

## **Кинетика электрокаталитических процессов. Важнейшие электрокатализаторы.**

Электрокатализ

Топливные элементы

- рабочие характеристики устройства
- характеристики каталитического слоя
- кинетика анодной и катодной реакций
- материаловедческие аспекты

# Электрокатализ

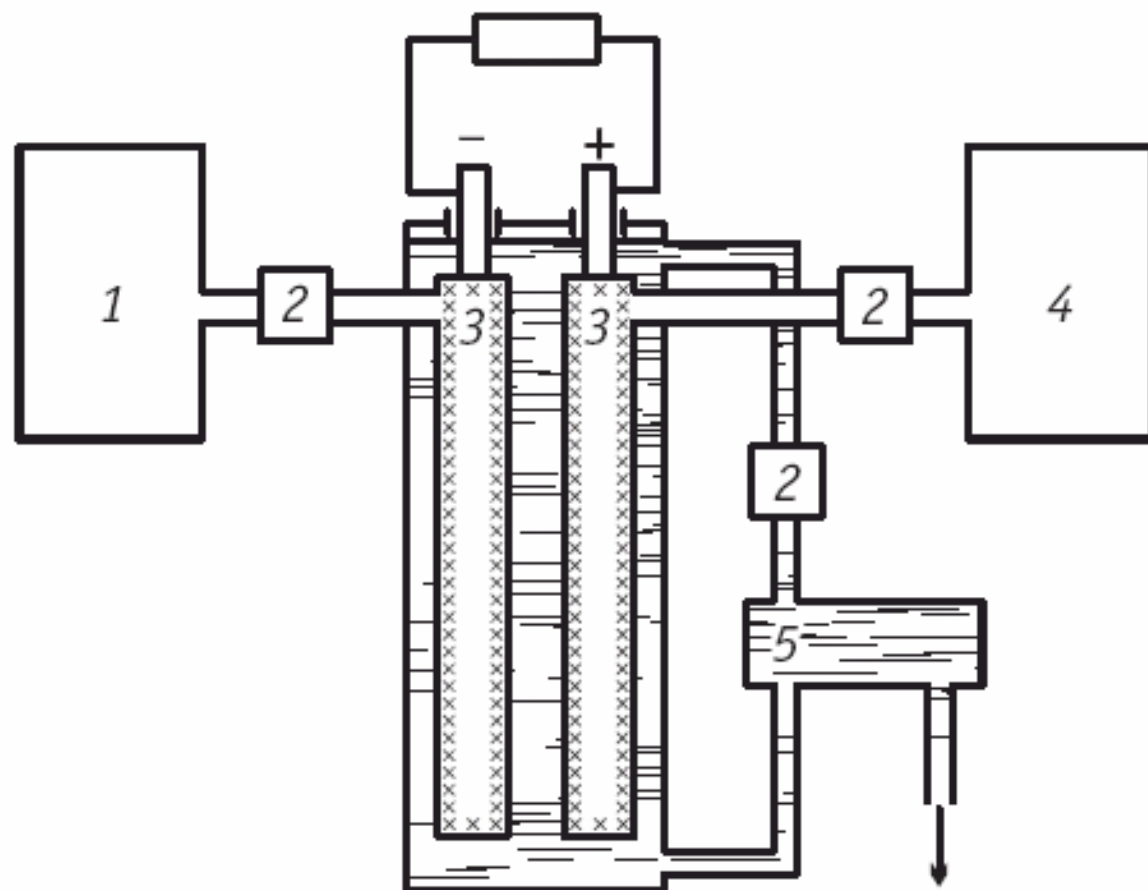
Медиаторный перенос  
электрона

Диссоциативная адсорбция

## Электроды-катализаторы:

- Высокодисперсные металлы (*черни, наночастицы на носителях, «скелетные» металлы*)
- Модифицированные электроды
  - *двумерные слои молекул-медиаторов*
  - *субмонослои инородных металлов (foreign metals)*
  - *комбинации металл-оксид*
- Неметаллические катализаторы

## Топливные элементы



Водород  
Гидразин  
Метанол  
\*\*\*\*\*

Муравьиная к-та  
Этиленгликоль  
Этанол  
Монооксид  
углерода  
Углеводороды  
Боргидриды  
.....

1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);  
2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

**Обзорный  
спецвыпуск:**

# Типы водородных топливных элементов

Тип	Анодная реакция	Катодная реакция
С протонообменной мембраной (PEMFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Щелочные (AFC)	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
Фосфорнокислые (PAFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
На основе карбонатных расплавов (MCFC)	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
Твердооксидные (SOFC)	$\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^-$

Работают при повышенных температурах

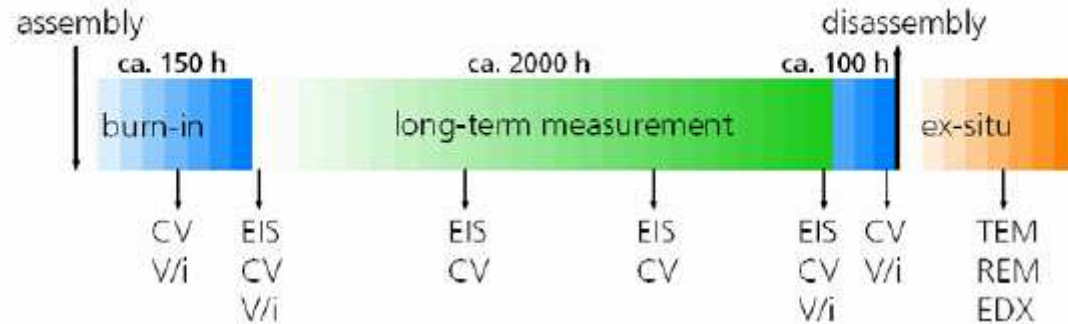
# PowerBagXL

# Устройство

(48 cell stack, low pressure, low temperature, high efficiency, easy to handle)

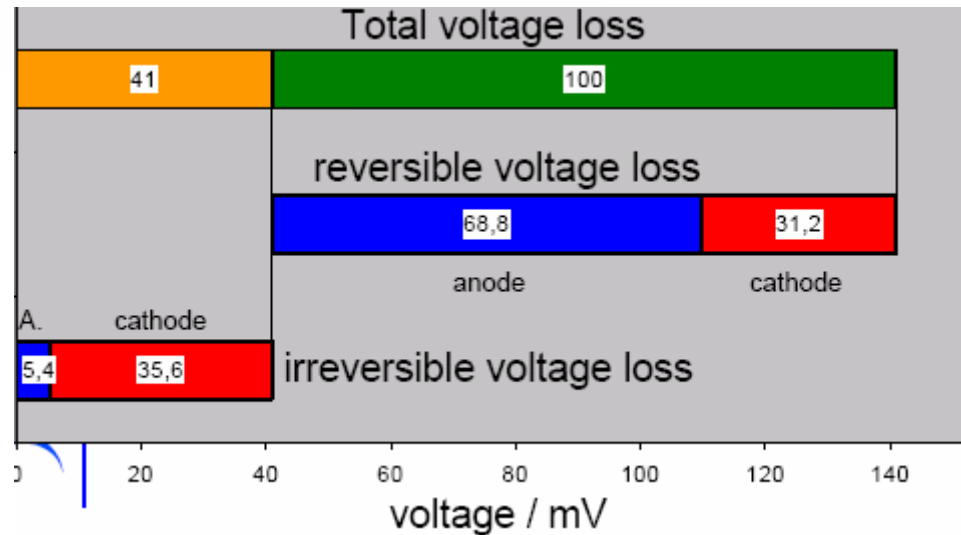


## Investigation methods of the long-term behaviour



max. el. net power (DC):  
1040W (26V @ 40A)

Electric loss for auxiliary  
less than 50W<sub>el</sub>!



# Электроды топливных элементов

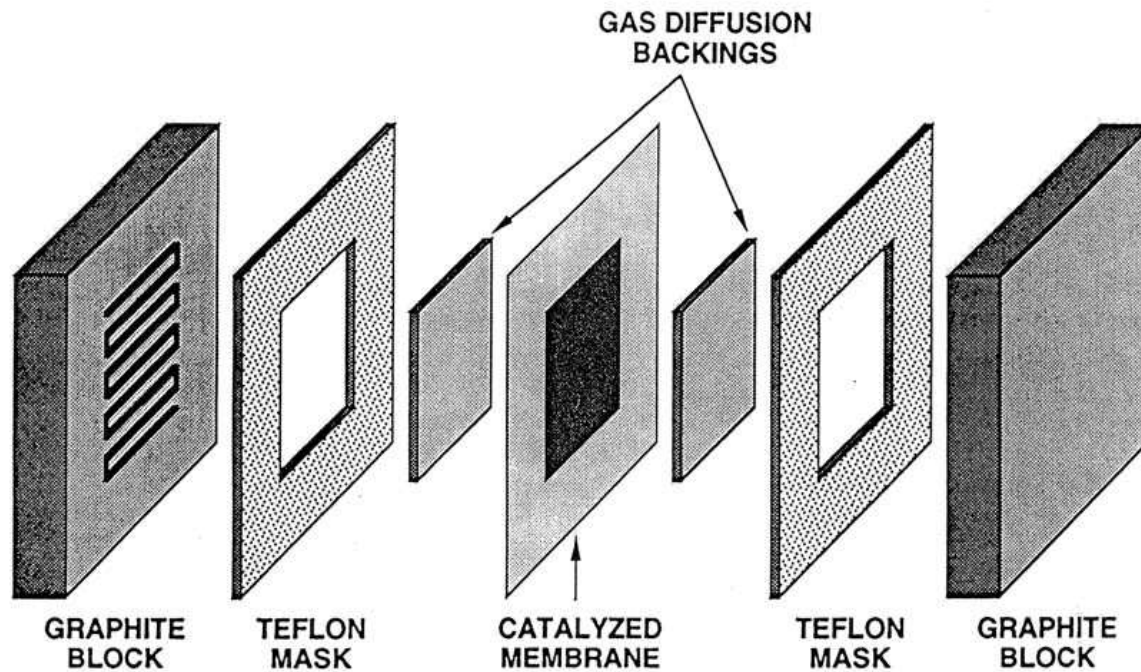
Взаимное влияние  
компонентов:

Спилловер

Ускоренная  
деградация

## SINGLE CELL HARDWARE

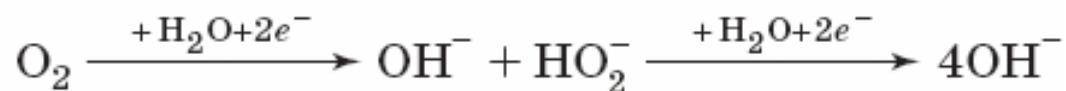
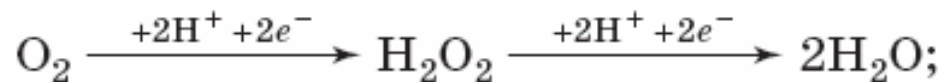
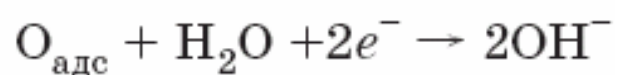
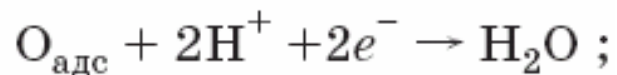
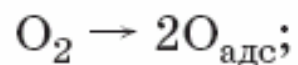
---



