

УДК 621.352.6+66.094.373

Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину

А. Ю. Цивадзе, М. Р. Тарасевич, В. Н. Андреев, В. А. Богдановская

АСЛАН ЮСУПОВИЧ ЦИВАДЗЕ — академик, директор Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). Область научных интересов: координационная и супрамолекулярная химия, экстракционное разделение изотопов. E-mail tsiv@phychem.ac.ru

МИХАИЛ РОМАНОВИЧ ТАРАСЕВИЧ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН. Область научных интересов: электрокатализ, биоэлектрокатализ, топливные элементы.

ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ АНДРЕЕВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией межфазных границ и электрокатализа ИФХЭ РАН. Область научных интересов: строение межфазных границ, электрокатализ, композитные полимерные мембраны, топливные элементы. E-mail alpatova@elchem.ac.ru

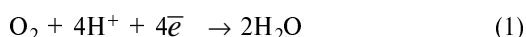
ВЕРА АЛЕКСАНДРОВНА БОГДАНОВСКАЯ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН. Область научных интересов: электрокатализ, биоэлектрокатализ, топливные элементы. E-mail bogd@elchem.ac.ru

119991 Москва ГСП-1, Ленинский проспект, 31, ИФХЭ РАН, тел. (495)955-45-74.

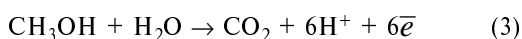
Возможности Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук в изучении проблем водородной энергетики основываются на глубоких традициях фундаментальных исследований, сложившихся за более чем 70-летнюю историю Института. В нашей стране у истоков работ по топливным элементам стоял академик А.Н. Фрумкин, в 1939 году возглавивший Институт. В настоящей публикации представлены результаты исследований по созданию катодных и анодных катализаторов, не содержащих платину, и мембранно-электродных блоков (МЭБ) на их основе для низкотемпературных водородо-воздушных и этанольно-воздушных топливных элементов (ТЭ).

Топливные элементы с рабочей температурой до 200 °С относятся к наиболее усовершенствованной группе источников тока и отличаются разнообразным применением (транспорт, стационарные источники электроэнергии, портативные электронные устройства), величинами установочной мощности (от мкВт до МВт) и видами топлива (водород, жидкие углеводороды и др.). Согласно оценкам производителей [1] их расширенное применение возможно при приближении стоимости ТЭ к 100–200 долл. США за кВт номинальной мощности.

Основными токообразующими реакциями в низкотемпературных топливных элементах являются катодное восстановление кислорода:



и анодное окисление водорода и простых спиртов:



В настоящее время платину и системы на ее основе следует считать наиболее подходящим катализатором для этих реакций, особенно в ТЭ с твердым полимерным протонпроводящим электролитом (ТПЭ). Однако, как видно из табл. 1, приемлемая стоимость катализатора, определяемая его количеством, достигается только при использовании чистого водорода. При применении реального водородного газа, полученного путем конверсии углеводородов, стоимость катализатора резко возрастает, что обусловлено отравлением платины примесями оксидов углерода. Особенно высока стоимость платиновых катализаторов в случае прямого окисления метанола.

Распространенность в земной коре палладия в два раза выше, чем платины и золота [3]. Стоимость платины наиболее значительная среди почти всех драгоценных металлов (табл. 2), перспективных для использования в ТЭ. По оценкам извлекаемые запасы платины составляют около 40000 тонн, а палладия в 50 раз больше [3]. В связи с наблюдаемым значительным ростом цен на металлы платиновой группы ведущие производители мембранно-электродных блоков (МЭБ) произвели перерасчет стоимости комплектующих компонентов (газодиффузионных слоев, активных слоев, мембран и биполярных плит) и батарей в со-

Таблица 1

Стоимость платинового катализатора (Е-ТЕК) в расчете на 1кВт ТЭ с ТПЭ для различных видов топлива [2]

