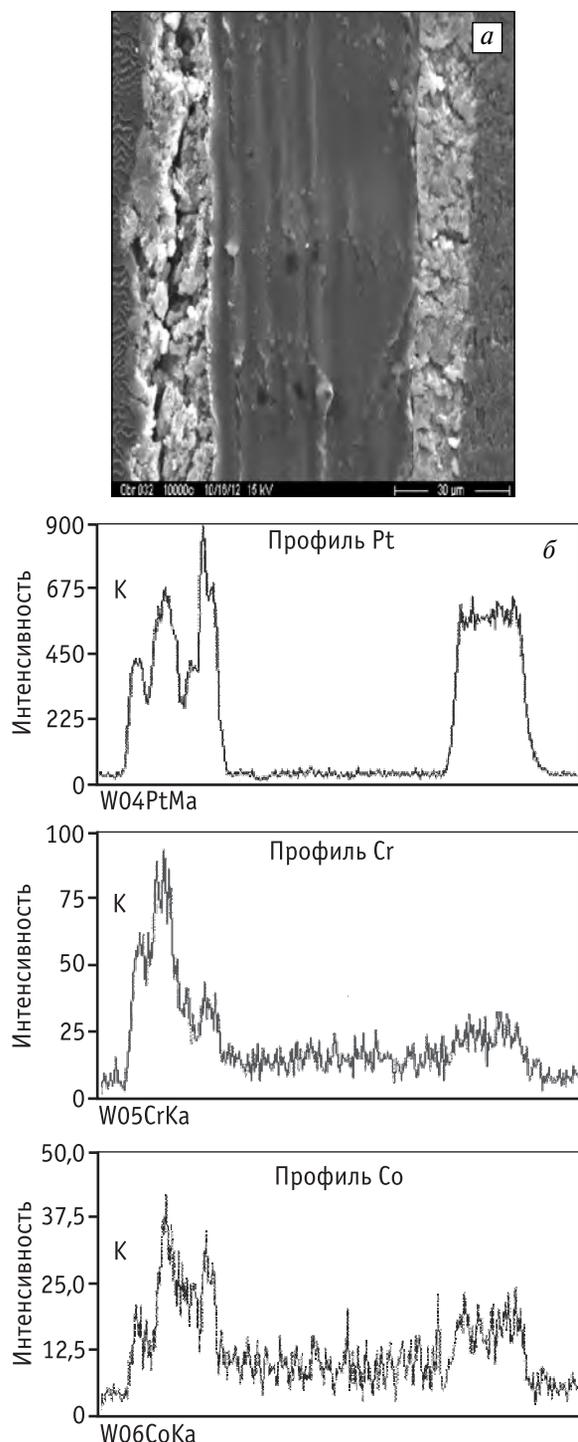


Рис. 9. Структура поперечного среза МЭБ АС катода на основе 30PtCoCr/C катализатора после 10 000 циклов в интервале 0,6–1,2 В (а); профили распределения элементов по сечению поперечного среза МЭБ (б)

Использование методики срезов с последующим сканированием поэлементного состава слоев, входящих в состав МЭБ, с АС катода на основе катализатора Pt/C или PtCoCr/C с добавкой иономера (нафийон) позволило установить ряд явлений, сопровождающих ресурсные испытания или деградацию при циклировании напряжения. В случае моноплатинового катализатора после 1000 ч ресурсных испытаний или длительного циклирования наблюдается уменьшение толщины катода на 10–15 %, что связано с коррозией углеродного носителя. Наблюдается переход платины в мембрану на границе с АС катода и образование кристаллов Pt в мембране. В случае PtCoCr/C уменьшение толщины катода также имеет место, но перехода Pt в мембрану не наблюдается. Со и Сг остаются преимущественно в составе катода, что указывает на сохранение сплава (рис. 9, б). Одной из причин снижения характеристик при длительных испытаниях МЭБ может быть разрушение иономера в АС и мембраны. Фундаментальной причиной разрушения мембраны и иономера является кроссовер O_2 и H_2 , который приводит к образованию H_2O_2 на аноде прямым восстановлением O_2 , а также по сопряженному механизму на частицах платины, образовавшихся в мембране [33–36]. Изменение состояния иономера в АС катода и мембраны после стресс-тестирования помимо структурных исследований, упоминавшихся выше, проводили путем определения ионообменной емкости простым методом — титрованием. Предварительно АС катода и анода механически счищали, остатки активных слоев с мембраны удаляли при обработке мембраны, помещенной в воду, ультразвуком. АС и мембрану взвешивали и титровали по методике, описанной в работе [37]. Как в случае Pt/C, так и в случае PtCoCr/C наблюдается заметное снижение ионообменной емкости иономера в АС катода и мембраны. Снижение ионообменной емкости АС катода свидетельствует о разрушении части каналов транспорта протона и затруднении ионного транспорта к наночастицам платины, где происходит электровосстановление кислорода.

