

На правах рукописи

Бельмесов Андрей Александрович

Электрокатализаторы для топливных элементов и сенсоров на основе платинированных оксидных систем

02.00.04 – физическая химия, химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель: Кандидат химических наук,
Левченко Алексей Владимирович.

Официальные оппоненты: Цирлина Галина Александровна, доктор химических наук, профессор; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, профессор;

Клюева Мария Евгеньевна, доктор химических наук, профессор; Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профобразования «Ивановская государственная медицинская академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации, зав. кафедрой

Ведущая организация: Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук, химический факультет, г. Екатеринбург

Защита состоится «18» ноября 2015 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1, корпус общего назначения ИПХФ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан « 21 » сентября 2015 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Джабиев Таймураз Савельевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Активное расширение сферы применения твердополимерных водородно-воздушных топливных элементов в последние годы предъявляет требования по увеличению срока их службы и снижению стоимости используемого водорода. Немаловажной задачей при этом становится мониторинг утечек водорода при его производстве и использовании в топливных элементах.

Основным препятствием для использования дешевого водорода, полученного риформингом углеводородов, является отравление каталитического слоя присутствующим СО. Присутствие уже 10 ppm монооксида углерода в водороде значительно снижает рабочие токи топливного элемента. Это связано с тем, что обычно в качестве катализатора используется платина на углеродном носителе. Сходные проблемы возникают при использовании электрохимических сенсоров для детектирования водорода в присутствии СО.

Одной из причин снижения эффективности работы топливного элемента в процессе эксплуатации является деградация каталитического слоя, которая может объясняться как агломерацией каталитических частиц, так и окислением углеродного носителя.

Для решения обеих задач требуется разработка новых электрокаталитических материалов, обладающих толерантностью к монооксиду углерода и устойчивых к окислительной деградации. Одним из вариантов решения поставленных задач является использование оксидных носителей для платины. Известно, что состав и свойства носителя могут изменять электрокаталитические свойства платины, а сами носители не подвержены окислительной деградации.

Цель работы

Создание новых электрокаталитически активных материалов на основе платинированных оксидов для электрохимических сенсоров и топливных элементов. Определение связи между составом электрокатализаторов и их электрокаталитическими свойствами в процессах окисления водорода и монооксида углерода и восстановления кислорода.

Научная новизна

Оптимизированы условия синтеза электрокатализаторов на основе платинированных оксидов в системах $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ и $Ti_{1-x}Nb_xO_2$.

Обнаружено, что порог протекания электронной проводимости в системе оксид- тонкие углеродные нанотрубки ($d = 1-5$ нм, $S_{уд} = 280$ м²/г) находится при 2.8 масс.% углеродных нанотрубок.

Установлено, что тип носителя не влияет на удельную активность платины в реакции электровосстановления кислорода.

Показано, что скорость процессов с участием монооксида углерода на полученных материалах существенно выше, чем на электрокатализаторах Pt/C, и растет с увеличением концентрации Ru и Nb в носителе: сопротивление реакции в чистом монооксиде углерода составляет 1.6-0.05 Ом*г Pt для 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ x=0.008-0.09 ат. Долей, соответственно, 0.05 Ом*г Pt для 10%Pt/Ti_{0.85}Nb_{0.15}O₂, для «Etek» PtRu 20% 1:1 – 0.18 Ом*г Pt.

Установлено, что в смесях CO – воздух скорость и механизм электроокисления CO определяется структурными особенностями носителя электрокатализатора. На катализаторах с носителем, имеющим структуру анатаза ([CO] < 10⁻³ об. долей) протекают как электроокисление монооксида углерода, так и электровосстановление кислорода, а при [CO] > 10⁻³ об. долей происходит лишь процесс электроокисления CO. На катализаторах с носителем, имеющим структуру рутила, наблюдается только электроокисление CO во всем исследованном диапазоне концентраций.

Обнаружено, что в смесях H₂–CO в системах Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ (x>5 мол. %, [CO] < 10⁻³ об. долей) и 10%Pt/Ti_{1-x}Nb_xO₂ (x>3 мол. %, [CO] = 10⁻⁴-10⁻² об. долей) селективно протекает процесс электроокисления H₂, а в системе 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ (x<5 мол. %, [H₂] = 10⁻⁴-10⁻² об. долей) также селективно происходит электроокисление CO.

Практическая значимость работы

Обнаружено, что введение 5 масс.% углеродных нанотрубок в оксидные системы на основе диоксида титана увеличивает проводимость на 3 порядка величины.

Показано, что при использовании полученных катализаторов в качестве анода топливного элемента в присутствии 30 ppm CO в водороде стационарные значения токов, в два раза выше, чем у коммерческого катализатора «Etek» PtRu/C и в пять раз выше чем у коммерческого катализатора «Etek» Pt/C.

Показано, что полученный электрокатализатор 20%Pt/TiO₂ в условиях работы катода топливного элемента до 4 раз медленнее деградирует за счет окислительной деградации по сравнению с коммерчески производимыми аналогами на углеродном носителе.

При использовании полученных электрокатализаторов в макетном топливном элементе (25°C, RH=100%) в качестве катода максимальная удельная мощность составляла ~110 мВт/см², при использовании в качестве анода ~185 мВт/см², что близко к характеристикам 20%Pt/C катализатора (190 мВт/см²) в тех же условиях. Показано, что для использования полученных катализаторов в катодной области требуется дополнительное повышение активности каталитического слоя.

Получены макеты сенсоров 10%Pt/Ti_{1-x}(Ru, Nb)_xO₂[(NH₄)₂HPW₁₂O₄₀]/PbO₂ селективно детектирующие H₂ в смесях H₂–CO при использовании электродов 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ при x>5 мол. % при [CO] ниже 900 ppm, а при 10%Pt/Ti_{1-x}Nb_xO₂ при x>3 мол.% - при 100-10000 ppm CO.

Получены макеты сенсоров 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂[(NH₄)₂HPW₁₂O₄₀]/PbO₂, селективно детектирующие CO в смесях H₂–CO при использовании электродов 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ при x<5 мол. % при [H₂]100-10000 ppm.

Положения, выносимые на защиту

1. Данные по электропроводности в системах тонкие углеродные нанотрубки – TiO_2 , TiO_2 - RuO_2 , TiO_2 - Nb_2O_x .
2. Результаты исследования электроокисления монооксида углерода и водорода в электрохимических системах с рабочими электродами на основе $10\%\text{Pt}/\text{Ti}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, где $\text{Me} = \text{Ru}, \text{Nb}$.
3. Сведения о повышенной толерантности электрокатализаторов $10\%\text{Pt}/\text{Ti}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, где $\text{Me} = \text{Ru}, \text{Nb}$, к присутствию монооксида углерода в водороде.
4. Данные импедансной спектроскопии трехфазных границ $10\%\text{Pt}/\text{Ti}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, газ где $\text{Me} = \text{Ru}, \text{Nb}$; газ = H_2 , CO и их смеси различного состава.
5. Данные по электрокаталитической активности катализаторов на основе $20\%\text{Pt}/\text{TiO}_2$ в реакции восстановления кислорода и их окислительной деградации в условиях работы катода топливного элемента и сравнение этих данных с коммерческими катализаторами.
6. Концентрационные зависимости напряжения разомкнутой цепи сенсоров $10\%\text{Pt}/\text{Ti}_{1-x}(\text{Ru}, \text{Nb})_x\text{O}_2|(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}|\text{PbO}_2$ в смесях водород – воздух и монооксид углерода – воздух.
7. Данные по селективности сенсоров $10\%\text{Pt}/\text{Ti}_{1-x}(\text{Ru}, \text{Nb})_x\text{O}_2|(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}|\text{PbO}_2$ в смесях водород - монооксид углерода - воздух.
8. Результаты исследования полученных материалов в составе модельных топливных элементов.

Методы исследования

В работе были использованы следующие методы исследования: элементный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, измерение удельной площади поверхности методом БЭТ, импедансная спектроскопия, потенциометрия, амперометрия, вольтамперометрия, импульсная вольтамперометрия.

Личный вклад автора

Соискатель принимал участие в подготовке и проведении экспериментов, выборе методов исследования, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке и написании научных публикаций и докладов научных конференций. Все электрохимические исследования, эксперименты по синтезу и подготовке образцов к исследованию проведены соискателем. Синтез диоксида титана плазмохимическим методом проводился к.т.н. Берестенко В.И. в ИПХФ РАН. Синтез ТУНТ производился к.х.н. Володиным А.А. в ИПХФ РАН. В обсуждении характеристик электрохимических устройств и уточнении результатов импедансометрических измерений принимала участие к.х.н. Леонова Л.С. Съёмку дифрактограмм исследуемых образцов проводила к.х.н. Колесникова А.М. (АЦКП ИПХФ РАН). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) выполняли к.ф.-м.н. Домашнев И.А. и к.х.н.