Топливо	Стоимость, EUR/кВт
H ₂ , чистый	45
H ₂ , разложение метанола	1000–2000
H ₂ , разложение пропанола	1000–5000
C ₂ H ₅ OH в ТЭ с ТПЭ	~20000

Таблица 2

Распространенность драгоценных металлов [3] и их стоимость [4]

Металл	Распространенность в земной коре, % (масс.)	Стоимость, долл./г	
		январь 2006	май 2006
Au	$4,3 \cdot 10^{-7}$	16,1	16,8
Pt	$5,0 \cdot 10^{-7}$	33,6	39,3
Pd	$1,0 \cdot 10^{-6}$	9,2	12,4
Rh	$1,0 \cdot 10^{-7}$	128,3	160,7
Ir	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,4	11,9
Ru	$5,0 \cdot 10^{-7}$	2,8	5,6

стае энергетических установок. В ближайшее время эти сведения будут опубликованы в литературе. Однако из сопоставления данных таблиц 1 и 2 можно сделать предварительное заключение о резком увеличении доли стоимости активных слоев и катализаторов на основе драгоценных металлов в стоимости МЭБ и топливных элементов в целом. Это в еще большей степени повышает актуальность работ по замене платиновых катализаторов.

Ни один из индивидуальных металлов из-за кинетических или коррозионных ограничений, особенно в кислых электролитах, не может заменить платину. В ИФХЭ РАН ведутся работы в двух направлениях — снижение расхода или полная замена платины. Общим решением этих задач является синтез бинарных систем PtM, PdM и RuM (M = Ni, Co, Fe, Cr, W и др.). Настоящая статья посвящена перспективам создания низкотемпературных ТЭ, не содержащих платину.

Водородо-кислородный (воздушный) топливный элемент

В низкотемпературных (до 90 °С) водородо-воздушных ТЭ кислородная реакция лимитирует, и именно достижение приемлемых характеристик катодов обуславливает наибольший расход платиновых катализаторов. В основополагающей работе [5] показана возможность использования в качестве бинарных катализаторов для реакции катодного восстановления кислорода сплавов на основе Pd. Кобальт, железо и хром — перспективные компоненты бинарной системы PdM для электрокаталитического восстановления O₂. Нами разработан метод высокотемпературного синтеза бинарных Pd-содержащих катализаторов на дисперсном носителе. С использованием органических прекурсоров на саже XC72 синтезированы наноразмерные системы PdCo [6] и PdFe с электрокаталитической активностью, сопоставимой с платиновым катализатором и приемлемой коррозионной стойкостью. На рис. 1 приведены гистограммы распределения частиц по размерам для PdCo/С и PdFe/С катализаторов. В этих системах имеет место широкое распределение частиц по размерам с максимумом вблизи 15—20 нм.

Анализ структурных данных позволяет говорить о сплавообразованиях в обоих случаях, концентрации кобальта и железа в сплаве с палладием составляют 10—15% (ат.). Анализ поляризационных кривых вос-

становления кислорода, снятых на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) и вращающемся дисковом электроде с кольцом (ВДЭК) на бинарных системах PdM и на платиновом катализаторе, указывает на близость механизма реакции катодного восстановления кислорода. В случае бинарных катализаторов PdM переход к более резкому наклону (E/IgI) поляризационной кривой происходит при более отрицательных потенциалах по сравнению с нанесенной платиной. Это приводит к сближению разрядных кривых, измеренных в ТЭ с катодами на основе Pt и PdM, при потенциалах ниже 0,6 В.

Определение селективности электровосстановления кислорода до воды, проведенное методом ВДЭК [7], показало, что в практически важной области потенциалов 0,8—0,5 В выход в раствор пероксида водорода на бинарных катализаторах не превышает 5%.