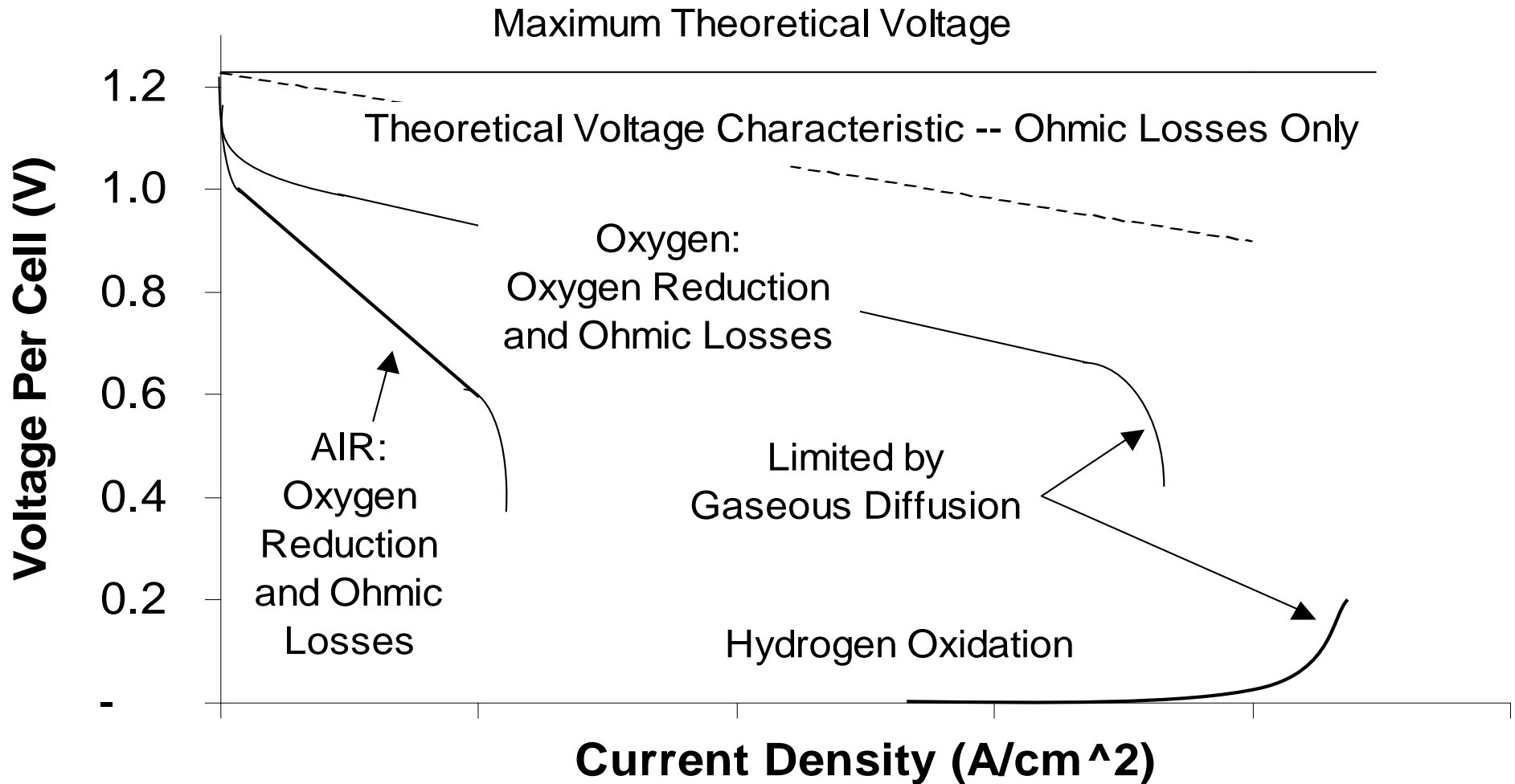
## Выделение водорода



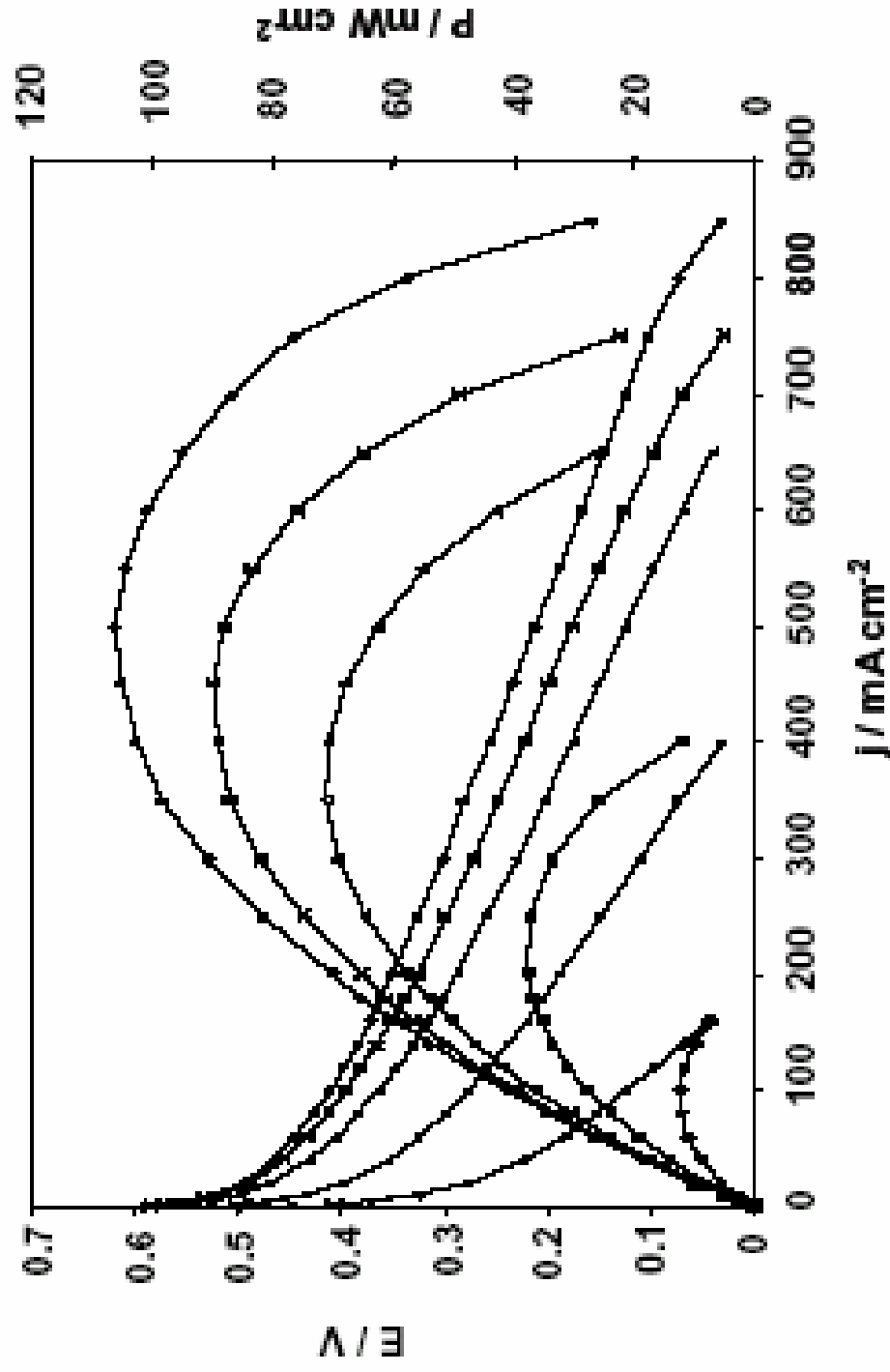
## Восстановление кислорода



# Поляризационные характеристики топливного элемента и токообразующих процессов

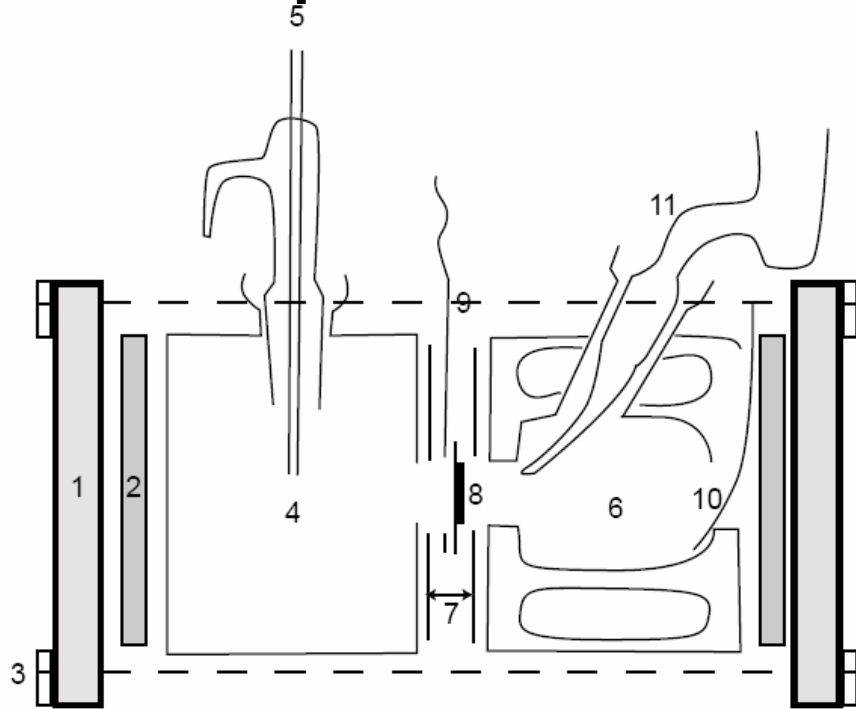






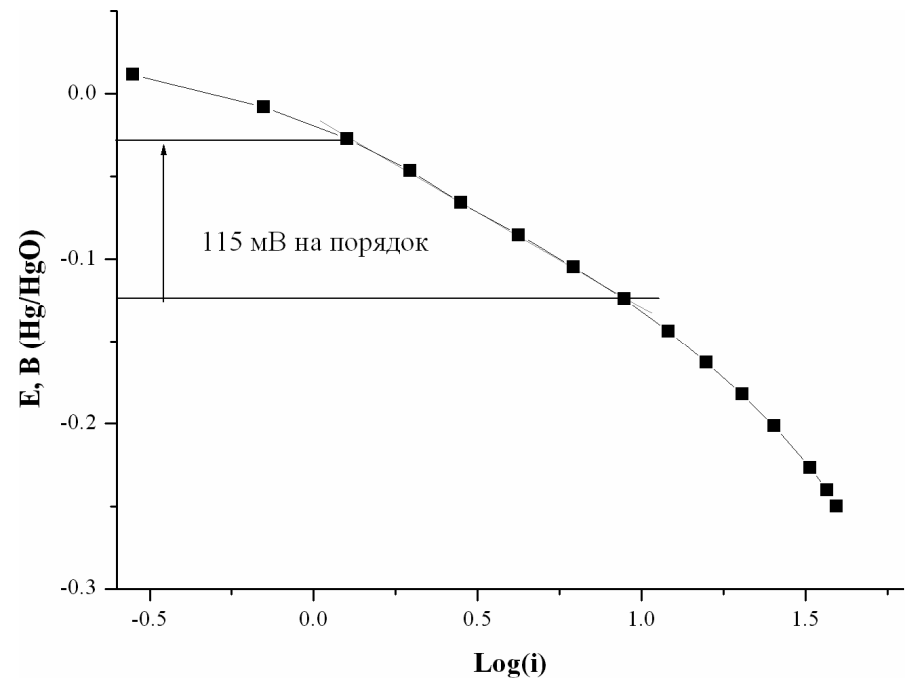
Cell voltage ( $E$ ) and power density ( $P$ ) against current density ( $j$ ) in a single  $5 \text{ cm}^2$  surface area DMFC with a 80–20 Pt–Ru/C anode prepared with  $t_{\text{off}} = 0.3 \text{ s}$ , at different temperatures (Nafion<sup>®</sup> 117 membrane, 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Temperature: ( $\diamond$ ) 50, ( $\blacksquare$ ) 70, ( $\triangle$ ) 90, ( $*$ ) 100 and ( $\circ$ ) 110 °C.