Колесникова А.М. (АЦКП ИПХФ РАН). Удельная поверхность методом БЭТ измерена Куркиной Е.А. (АЦКП ИПХФ РАН). Съемки на сканирующем электронном микроскопе и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ выполнены к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н. (АЦКП ИПХФ РАН).

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на Российских и международных конференциях: The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013; International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 2013; Second International Scientific Conference «Nanomaterials: Application&Properties» (NAP'2012); XXV Современная химическая физика, 2013; XXIV Современная химическая физика, 2012; 11-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 2012; 12-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», 2014.

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно отражены в 5 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также в 8 тезисах докладов на российских и зарубежных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 159 страницах машинописного текста, включая 72 рисунка, 8 таблиц. Список литературы включает 155 источников, в том числе 137 на английском языке. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность и практическая значимость работы, а также определены основные цели и задачи диссертации, фундаментальные и прикладные проблемы, на решение которых направлена работа.

В **первой главе** приведен обзор литературы. Приведены и проанализированы литературные данные, касающиеся методов синтеза, допирования, электрофизических свойств диоксида титана. Рассмотрены основные типы сенсоров водорода. Обсуждены проблемы использования неуглеродных носителей для катодных и анодных катализаторов в низкотемпературных топливных элементах на основе протонообменных мембран. Проанализированы основные преимущества и недостатки носителей на основе оксидов металлов по сравнению с традиционными углеродными материалами. Сделан вывод об эффективности использования оксидных носителей по сравнению с традиционными углеродными материалами.

Во **второй главе** изложены методики синтеза исходных образцов и методы исследования полученных материалов. Синтез оксидов производили путем соосаждения прекурсоров титана и рутения или ниобия из спиртовых растворов. Осаждение платины на

полученные оксидные носители производили путем восстановления гексахлорплатиновой кислоты глицерином. pH задавали количеством NaOH (ч.) (в 2 раза больше количества H_2PtCl_6) в суспензии. По данным сканирующей электронной микроскопии (Рис.1) частицы платины равномерно распределены по поверхности носителя, а их размер составляет 5-7 нм.

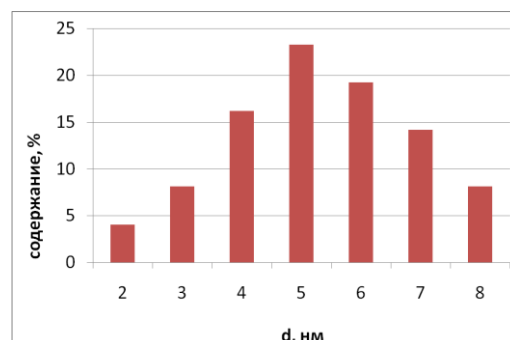
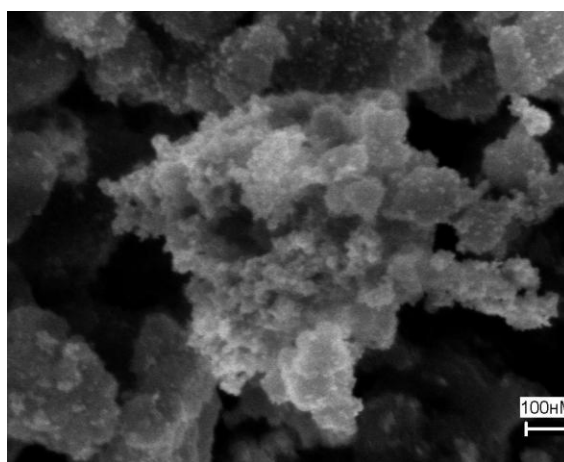


Рисунок 1 - Микрофотография и распределение частиц по размерам образца 20%Pt /TiO₂

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновской дифракции (АДП2-01). Методом РФЛА устанавливали остаточное содержание платины в маточных растворах («Х-Арт М»). Методом БЭТ определяли удельную поверхность носителей (Quantachrome Instruments NOVA 3200). Морфология полученных электрокаталитических систем исследовали методом сканирующей автоэмиссионной электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25). Состав образцов подтверждали энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (Zeiss LEO SUPRA 25). Измерение электропроводности материалов проводили в двух- и четырехэлектродных ячейках. Сопротивление образцов измеряли в потенциостатическом режиме. Значение тока фиксировалось после выхода его на стационарное значение (Elins ПИ-50-Pro).

Метод циклической вольтамперометрии использовали для исследования электрохимического восстановления кислорода и окисления монооксида углерода, по площади пика окислительной десорбции монооксида углерода определяли площадь активной поверхности платины, измерение производили в трехэлектродной жидкостной ячейке (Elins ПИ-50-Pro).

В трехэлектродной жидкостной ячейке методом вращающегося дискового электрода с тонким слоем катализатора была изучена электрокаталитическая активность полученных электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода. Поляризационные кривые реакции электровосстановления кислорода записывали в интервале 1 – 0.2 В при скорости наложения потенциала 5 мВ/с в катодном и анодном направлении и вращении электрода в интервале 600 – 3500 об/мин (Elins ПИ-50-Pro).

В трехэлектродной газо-жидкостной ячейке производилось исследование электрохимических свойств полученных материалов. Измерение омических потерь в газожидкостной полужайке определялось методом электрохимических импульсов, при этом рабочий электрод сначала стабилизировали при потенциале открытой цепи, после чего

подавали ступень импульса потенциала до некоторого заданного значения, при котором протекает исследуемый процесс, и регистрировали изменение тока во времени с высоким (6 мкс) разрешением по времени. Максимальное значение тока в первый момент регистрации ограничивалось только омическими потерями, присутствующими в исследуемой системе, которые можно рассчитать по закону Ома (Elins ПИ-50-Pro). Методом циклической вольтамперометрии исследовалась коррозионная стойкость электрокатализаторов, при этом на рабочий электрод подавался воздух и производилась развертка потенциала в 10 циклов со скоростью 100 мВ/с в диапазоне 700-2000 мВ (далее это воздействие на электрод называется окислительной деградацией) (Elins ПИ-50-Pro). Исследование процессов, протекающих на границе: электрокатализатор/ электролит в присутствии монооксида углерода и водорода производилось методом импедансной спектроскопии, при этом на рабочий электрод подавалась смесь водорода и монооксида углерода, объемная доля CO в смеси варьировалась от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1, измерения проводились в диапазоне частот 0.014-50000 Гц (Elins Z-500PX). Исследование отравления электрокатализаторов монооксидом углерода производилось в потенциостатическом режиме. При этом на рабочий электрод сначала подавался чистый водород до установления стационарного значения тока, а затем – смесь $H_2 + (30, 100) \text{ ppm CO}$ до установления стационарного значения тока (остаточный ток) (Elins ПИ-50-Pro).

Исследование сенсорных свойств электрокатализаторов производилось методом потенциометрии (Elins ADCP-4). Сенсор представлял собой потенциометрическую электрохимическую ячейку ЭС| H^+ -ПП|РЭ (рис. 2), в которой в качестве электрода сравнения (ЭС) использовали диоксид свинца (PbO_2 (х.ч.)), в роли ионной (твердоэлектролитной) мембраны (H^+ -ПП) – $(NH_4)_2HPW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, к этой соли добавляли 7 масс. % полиэтиленоксида ($M_s=55000$) для увеличения прочности, рабочий электрод (РЭ) – исследуемый композитный электрод (смесь платинированного допированного диоксида титана с ТУНТ).

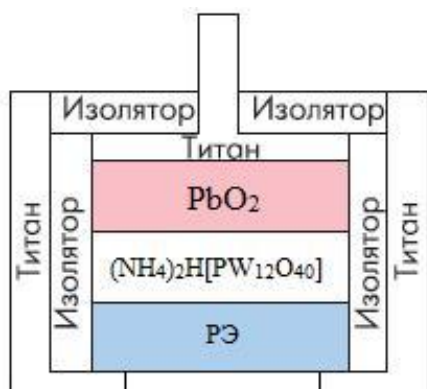


Рисунок 2 – Схема сенсорной ячейки

Измерение мощностных характеристик модельного топливного элемента производилось в потенциостатическом режиме, при этом на анод подавался водород, а на катод – воздух, оба газа имели 100% влажность при 20°C, Nafion 212 (DuPont), площадь поверхности газодиффузионного слоя составляла 5 см^2 (Green light innovations G-40).

В третьей главе обсуждены результаты исследования свойств платинированных и неплатинированных образцов допированного оксида титана.