Коррозионные испытания PdCo/С системы в серной кислоте в течение 200 ч показали хорошую устойчивость катализатора и сохранение электрокаталитической активности. На рис. 2 сопоставлены данные по изменению активности PdCo катализатора на саже XC72 в процессе кислотной обработки. При увеличении длительности коррозионных испытаний наблюдается некоторое снижение удельной поверхности металлической фазы по данным окислительной десорбции СО. Это обусловлено растворением палладия, не вошедшего в состав сплава. При этом активность ка-

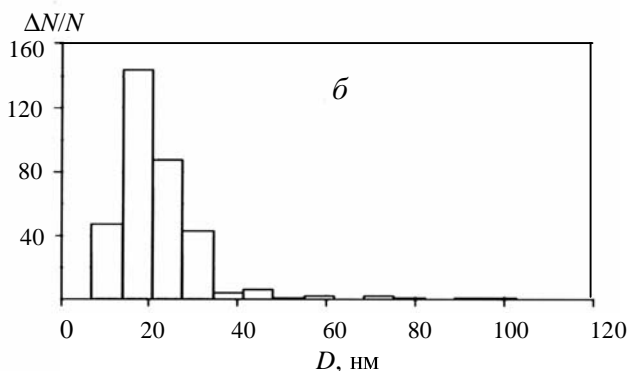
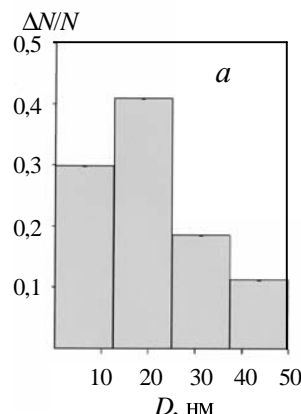


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам для катализаторов на XC72:

a — PdCo (50:50); б — PdFe (75:25)

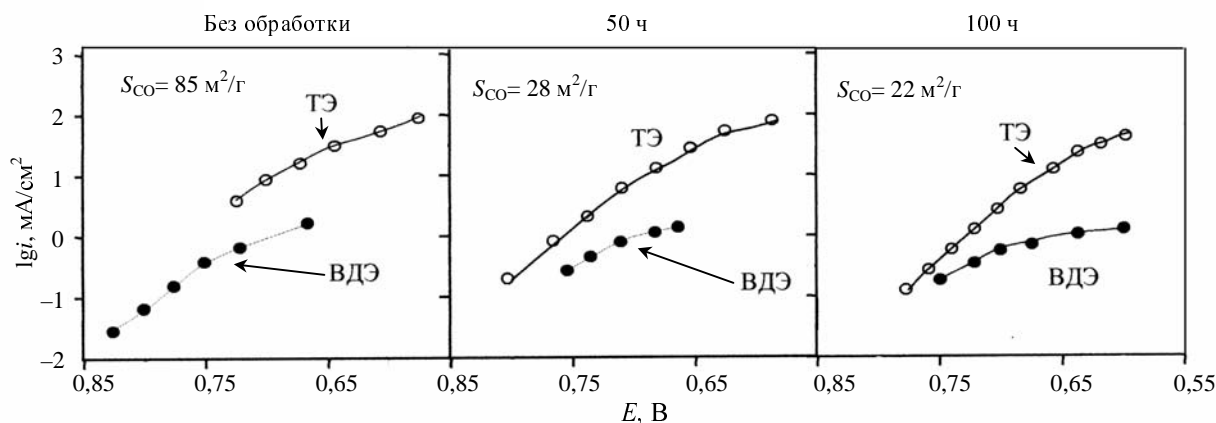


Рис. 2. Влияние времени кислотной обработки на электрокаталитическую активность PdCo/C катализатора в составе катода топливного элемента и на ВДЭ

тализатора (ВДЭ) и электродов на их основе (ТЭ) изменяется незначительно.

Применение анодных бинарных катализаторов на основе палладия повышает устойчивость системы к отравляющему действию примесей в водородном газе, полученном из органического топлива. После стандартной очистки водородный газ содержит 50–150 ppm CO и 20–70% (об.) CO₂.