# Лабораторный полуэлемент для сравнительного тестирования новых материалов катализаторов



Электроды могут работать при перенапряжении около 0.15 В

- Поляризационные кривые
- Тестирование стабильности

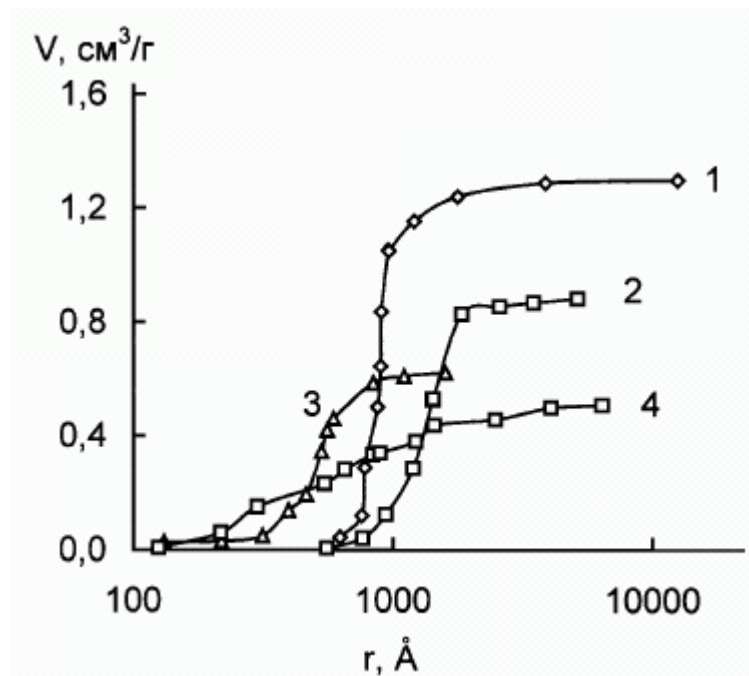


## Пористость!!!

Необходимы трехфазные границы

Желательна однородная пористая структура

Нужно минимизировать сопротивление в порах



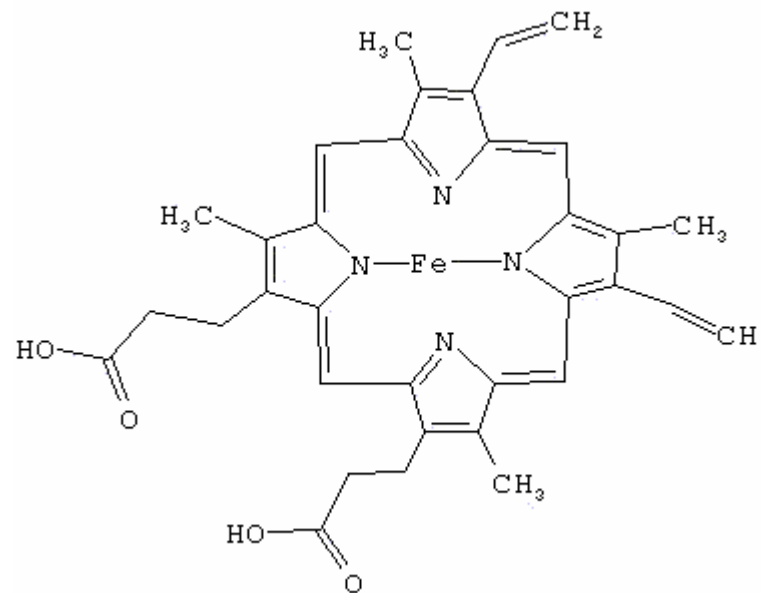
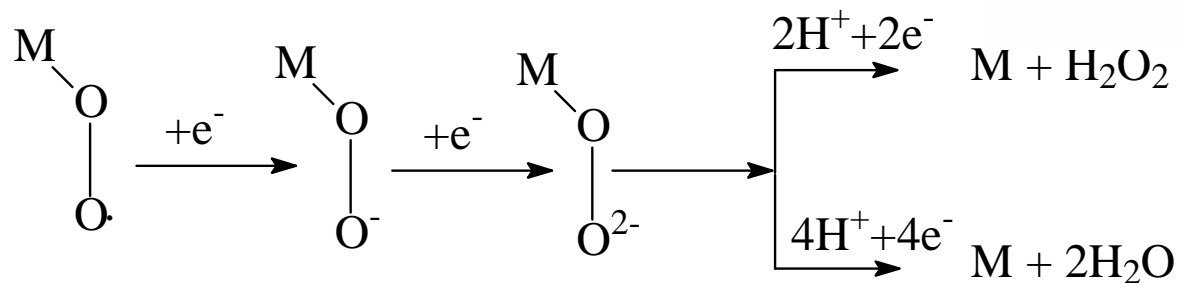
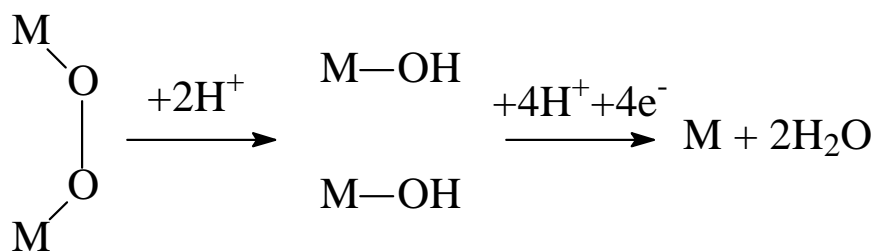
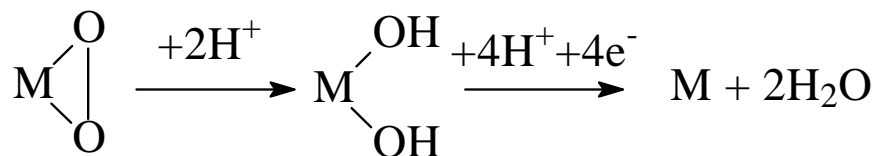
Порометрия:

- эталонная

- ртутная

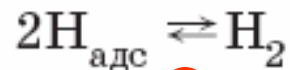
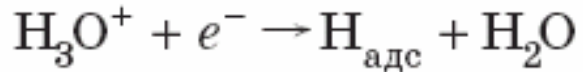
# Медиаторный катализ восстановления кислорода:

## комплексы и оксиды переходных металлов

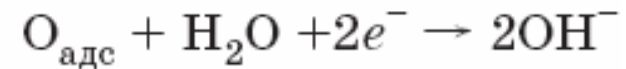
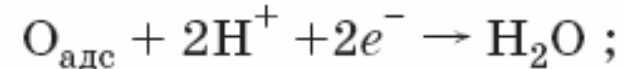
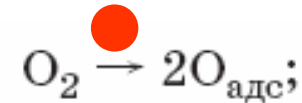


# Превращения продуктов диссоциативной адсорбции на примере процессов в топливных элементах

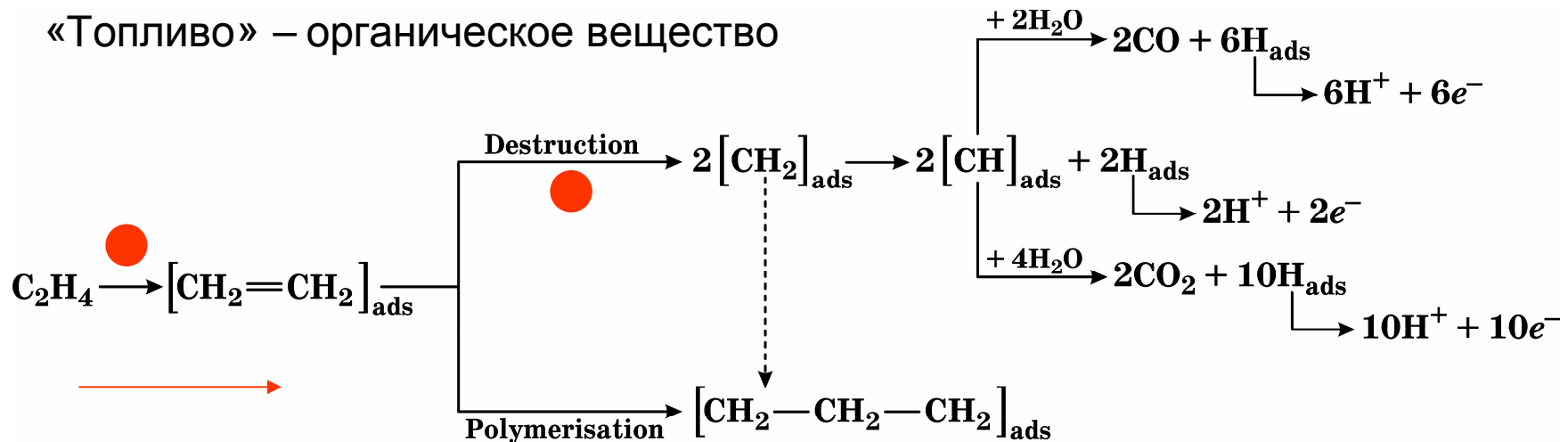
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород

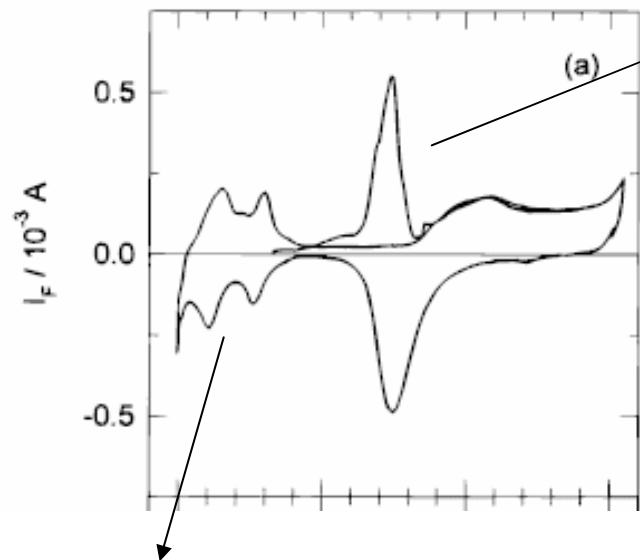


«Топливо» – органическое вещество



Катализатор – материал, на поверхности которого с не слишком низкой скоростью протекает диссоциативная адсорбция