На дифрактограммах $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ присутствуют только дифракционные пики фазы рутила, но при $x > 0.05$, на дифрактограмме (рис. 3) проявляются дополнительные пики металлического Ru (обозначены *). Средний размер частиц, рассчитанный по методу БЭТ, составляет 40-80 нм и коррелирует с размером, оцененным по уширению рефлексов на рентгенограмме (50-100 нм).

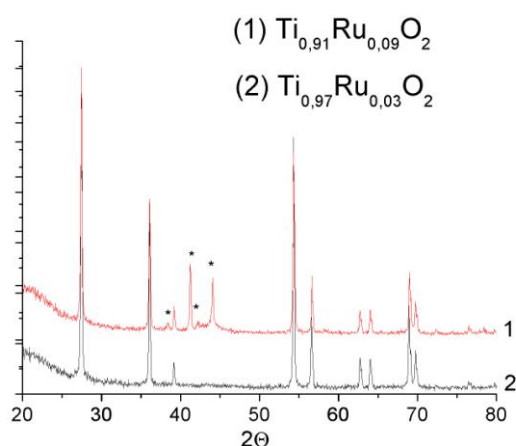


Рисунок 3 - Рентгенограмма образцов $Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_2$ и $Ti_{0.91}Ru_{0.09}O_2$.

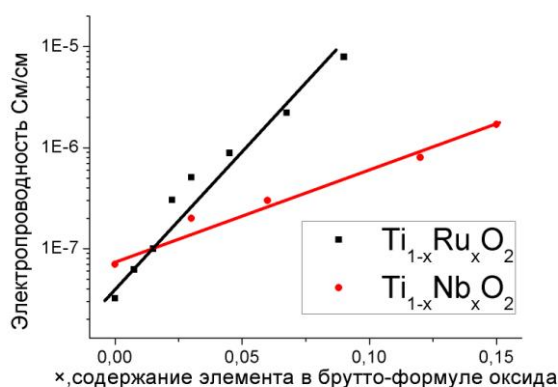


Рисунок 4 - Зависимость удельной проводимости от содержания Nb для $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ и Ru для $Ti_{1-x}Ru_xO_2$

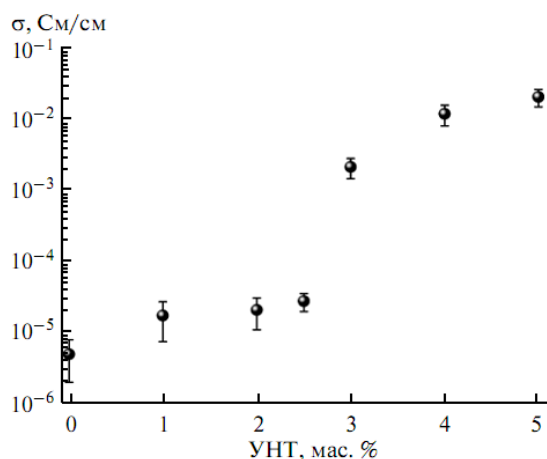


Рисунок 5- Зависимость удельной электропроводности композитов ТУНТ/ TiO_2 от массового содержания ТУНТ

В системе $Ti_{1-x}Nb_xO_2$, по данным рентгенофазового анализа, обнаружена только фаза анатаза. Размер частиц, определенный по методу БЭТ, составил 10-16 нм и коррелировал с размером, оцененным по уширению рефлексов на дифрактограмме (10-18 нм). Явной зависимости удельной поверхности от состава для $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ и $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ не наблюдается. С увеличением степени допирования как рутением, так и ниобием электропроводность образцов увеличивается. После отжига в водороде проводимость всех образцов увеличивалась примерно на один порядок (рис.4). Зависимость электропроводности от состава носит логарифмический характер в исследуемом диапазоне. Однако, по литературным данным, для успешного применения в качестве носителя для электрокатализаторов требуется электропроводность > 0.01 См/см [1], поэтому требовалось дополнительное увеличение электропроводности.

Увеличить проводимость носителя можно не только допированием, но и добавлением электропроводящей компоненты. Для этого применялась углеродная сажа или тонкие углеродные нанотрубки (ТУНТ: $d=1-5$ нм, $S_{уд} = 280$ м²/г). Первый компонент – не протяженные структуры, порог протекания для такой системы находится при 38 об.% электропроводящей компоненты [2]. ТУНТ – протяженные структуры, поэтому требовалась оптимизация их содержания в каталитическом слое. Установлено, что порог протекания в системе TiO_2 -ТУНТ находится при 2.8 масс.% ТУНТ (Рис 5), а введение уже 5% ТУНТ позволяет увеличить электропроводность электрокаталитической

системы более, чем на 3 порядка. В платинированные образцы электропроводящую компоненту добавляли уже после осаждения платины на оксидную матрицу.

Электрон-проводящая компонента должна обеспечивать хорошую проводимость каталитического слоя весь срок службы каталитического слоя. Поэтому выбор оптимального содержания электропроводящей компоненты производили только после анализа как исходной активности, так и активности после окислительной деградации (рис. 6).

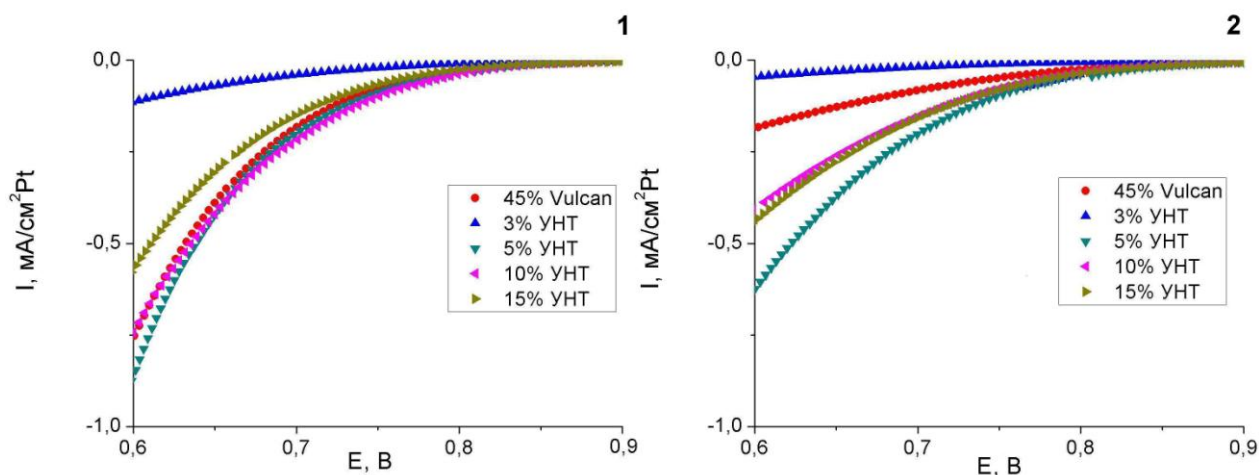


Рисунок 6 – влияние типа и количества электропроводящего компонента на удельную активность электрокатализаторов 20%Pt/TiO₂ в реакции электровосстановления кислорода.

1 – до окислительной деградации, 2 – после.

Близкую электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода показали образцы с ТУНТ и углеродной сажей. Однако остаточная активность после окислительной деградации для образцов с ТУНТ значительно выше. Это можно объяснить тем, что содержание сажи в образце выше, чем ТУНТ, и количество контактов платина – углерод больше, а на этой границе быстрее всего происходит окисление углерода.

Для достижения максимальной скорости электрохимической реакции требуется подвод реагентов и отвод продуктов реакции. Протонный перенос в слое обеспечивает иономер Nafion, но он снижает электропроводность каталитического слоя, поэтому требовалась оптимизация его содержания. Оптимальным составом каталитического слоя было признано: 5 масс.% ТУНТ и 20 масс.% Nafion.

Средний размер частиц платины, нанесенной на оксидный носитель, оцененный по данным электронной микроскопии, хорошо коррелирует с размером, рассчитанным из электрохимически измеренной удельной поверхности платины. По положению пика десорбции монооксида углерода можно оценить толерантность электрокатализаторов к СО, для образцов 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ пик смещен в область меньших потенциалов на 300-450 мВ относительно стандартного коммерческого катализатора 20%Pt/C фирмы «Etek». Такое значительное смещение пика десорбции говорит о более раннем начале окисления монооксида углерода и, соответственно, свидетельствует о значительной толерантности к монооксиду углерода.

В табл.1 приведены сводные характеристики материалов, использованных в работе. Проводимость материалов, указанная в таблице, относится к неплатинированному оксиду, без электрон-проводящей компоненты. Во все образцы электропроводящую компоненту

добавляли только после нанесения платины на носитель, то есть, во всех экспериментах платина была закреплена только на оксидном носителе.

Таблица 1. Характеристика материалов, использованных в работе.

