

Южный федеральный университет

**Химический факультет
Кафедра неорганической химии**

"Разработка методов получения высокодисперсных проводящих оксидов - носителей платинового катализатора для низкотемпературных топливных элементов"

Выполнил: Фахрутдинов Руслан
Науч. Руков.: Налбандян В.Б.

2015

Принцип работы низкотемпературного ТЭ

Водородный топливный элемент (ТЭ) представляет собой электрохимическое устройство, преобразующее энергию реакции соединения водорода с кислородом напрямую в электричество, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. **Энергетический КПД** ТЭ значительно выше, чем у традиционных энергоустановок и может составлять **80%**.



Принцип работы заключается в процессе расщепления молекул водорода на аноде на протоны и электроны, перенос протонов через протон-обменную мембрану, а свободные электроны проходят через нагрузку потребителя. На катоде восстанавливается молекулярный кислород и образуется вода.

В результате работы выделяется вода и тепло. Это делает источники энергии на ТЭ экологически чистыми.

Основные препятствия для коммерциализации ТЭ

Последние несколько лет ведутся непрерывные исследования новых решений для ТЭ по таким направлениям как:

- **Катализаторы с низким содержанием платины.** По данным 2005 года для двигателя автомобиля мощностью 50 кВт нужно около 100г Pt, по нынешним ценам это 4000\$. Чтобы представлять альтернативу для ДВС нужно использовать примерно в 4 раза меньше Pt, чем используется в существующих ПОМТЭ.

- **Катализаторы с высокой толерантностью к примесям в водороде.** Платина легко и необратимо отравляется окисью углерода (CO) и сероводородом (H₂S) – примесями, присутствующими в дешевых топливах, таких как реформинг-газ (продукт конверсии органического топлива).

- **Источники водорода нового поколения.** Для ПОМТЭ нужен водород с чистотой не менее 99,5%. **А так же способы безопасного, компактного и обратимого хранения водорода в условиях внешней среды.**

- **Влагонезависимые протонно-обменные мембраны.** Проводимость перфторированных сульфокатионитных ПОМ типа Nafion достигает высокого значения (10 Ом/см) только при наличии воды. Влагонезависимые ПОМ должны позволить повысить температуру работы ТЭ, то это приведет к уменьшению отравления Pt. Уже при температуре 160°C в топливе может присутствовать до 1% CO.

Повышение эффективности катализатора

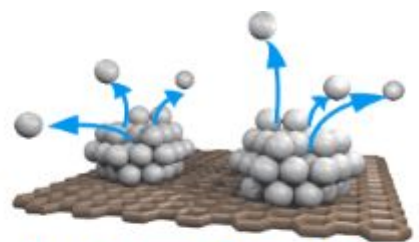
Моя работа связана с первыми двумя направлениями т.е. с повышением эффективности электрокатализатора и заключается в поиске альтернативных материалов в качестве носителя наночастиц Pt.

Требования к материалу для носителя катализатора:

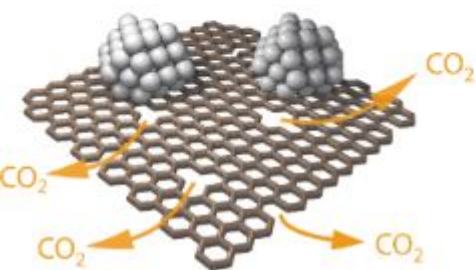
- **Высокая площадь поверхности**, чтобы улучшить диспергирование Pt и поддерживать высокую площадь электрохимически активной поверхности (ECSA);
- **Высокая электропроводность**;
- **Длительная электрохимическая стабильность** в условиях эксплуатации ТЭ;
- **Хорошее взаимодействие** между материалом носителя и катализатором.

Деградация системы Pt /C

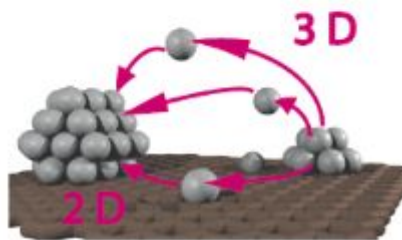
Сейчас в коммерческих катализаторах для наночастиц Pt применяется углеродный носитель типа сажи (марки Vulcan XC-72 и др.). Но в окислительной атмосфере при каталитическом действии платины, рабочей температуре около 80°C и резких колебаниях потенциала он постепенно выгорает, что приводит к деградации катализатора.