На рис. 3 показано отравляющее влияние оксидов углерода (70 ppm CO или 20% (об.) CO₂) на характеристики водородо-воздушного ТЭ с коммерческим катализатором Е-ТЕК. С целью создания неплатинового катализатора, устойчивого к отравляющим примесям CO, в ИФХЭ РАН были синтезированы и исследованы три бинарных системы на основе палладия: PdRu; PdMo и PdAu [8]. В табл. 3 представлены размеры частиц металла (по данным РДА и РФЭС) и влияние CO на ток обмена $i_0^{H_2}$ в водородной реакции (по данным спектроскопии электрохимического импеданса в растворе 0,5 М H₂SO₄ при 60 °С) на палладиевых катализаторах по сравнению с платиновым Е-ТЕК. Ток обмена водородной реакции в случае бинарных систем несколько ниже по сравнению с платиной, а их устойчивость к отравлению CO существенно выше. Комплексные структурные и электрохимические исследования позволили объяснить природу эффекта повышения толерантности бинарных палладийсодер-

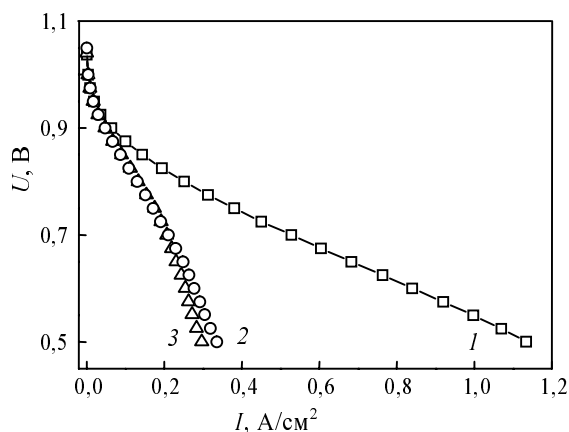


Рис. 3. Разрядные кривые водородо-воздушного ТЭ при использовании водорода различной чистоты:

Мембрана Нафюн-117, Pt катализатор Е-ТЕК, 80 °С; 1 – H₂; 2 – H₂ + 70 ppm CO; 3 – H₂ + 20% (об.) CO₂

жащих систем в отношении CO. Образование сплава в системе PdRu облегчает окислительную десорбцию CO. При атомном соотношении Pd : Ru = 50 : 50 потенциал максимума десорбции CO смещается в отрицательную сторону более чем на 0,4 В, что и обеспечивает снижение чувствительности к CO (рис. 4).

Таблица 3

Структурные характеристики и параметры окисления чистого водорода и с примесью CO на различных катализаторах, синтезированных на саже

Содержание металла 20% (масс.)

Катализатор	Фаза	Размер частиц, нм	$i_0^{H_2}$, А/Г _{мет}	$i_0^{H_2 + CO} / i_0^{H_2}$
Pt (Е-ТЕК)	Pt	2,8	4400	0,24 (226 ppm)*
PdRu(50:50)	Сплав, Pd, Ru	3 ÷ 5	1476	0,50 (500 ppm)
PdMo (70:30)	Pd	14 ÷ 18	1570	0,55(500 ppm)
PdAu (70:30)	Сплав, Au, Pd	6,0	1640	0,60 (500 ppm)