Название	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г, БЭТ	Проводимость, См/см	Содержание Pt, масс. %	$S_{уд}$ H ₂ Pt, м ² /г	$S_{уд}$ CO Pt, м ² /г	$S_{уд}$ Cu Pt, м ² /г
TiO ₂	анатаз	12±2	1×10 ⁻⁷	10	8±4		
TiO ₂	анатаз	35±4	1×10 ⁻⁷	10	31±9		
TiO ₂	анатаз	65±7	1×10 ⁻⁷	10	8±4		
TiO ₂	анатаз	95±10	1×10 ⁻⁷	10	6±3		
TiO ₂	анатаз	134±13	1×10 ⁻⁷	10	5±3		
TiO ₂	анатаз	216±22	1×10 ⁻⁷	20	28±9	36±4	
TiO ₂	анатаз	101±10	1×10 ⁻⁷	10	7±4	11±1	
TiO ₂	рутил	8±1	1×10 ⁻⁸	10	18±6	21±2	
Ti _{0.992} Ru _{0.008} O ₂	рутил	34±4	6×10 ⁻⁸	10	17±6	20±2	
Ti _{0.985} Ru _{0.015} O ₂	рутил	45±5	1×10 ⁻⁷	10	22±6	24±3	
Ti _{0.97} Ru _{0.03} O ₂	рутил	95±10	5×10 ⁻⁷	10	24±7	26±3	
Ti _{0.96} Ru _{0.04} O ₂	рутил	40±4	8.8×10 ⁻⁷	10	28±9	26±3	33±4
Ti _{0.92} Ru _{0.08} O ₂	рутил	100±10	2.2×10 ⁻⁶	10	31±9		29±4
Ti _{0.91} Ru _{0.09} O ₂	рутил	46±5	7.9×10 ⁻⁶	10	18±6	19±2	
Ti _{0.97} Nb _{0.03} O ₂	анатаз	90±9	2×10 ⁻⁷	10	16±6		21±3
Ti _{0.91} Nb _{0.09} O ₂	анатаз	102±10	3×10 ⁻⁷	10	28±9		30±4
Ti _{0.88} Nb _{0.12} O ₂	анатаз	115±12	9×10 ⁻⁷	10	18±6		29±4
Ti _{0.85} Nb _{0.15} O ₂	анатаз	106±11	1.7×10 ⁻⁶	10	27±9		31±4

Методом вращающегося дискового электрода с тонким слоем катализатора было показано, что реакция электровосстановления кислорода на 20%Pt/TiO₂ протекает по 4-х электронному механизму, аналогично Pt/C. 20%Pt/TiO₂ имеет активность в реакции восстановления кислорода, в пределах погрешности эксперимента, близкую к 20%Pt/C Etek.

При исследовании электрокатализаторов в ячейке, моделирующей катод топливного элемента, обнаружено, что ток восстановления кислорода при использовании 20%Pt/TiO₂ на воздухе при 0.7 В равен 2.2 А/м²Pt, а для коммерческого электрокатализатора («Etek» 20% Pt/C) – 6.1 А/м²Pt (рис. 7.1). Ток восстановления кислорода при использовании электрокаталитического материала в условиях катода топливного элемента зависит от ряда параметров каталитического слоя: активность электрокатализатора в РВК, газопроницаемость, электропроводность, протонная проводимость. Как было показано в модельных условиях на ВДЭ, активность в РВК полученного электрокатализатора близка к «Etek» 20% Pt/C, поэтому данный параметр не мог внести значительного вклада в наблюдаемые токи в данном эксперименте. Скорее всего, ток восстановления кислорода при использовании 20%Pt/TiO₂ снижается из-за недостаточной проводимости каталитического слоя. Однако, после проведения

деградационного теста активность при 0.7 В 20%Pt/TiO₂ составила – 2.1 А/м²Pt, а Etek 20% Pt/C – 1.6 А/м²Pt (рис. 7.2). Это свидетельствует о высокой коррозионной стойкости полученного электрокатализатора. Таким образом, стабильность 20% Pt/TiO₂ выше Etek Pt 20% в 3.6 раза, так как остаточная относительная активность у «Etek» 20% Pt/C – 26%, а у 20%Pt/TiO₂ – 95%. Это означает, что электрод топливного элемента будет сохранять активность большую продолжительность времени.

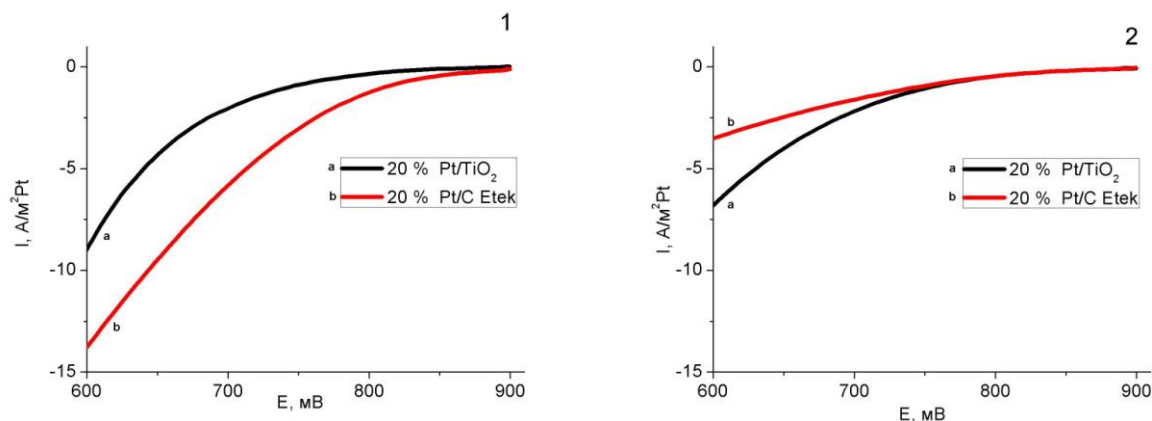


Рисунок 7 - Удельная активность электрокатализаторов 20%Pt/TiO₂ +5% ТУНТ и 20%Pt/C Vulcan XC72. 1 – до окислительной деградации, 2 – после.

Приведенные данные показывают перспективность тестирования электрокатализаторов на основе платинированного диоксида титана в топливном элементе.

Важной характеристикой электрокатализаторов для применения в топливных элементах является устойчивость к отравлению примесью монооксида углерода в водороде. Из полученных данных видно, что остаточный относительный ток окисления для образца

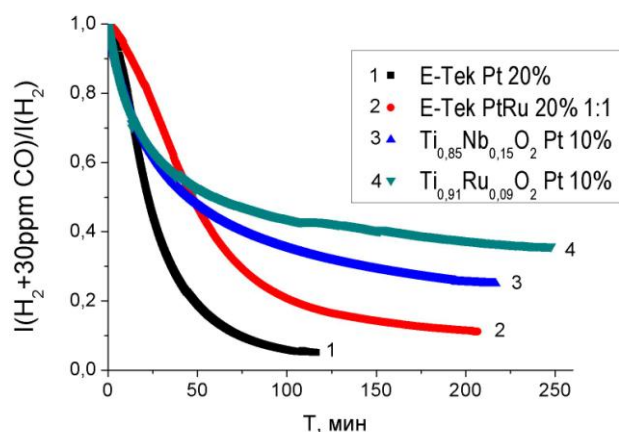


Рисунок 8- Зависимость относительного тока окисления от времени

10%Pt/Ti_{0.91}Ru_{0.09}O₂ в 3 раза больше, чем у 20%PtRu/C Etec, а у 10%Pt/Ti_{0.85}Nb_{0.15}O₂ — в 2 раза (рис. 8), что свидетельствует о большей толерантности полученных катализаторов к монооксиду углерода относительно коммерчески производимых аналогов, в том числе и относительно электрокатализатора, применяющегося для этих задач - PtRu/C Etec.

Полученные данные показывают возможность использования риформингового водорода в качестве топлива для ТЭ с полученными электрокатализаторами.

Для выяснения причин повышенной толерантности электрокатализаторов на основе оксидных систем были проведены исследования методом импедансной спектроскопии. Все приведенные значения сопротивлений

электрохимических реакций (R_F) представлены для ячейки $S=0.385 \text{ см}^2$. В ходе анализа данных импедансной спектроскопии было обнаружено, что в смесях водород – монооксид углерода в части годографа, отвечающей электродному процессу, присутствуют, как минимум, две составляющие. Одна из них – процесс электроокисления водорода, а вторая – брутто-процесс с участием монооксида углерода. Однако для части составов электродного материала эти процессы близки по постоянной времени, что не дает возможности их разделения. Кроме того, при концентрациях CO выше 10 – 100 ppm, сопротивление процесса с участием монооксида углерода становится существенно выше сопротивления процесса электроокисления водорода (рис. 9.1), что не дает возможности характеристики последнего. Из-за отсутствия в явном виде на годографе импеданса области, характеризующей диффузионные затруднения (участок с наклоном $\sim 45^\circ$), обсчет годографов импеданса производили по эквивалентной схеме, представленной на рис.9.2, где R_F – сопротивление электрохимической реакции, CPE – элемент постоянной фазы, описывающий ёмкость двойного слоя, R_e – сопротивление электролита.

