

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Новые PdAu/C катализаторы электроокисления водорода для анодов топливных элементов с твердым полимерным электролитом»

*Симонов Александр Николаевич, Пыряев Павел Андреевич*

#### *Введение*

В настоящее время топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТЭПЭ) рассматриваются как наиболее перспективный источник энергии малой и средней мощности. Однако широкому применению ТЭПЭ препятствует высокая стоимость вырабатываемой ими энергии, связанная, среди прочего, с высоким содержанием платины в катализаторах [1, 2]. Кроме того, использование Pt в качестве анодного катализатора накладывает высокие требования к чистоте водородного топлива из-за возможности отравления поверхности Pt монооксидом углерода (его содержание в наиболее доступном водородном топливе, получаемом риформингом углеводородов, достигает 0.1 об.%).

Перспективной заменой Pt катализаторов являются катализаторы на основе Pd. В работах [3, 4] впервые показано, что сплавы, полученные в результате напыления паров палладия на монокристалл Au(111), и биметаллические PdAu/C катализаторы, синтезированные путем нанесения на уголь Vulcan XC-72 ( $A_{БЭТ} = 222 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) коллоидных PdAu частиц из заранее сформированных зольей, проявляют большую активность в электроокислении  $\text{H}_2$ , содержащего примесь CO, по сравнению с Pt катализаторами. Оказалось, что уменьшение содержания палладия в составе PdAu сплава приводит к заметному увеличению каталитической активности Pd в реакциях ионизации и выделения  $\text{H}_2$  [3, 5, 6]. В работе [7] показано, что при субмонослойном покрытии палладием частиц Au диаметром 15-20 нм, иммобилизованных на углеродном материале с низкой удельной поверхностью ( $A_{БЭТ} = 6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), плотность тока обмена ионизации водорода, отнесенная к единице площади поверхности Pd, возрастает более чем в 2 раза, а в расчете на единицу массы Pd – почти в 100 раз.

В данном проекте предлагается новый подход к приготовлению PdAu/C катализаторов для электроокисления водорода. В качестве матриц для нанесения Pd будут использованы образцы Au/C, содержащие частицы золота со средним диаметром порядка единиц нанометров, что позволит снизить содержание Au в катализаторе без уменьшения суммарной величины площади поверхности каталитически активного металла. В настоящее время системы Au/C готовят чаще всего, осаждая на носителе коллоидные частицы металлического золота из заранее сформированных зольей. Однако этот способ трудоемок и дорог, к тому же продукты разложения восстановителей и ПАВ, используемых для получения и стабилизации зольей, остаются на поверхности катализатора и могут его дезактивировать. В данном проекте предлагается использовать в качестве соединений-предшественников комплексы Au(III) с

неорганическими лигандами, способные прочно закрепляться на поверхности углеродных материалов за счет реакций лигандного обмена с функциональными группами носителя. В предшествующих исследованиях [3, 7] для нанесения Pd на поверхность Au применяли методы вакуумного напыления и селективного электрохимического осаждения. Эти методы позволяют нанести контролируемо определенное количество Pd непосредственно на поверхность Au. Однако, эти подходы плохи с практической точки зрения ввиду своей сложности и высокой чувствительности к условиям эксперимента. В данном проекте, наряду с методом селективного электрохимического осаждения, предлагается апробировать более простой в техническом отношении способ приготовления PdAu/C который состоит из двух стадий: нанесение комплекса Pd(II) на высокодисперсную матрицу Au/C с последующим восстановлением H<sub>2</sub>. Предполагается, что соединения Pd(II) будут восстанавливаться на мелких частицах золота с образованием биметаллических частиц, что разрешено термодинамически. Также будет опробована обратная последовательность нанесения металлов.

В качестве носителя PdAu катализаторов предполагается использовать графитоподобный углеродный материал семейства Сибунит с удельной поверхностью  $A_{БЭТ} = 80 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  и высокой степенью кристалличности, который был специально с этой целью разработан в ИППУ СО РАН и отвечает основным требованиям к носителям катализаторов для анодов ТЭПЭ.

*Цель работы:* поиск удобных в практическом отношении методов синтеза катализаторов PdAu/C, обладающих высокой активностью в реакции электроокисления H<sub>2</sub> и устойчивых к действию примеси СО в водородном топливе.

*Основными задачами проекта* являются (i) изучение фазового состава, дисперсности и активности катализаторов PdAu/C в реакции электроокисления H<sub>2</sub> в присутствии и отсутствии СО в зависимости от способа их приготовления; (ii) исследования влияния мольного соотношения Pd:Au на активность катализатора PdAu/C, приготовленного выбранным способом; (iii) испытание наиболее активного катализатора PdAu/C в газодиффузионном электроде и сравнение его активности с активностью катализаторов Pt/C и Pd/C.

*Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

### **I полугодие**

1. Исследование влияния условий синтеза PdAu/C катализаторов на состав, морфологию и структуру нанесенных металлических частиц, а также на электронное состояние атомов металлов в этих частицах. Основные варьируемые параметры: состав поверхностных функциональных групп углеродного носителя, соединения-предшественники палладия и золота, способ и последовательность их нанесения, условия восстановительной обработки. Методы исследования: низкотемпературная адсорбция N<sub>2</sub>, рентгенофлуоресцентный анализ, РФА, ПЭМВР, РФЭС, XANES, EXAFS, электрохимические методы

(предпотенциальное осаждение меди, окисление адсорбированного монослоя СО), позволяющие получить информацию о поверхностном составе биметаллических частиц.