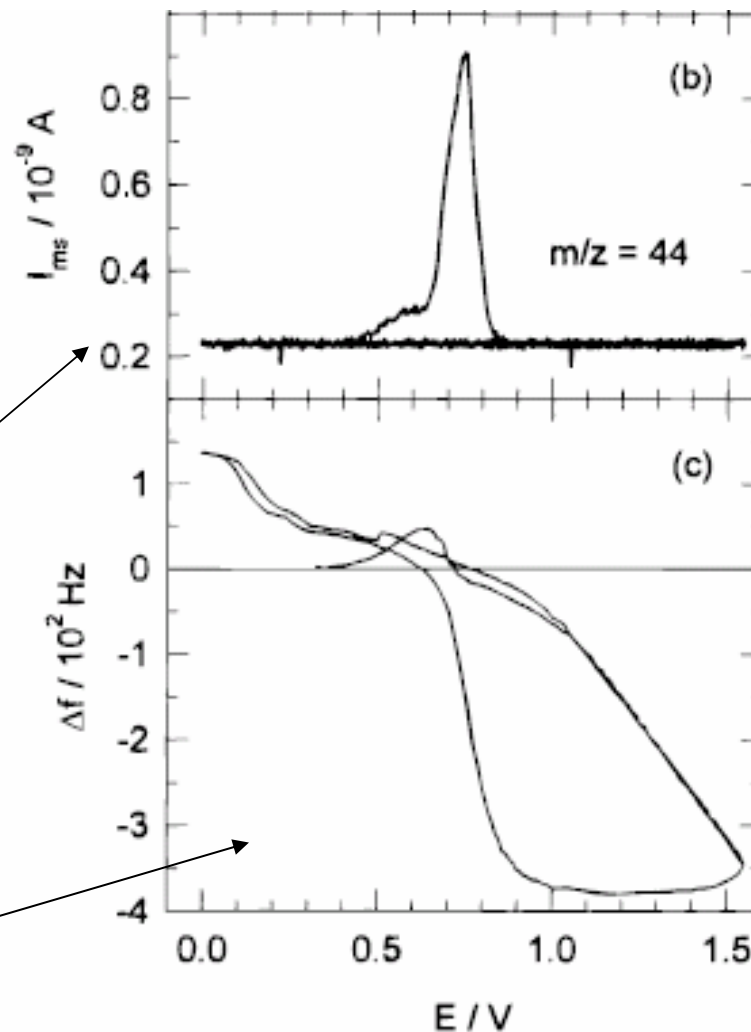
# Вольтамперометрия: тесты



активность в окислении  
органического топлива

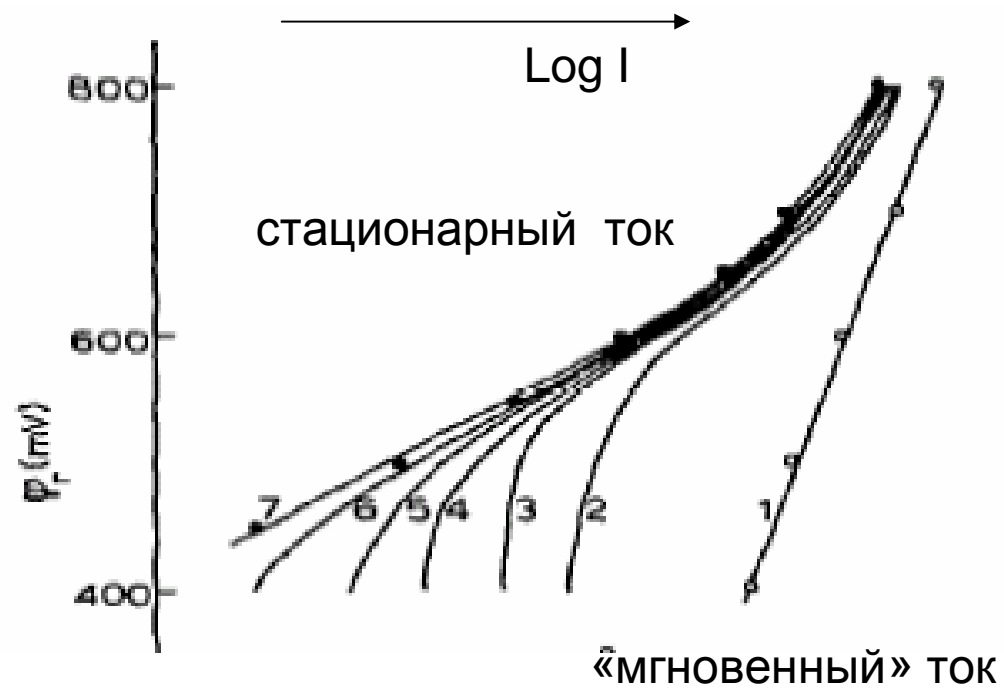
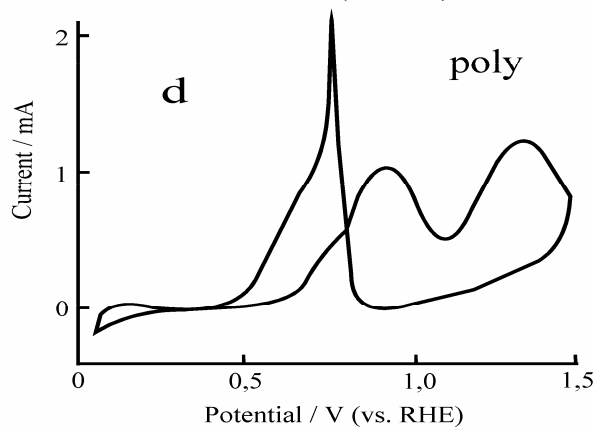
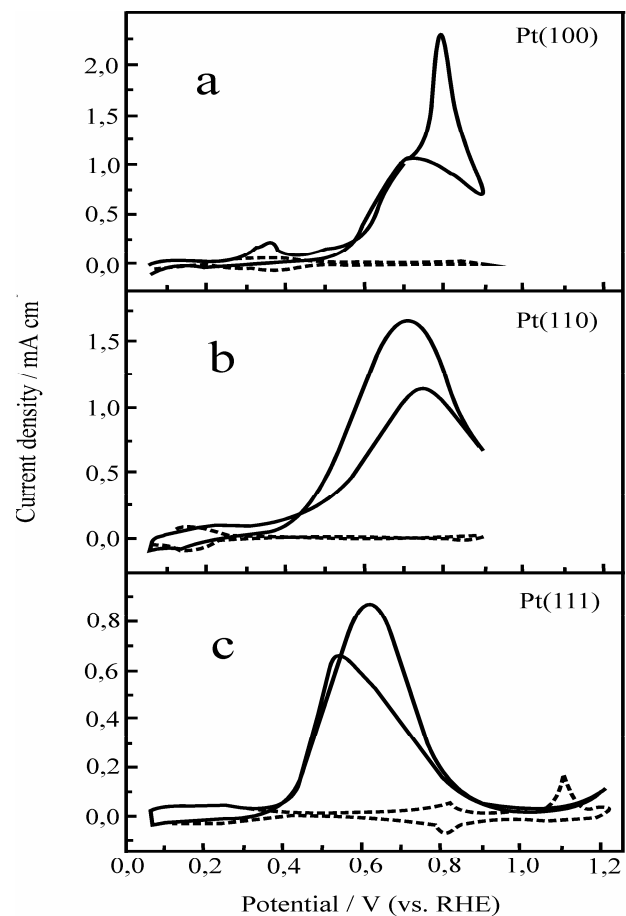
ИСТИННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

**Дифференциальная  
электрохимическая  
масс-спектрометрия  
(DEMS)**

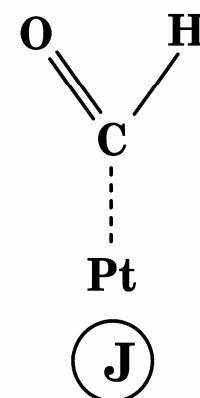
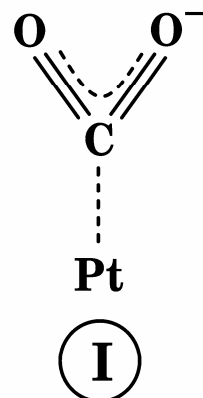
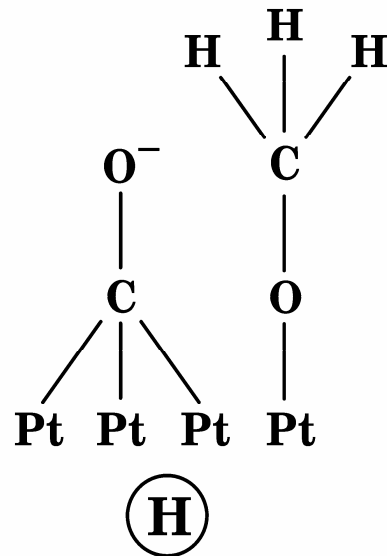
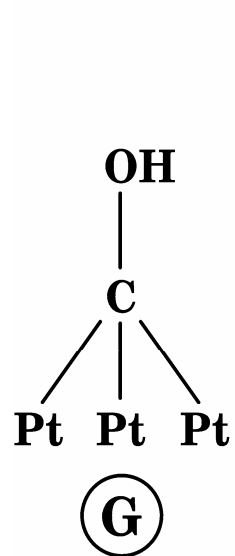
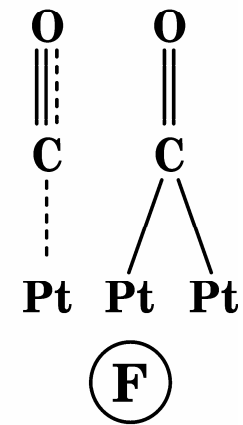
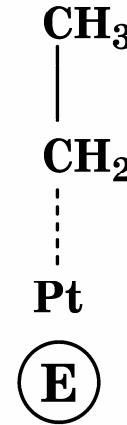
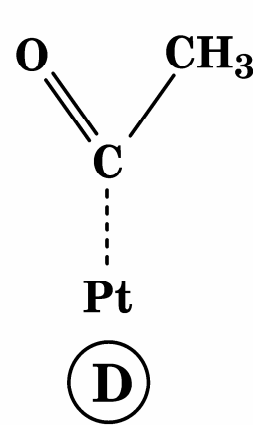
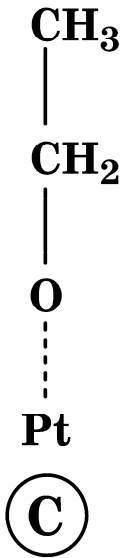
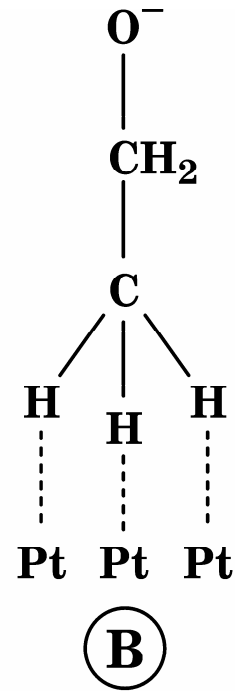
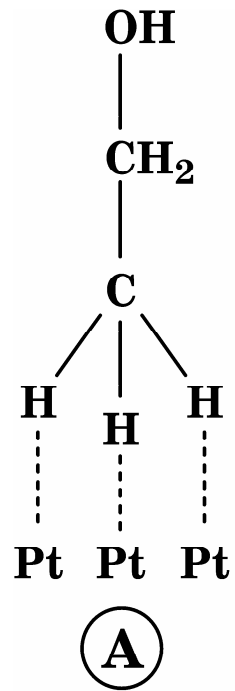


**EQCM**

# Самоингибирование



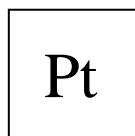
Адсорбаты, идентифицированные методом ИК-спектроскопии