Заключение

Результаты работ, проводимых в ИФХЭ РАН по созданию современных каталитических систем, свидетельствуют о преимуществах многокомпонентного катализатора (PtCoCr/C) по сравнению с известными моноплатиновыми каталитическими

системами. Этот вывод, сделанный на основании исследований в модельных условиях, подтвержден результатами ресурсных испытаний и ускоренного стресс-тестирования. При проведении исследований в модельных условиях установлено, что по массовой активности и стабильности синтезированный PtCoCr/C (30 мас.% Pt) катализатор превосходит коммерческие моноплатиновые системы, содержащие 60 мас.% платины и более. Высокие характеристики триметаллического катализатора обусловлены образованием наноразмерных частиц сплава Pt₃Co(Cr), имеющих структуру ядро (сплав) — оболочка (платина). Носитель декорирован углеродным материалом, допированным азотом, препятствующим миграции металлической фазы по поверхности и имеющим более высокую по сравнению с сажей коррозионную устойчивость. Изменение характеристик Pt в оболочке приводит к смещению потенциала начала адсорбции кислородсодержащих частиц в сторону более положительных значений по сравнению с Pt/C, и заполнение поверхности этими частицами, блокирующими поверхность для адсорбции молекулярного кислорода, уменьшается, а активность в реакции восстановления кислорода возрастает. Коррозионная устойчивость при этом увеличивается, поскольку образование кислородсодержащих частиц на поверхности платины, которые являются начальной стадией ее растворения, замедляется. Таким образом, новым свойством, обеспечивающим активность, селективность в отношении восстановления кислорода до воды и коррозионную устойчивость, является снижение заполнения поверхности платины в оболочке частиц катализатора прочно хемосорбированным кислородом.

Разработана архитектура активных слоев катода МЭБ при использовании PtCoCr/C катализатора, проведены его испытания (ресурсные и ускоренное стресс-тестирование) в водородо-воздушном (кислородном) ТЭ. Полученные характеристики сопоставлены с данными для катодов МЭБ на основе коммерческих моноплатиновых катализаторов. Показано, что снижение характеристик МЭБ в процессе испытаний является многофакторным процессом. При средней интенсивности воздействия на МЭБ снижение электрохимических характеристик обусловлено деградацией катализатора, которая происходит не только по механизму «созревания» Оствальда, но также за счет перехода части платины в мембрану. При более жестком воздействии имеет место частичное разрушение PtCoCr/C системы и

иономера. Однако при всех условиях эффективность использования Pt в триметаллическом катализаторе PtCoCr/C значительно превышает моноплатиновые системы (см. рис. 8). Установление количественной связи между структурными параметрами, определяющими архитектуру катодного АС, и скоростью его деградации является основным подходом к решению вопроса об увеличении рабочего ресурса ТЭ.

Полученные результаты открывают возможность перехода к следующему этапу работ — организации производства современных низкотемпературных ТЭ с характеристиками, соответствующими мировому уровню, с использованием отечественных материалов. Топливные элементы такого типа являются важнейшей составной частью систем альтернативной распределенной энергетики и резервных источников тока.