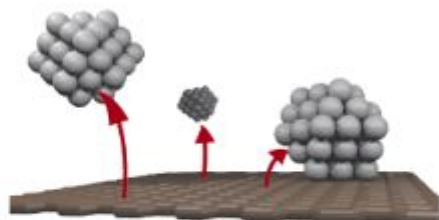
Platinum Dissolution



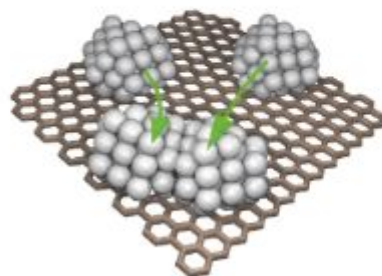
Carbon Corrosion



Ostwald Ripening



Particle Detachment



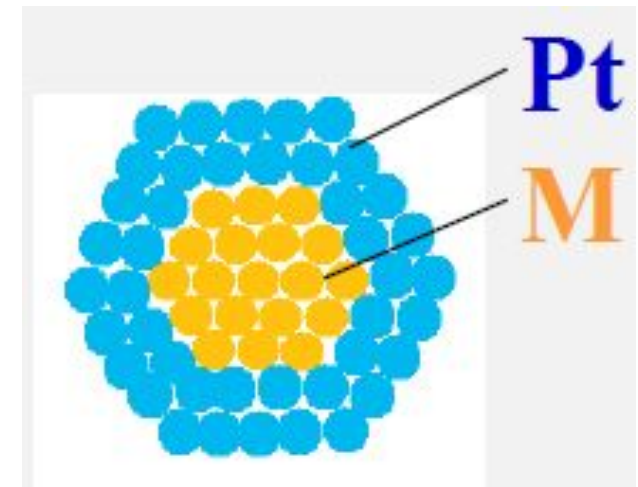
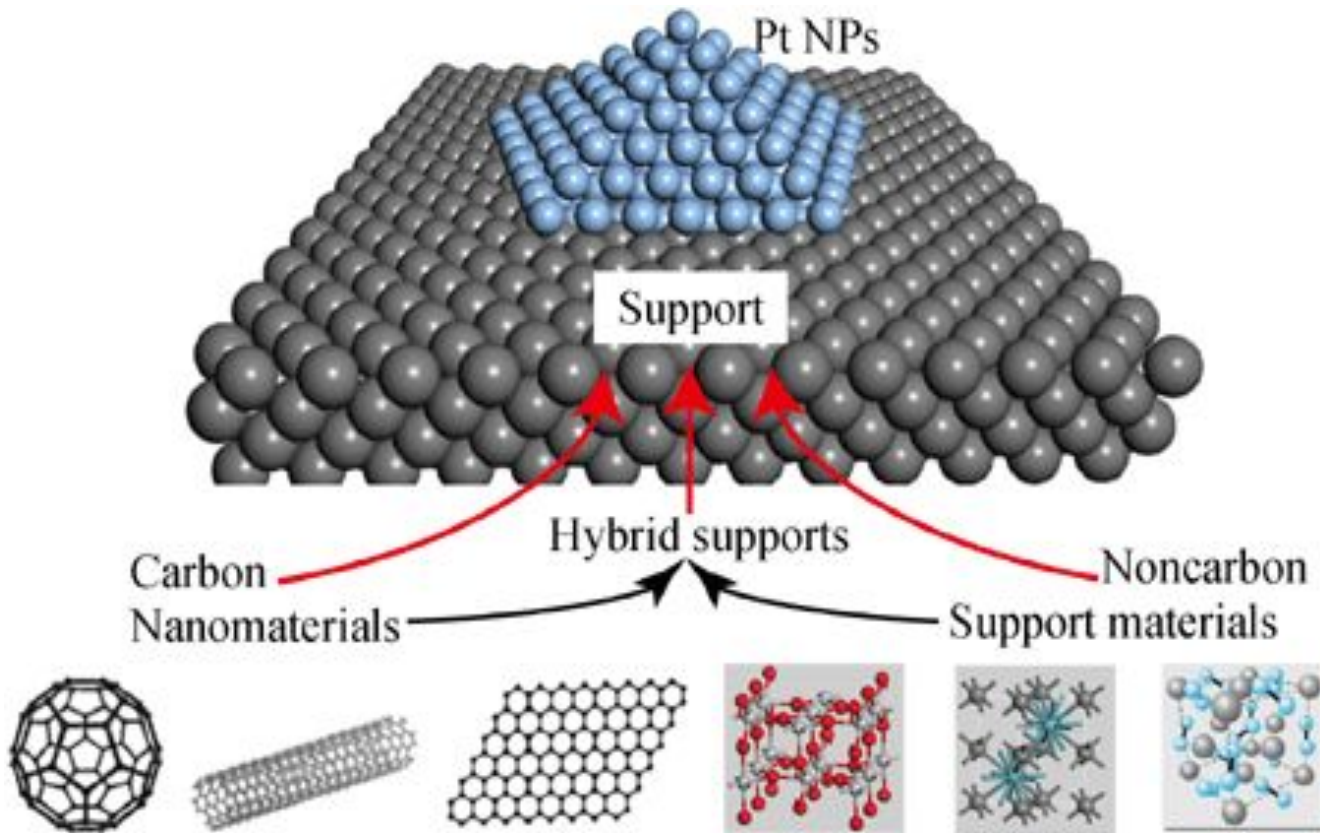
Agglomeration

