

М. И. Валитов, Т. И. Исмаев, А. А. Карасик,
О. Г. Синяшин, М. К. Кадиров

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ключевые слова: водородная энергетики, катализатор, топливные элементы, окисление водорода.

В топливном элементе на основе протонообменной мембраны качестве катализаторов испытаны комплексы никеля (II) с циклическими бисдифосфиновыми лигандами, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Получены диагностические характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) на основе молекулярных катализаторов в составе топливного элемента.

Keywords: hydrogen economy, molecular catalysis, fuel cells, hydrogen reduction, fullerene.

A bis-diphosphine nickel complexes with pendant amines $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ has been tested in polymer electrolyte membrane fuel cells. A membrane electrode assembly was made as a sandwich of $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)_2]^{2+}/\text{Vulcan XC-72} + \text{Nafion ionomer-coated anode}$, a Nafion 212 membrane, and $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)_2]^{2+}/\text{Vulcan XC-72} + \text{Nafion ionomer-coated cathode}$.

Введение

Сегодня электроэнергия играет важную роль во всех странах, поэтому рост и развитие страны без учета производства электроэнергии кажется невозможным. До сих пор ископаемые виды топлива были важным источником энергии, но неконтролируемое использование этих ресурсов и их ограниченность привела к тому, что человечество начинает все более активные поиски новых источников энергии.

Природными возобновляемыми источниками энергии, в порядке убывания частоты использования, являются: солнечная энергия, энергия ветра, энергия воды, геотермальная энергия, атомная энергия, энергия биогаза, энергия биомассы или биотоплива, энергия водорода и топливных элементов. Легкость получения водорода из воды, его распространенность, а также его экологические характеристики являются теми особенностями, которые выделяют водород среди других элементов альтернативной энергетики. Уже в ближайшем будущем, несомненно, водород и использование всего его потенциала будут первоочередными задачами. Сегодня наиболее эффективные устройства работающие на водороде – это топливные элементы (ТЭ) [1,2].

Однако обширная коммерциализация топливных элементов пока задерживается и главным сдерживающим фактором является стоимость вырабатываемого электричества. В топливных элементах одним из самых дорогих компонентов является катализатор, поскольку в коммерчески доступных топливных элементах в качестве катализатора используется платина, которая является дорогой и к тому же мало распространенной на Земле.

Конкурентную альтернативу платине в ТЭ могут составить молекулярные катализаторы, в особенности на основе комплексов никеля (II) с циклическими бисдифосфиновыми лигандами с различными заместителями при атомах фосфора и азота (Рис.1). Синтез и изучение свойств таких комплексов Ni активно ведутся в научной группе Даниэля

Дюбуа (США). Ими было опубликовано более десятка работ, посвященных изучению свойств таких катализаторов [3–10]. Большинство этих катализаторов показало ту или иную эффективность по окислению водорода и восстановлению протонов, что было подтверждено многочисленными электрохимическими экспериментами. Однако на сегодняшний день в литературе не встречается ни одной работы, посвященной испытанию таких никелевых катализаторов в топливных элементах. Поэтому, в данной работе мы хотим сообщить о впервые испытанных катализаторах $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bz}}_2)_2]^{2+}$ непосредственно в топливном элементе.

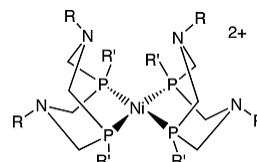


Рис. 1 – Структура комплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)_2](\text{BF}_4)_2$

Экспериментальная часть

Материалы и тестирование МЭБ. Углеродная сажа Vulcan XC-72 была приобретена у Cabot Corporation. Углеродная бумага Sigracet 25CC и протонпроводящая мембрана Нафлон 212 были приобретены у ООО «Поликом». Синтез и свойства используемых никелевых катализаторов были опубликованы нами ранее [11].

Изготовление МЭБ. Мембранно-электродные блоки были изготовлены из расчета рабочей площади электродов $1 \times 1 \text{ см}^2$. Приготовленные каталитические чернила наносились на газодиффузионный слой (углеродную бумагу) методом полива с использованием микродозатора порциями по 25 мкл. Между двумя подготовленными газодиффузионными слоями с нанесённым катализатором располагалась мембрана Нафлон 212 размером $2.5 \times 2.5 \text{ см}$, далее происходило прессование в течение 5 минут с постепенным охлаждением температуры от 145 до $\sim 80^\circ\text{C}$ при давлении 5 МПа. Для дальнейшего испытания готовый МЭБ помещался в

топливную ячейку между двумя графитовыми пластинами с рабочей областью $1 \times 1 \text{ см}^2$.