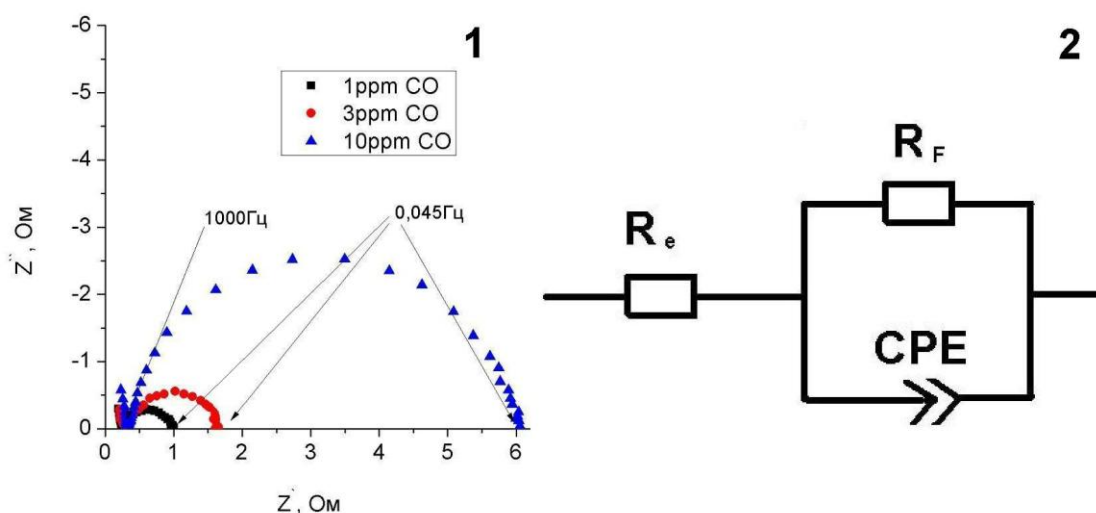


Рисунок 9 - Годографы импеданса для образца 10% Pt /Ti_{0,92}Ru_{0,08}O₂ (1), эквивалентная схема (2)

Известно, что характеристикой скорости электрохимической реакции в равновесных условиях является ток обмена (I_0), зная R_F , его можно рассчитать по уравнению (1).

$$I_o = \frac{RT}{nFR_F} \quad (1)$$

Так как съемка велась при потенциале разомкнутой цепи, в случае обратимого процесса (водородного) корректно говорить о токе обмена, а в случае необратимого (окисление монооксида углерода) – о токе реакции. В дальнейшем, для исключения путаницы при сравнения скоростей процессов, будем оперировать понятием сопротивления электрохимической реакции. С увеличением концентрации монооксида углерода сопротивление электродного процесса монотонно растет для электродов всех составов. При этом характер зависимости этого сопротивления от концентрации CO определяется типом и составом носителя электрокатализатора. Для всех составов электрокатализаторов, наблюдается выход сопротивления электродного процесса на плато при концентрациях выше $10^{-3} - 10^{-2}$,

кроме «ЕТЕК» 20 % Pt/C (определить сопротивление электродного процесса не представлялось возможным в связи с очень большой погрешностью). Это говорит о том, что полученные электрокатализаторы, в отличие от чистой платины, окисляют монооксид углерода в отсутствие кислорода. Также, при этих концентрациях перестают влиять процессы с участием водорода.

С увеличением концентрации рутения в носителе электрокатализатора сопротивление электродных процессов в чистом монооксиде углерода уменьшается с 1.6 до 0.05 Ом*г Pt, для содержания рутения в носителе с 0.008 по 0.09 соответственно (рис 10.1). Это говорит о большей скорости электроокисления монооксида углерода (R_F при $[CO]=1$).

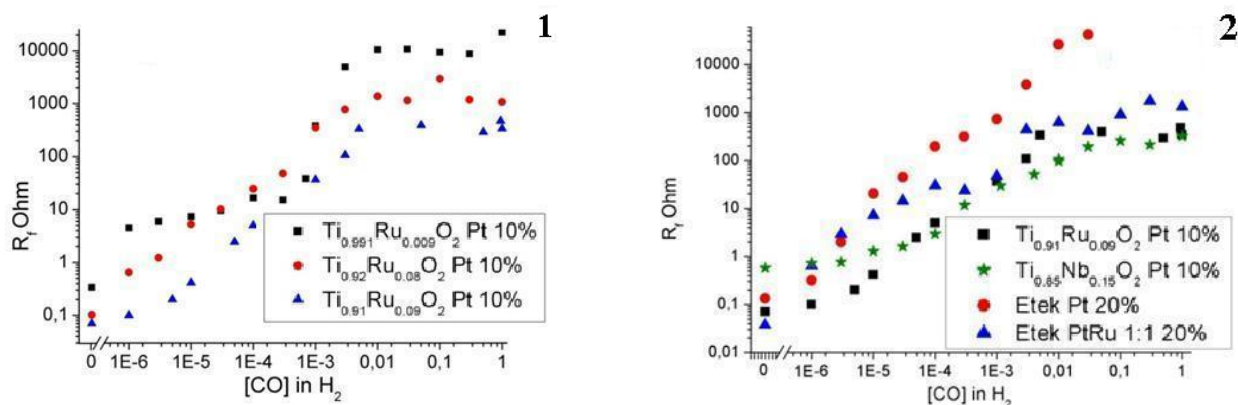


Рисунок 10- Концентрационная зависимость сопротивления электрохимической реакции, концентрация CO приведена в объемных долях

Плато при $[CO] > 10^{-3}$ об.долей обусловлено заполнением активных центров платины CO так, что процесс с участием H_2 не может внести видимого вклада, так как значение R_F постоянно и равно сопротивлению при $[CO] = 1$ об. долей. Небольшие колебания R_F при $[CO] > 10^{-3}$ об.долей связаны прежде всего с большой погрешностью получаемых на низких частотах экспериментальных данных.

Электрокатализаторы на основе платинированного допированного диоксида титана более толерантны к монооксиду углерода, чем коммерчески производимые аналоги, что подтверждается тем, что сопротивление реакции в чистом монооксиде углерода составляет 0.05 Ом*г Pt для 10%Pt/Ti_{0.91}Ru_{0.09}O₂, 0.05 Ом*г Pt для 10%Pt/Ti_{0.85}Nb_{0.15}O₂, 0.18 Ом*г Pt для «Etek» PtRu 20% 1:1. Также выход на плато происходит при сходных концентрациях монооксида углерода (рис. 10.2). При этом сопротивление электрохимической реакции у полученных электрокатализаторов даже ниже, чем у PtRu/C - электрокатализатора, который специально был разработан для среды, содержащей монооксид углерода.

Полученные данные хорошо коррелируют с данными вольтамперометрии в потенциостатических условиях: чем выше сопротивление электрохимической реакции, тем ниже стационарное значение тока.

Зависимость потенциала открытой цепи от содержания монооксида углерода в водороде для платинированных оксидных материалов близка с таковой для PtRu/C, а не с Pt/C. Начало значительного роста потенциала открытой цепи происходит при той же концентрации монооксида углерода, что и выход на плато R_F (Рис. 11).

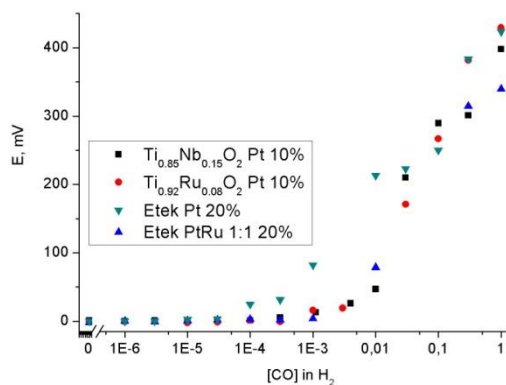


Рисунок 11 – Потенциал открытой цепи

процессом является окисление СО. В области промежуточных потенциалов влияние обеих реакций сопоставимо.

Потенциал открытой цепи при низких концентрациях монооксида углерода определяется водородным процессом, так как $E \approx 0$ (Н.В.Э.). Затем он будет смешанным: на электроде протекают процессы электроокисления водорода и монооксида углерода.