Коррозию углерода называют **первичным процессом деградации**, которая может быть причиной вторичных процессов, таких как **отрыв частиц платины или их агломерация**.

А постепенная деградация неизбежно приводит к снижению активности катализатора, тем самым определяя конец жизни топливного элемента в целом.

Возможные типы электрокатализаторов на основе Pt для низкотемпературных ТЭ

- Наночастицы Pt и ее сплавов
- Высокодисперсные катализаторы на С- или оксидном носителе
- Катализаторы с особой структурой (например "ядро-оболочка")



Цель и задачи

- **Моя цель заключается в том, чтобы найти приемлемую методику получения в наших условиях проводящих оксидных порошков SnO₂ с гетеровалентным легированием Sb или Nb и нестехиометрического оксида вольфрама и проверить их пригодность для носителя платинного катализатора.**
- Мои задачи - синтезировать вещества через водные растворы, провести разные варианты термообработки, измерить проводимость и сделать РФА полученных образцов.



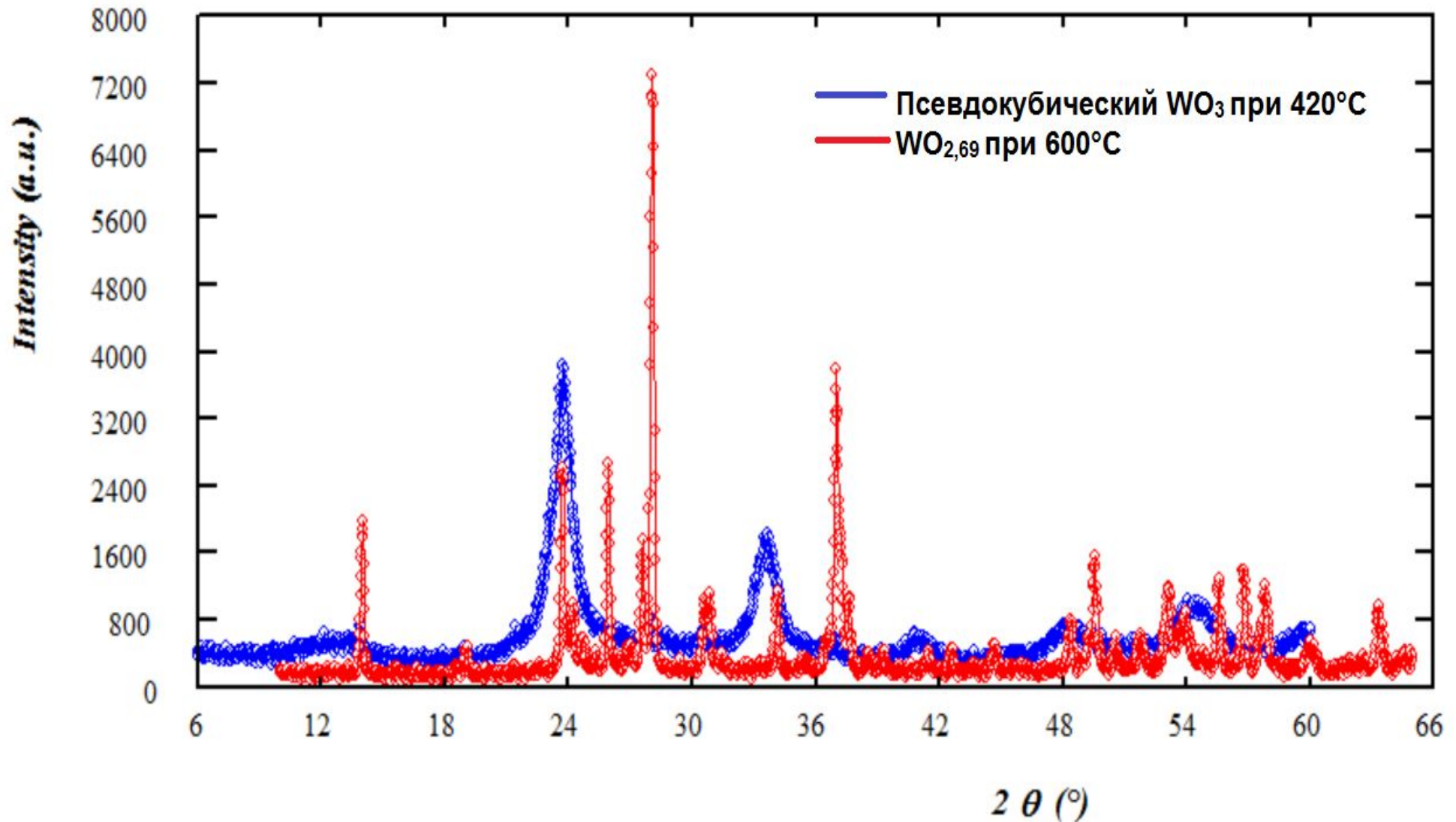
Синтез проводили следующим образом: в качестве исходного вещества брали навеску **вольфрамата калия** (K_2WO_4) растворяли ее в дистиллированной воде и прикапывали в стакан, при интенсивном перемешивании и нагревании ($T = 55^\circ\text{C}$), к **раствору серной кислоты** (20%). Так же для восстановления вольфрама в раствор кислоты был добавлен цинк. Сразу начал выпадать синий осадок (вольфрамовая синь, где часть вольфрама имеет с.о. ниже +6).