Тестирование МЭБ. Поляризационные кривые и кривые плотности мощности были записаны с использованием тестовой станции Elchem (США) с системой управления потоком и давлением газов MTS-A-150, системой управления газов HSA и с блоком электронной нагрузки ECL-150.

Результаты и обсуждение

Для проведения испытаний органических катализаторов в топливном элементе, они были иммобилизованы на углеродной подложке Vulcan XC-72. Однако для выполнения сравнительных измерений возникала необходимость создания МЭБ, где в качестве катализатора используется платина, иммобилизованная на углеродной подложке Vulcan XC-72. Синтез катализатора $\text{Pt}_{20}/\text{Vulcan XC-72}$ осуществлялся согласно модифицированной методике «полиол» [12], химическим восстановлением Pt из раствора H_2PtCl_6 на поверхности углеродной сажи в среде этиленгликоля. В качестве главного восстанавливающего агента был использован формальдегид.

Анализ изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, указывает на то, что электрокатализатор $\text{Pt}_{20}/\text{Vulcan XC-72}$ имеет распределение размеров частиц платины в диапазоне 2-5 нм. При этом частицы платины находятся на поверхности углеродной подложки и распределены достаточно равномерно (Рис. 2). Таким образом следует ожидать, что синтезированный катализатор будет иметь большую удельную активность.

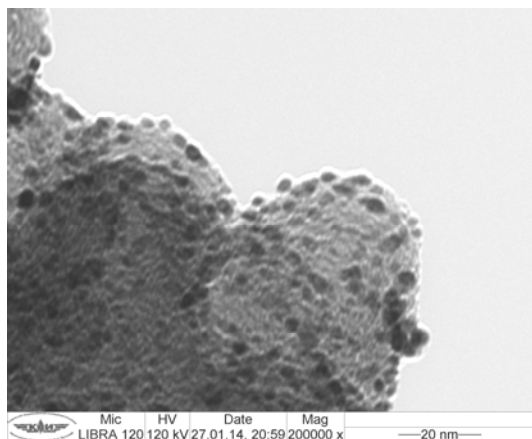


Рис. 2 – Изображение частиц платины на углеродной подложке Vulcan XC-72, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа

На рис.3 приведены диагностические кривые топливного элемента на основе платинового катализатора, плотность нанесения которого составляет 0.05 мг(Pt)/см^2 для каждой стороны. При 400 мВ плотность тока составляет 1.32 А/см^2 , а плотность мощности, соответствующая этому значению, составляет 517 мВт/см^2 . ТЭ, работающий на МЭБ с 0.05 мг(Pt)/см^2 , показывает близкие к оптимальным удельные энергетические характеристики,

поскольку при общем расходе платины 0.1 мг/см^2 , один киловатт установленной мощности можно получить используя 0.190 грамм платины, т.е. 0.19 г(Pt)/кВт . Такое содержание платины является достаточно хорошим показателем, при том что задачей, поставленной Министерством энергетики США (DOE, USA), является к 2015 году, по общему содержанию металлов платиновой группы в ТЭ, достичь значений 0.125 г/кВт при 0.125 мг/см^2 .

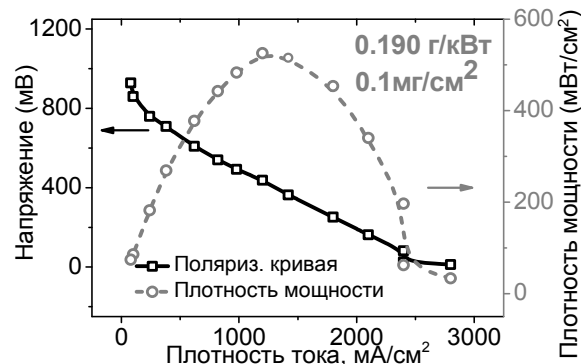


Рис. 3 – Поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока ТЭ на основе электрокатализатора $\text{Pt}_{20}/\text{Vulcan XC-72}$. Плотность нанесения катализатора, из расчёта на массу платины, составляет 0.05 мг/см^2 для анодной и катодной сторон

Топливный элемент на основе молекулярного катализатора $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$ выдаёт напряжение холостого хода, равное 405 мВ (Рис. 4), что несколько ниже, чем ожидаемое значение в 900 мВ, которое показывает ТЭ, работающий на платиновом катализаторе. Максимальная плотность мощности, при этом, составила 231 мВт/см^2 , которая достигается при плотности тока 880 мА/см^2 . Максимальная же плотность тока составила 1640 мА/см^2 .