Литература

1. *Mock P., Schmid S.* // J. Power Sources. 2009. Vol. 190. P. 133—140.
2. *Schoots K., Kramer G.J., van der Zwaan B.C.C.* // Energy Policy. 2010. Vol. 38 (6). P. 2887—2897.
3. *Greeley, Rossmeis J., Hellman A., Norskov J.K.* // Z. Phys. Chem. 2007. Vol. 221. P. 1209—1220.
4. *Groom D.L., Rajaasekhara S., Matyas S.* et al. // ECS Transactions. 2011. Vol. 41 (1). P. 933—936.
5. *Rabis A., Rodriguez P., Schmidt T.J.* // ACS Catalysis. 2012. Vol. 2. P. 864—890.
6. *Epping-Martin K., Kopasz J.P., Benjamin T.G.* et al. // ECS Transactions. 2011. Vol. 41 (1). P. 917—932.
7. *Selvaaganesh S.V., Sridhar P., Pitchumani S., Shukla A.K.* // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160(1). P. F49—F59.
8. Handbook of Fuel Cells — Fundamentals, Technology and Applications. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. (Eds.). Vol. 1—4. Wiley, Chichester. UK. 2003.
9. *Seo A., Lee J., Han K., Kim H.* // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52. P. 1603—1611.
10. *Wakabayashi N., Takeichi M., Uchida H., Watanabe M.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109(12). P. 5836—5841.
11. *Colon-Mercado H.R., Kim H., Popov B.N.* // Electrochem. Commun. 2004. Vol. 6(9(8)). P. 795—799.
12. *Liu Z., Xin H., Yu Z.* et al. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159 (9). P. F554—F559.
13. *Wang D., Xin H.L., Hovden R.* et al. // Nature Materials. 2012. DOI: 0.1038/NMAT3458.
14. *Mathew P., Meyers, J.P. Srivastava R., Strasser P.* // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159 (5). P. B554—B563.
15. *Salgado J.R.C., Antolini E., Gonzalez E.R.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 17767—17774.

16. Ahluwalia R.K., Wang X., Lajunen A., Steinbach A.J. et al. // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 215. P. 77–88.
17. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 12. С. 24–56.
18. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Лозовая О.В. // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 7. С. 902–917.
19. Stamenkovic V., Schmidt T.J., Ross P.N., Markovic N.M. // *J. Electroanal. Chem.* 2003. Vol. 554–555. P. 191–198.
20. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Жутаева Г.В. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49(2). С. 125–145.
21. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. С. 247.
22. Czerw R., Terrones M., Charlier J., Blasí X., Foley B., Kamalakaran R. et al. // *Nano Lett.* 2011. № 1. P. 457–460.
23. Xingband Hu, Yuting W., Hoaran Li, Zhibing Zhang // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 9603–9607.
24. Li X., Park S., Popov B.N. // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 445.
25. Montoya A., Gil J.O., Mondragon F., Truong T.N. // *Fuel Chemistry Division Preprints*. 2002. Vol. 47 (2). P. 424.
26. Sugawara Y., Okayasu T., Yadav A.P., Nishikata A., Tsuru T. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159(11). P. F779–F786.
27. Sasaki K., Shao M., Adzic R. Dissolution and Stabilization of Platinum in Oxygen Cathodes Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability. F.N. Buchi et al. (eds). Springer Science + Business Media. LLC 2009.
28. Groom D.J., Rajasekhara S., Matyas S., Yang Z., Gummal-la M., Ball S., Ferreira P.J. // *ECS Transactions*. 2011. Vol. 41(1). P. 933.
29. Аваков В.Б., Алиев А.Д., Бекетаева Л.А. и др. // *Электрохимия*. 2014 (в печати).
30. Jomori S., Nonoyama N., Yoshida T. // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 215. P. 18.
31. Mayrhofer K.J.J., Strmcnik D., Bliznac B.B., Stamenkovic V., Arenz M., Markovic N.M. // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 3181.
32. Wu J., Yuan X., Martin J., Wang H., Zhang J. et al. // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 184. P. 104.
33. Arisetty S., Wang X., Ahluwalia R.K. et al // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159(5). P. B455–B462.
34. Sethuraman V.A., Weidner J.W., Hang A.T., Motupally S., Protsailo V. // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155 (1). P. B50–B57.
35. Mittal V.O., Kunz H.R., Fenton J.M. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153. P. A1755–A1759.
36. Sugawara S., Ohma A., Tabuchi Y., Shinohara K., Shinohara Dr.K. Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 9. С. 89–105.
37. Lehmani A., Turq P., Pйrii M., Pйrii J., Simonin J.-P. // *J. Electroanal. Chem.* 1997. Vol. 428. P. 81.

УДК 541.64 : 547.313.3 : 542.97

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ЖИДКОМ МОНОМЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2014 г. И.И. Салахов¹,
А.З. Батыршин¹, С.А. Сергеев²,
Г.Д. Букатов², А.А. Барабанов²,
А.Г. Сахабутдинов¹,
В.А. Захаров², Х.Х. Гильманов¹

¹ ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Введение

В настоящее время основной объем полипропилена в мире производится с использованием титан-содержащих катализаторов Циглера — Натта [1, 2].

Наибольшее промышленное применение при синтезе полипропилена получили высокоэффективные каталитические системы на основе хлоридов титана,