Полученный осадок отсасывали и промывали до удаления кислоты. Затем подвергали термической обработке при **600°C в течение 30 мин. в атмосфере водорода**, чтобы предотвратить окисление, иначе осадок светлеет и превращается в стехиометрический, не проводящий WO_3 .

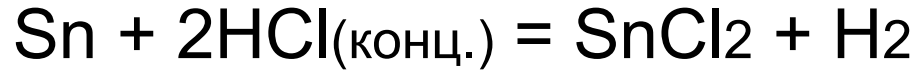
Часть образца дополнительно прокалили в течении часа **при 650°C на воздухе** и по прибавке массы (предположив что произошло окисление до WO_3 т.к. окраска из синей стала желтой) установили формулу **$\text{WO}_{2,69}$** т.е. анион дефицитная структура.

Рентгенограммы $WO_{2,69}$ и WO_3



SnO₂-6%Nb

Синтез: металлическое олово растворяли в соляной кислоте

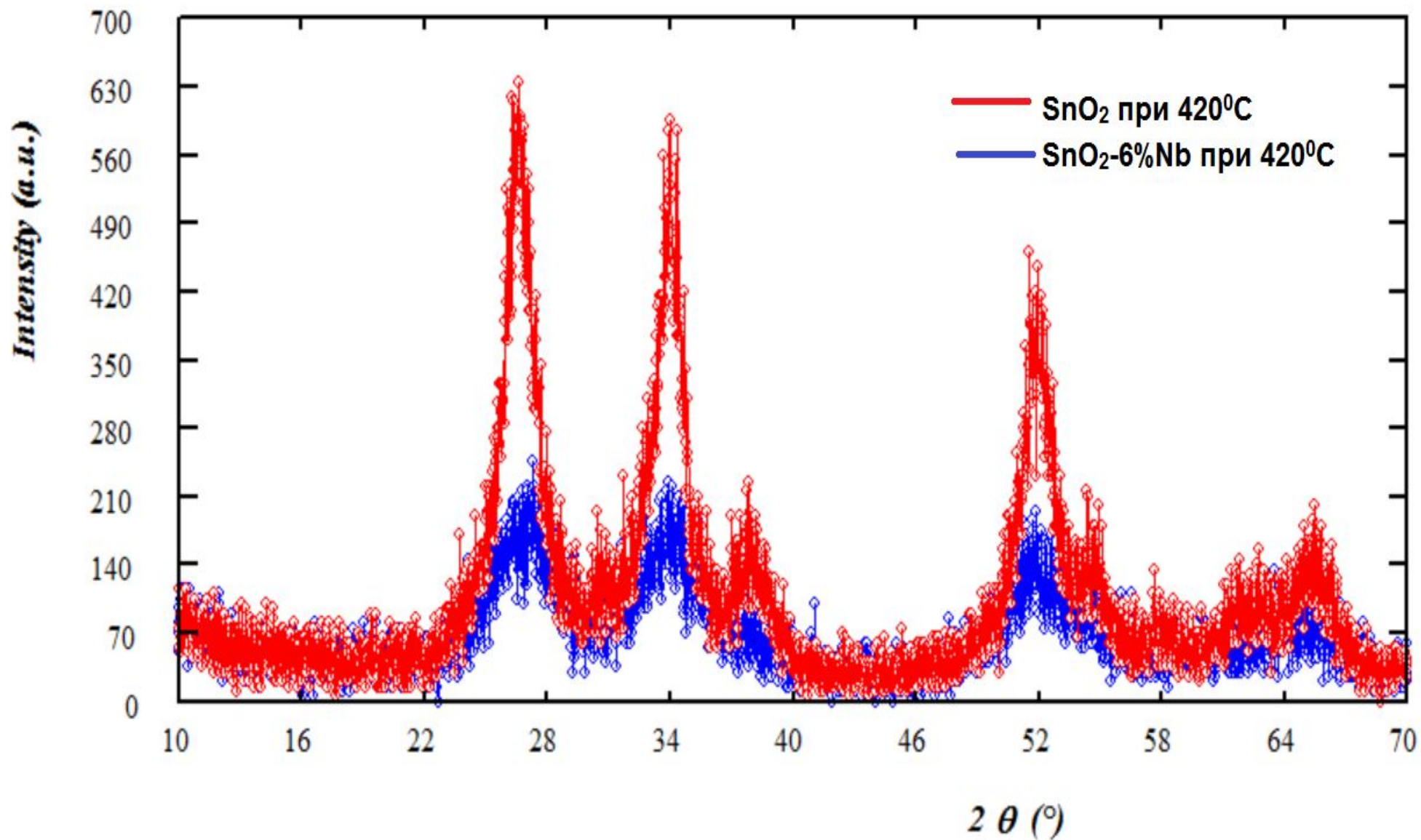


Полученный раствор делили на две части:

- **Первую часть** осаждали раствором аммиака до диоксида олова (для восстановления Sn^{+2} до Sn^{+4} добавляли перекись водорода).
- **Вторую часть** так же осаждали раствором аммиака до диоксида олова, но легированного 6 мол.% Nb (для этого навеску LiNbO_3 растворяли в серной кислоте).

Осадки фильтровали и промывали до удаления аммиака. Затем подвергали термической обработке при 420°C в течение 1 часа на воздухе.

Рентгенограммы SnO₂ и SnO₂-6%Nb



SnO₂-7%Sb

Синтез: сначала получили хлорид олова (тем же способом) и хлорид сурьмы (для этого навеску Sb₂O₃ растворяли в соляной кислоте. Эти хлориды перемешали и разделили на две части:

- первая часть - совместное осаждение хлоридов аммиаком с добавлением ПАВ (для повышения пористости).
- вторая часть - совместное осаждение хлоридов аммиаком.

Осадки фильтровали и промывали до удаления аммиака и ПАВа. Затем подвергали термической обработке при 145°C и 530°C в течение 1,5 часов на воздухе.