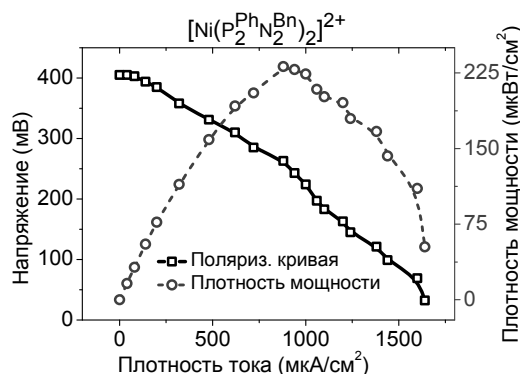


Рис. 4 – Поляризационная кривая и кривая плотности мощности, записанные при 90°C . Активная площадь – МЭБ: 1 см^2 ; катализатор на аноде – $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, на катоде – $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$; плотность нанесения катализаторов – 1 мг/см^2 , протонообменная мембрана – Нафтион 212, скорость потока насыщенного водой H_2 – 19 мл мин^{-1} , O_2 – 19 мл мин^{-1} ; влажность – 100%, сажа – Vulcan XC-72, углеродная бумага – Sigracet 25CC

Таблица 1 – Основные результаты испытаний комплексов никеля (II)

№	Анодный катализатор	Катодный катализатор	Напряжение холостого хода, [В]	Макс. плотность тока, [мкА/см ²]	Макс. плотность мощности [мкВт/см ²]
1	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$	0,360	1100	124,6
2	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$	0,405	1640	231,4
3	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$	Pt	0,623	1840	308
4	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$	Pt	0,741	2200	661,8
5	Pt	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$	0,419	28000	1420
6	Pt	$[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$	0,472	50400	3360
7	Pt	Pt	~1	$2,8 \cdot 10^6$	$525 \cdot 10^3$

Характеристики топливного элемента на основе $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ имеют значения, несколько уступающие значениям соответствующим катализатору $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$. Напряжение холостого хода составило 360 мВ, максимальная плотность мощности – 125 мкВт/см², а максимальное значение плотности тока – 1100 мкА/см². Это согласуется с литературными данными, где методом ЯМР высокого давления было показано, что азотные основания с фенильными заместителями имеют меньшее сродство к протону, чем соответствующий комплекс с бензильным заместителем [13]. Вероятно, это приводит к ограничению скорости межмолекулярного переноса протонов от катализатора к протонпроводящей мембране.

Помимо испытания топливных элементов, работающих полностью на органических катализаторах, также были проведены измерения, где молекулярный катализатор на основе комплекса Ni комбинировался Pt катализатором. Для этого были изготовлены МЭБ, где в одном случае на анодной стороне был использован катализатор на основе комплекса никеля, а на катодной – катализатор Pt₂₀/Vulcan XC-72, во втором случае, наоборот, Pt₂₀/Vulcan XC-72 применялся на стороне анодной, а катализатор на основе комплекса Ni был использован на катодной стороне. Такие эксперименты были проведены с обоими катализаторами, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$.

Такое перекрёстное использование катализаторов позволяет определить эффективность изучаемых катализаторов независимо друг от друга, либо в реакции окисления водорода, либо в реакции восстановления кислорода, поскольку сами катализаторы могут отличаться по эффективности в этих реакциях. Так кинетика реакций на разных электродах может существенно отличаться. Например, реакция восстановления кислорода на катоде ТЭ с платиновым катализатором, является лимитирующей из-за того что происходит своего рода «экранирование» поверхности катализатора электролитом и слоем гидроксильных ионов. В результате, число активных центров на поверхности платины уменьшается, а эффективность катализатора снижается [14,15].