* В скобках показано содержание в водороде примеси CO

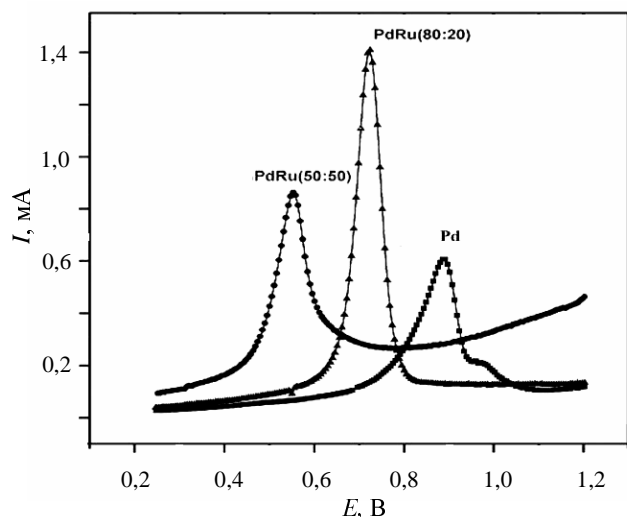


Рис. 4. Вольтамперные кривые десорбции СО на нанесенных на XC72 катализаторах:

0,5 М H₂SO₄; 60 °С. В скобках указано атомное соотношение металлов

В системе PdMo сплав не образуется, и частицы палладия декорированы оксидом молибдена. Как и в случае системы PtMo [9], ускорение окисления адсорбированного СО обусловлено функционированием пары Mo⁴⁺/Mo⁶⁺. В системе PdAu образование сплава и декорирование палладия наночастицами золота приводит к резкому снижению количества адсорбированного СО, поскольку на Au величина максимального заполнения СО не превышает 0,2.

Именно сильная адсорбция СО и СО₂ вблизи равновесного водородного потенциала на платине приводит к ее отравлению при использовании в ТЭ загрязненного водорода. В отличие от платины, на палладии СО₂ не адсорбируется [10], что было подтверждено данными спектроскопии электрохимического импеданса. Система PdRu эффективно заменяет платину при работе на водороде с примесями оксидов углерода. При использовании в качестве анодного катализа-

тора системы XC72 + PdRu примеси оксидов углерода в водороде приводят лишь к весьма небольшому снижению характеристик ТЭ. Создание бинарных катализаторов на основе палладия позволило перейти к разработке ТЭ, не содержащего платину. В результате была разработана конструкция мембранно-электродных блоков (МЭБ), проведена их частичная оптимизация в макетах ТЭ.

Этанольно-кислородный (воздушный) топливный элемент

Применение щелочных электролитов позволяет расширить круг металлов, которые можно использовать для создания бинарных каталитических систем без платины. Это обусловлено более мягкими условиями в отношении коррозии и ускорением реакции катодного восстановления кислорода [11] и простых спиртов [12] в щелочных электролитах по сравнению с кислотами. На примере электроокисления трех спиртов: метанола, этанола и глицерина в ИФХЭ РАН была впервые показана эффективность использования бинарных систем RuM, где M = Pd, Fe, Co и Ni. Используя термохимические методы, удается синтезировать наноразмерные катализаторы (табл. 4), активные в реакции окисления спиртов.

Наиболее важными следует считать результаты, полученные для электроокисления этанола. Этанол — это перспективное жидкое топливо для прямого окисления в низкотемпературных ТЭ. Величина удельной энергии для него составляет 8,05 кВт/кг против 6,1 кВт/кг для метанола. Этанол экологически безопасен, получается из биологически возобновляемого сырья. Ключевой проблемой в реализации эффективного окисления этанола является создание электрокаталитических систем, обеспечивающих разрыв С—С связи и достижение высоких фарадеевских коэффициентов окисления спирта. В кислых растворах и ТЭ с ТПЭ при использовании катализаторов на основе платины (PtRu, PtSn) конечным продуктом реакции является ацетальдегид или уксусная кислота [13]. Выход СО₂ не превышает 5% [14]. Таким образом, фарадеевский коэффициент использования этанола в ТЭ с