Для оценки скорости окисления водорода, при высоких концентрациях СО и соответствующих потенциалах, были проведены измерения R_F водородного процесса при $E = 0 - 400$ мВ (Н.В.Э.). Полученные данные указывают на доминирование процесса, связанного с окислением СО: сопротивление водородного процесса при $E \geq 100$ мВ (Н.В.Э.) значительно меньше электродных сопротивлений при высоких концентрациях СО.

Исследование в макете симметричного топливного элемента электрокатализатора $20\%Pt/TiO_2$ в качестве катода и анода, показало, что максимальная мощность ТЭ с

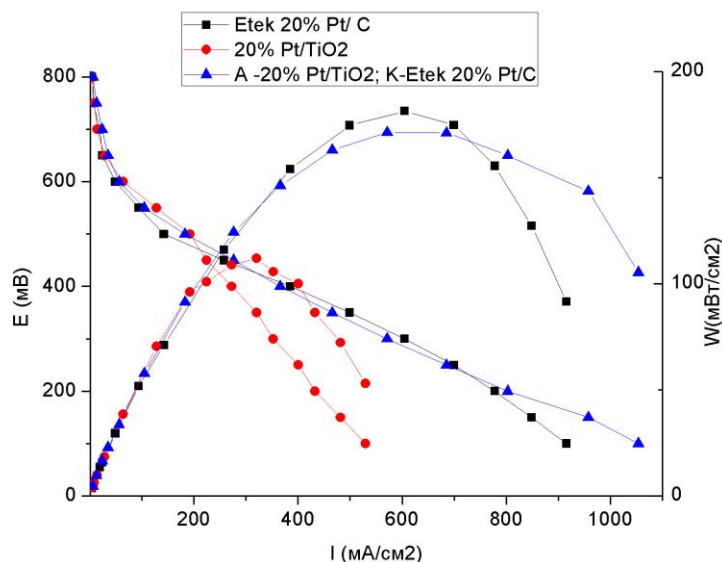


Рисунок 12 - Мощностные и вольтамперные характеристики топливного элемента, $25^\circ C$, Nafion 212, $0.4 \text{ мг/см}^2 \text{ Pt}$, $RH = 100\%$.

активационной области (800-600 мВ), указывает на близкую активность в РВК, в пределах

Исходя из данных, полученных из импедансной спектроскопии и потенциометрии в смесях водород – монооксид углерода, можно сказать, что до концентраций $CO 10^{-4}$ основным потенциалопределяющим процессом является окисление водорода, а увеличение электродного сопротивление связано в первую очередь со снижением активной поверхности платины, доступной для водорода. При концентрациях выше 10^{-2} об. долей основным потенциалопределяющим

электрокатализатором $20\%Pt/TiO_2$ составила 112 мВт/см^2 при 0.35 В , а для «Etek» $20\%Pt/C$ при 0.3 В – 181 мВт/см^2 (рис. 12), это коррелирует с данными, полученными в трехэлектродной газожидкостной ячейке: ток восстановления кислорода на $20\%Pt/TiO_2$ в условиях, моделирующих катод топливного элемента, ниже чем у коммерческого электрокатализатора. Однако, совпадение кривых в

погрешности эксперимента, как и было показано ранее в модельных условиях на ВДЭ. На вольтамперной характеристике ТЭ с 20%Pt/TiO₂ не видны диффузионные затруднения (отсутствует выход на плато тока при низких потенциалах), поэтому меньшие значения токов обусловлены омическими потерями в каталитическом слое, что подтверждает вывод, сделанный при обсуждении тока восстановления кислорода в трехэлектродной газожидкостной полуячейке.

Для подтверждения того, что 20% Pt/TiO₂ можно использовать в качестве анода топливного элемента, было произведено тестирование в несимметричной ячейке ТЭ: катод - Etek 20%Pt/C, анод - 20% Pt/TiO₂ (рис. 12, третья кривая). При исследовании несимметричной ячейки максимальная мощность - 171 мВт/см² при 0.3 В, а для «Etek» 20%Pt/C при 0.3 В – 181 мВт/см². Это показывает, что 20%Pt/TiO₂ можно применять в качестве анода, а для применения в качестве катода в ТЭ нужно дополнительно увеличить проводимость каталитического слоя.

Исследование сенсорных свойств электрохимических ячеек в атмосфере, содержащей водород, показало, что концентрационные зависимости напряжения разомкнутой цепи ($V_{p.c.}$) описываются полулогарифмической зависимостью (уравнение (2)) во всем исследуемом диапазоне концентраций c :

$$V = K \cdot \lg[c] + V_0, \quad (2)$$

где K — эмпирический коэффициент.

Было изучено влияние удельной поверхности на сенсорные свойства на водород. Для этого была приготовлена серия из семи образцов недопированного оксида титана плазмохимическим методом с удельной поверхностью 12-132 м²/г (на дифрактограммах присутствовали только сильно уширенные пики, относящиеся к фазе анатаз). Все электрокатализаторы из данной серии показали воспроизводимые результаты, схожие с сенсорными свойствами электрокатализаторов на основе платинированного допированного

диоксида титана. Коэффициент $K = 89 \pm 5$ мВ не зависит явным образом от удельной поверхности носителя электрокатализатора, а, видимо, обуславливается небольшим отклонением среднего размера кластеров платины (5-8 нм).

Для исследования устойчивости, полученных сенсоров к отравлению монооксидом углерода, были измерены величины потенциалов, возникающих в ячейках при скачкообразных изменениях концентраций CO.

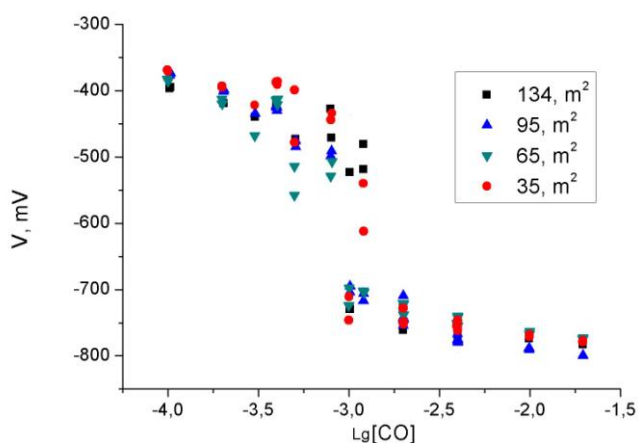


Рисунок 13 - Концентрационная зависимость $V_{p.c.}$ сенсоров в присутствии монооксида углерода

При исследовании сенсоров в атмосфере монооксида углерода с рабочими электродами из платинированного диоксида титана ($S_{уд} = 12-134 \text{ м}^2/\text{г}$), был обнаружен скачок $V_{p.c.}$ при $[CO]$

$\approx 0.1\%$ (рис 13). При этой же концентрации наблюдалось изменение характера взаимодействия электрокатализаторов с монооксидом углерода и водородом при исследовании методом импедансной спектроскопии.

Скорее всего, этот скачок связан с практически полным заполнением поверхности платины монооксидом углерода (при больших его концентрациях) и подавлением вклада реакции электровосстановления кислорода в смешанный потенциал рабочего электрода. Это также подтверждается тем, что при больших концентрациях CO потенциал электрода более отрицательный, что свидетельствует о большем вкладе процесса электроокисления монооксида углерода. Также о смене вкладов потенциалопределяющих реакций свидетельствует изменение K (параметра уравнения (2)): при больших концентрациях K приближается к 58 мВ, что характерно для одноэлектронного процесса.

Было проведено исследование влияния фазового состава носителя (анатаз, рутил) рабочего электрода на сенсорные свойства макетов сенсоров в смесях водород-монооксид углерода. Для этого были приготовлены электрокатализаторы состава: 10%Pt/TiO₂ (анатаз, рутил). Зависимости $V_{p.c.}$ сенсоров от концентрации монооксида углерода и водорода в смеси CO + H₂ в воздухе, представлены на рис. 14 для 10%Pt /TiO₂ (анатаз), на рис.15 - 10%Pt /TiO₂ (рутил).