Обобщённые данные испытаний комплексов Ni показаны в Таблице. В случае, когда молекулярные катализаторы использовались на анодной стороне, наибольшую эффективность опять же про-

явил комплекс $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, напряжение холостого хода составило 741 мВ против 623 мВ для фенил замещённого комплекса, а максимальная плотность мощности почти вдвое превысила таковую для комплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ и составила 662 мкВт/см² (п/п 3-4 в Таблице).

Полученные значения плотности мощности и плотности тока имеют значительно меньшие величины по сравнению с топливным элементом на основе Pt катализатора, однако широкие возможности варьировать структуру применяемых катализаторов в будущем позволят значительно улучшить получаемые характеристики. Тем не менее, полученные результаты для $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, почти в 10 раз превосходят по мощностным характеристикам существующий на сегодняшний день аналог ТЭ, где в качестве молекулярного катализатора используется пероксокомплекс $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{IV}}]$, для которого $V_{\text{xx}}=420$ мВ, а максимальная плотность мощности составляет 26 мкВт/см² [16].

Литература

1. М.К. Кадилов, М.И. Валитов, И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, О.Г. Синяшин, Вестник Казанского технологического университета, **6**, 255–262 (2010);
2. И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, И.Э. Исмаев, М.К. Кадилов, Вестник Казанского технологического университета, **15**, 3, 126–130 (2012);
3. C.J. Curtis, A. Miedaner, R. Ciancanelli, W.W. Ellis, B.C. Noll, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, Inorg. Chem. American Chemical Society, **42**, 1, 216–227 (2003);
4. J.Y. Yang, S. Chen, W.G. Dougherty, W.S. Kassel, R.M. Bullock, D.L. DuBois, S. Raugei, R. Rousseau, M. Dupuis, M. Rakowski DuBois, Chem. Commun. (Camb). The Royal Society of Chemistry, **46**, 45, 8618–8620 (2010);
5. C.J. Curtis, A. Miedaner, W.W. Ellis, D.L. DuBois, J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, **124**, 9, 1918–1925 (2002);
6. S.E. Smith, J.Y. Yang, D.L. DuBois, R.M. Bullock, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **51**, 13, 3152–3155 (2012);
7. J.Y. Yang, R.M. Bullock, W.J. Shaw, B. Twamley, K. Frazee, M.R. DuBois, D.L. DuBois, J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, **131**, 16, 5935–5945 (2009);
8. J.Y. Yang, R.M. Bullock, W.G. Dougherty, W.S. Kassel, B. Twamley, D.L. DuBois, M. Rakowski DuBois, Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, **39**, 12, 3001–3010 (2010);
9. A.D. Wilson, R.H. Newell, M.J. McNevin, J.T. Muckerman, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, **128**, 1, 358–366 (2006);

10. M. Hambourger, T. Moore, *Science*, **326**, 5958 –1355 (2009);
11. E.I. Musina, V. V Khrizanforova, I.D. Strel'nik, M.I. Valitov, Y.S. Spiridonova, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, M.K. Kadirov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, Y.H. Budnikova, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin, *Chemistry*, **20**, 11, 3169–3182 (2014);
12. А.С. Глухов, С.А. Григорьев, *Вестник МИТХТ*, **4**, 5, 91–96 (2009);
13. K. Frazee, A.D. Wilson, A.M. Appel, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, *Organometallics American Chemical Society*, **26**, 16, 3918–3924 (2007);
14. V. Mazumder, Y. Lee, S. Sun, *Adv. Funct. Mater. WILEY-VCH Verlag*, **20**, 8, 1224–1231 (2010);
15. A. Morozan, B. Jousset, S. Palacin, *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, **4**, 4, 1238–1254 (2011);
16. T. Matsumoto, K. Kim, H. Nakai, T. Hibino, S. Ogo *ChemCatChem*, **5**, 6, 1368–1373 (2013).

© **М. И. Валитов** – м.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, vmurad_5@mail.ru; **Т. И. Исмаев** – асп. каф. физики КНИТУ; **А. А. Карасик** – д.х.н., зам. дир. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН; **О. Г. Синяшин** – академик РАН, дир. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН; **М. К. Кадиров** – д.х.н., с.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, доц. каф. физики КНИТУ, kamaka59@gmail.com.