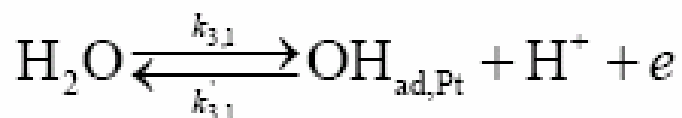
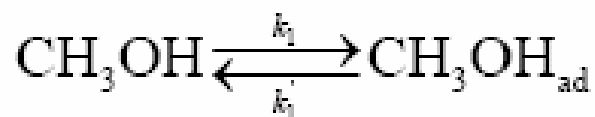
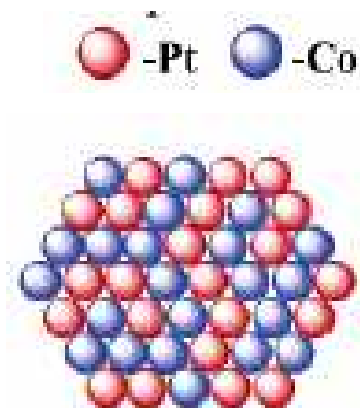


# КАТАЛИЗАТОРЫ – центральное направление исследований

Аноды:



Катоды:



Коммерческие:

E-TEK

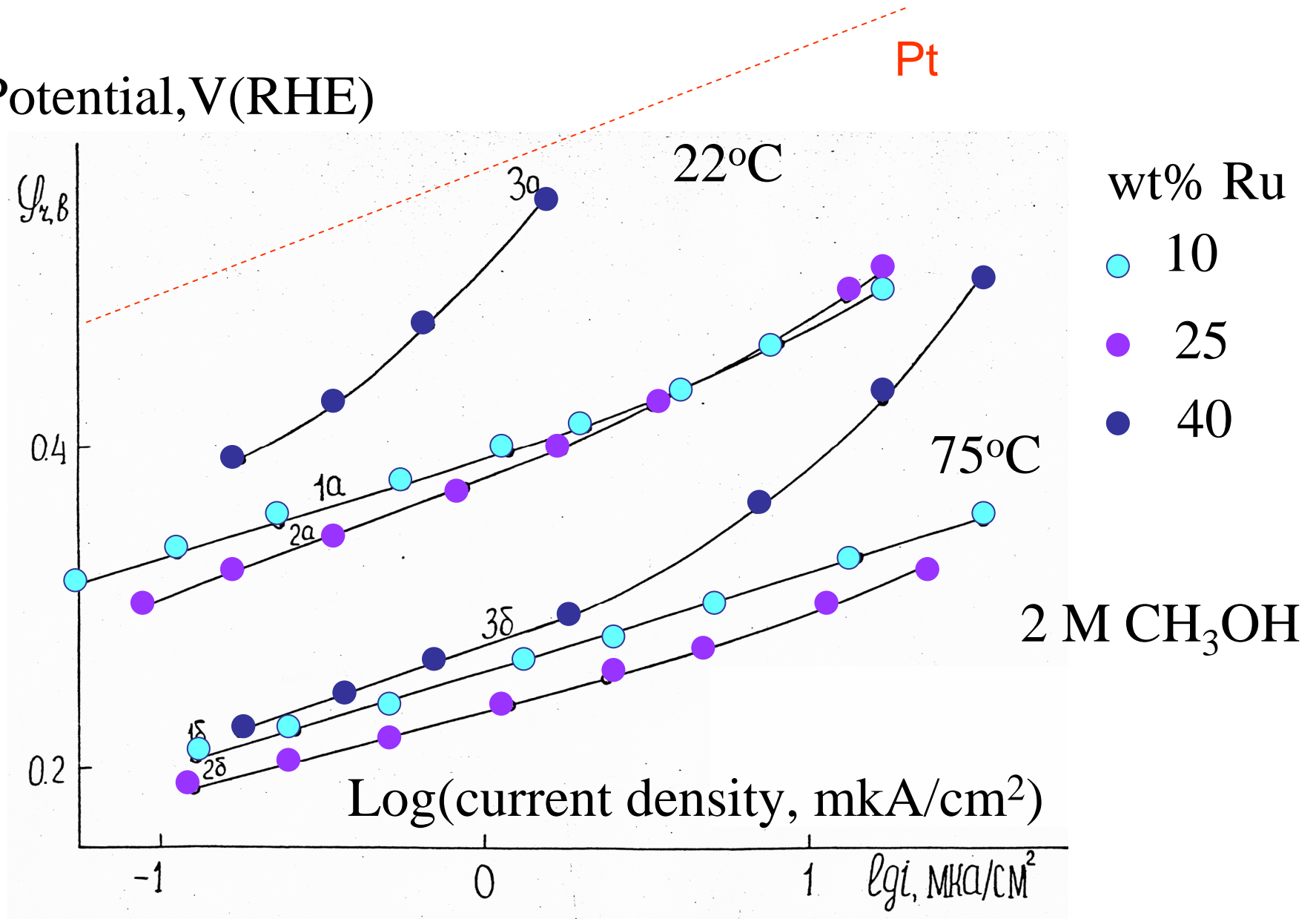
HiSpec

JM



# Платина-рутений: бифункциональный катализ окисления метанола

Potential, V(RHE)



H.Binder, A.Kohling, G.Sandstede,  
 In “*Hydrocarbon Fuel Cell Technol.*”  
 Ed. S.Baker, Acad. Press, 1965, p.91

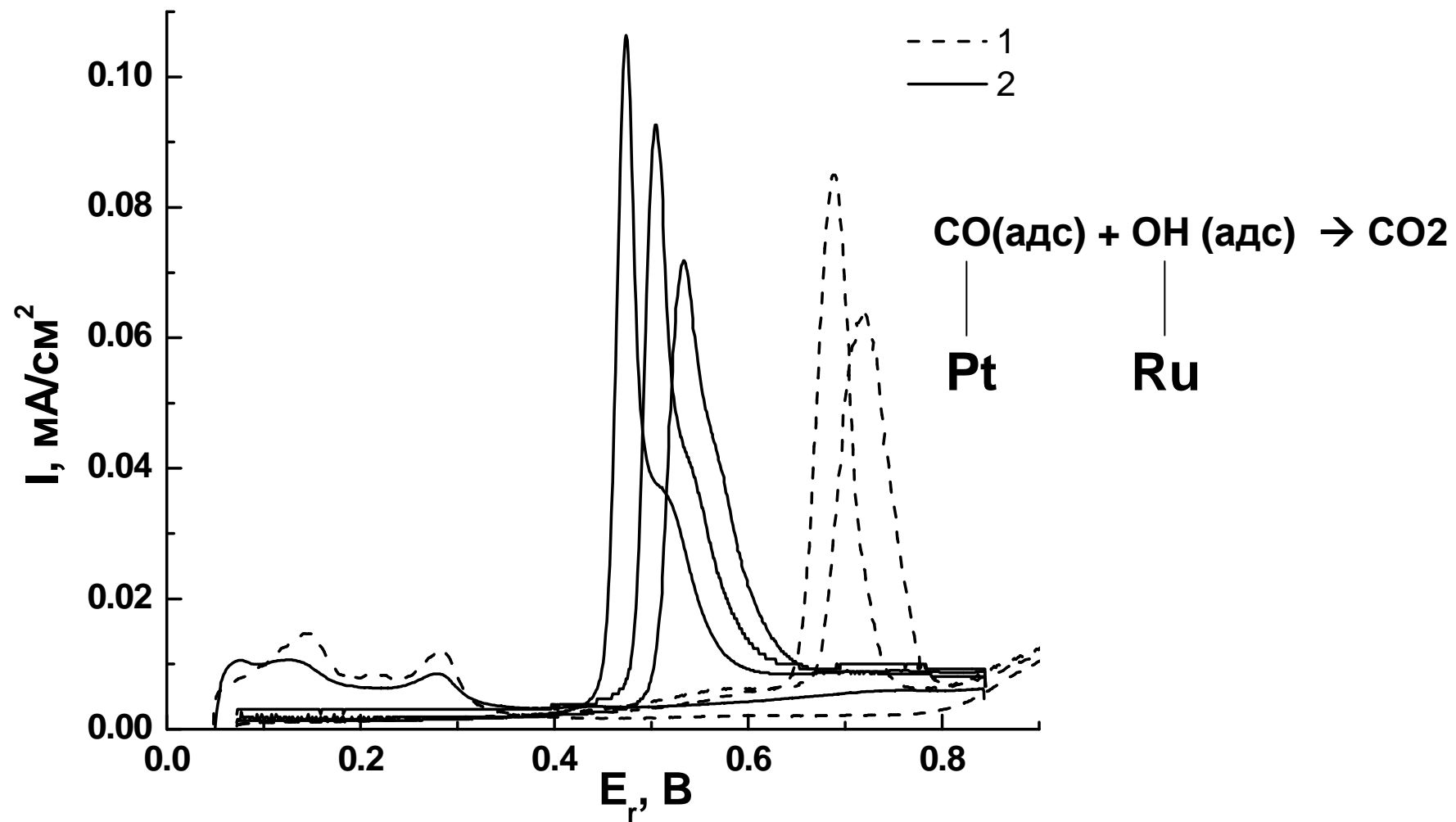
	<b>Ru</b>						
<b>Ru</b>	350 / >900	<b>Rh</b>					
<b>Rh</b>	300 / 500	420 / 540	<b>Pd</b>				
<b>Pd</b>	290 / 490	520 / 580	570 / 800	<b>Os</b>			
<b>Os</b>	290 / >900	320 / 540	340 / 720	320 / 880	<b>Ir</b>		
<b>Ir</b>	300 / 400	380 / 520	400 / 580	350 / 500	350 / 560	<b>Pt</b>	
<b>Pt</b>	230 / 400	330 / 510	480 / 610	250 / 440	290 / 490	370 / 540	<b>Au</b>
<b>Au</b>	310 / >900	460 / 580	650 / 780	400 / >900	300 / 540	380 / 580	>900 / >900

E(RHE), V

4.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 M CH<sub>3</sub>OH  
 0.05 A/cm<sup>2</sup>