Рентгенограммы SnO₂-7%Sb с ПАВ

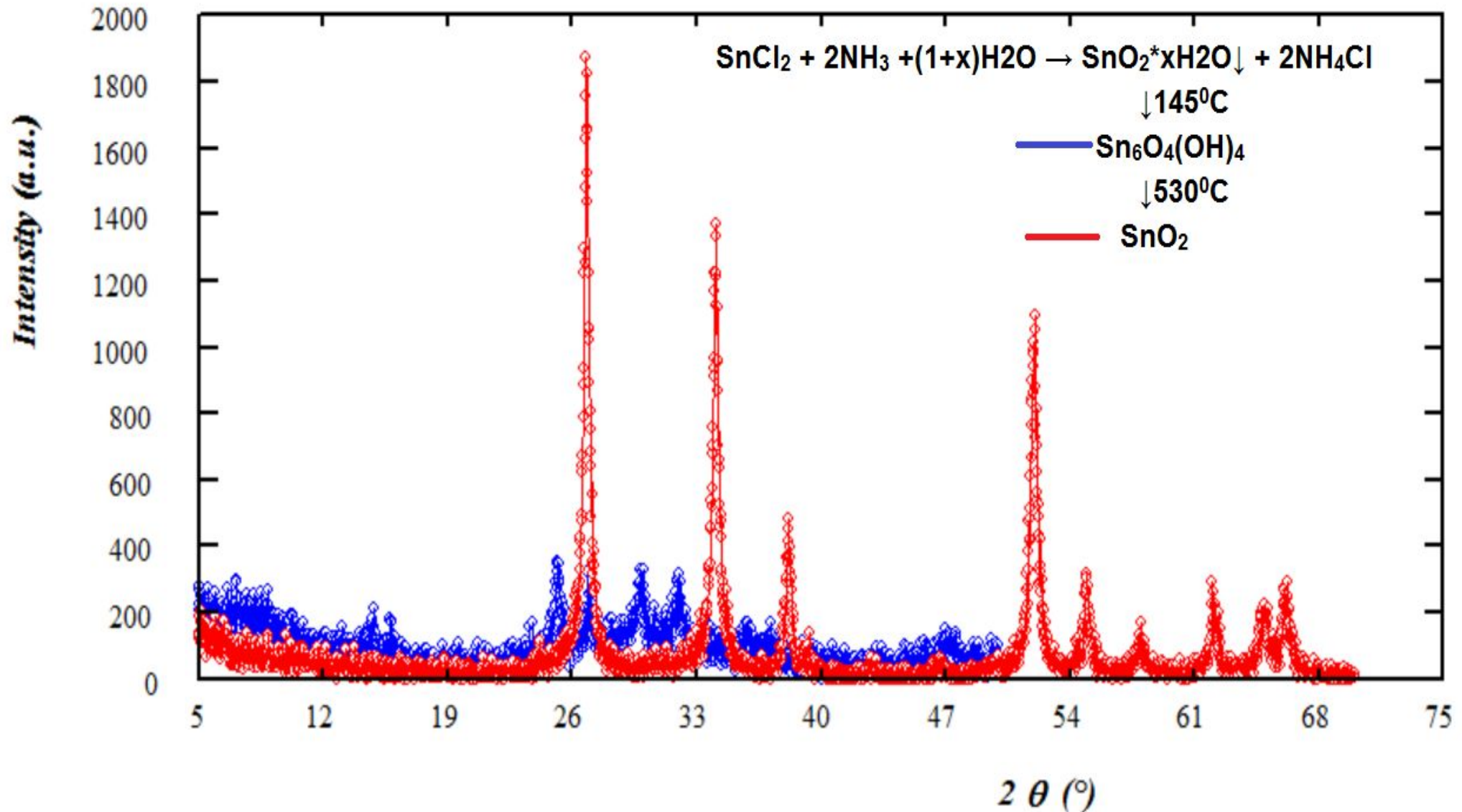


Таблица проводимости образцов

образец	T°С	Время	σ , См/см
WO _{2,69}	600 (атм. H ₂)	30 мин.	$1,7 \cdot 10^{-4}$
SnO ₂ -6%Nb	420	1 час	$8,2 \cdot 10^{-4}$
SnO ₂	420	1 час	$2 \cdot 10^{-4}$
SnO ₂ -7%Sb (с ПАВ)	145	1,5 часа	$1,4 \cdot 10^{-5}$
SnO ₂ -7%Sb	145	1,5 часа	$5,6 \cdot 10^{-5}$
SnO ₂ -7%Sb (с ПАВ)	530	1,5 часа	0,66
SnO ₂ -7%Sb	530	1,5 часа	1,57

Вывод и планы

- Пока не удалось получить хорошо проводящие порошки $\text{SnO}_2\text{-Nb}$ и $\text{WO}_3\text{-x}$, в первом случае причина пока не понятна, а во втором вероятно поверхностное окисление частиц.
- При легировании SnO_2 сурьмой получены порошки с достаточно высокой удельной электропроводностью - порядка 1 См/см .
- Теперь нужно получить большее количество образцов, изменяя содержание сурьмы и / или температуру обработки. И передать эти образцы на кафедру электрохимии, дальнейшие действия будут зависеть от результатов по исследованию поведения Pt на этих оксидных материалах.