

Е.В. СМЕРНОВА, аспірант, *Н.Д. КОШЕЛЬ*, докт. хим. наук, УДХТУ

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ СИСТЕМЫ С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ МФ-4СК-101

У роботі викладені матеріали дослідження кінетики іонізації водню в тонкому пористому графітовому шарі, який активований катализаторами та частково імпрегнован в полімерну протонопровідну мембрану.

In work the materials of research kinetic of hydrogen ionization in the thin porous graphite layer activated by catalysts and partially introduced on the proton exchange polymeric membrane are stated.

Активный слой анода топливного элемента, в котором происходит электрохимический процесс ионизации H_2 , представляет собой тонкий (около 100 мкм) пористый слой активированного катализатором высокопористого графита, включающего частицы гидрофобизатора.

Экспериментальная установка. Исследования выполнены на водородо-водородной электролизной ячейке [1]. Ячейка состоит из двух частей – анодно-мембранного блока и катодной полуячейки, заполненной свободным электролитом (серная кислота).

Результаты экспериментов и обсуждение. При изучении процессов непосредственно на электроде в условиях, близких к условиям работы источника тока, на собственно электрохимический процесс накладывается тормозящее влияние различных транспортных стадий процесса. Поэтому кинетические характеристики процесса можно сравнивать только по интегральному показателю – поляризационному сопротивлению, или плотности тока при фиксированном потенциале 0,2 В.

Наиболее распространенный катализатор электрохимического окисления водорода - платина, обычно в комбинации с другими металлами этой группы. Однако ввиду высокой стоимости платины основное направление работ – сокращение расхода платины и поиск новых катализаторов.

Известно [2], что металлический рений, полученный при термическом разложении кластерных галогенокарбоксилатов дирения(III), может быть использован в качестве катализатора в процессах органического синтеза. Поэтому ожидали, что каталитическое действие рения может проявиться и в процессе прямого электрохимического окисления водорода. Рений на поря-

док дешевле платины, что и вызывает интерес к нему как к возможному каталитически активному материалу.

Металлический рений и его нерастворимые соединения осаждали на поверхность графитового порошка из растворов комплексных соединений. Для оценки каталитического действия рения и его соединений была изготовлена серия электродов, содержащих рений в трех различных формах – металлической, оксидной и сульфидной, с различными концентрациями этих веществ на графитовом носителе.

Каталитическую активность электродов изучали потенциостатическим методом.

Электроды, активированные металлическим рением, при поляризациях до 1 В никакой активности не обнаруживают. Возможно, что металлический рений вообще не является катализатором реакции ионизации водорода. Однако в данном случае есть более вероятная причина отсутствия активности. По технологии осадок рения необходимо прокалывать при температуре 800 °С, при этом значительно изменяется структура и резко уменьшается пористость и удельная поверхность графита. Платинированный графит после аналогичного прокалывания также полностью теряет каталитические свойства.

Диоксид рения, как и металлический рений, также не обнаруживает никакой каталитической активности, хотя при активации температура не превышала 90 °С.

Сульфид рения Re_2S_7 является одним из наиболее устойчивых соединений. В отличие от Re и ReO_2 он обнаруживает заметную активность, хотя и значительно уступает платине (рисунок (а)). При включении тока начальный ток такой же, как и на платине, однако через 5 – 10 с падает до постоянного уровня, указанного на рисунок (а), что связано, по-видимому, с замедленной десорбцией одного из продуктов реакции. Наблюдается четко выраженная пропорциональность между активностью и концентрацией Re_2S_7 в активном слое.

Были исследованы также платиновые катализаторы, синтезированные с применением методов золь-гель технологии в виде золя на основе тетраэтоксисилана [3], с концентрациями платины 2 – 4 г/л. В активном слое содержание платины изменяли в пределах от 0.05 до 0.45 мг/см².

На рисунке (b) представлена зависимость плотности тока водородного электрода от содержания платины.

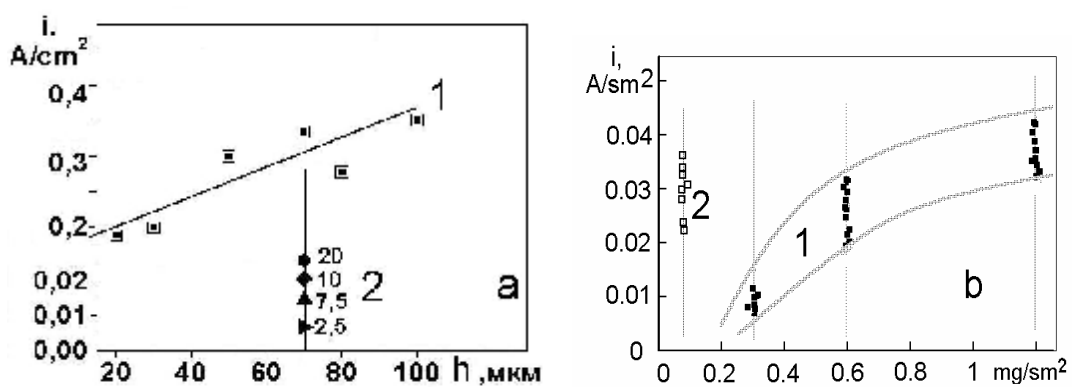


Рисунок.

а – зависимость активности электродов, содержащих Pt (1) и Re₂S₇ (2) от толщины активного слоя. Содержание Pt в активном слое 10 %, Re₂S₇ – 2,5 ÷ 20 % (числа на графике). $E = 0.2$ В (нвэ).

б – зависимость плотности тока водородного электрода от поверхностной концентрации Pt. $E = 0.15$ В. Pt: 1 – осажденная химически, 2 – полученная из золя.

Активность электрода, в котором платина получена химическим осаждением, увеличивается пропорционально ее содержанию. Эта закономерность сохраняется до 1 мг/см². В то же время при активации графита золом на основе тетраэтоксисилана такие же поляризационные характеристики получаются при содержании платины на порядок меньше – около 0.04 мг/см². Такую эффективность работы катализатора можно связать с наноразмерным состоянием агрегатов платины (0.5 – 2.5 нм), равномерно распределенными по поверхности носителя. Плотность распределения наночастиц платины составляет по данным электронной микроскопии $\sim 7 \cdot 10^{11}$ частиц/см².

Работа выполнялась при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект № Ф25/561-2007.

Список литературы: 1. Кошель Н.Д., Серебритский В.М., Смирнова Е.В. Установка для исследования процесса ионизации водорода в системе с твердополимерным электролитом // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №. 3. – С. 161 – 163. 2. Мельник С.Г., Штеменко А.В., Носенко А.В. Изучение каталитического действия металлокерамического материала на основе рения // IV Украинская научно-техническая конференция по катализу. – Северодонецк, 2004. – С. 25. 3. Шилова О. А., Шилов В. В., Кошель Н. Д., Козлова Е. В. Формирование каталитических слоёв из золей на основе тетраэтоксисилана для использования в полимерных топливных элементах // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30, №. 1. – С. 132 – 136.

Поступила в редколлегию 07.04.08.