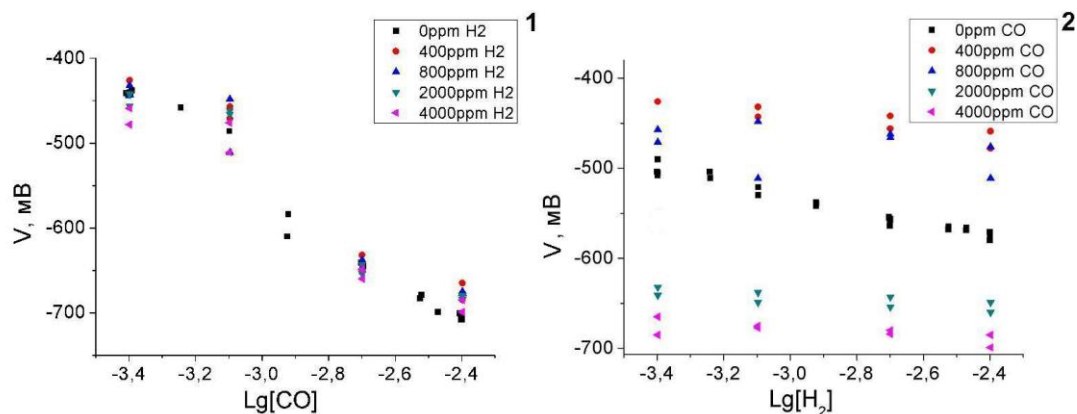


Рисунок 14 -Зависимости $V_{p.c.}$ сенсора от концентрации CO (1) и H₂ (2) в смеси CO + H₂ в воздухе, с рабочим электродом из 10%Pt /TiO₂ (анатаз)

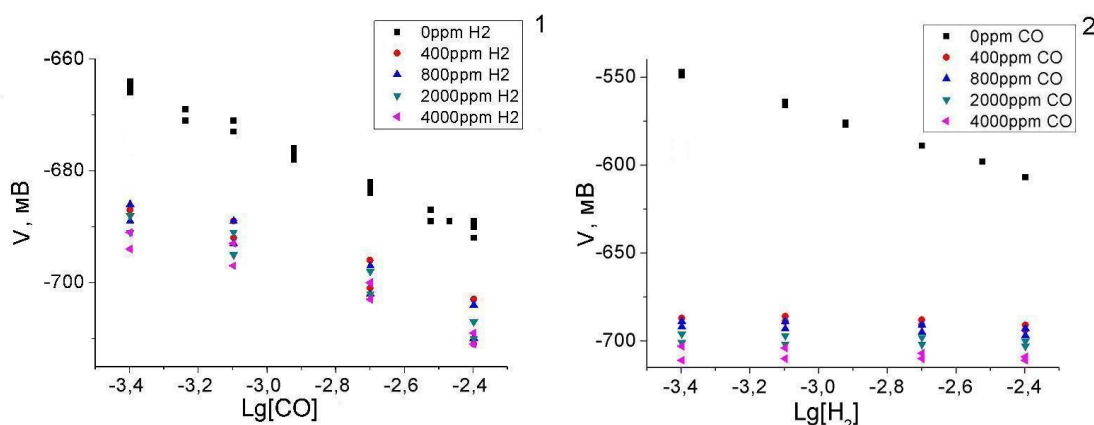


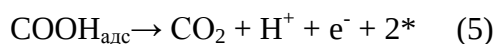
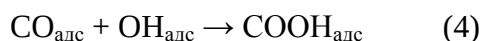
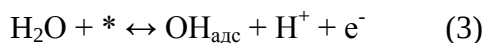
Рисунок 15 - Зависимости $V_{p.c.}$ сенсора от концентрации CO (1) и H₂ (2) в смеси CO + H₂ в воздухе, с рабочим электродом из 10%Pt /TiO₂ (рутил)

Из представленных рисунков (14, 15) видно, что при использовании чистого диоксида титана в качестве носителя электрокатализатора рабочего электрода сенсоры не обладают селективностью ни к H_2 , ни к CO в смесях $CO + H_2$ в воздухе. Для сенсора с рабочим электродом из $10\%Pt/TiO_2$ (рутил) происходит изменение тангенса угла наклона концентрационной зависимости с 25.2 ± 0.6 мВ/дек до $20-17 \pm 2$ мВ/дек (в зависимости от концентрации водорода), для $10\%Pt/TiO_2$ (анатаз) при низких концентрациях монооксида углерода тангенс угла наклона отличается в 3 раза, а при больших концентрациях – в 2 раза от тангенса угла наклона зависимости в чистом монооксиде углерода. Это свидетельствует об изменении механизма взаимодействия активных газов с электрокатализатором, поэтому селективность сенсоров на основе анатазной и рутильной фазы по отношению к монооксиду углерода отсутствует.

При исследовании макетов сенсоров с рабочим электродом $10\%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_2$ в среде водорода установлено, что концентрационные зависимости $V_{p.c.}$ описываются полулогарифмической зависимостью (уравнение (2)) во всем исследуемом диапазоне концентраций. Концентрационная зависимость разности потенциалов сенсора при этом имеет не-Нернстовский характер: угол наклона составляет 68 ± 9 мВ, явной зависимости от состава рабочего электрода не наблюдается - отклонение укладывается в ошибку эксперимента. Для серии исследованных образцов также не обнаружено явной зависимости скорости релаксации от состава рабочего электрода, вероятно, вследствие низкой проводимости каталитического электрода.

Полученные результаты сопоставимы с данными, где в качестве рабочего электрода выступает чистая платина, что свидетельствует об отсутствии влияния природы носителя на характер взаимодействия платины с водородом.

При исследовании макетов сенсоров с рабочим электродом $10\%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_2$ в среде монооксида углерода установлено, что концентрационная зависимость $V_{p.c.}$ описывается полулогарифмическим уравнением (2). Явной зависимости от состава рабочего электрода не наблюдается. В данном случае оно близко к уравнению Нернста для двухэлектронного процесса (тангенс угла наклона прямой составляет 25 ± 3 мВ). Такое различие в концентрационных зависимостях $V_{p.c.}$ для водорода и монооксида углерода может быть связано с блокированием активных центров при адсорбции CO на платине, вследствие чего рабочий электрод перестает быть полностью обратимым по отношению к определяемому газу, а уменьшение количества свободных активных центров ведет к тому, что реакция O_2/O^{2-} не может внести значимый вклад в смешанный потенциал. Согласно механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда [3] (реакции 3-5, *- адсорбционное место), из-за блокирования активных центров монооксидом углерода становится затруднительна адсорбция воды, являющаяся лимитирующей стадией процесса электроокисления монооксида углерода (реакция 3). После адсорбции воды происходит электроокисление монооксида углерода, обе электрохимические реакции протекают одновременно, поэтому наблюдается двухэлектронный процесс.



Воспроизводимость отклика сенсорных ячеек свидетельствует о том, что данные материалы рабочего электрода обладают устойчивостью к отравлению CO в отличие от чистой платины.

При исследовании сенсоров в смеси CO+H₂ обнаружена зависимость селективности от состава рабочего электрода. При содержании рутения менее 5% в носителе электрокатализатора сенсоры селективны к монооксиду углерода во всем исследуемом диапазоне (рис. 16.1), а при большем содержании рутения в носителе – к водороду (при концентрации монооксида углерода не более 800 ppm) (рис. 16.2). Такая разница в поведении сенсоров в смесях CO+H₂ может быть связана с различным фазовым составом рабочего электрода (наличие и отсутствие металлического Ru). Также это может быть связано с повышением обратимости адсорбции монооксида углерода при большей концентрации рутения в рабочем электроде: увеличение токов обмена с увеличением концентрации рутения. Соответственно, это приводит к тому, что при концентрации CO менее 800 ppm потенциал рабочего электрода определяется, в первую очередь, водородной реакцией. А при большей концентрации CO практически все активные центры блокируются монооксидом углерода, что затрудняет протекание реакций окисления водорода и восстановления кислорода. Однако, вносимый этими реакциями вклад в потенциал рабочего электрода отличен от нуля, что приводит к отсутствию селективности к монооксиду углерода.

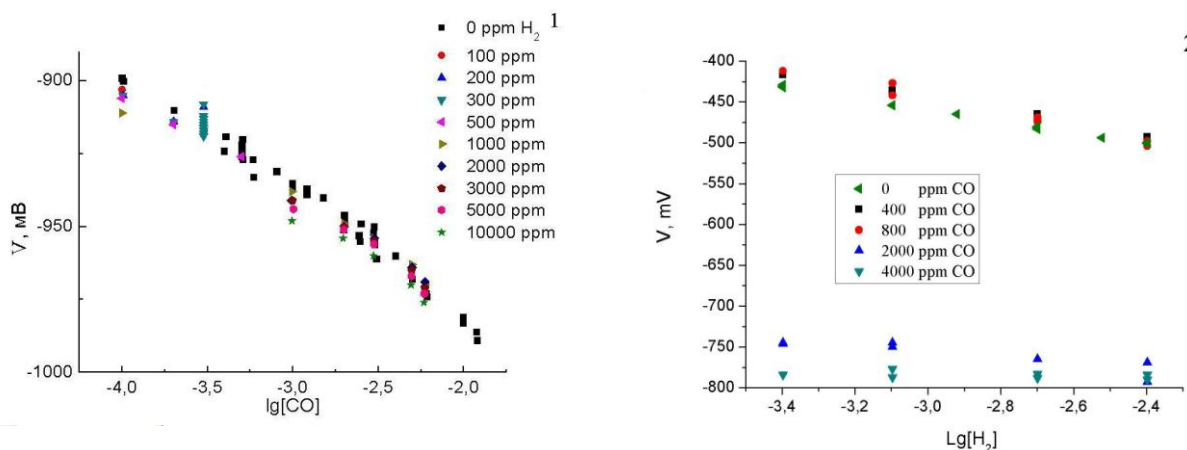


Рисунок 16 -Зависимости $V_{\text{р.ц.}}$ сенсора от концентрации CO в смеси CO + H₂ в воздухе, с рабочим электродом из 10% Pt /Ti_{0.98}Ru_{0.02}O₂ (1), зависимости $V_{\text{р.ц.}}$ сенсора от концентрации H₂ в смеси CO + H₂ в воздухе, с рабочим электродом 10% Pt /Ti_{0.91}Ru_{0.09}O₂ (2).