80 / 25 °C

# Бифункциональный катализ: Pt-Ru и аналоги



## Электрокатализ адатомами: third body effect

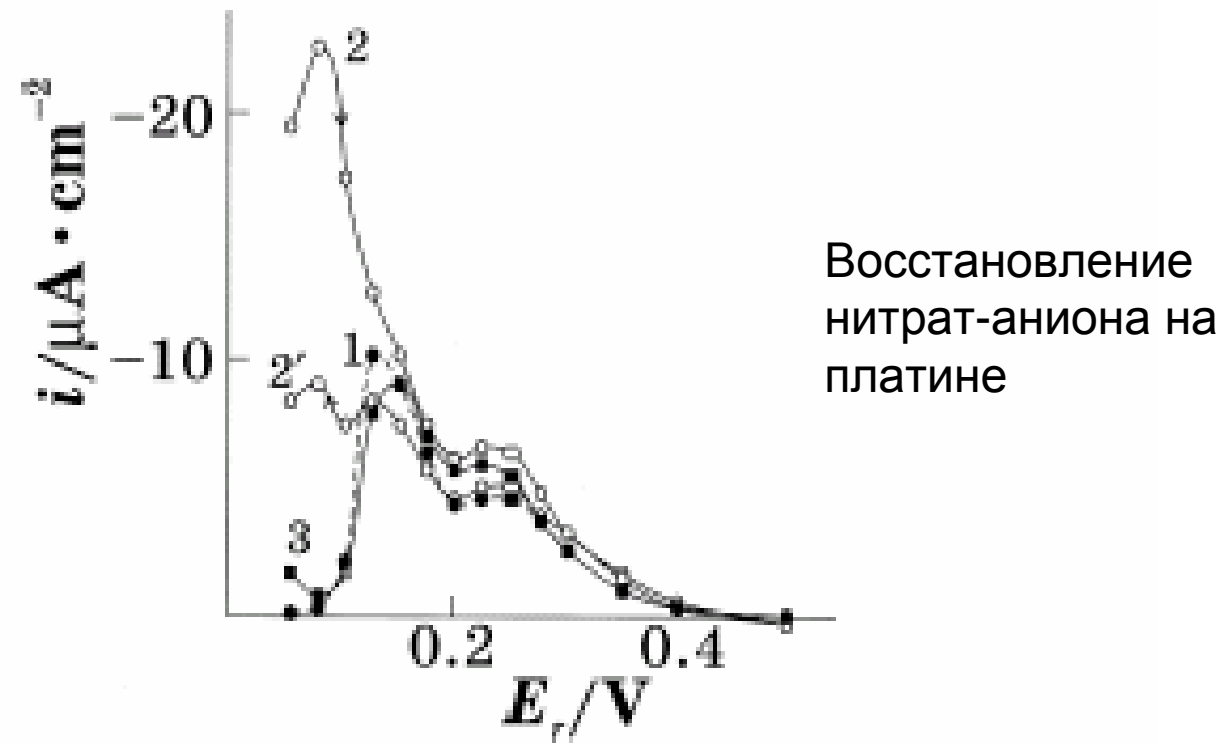
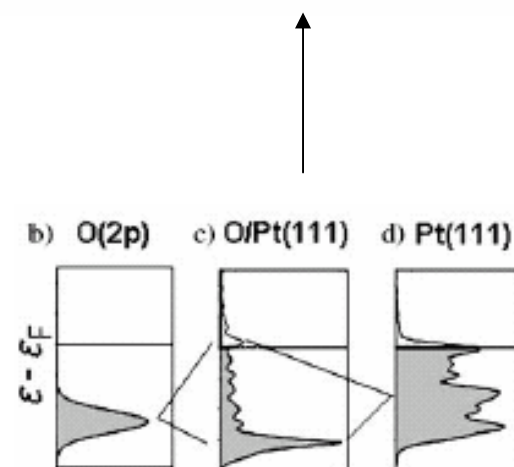
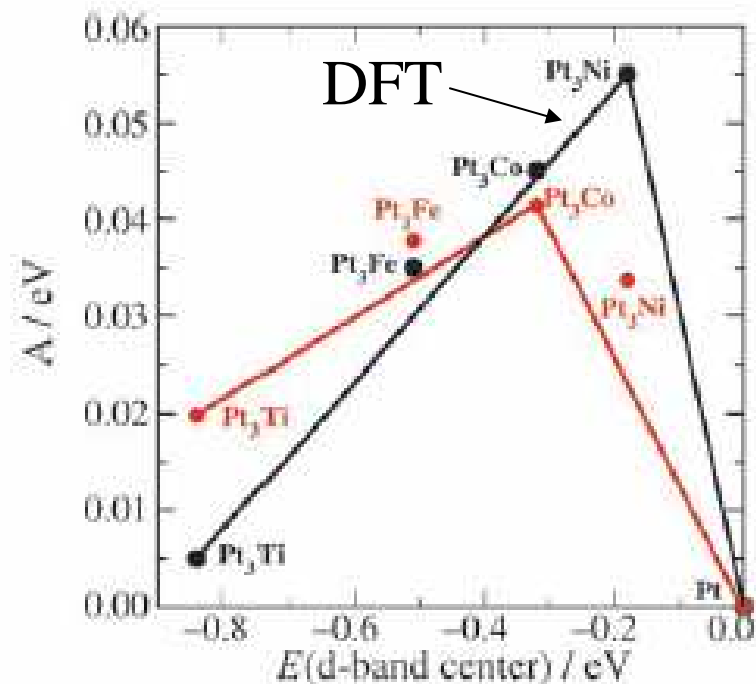
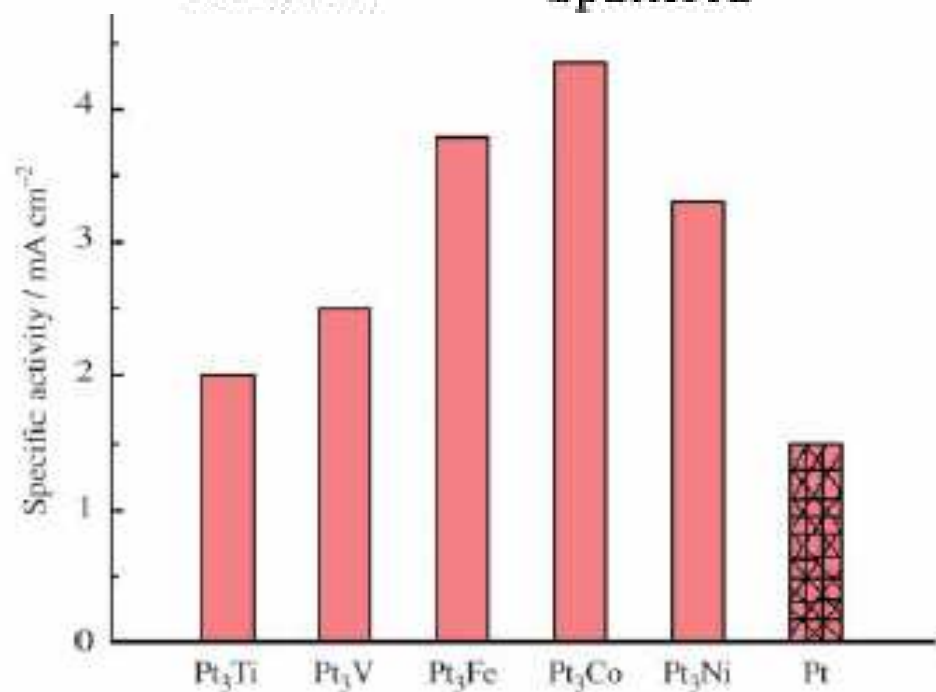
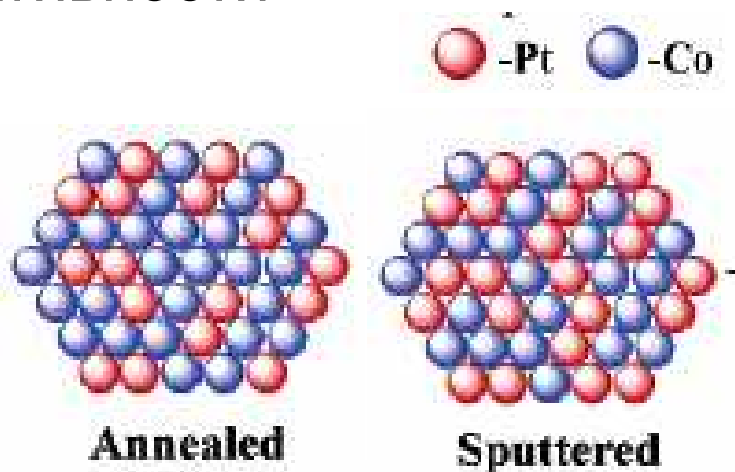
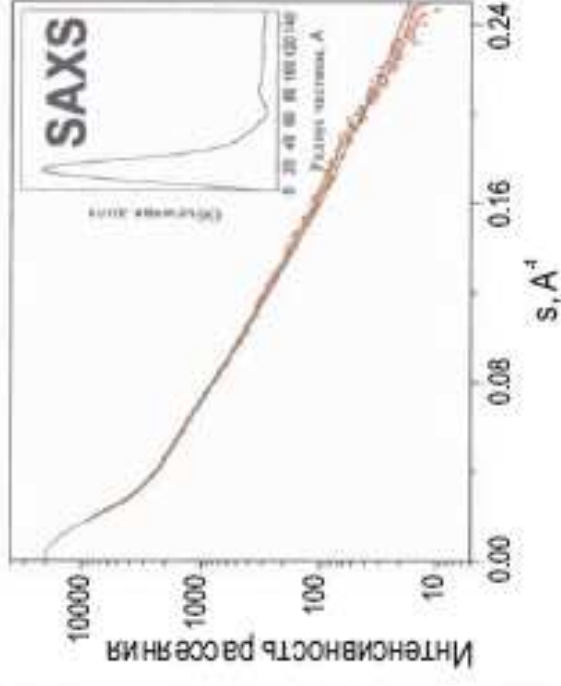
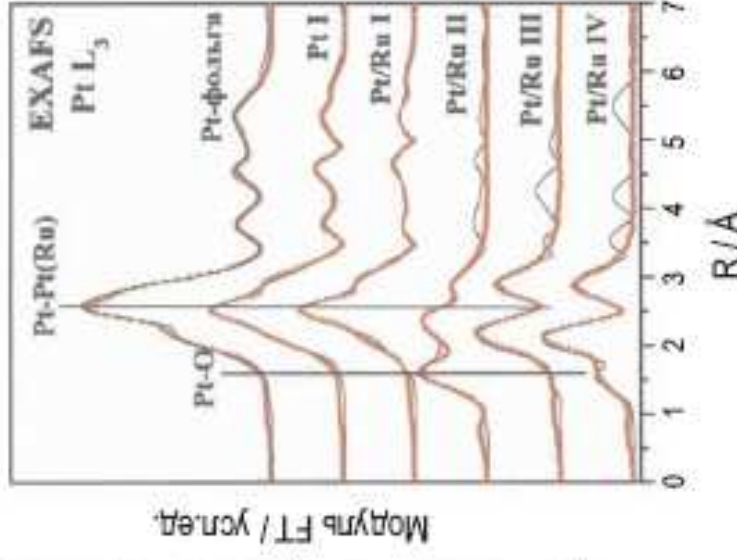
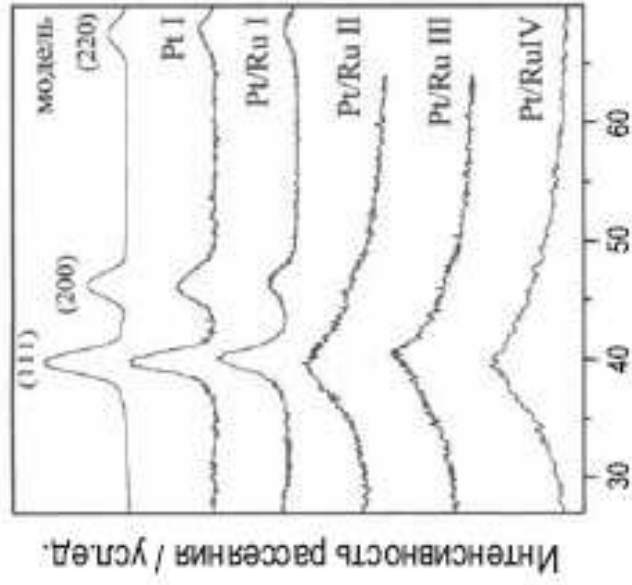


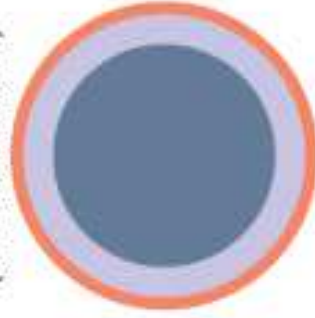
Fig. 1. Steady-state polarization curves measured on Pt|Pt in (1) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KNO}_3$  and with additions of (2, 2') 8.6 mM  $\text{NiSO}_4$  and (3) 5 mM  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . The direction of measurements is shown by arrows.