Таблица 4

Свойства различных каталитических систем для электроокисления спиртов

Содержание металла — 20%(масс.), носитель — сажа XC72

Каталитическая система	Средний размер частиц, нм	Удельная активность (А/г кат.)* и оптимальный состав при окислении		
		СН ₃ ОН	С ₂ Н ₅ ОН	С ₃ Н ₅ (ОН) ₃
Pt, E-ТЕК	3÷4	70	1,5	29
Ru	4÷8	1,5	3,0	35
Pd	6÷14	15	—	—
PtRu, E-ТЕК	3÷5	68 (50:50)	—	—
PdRu	4÷6	38 (50:50)	10 (50:50)	—
RuCo	6	2 (84:16)	18 (84:16)	30 (84:16)
RuNi	2,5÷3,5	1,9 (68:32)	21 (68:32)	57 (92:8)
RuFe	4÷6	2,9 (80:20)	16 (84:16)	20 (84:16)
RuFePd	7÷8	19,5 (78:18:4)	22 (78:18:4)	—

* Активность измерена при E = 0,43 В; электролит — 8 М КОН + 4 М спирт; 60 °С

ТПЭ не превышает 30%. При этом образующаяся уксусная кислота прочно адсорбируется и отравляет катализатор. В щелочных электролитах с использованием катализаторов RuM (M = Ni, Fe, Co) [15] достигается существенно более глубокое окисление этанола и в оптимальных условиях работы анода ТЭ со щелочным электролитом фарадеевский коэффициент составляет 70—80%. В табл. 5 представлены типичные результаты хроматографического определения выхода CO₂ в условиях работы спиртового анода ТЭ со щелочным электролитом.

Таблица 5

Электроокисление 3 М раствора этанола на аноде с RuNi катализатором

E, В (о.в.э.)*	I, А	Q, Кл	Выход CO ₂ , %
0,40	0,38	1410	34,0
0,30	0,18	1430	53,0

* Электролит — 8 М КОН; 75 °С

Для систем, включающих Fe, Co и Ni, наблюдается экстремальная зависимость скорости окисления спиртов от соотношения Ru : M. Оптимальные значения составов каталитических систем представлены в табл. 4 (в скобках). На рис. 5 в качестве примера приведены данные для RuNi системы. При этом в случае этанола происходит не просто увеличение скорости реакции по сравнению с платиной, а качественно изменяется характер поляризационной кривой: исчезает гистерезис, возрастает плотность тока в практически важной области потенциалов (рис. 6).

Согласно данным РДА и РФЭС, образование сплавов не имеет места или незначительно в системах RuM (M = Ni, Co, Fe) при выбранных условиях синтеза. Наночастицы декорированы оксидами, например, никеля. Роль никеля заключается в диспергировании рутения и, по-видимому, в облегчении разрыва C—C-связи. Максимум активности в зависимости от состава катализатора наблюдается при оптимальном соотношении между скоростями дегидрирования, разрыва C—C-связи и доокисления фрагментов.

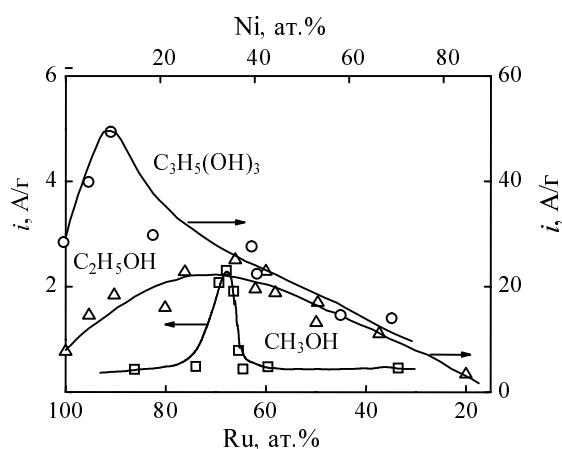


Рис. 5 Влияние атомного соотношения металлов на каталитическую активность в реакции окисления спиртов