2. Селективное электрохимическое нанесение палладия на поверхность высокодисперсных частиц золота, закрепленных на углеродном носителе. Изучение влияния количества палладия, осажденного на поверхность частиц золота, на удельную каталитическую активность систем PdAu/C в реакции электроокисления водорода в присутствии и отсутствии примеси СО.
3. Приготовление выбранным способом серии катализаторов PdAu/C, отличающихся друг от друга составом биметаллических сплавных частиц. Охарактеризование полученных катализаторов с использованием методов, перечисленных в п. 1.

## **II полугодие**

4. Исследование зависимости активности катализаторов PdAu/C в реакции электроокисления водорода в присутствии и отсутствии СО от состава биметаллических частиц. Сравнение активности PdAu/C катализаторов с активностью Pt/C и Pd/C катализаторов в заданных условиях.
5. Синтез партии катализатора PdAu/C с содержанием Pd не менее 5% и оптимальным соотношением Pd:Au и его испытание в газодиффузионном электроде (полуэлементе).

*Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование*

На момент подачи заявки авторами отработаны все необходимые экспериментальные методики и получен ряд предварительных результатов, свидетельствующих о перспективности предлагаемого исследования.

Один из авторов заявки (П.А. Пыряев) с 2003 г, занимается исследованием катализаторов, содержащих наночастицы Au на поверхности оксидных носителей (важнейшие результаты этих исследований представлены в работах [8-11]). Им освоены многие известные методики приготовления и изучения таких катализаторов, выполнено систематическое исследование влияния способа приготовления систем Au/MO<sub>x</sub> на дисперсность и химическое состояние нанесенного золота и каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления СО. В последнее время при его активном участии предложены оригинальные способы синтеза наноструктурированных систем Au/C [12, 13], выполнено исследование зависимости активности и селективности катализаторов PdAu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции селективного гидрирования дивинила от поверхностного состава биметаллических частиц [14].

Другим автором заявки (А.Н. Симонов) освоены электрохимические методы отдельного определения площади поверхности золота и палладия в биметаллических частицах, отработаны приемы селективного электрохимического нанесения палладия на поверхность частиц золота и определения величин токов обмена для реакции ионизации водорода. На момент подачи заявки авторами получены предварительные результаты, свидетельствующих о

перспективности предлагаемых подходов к приготовлению PdAu/C катализаторов для реакции электроокисления  $H_2$ .

В предварительных экспериментах было показано, что удельная активность Pd, осажденного электрохимически на частицы Au со средним размером 3-4 нм, возрастает в большей степени, чем для образцов, исследованных в [7]. Полученные нами катализаторы демонстрируют заметно большую активность в окислении  $H_2$  в присутствии CO, чем Pt/C.

В распоряжении авторов заявки имеется оборудование, необходимое для приготовления катализаторов: химическая посуда, магнитные и механические мешалки, фильтры, рН-метр, вакуумный узел для сушки образцов, термошкаф для их прокаливания, газораспределительный узел с проточной установкой для термической обработки образцов в различных газовых средах. Для проведения электрохимических измерений будет использовано следующее оборудование: потенциостат AUTOLAB Pgstat30, оснащённый модулем ScanGen, электрохимические ячейки стандартной трех-электродной конфигурации, вращающийся дисковый электрод, газодиффузионный электрод.

#### *Использованная литература*

1. H. A. Gasteiger, E. A. Panels and S. G. Yan, J. Power Sources, 2004, 127, 162–171.
2. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons, New York, 2003.
3. T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic and P. N. Ross, Electrochim. Acta, 2003, 48, 3823–3828.
4. T. J. Schmidt, Z. Jusys, H. A. Gesteiger, R. J. Behm, U. Endruschat and H. Boennemann, J. Electroanal. Chem., 2001, 501, 132–140.
5. S. Pandelov and U. Stimming, Electrochim. Acta, 2007, 52, 5548–5555.
6. L. A. Kibler, ChemPhysChem, 2006, 7, 985–991.
7. P. S. Ruvinsky, S. N. Pronkin, V. I. Zaikovskii, P. Bernhardt and E. R. Savinova, Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10, 6665–6676.
8. Семянников П.П., Мороз Б.Л., Трубин С.В., Жаркова Г.И., Пырьев П.А., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И., Ж. структ. химии, 2006, т.47, №3, 473-479.
9. B.L. Moroz, P.A. Pyrjaev, V.I. Zaiikovskii, S.Ph. Ruzankin, T.V. Larina, V.F. Anufrienko, V.I. Bukhtiyarov, III Международная конференция “Catalysis: Fundamentals and Application”, 20-24 июля, 2007 г., Новосибирск, т. 1, стр. 140-141
10. Б.Л. Мороз, П.А. Пырьев, В.И. Бухтияров, Всероссийская конференция «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта (КАТЭК 2007)», 11-14 декабря 2007 г., Санкт-Петербург, Т. 2, стр. 75-77.
11. Moroz B.L., Pyrjaev P.A., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I., Catal. Today, DOI: 10.1016/j.cattod.2008.10.038, 2009.
12. П.А. Пырьев, Б.Л. Мороз, А.В. Нартова, В.И. Зайковский, Э.М. Мороз, В.И. Бухтияров, Тез. докл. VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 4-9 сентября, 2008, 65-66.
13. P.A. Pyrjaev, B.L. Moroz, V.I. Bukhtiyarov, готовится к публикации, 2009.
14. П.А. Пырьев, П.Е. Плюснин, Б.Л. Мороз, Ю.В. Шубин, С.В. Коренев, В.И. Бухтияров, готовится к публикации, 2009.