# Прогнозирование активности





Pt/Ru I  
(хим. восстановление)



Pt/Ru II  
(коммерц. катализатор)



Pt/Ru III  
(электрохим. осаждение)

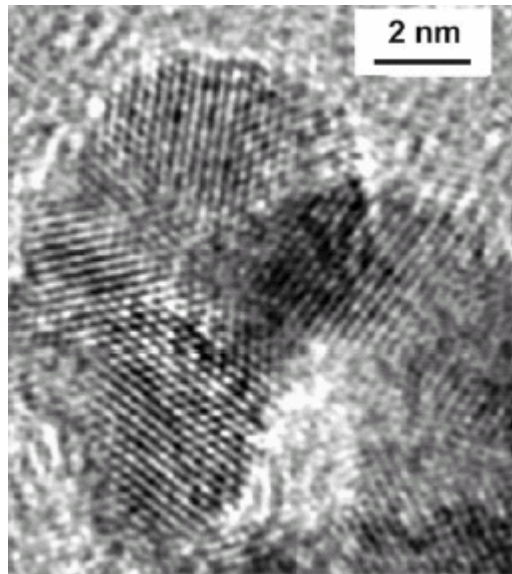
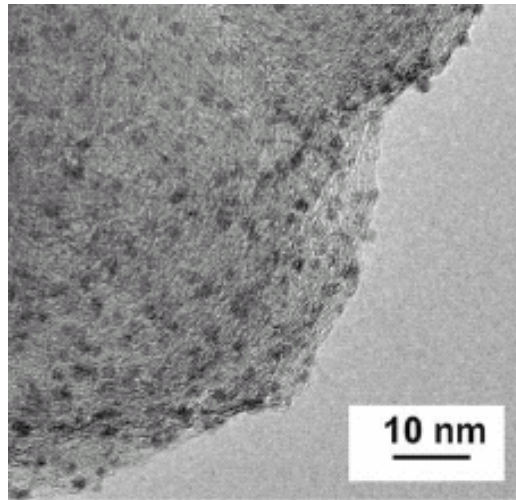


Pt/Ru IV  
(вакуумное напыление)



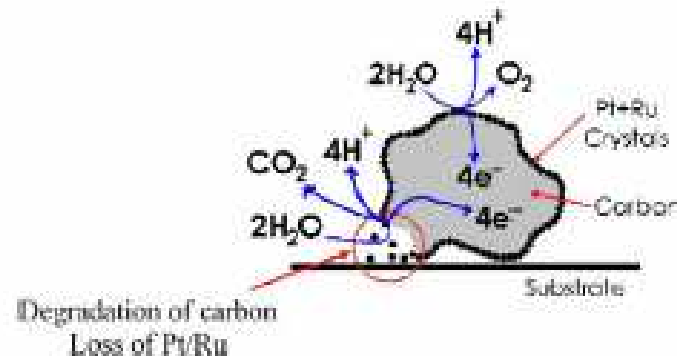
# DMFC (прямые метанольные); PAFC (фосфорнокислые)

Катализаторы: металлы группы платины и сплавы на их основе

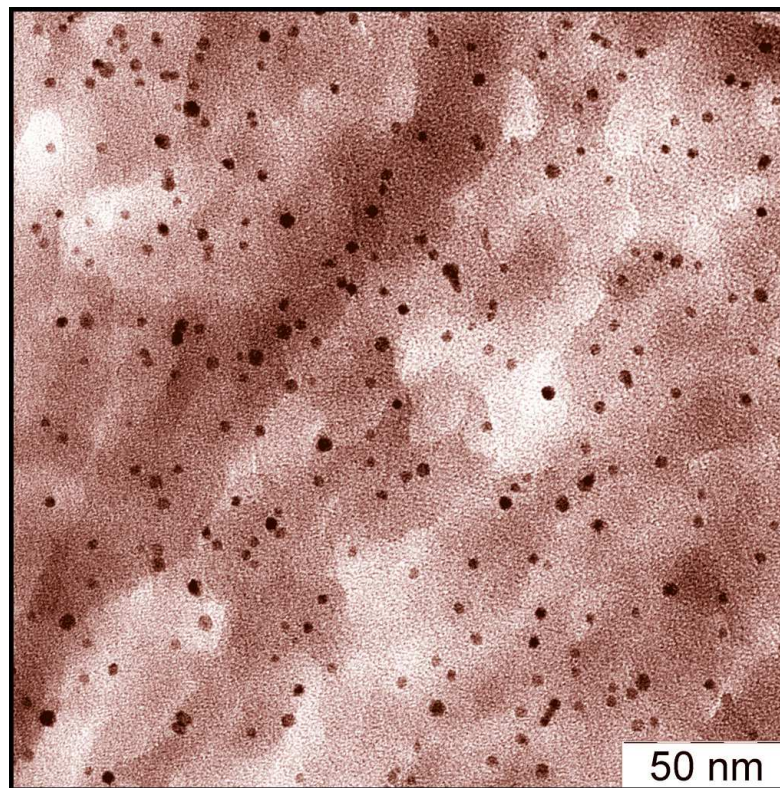
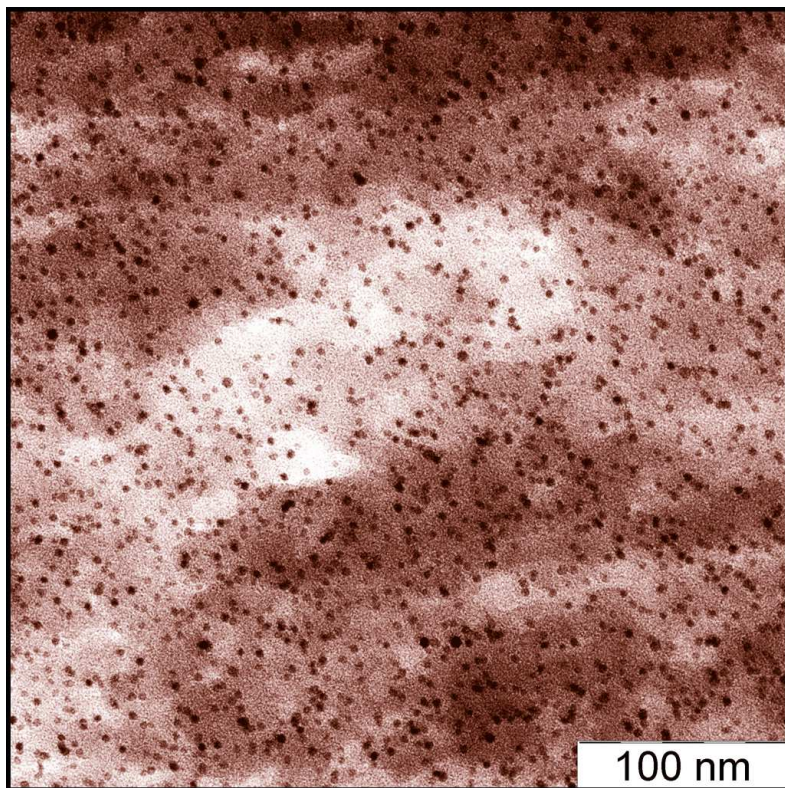


- Срастание частиц
- Старение катализаторов (ageing)
- Растворение катализатора
- Коррозия сажи
- Взаимодействие с мембраной

- Характеристики: удельная поверхность (specific surface area); содержание катализатора (loading)







Пересаживание платины в мембрану

AFC

Электролит: 6 – 9 М КОН, до 80 С

Электроды-катализаторы восстановления  $O_2$

- **Простые оксиды**

$MnO_2$ ;  $UO_2$ ;  $NiO$ ;  $RuO$

- **Допированные простые оксиды**

$Na_{0.10}Mn_{0.96}$  ;  $MnO_x$ -Ca(Mg, Ni, Bi, Cr)

- **Сложные оксиды**

$REMn_2O_5$  (RE=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu);

$Er_{0.76}Zr_{0.11}Ca_{0.13}Mn_2O_5$

Шпинели:  $A_xB_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (Co, Mn, Cr, Cu)

Перовскиты  $ABO_3$  (A – La, Ca, Sr;

B – Co, Mn, Fe, Ni)

**Углерод, легированный азотом!**

- **А также:**

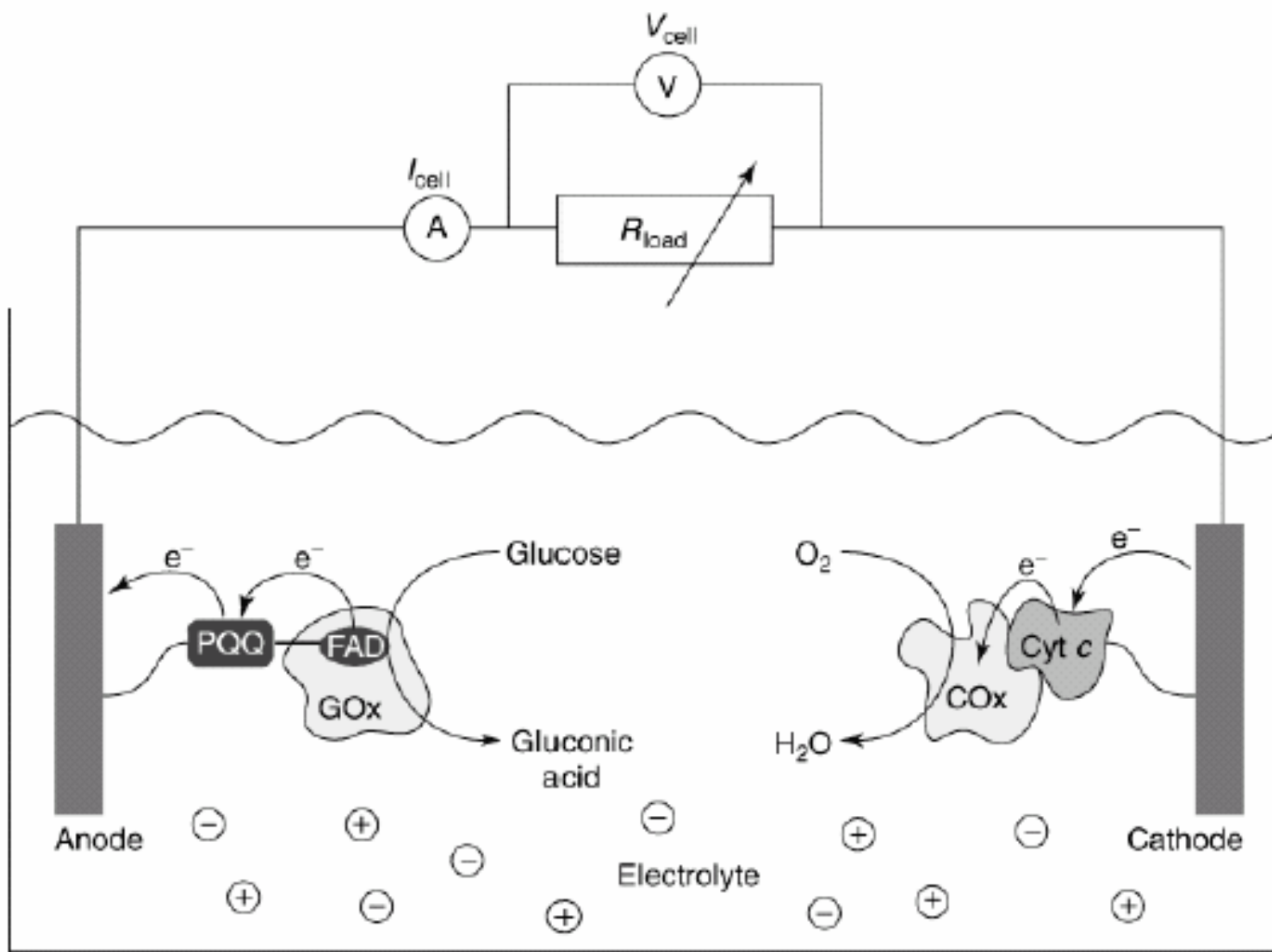
- $\text{KMnO}_4$
- Многослойные углеродные нанотрубки (функц-ные)
- Графит + витамин  $\text{B}_{12}$  (комплекс  $\text{Co(III)}$ )
- $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (природный минерал)
- $\text{Co}_{94.6}\text{-P}_{5.4}$  (аморфный сплав)
- Пассивированное Fe
- Антрахинон, привитый на стеклоуглероде
- $[(\text{V}=\text{O})_{10}(\mu_2\text{-O})_9(\mu_3\text{-O})_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_6)_6]$
- Пиролизированные макроциклические соединения
  - $\text{CoTMPP}$ ,  $\text{CoCO}_3\text{+TMPP}$ ,  $\text{FeTPP}$ ,
  - $\text{CoTPP}$ ,  $\text{FePc}$ ,  $\text{CoPc}$ ,  $\text{FePcTc}$ ,
  - $\text{CoPcTc}$ ,  $\text{FeTAA}$ ,  $\text{CoTAA}$ ,  $\text{Co+зеленая}$
  - чернь, ионообменные смолы