Катализатор 20%(масс.) RuNi на XC72; 60 °С; E = 0,43 В; 8 М КОН + 4 М спирт

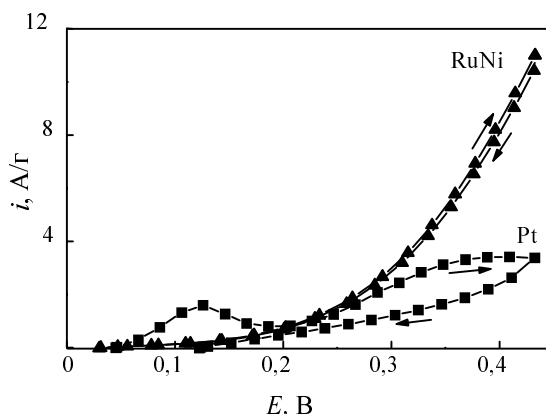


Рис. 6. Поляризационные кривые окисления этанола:

60 °С; 4 М КОН + 4 М C₂H₅ОН; катализаторы: 20%(масс.) Pt и 20%(масс.) RuNi (68 : 32) на XC72

На рис. 7 представлена схема МЭБ этанольно-воздушного ТЭ с электродами площадью 10 см². Двухслойный гидрофобизированный катод из ацетиленовой сажи [16] промотирован системой CoN₄ [17], толерантной к этанолу. На аноде была использована

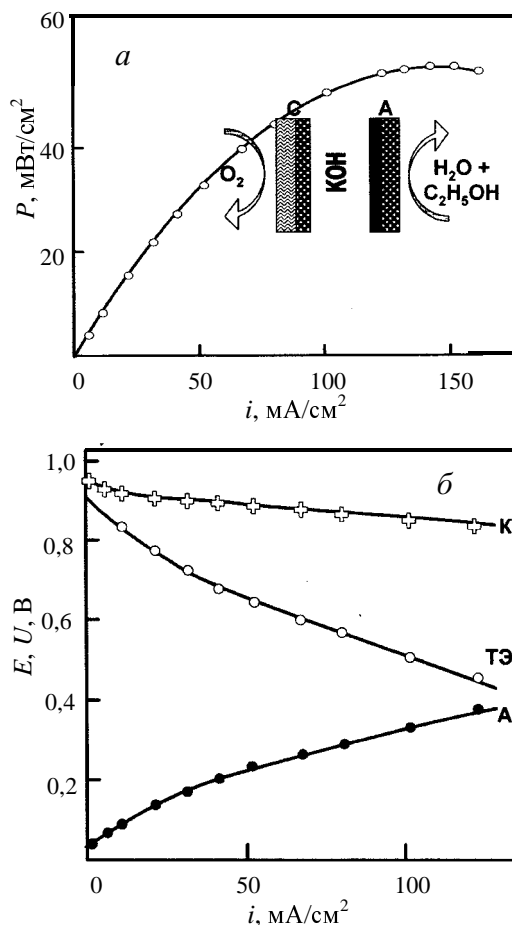


Рис. 7. Характеристики этанольно-воздушного топливного элемента с композитной ПБИ мембраной:

a — схема МЭБ и удельная мощность ТЭ в 8 М КОН + 4 М C₂H₅ОН; катод — CoN₄/C; анод — RuNi(68:32)/C; б — зависимость потенциалов катода (К), анода (А) и напряжения ТЭ от плотности тока

бинарная система RuNi, синтезированная на саже ХС72 [15]. Необходимым элементом конструкции МЭБ является композитная мембрана на основе полибензимидазола (ПБИ), которая формируется на поверхности анода и разделяет циркулирующий щелочной электролит (8 М КОН) и топливную смесь (4 М раствор этанола в воде). Использование такой топливной смеси требует введения оптимального количества ПБИ и в состав анода в качестве полимерного электролита.

Хотя катодный катализатор был устойчив к этанолу, проникновение последнего к катоду могло вывести его из строя. Жесткие требования к разделительной мембране потребовали проведения специальных исследований по ее оптимизации. Электропроводность (σ , См/см) и проницаемость по спирту (DK, см²/с) — две наиболее важные характеристики полимерной мембраны, которые определяют ее эффективность в топливном элементе с прямым окислением этанола. В качестве интегральной характеристики мембраны можно использовать отношение $\phi = \sigma/DK$ [18]. Чем выше ϕ , тем лучше подходит данный полимер. ПБИ, допированный щелочью, предпочтительнее Нафiona.

Проведение частичной оптимизации ансамбля анод/мембрана позволило при умеренной температуре 60 °С получить весьма высокие характеристики. При плотности тока 150 мА/см² (рис. 7) достигается удельная мощность 60 мВт/см². При непрерывном (~150 ч) разряде макета зарядного устройства мощностью 2,5 Вт фарадеевский коэффициент использования этанола составил около 80%.

Заключение

За последние два года в ИФХЭ РАН продемонстрирована реальная возможность создания эффективных заменителей платины в низкотемпературных ТЭ. Описанные в данной работе макеты водородовоздушного топливного элемента с твердым полимерным электролитом и палладийсодержащими катализаторами и ТЭ этанол—воздух со щелочным электролитом разработаны впервые и не имеют пока аналогов в мировой литературе.

Представленные данные являются результатом усилий большого коллектива сотрудников, которым авторы приносят искреннюю и глубокую благодарность. Следует также выразить признательность организациям, которые проявили заинтересованность и поддержали эти работы: Президиуму РАН, ОАО «ГМК

Норильский никель»; ЗАО Индепендент пауэр технолоджис, ВМВФ (Германия, Сетевая программа «Эффективное восстановление кислорода для электрохимического превращения энергии»), NEDO (Япония, Международная объединенная исследовательская программа в области энергетики и охраны окружающей среды).

ЛИТЕРАТУРА

1. The hydrogen economy: National research council and national Academy of engineering. The national academies press, Washington, D.C., 2004.
2. Hoogers G. First Workshop of the Network — Efficient Oxygen Reduction for the Electrochemical Energy Conversion». February 8—9, 2005, Ulm, Germany, Book of Abstracts. P. 14.
3. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.
4. Сайт <http://www.platinum.matthey.com>
5. Sovadogo O., Lee K., Oishi K., Mitsuhashi S., Kamiya N., Ota K.-I. Electrochem. Commun., 2004, v. 6, p. 105.
6. Tarasevich M.R., Chalykh A.E., Bogdanovskaya V.A. et al. Electrochim. Acta. 2006, v. 51, № 21, p. 4455.
7. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987, 247 с.
8. Rybalka K.V., Tarasevich M.R., Grafov B.M. et al. J. New Materials for Electrochemical Systems, (in press).
9. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Графов Б.М. и др. Электрохимия, 2005, т. 41, с. 840.
10. Grden M., Paruszewska A., Czervinski A. J. Electroanal. Chem., 2001, v. 502, p. 91.
11. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981, с. 104—165.
12. Petrii O.A. Handbook of Fuel Cells—Fundamentals. Technology and Applications. Ed. W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm. John Wiley and Sons, Ltd., 2003, v. 2. Ch 51.
13. De Souza J.P.I., Queiroz S.L., Bergamaski K., Gonzalez E.R., Nart F.C. J. Phys. Chem., 2002, v. 106, p. 9825.
14. Oliveira Neto A., Giz M.J., Perez J., Ticianelli E.A., Gonzalez E.A. J. Electrochem. Soc., 2002, v. 149, p. A272.
15. Tarasevich M.R., Karichev Z.R., Bogdanovskaya V.A. et al. Electrochem. Commun., 2005, v. 7, p. 141.
16. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984, 253 с.
17. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Современные проблемы физической химии. М.: Изд. дом «Граница», 2005, p. 378—389.
18. Тарасевич М.Р., Каричев З.Р., Богдановская В.А. и др. Электрохимия, 2004, т. 40, с. 745.