# AFC

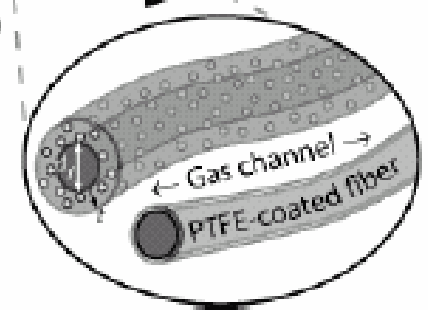
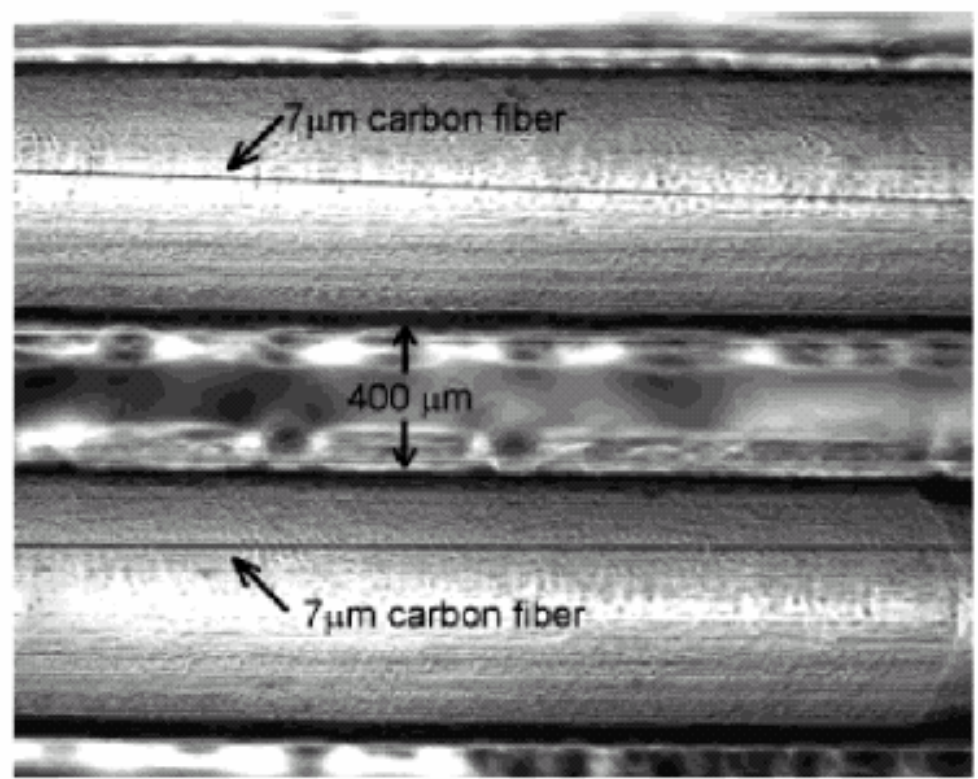
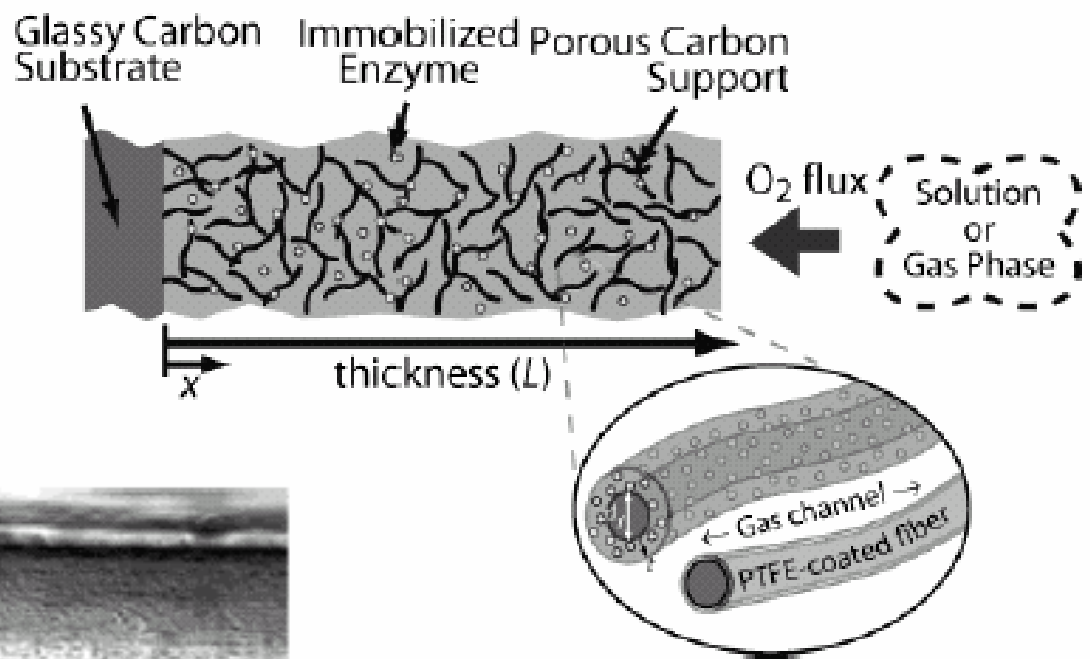
## Электроды-катализаторы окисления H<sub>2</sub>

- **Интерметаллические соединения типа AB<sub>2</sub>**  
**(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)(V<sub>0.53</sub>Mn<sub>0.107</sub>Cr<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>**  
**ZrNi<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.48</sub>Cr<sub>0.28</sub>V<sub>0.13</sub>**
- **Интерметаллические соединения типа AB<sub>5</sub>**  
**MmNi<sub>3.88</sub>Co<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.39</sub>Al<sub>0.4</sub>**
- **Прочие**  
**Ni Ренея (+примеси Cr и Fe)**  
**сплавы металлов (Co-Mo, Ni-Co)**  
**Au, Ag**

# Биотопливные элементы



# Миниатюризация



# SOFC

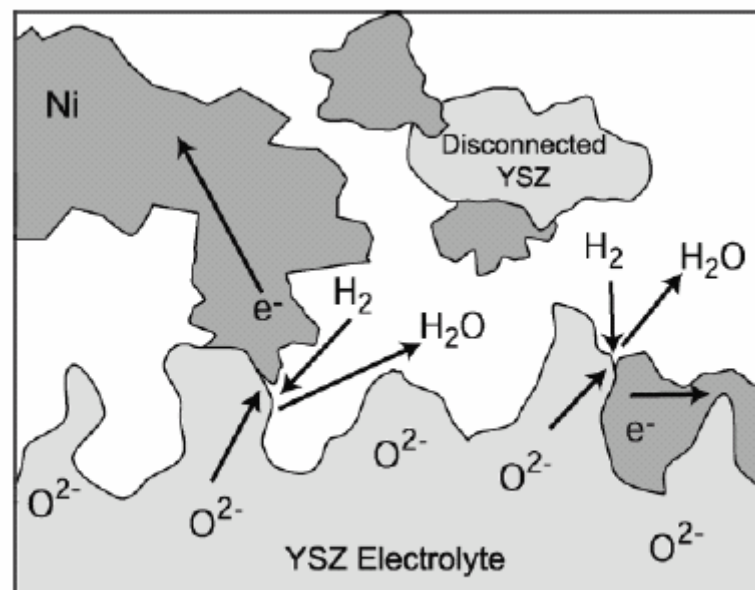
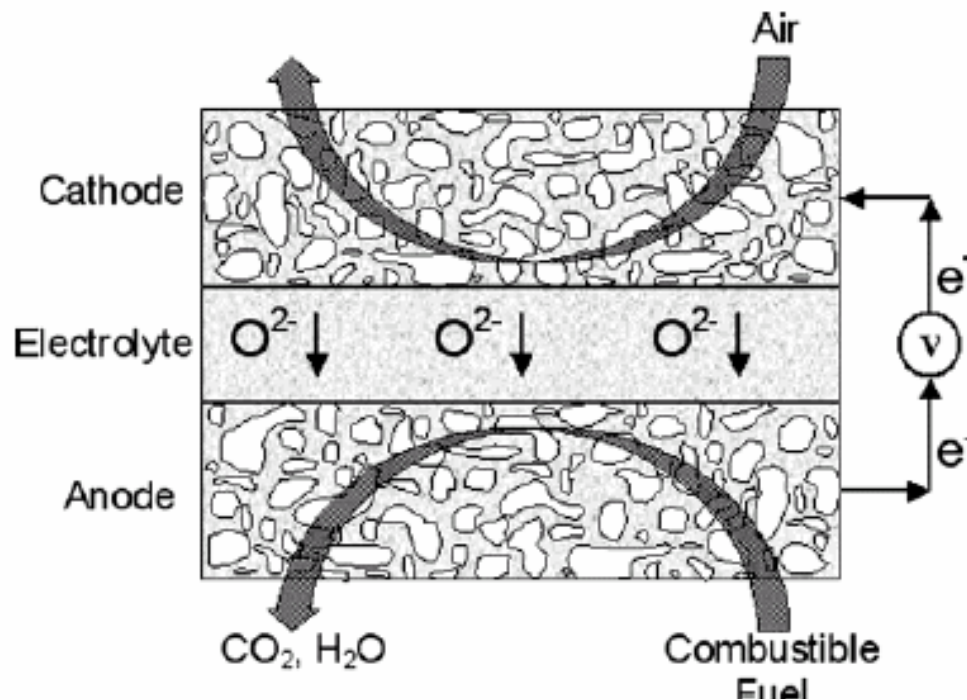
## КЛТР

### Химические взаимодействия

А все остальное –  
- то же самое...

**Table 1. Standard Cell Potential,  $E^\circ$ , for Various Fuels at 973 and 1073 K (Reprinted with permission from ref 164. Copyright 2004 The Electrochemical Society, Inc.)**

fuel	$E^\circ$ , 973 K (V)	$E^\circ$ , 1073 K (V)
hydrogen	1.01	0.98
carbon monoxide	0.99	0.98
methane	1.05	1.04
<i>n</i> -butane	1.13	1.12
toluene	1.13	1.12
<i>n</i> -decane	1.14	1.13



**Figure 2.** Schematic of Ni/YSZ anode three-phase boundary.