При исследовании сенсоров с рабочим электродом из платинированного диоксида титана, допированного ниобием, в токе водорода с увеличением содержания ниобия в носителе электрокатализатора происходит незначительное возрастание тангенса угла наклона концентрационной зависимости. Зависимость констант уравнения (2) от состава рабочего электрода носит не-Нернстовский характер.

При исследовании сенсоров в потоке монооксида углерода на концентрационных зависимостях при больших концентрациях монооксида углерода обнаружен скачок, как и в случае чистого платинированного диоксида титана. Однако, по сравнению с 10%Pt/TiO₂ (анатаз), скачок происходит при больших на порядок величины концентрациях СО и попадает в исследуемую область только частично.

Различие в поведении 10%Pt/ Ti_{1-x}Nb_xO₂ с 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ можно объяснить тем, что гидратированный оксид рутения имеет основные свойства, а гидратированный оксид ниобия – кислотные [4]. Это усложняет окислительную десорбцию СО из-за снижения количества ОН-групп.

При исследовании сенсоров в смесях водород - монооксид углерода обнаружено, что при малом содержании ниобия (Рис.17.1) в образце проявляется селективность к водороду лишь в узком диапазоне концентраций, при содержании ниобия более трех процентов селективность к водороду можно наблюдать во всем исследуемом диапазоне (Рис.17.2).

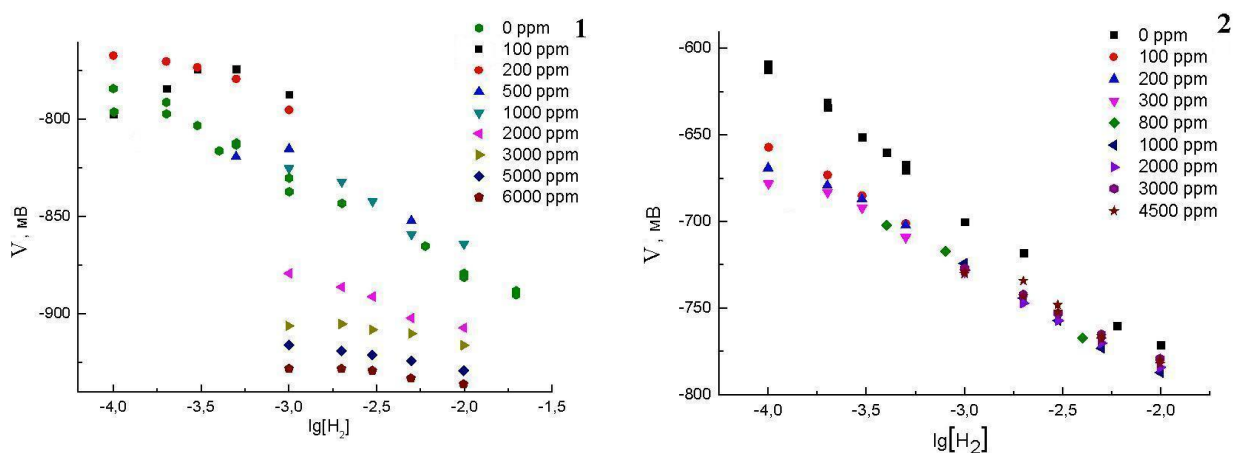


Рисунок 17 - Концентрационные зависимости $V_{р.ц.}$ сенсоров с рабочим электродом из Pt 10%/ Ti_{0,97}Nb_{0,03}O₂(1) Pt 10%/ Ti_{0,85}Nb_{0,15}O₂(2) в смесях CO + H₂, на легенде отмечена концентрация СО

Применение оксидного носителя на основе диоксида титана для электрокатализаторов позволяет создавать сенсоры, устойчивые к отравлению монооксидом углерода. В зависимости от состава носителя можно получать сенсоры, селективные к монооксиду углерода или водороду при их совместном присутствии, при этом на селективность влияет не фазовый состав носителя, а природа допирующего атома.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ № 11-03-90454 - Укр_ф_а, № 12-03-31742 - мол_а, ГК Минобрнауки № 14.516.11.0045 от 27.03.2013, Государственных контрактов № 16.740.11.0163 от 02 сентября 2010 г., № 16.740.11.0062 от 01 сентября 2010 г и соглашения с Минобрнауки №8189 от 27 июня 2012 года, У.М.Н.И.К. № 1324 ГУ1/2014 от 19.02.2014 г.

Выводы:

1. Оптимизированы условия синтеза электрокатализаторов на основе платинированных оксидов в системах $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ и $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ для электрохимических сенсоров и твердополимерных топливных элементов.
2. Обнаружено, что перколяционный порог для проводимости по углеродным нанотрубкам в системе оксид–тонкие углеродные нанотрубки соответствует содержанию 2.8 масс.% углеродных нанотрубок. При этом характер зависимости электронной проводимости всего материала от состава соответствует перколяционным моделям. Сделан экспериментально подтверждённый вывод о том, что состав, содержащий 5 масс. % одностенных углеродных нанотрубок, является оптимальным. В этом диапазоне наблюдается наиболее быстрый рост (на 3 порядка) электронной проводимости оксидных систем на основе диоксида титана.
3. Обнаружено, что использование оксидного носителя способствует окислительной десорбции СО на платине, и скорость окисления СО монотонно растет с увеличением концентрации допанта в носителе. Так, по данным импедансной спектроскопии, сопротивление электрохимической реакции в чистом СО уменьшается с 1.6 до 0.05 Ом*г (Pt) для $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ при увеличении x с 0.008 до 0.09 ат. долей.
4. Установлено, что в смесях СО – воздух скорость и механизм электроокисления СО определяется структурными особенностями носителя электрокатализатора. На катализаторах с носителем, имеющим структуру анатаза ($[CO] < 10^{-3}$ об. долей) протекают как электроокисление СО, так и электровосстановление O_2 , а при $[CO] > 10^{-3}$ об. долей происходит лишь процесс электроокисления СО. На катализаторах с носителем, имеющим структуру рутила, наблюдается только электроокисление СО во всем исследованном диапазоне концентраций.
5. Установлено, что тип носителя не влияет на удельную активность платины в реакции электровосстановления кислорода.
6. Показано, в условиях окислительной деградации полученные электрокатализаторы значительно медленнее (до 4-х раз) деградируют в реакциях восстановления кислорода по сравнению с коммерчески производимыми аналогами на углеродном носителе.
7. Исследования полученных электрокатализаторов в составе модельного топливного элемента показали, что при их использовании в качестве анода мощность устройства (~ 185 мВт/см²) сопоставима в тех же условиях с аналогичным параметром Pt/C катализаторов (~ 190 мВт/см²). Но в случае использования водорода, полученного риформингом, проявляется существенное преимущество синтезированных катализаторов по мощности по сравнению с коммерческими аналогами.
8. На основании экспериментальных данных по селективности процессов электроокисления СО и H_2 в их смесях с воздухом, с использованием в качестве рабочего электрода разработанных электрокаталитических материалов, получены макеты потенциометрических сенсоров селективно детектирующие либо H_2 , либо СО.

9. Обнаружено, что в смесях H_2-CO в системах $Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_2$ ($x > 5$ мол. %) и $Pt/Ti_{1-x}Nb_xO_2$ ($x > 3$ мол. %) селективно протекает процесс электроокисления H_2 при концентрации CO ниже 1000 ppm и в интервале 100-10000 ppm, соответственно, а в системе $Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_2$ при $x < 5$ мол. % селективно протекает процесс электроокисления CO при концентрациях водорода 100-10000 ppm.

Список цитируемой литературы

1. Lo, C. –P.Ramani, $Ru_xTi_{1-x}O_2$ as Catalyst Support for PEM Fuel Cell/C. –P. Lo, A. Kumar// ECS Transactions.- 2010.-V. 33.-№1.-P.493-505.
2. Цзинь, Ч. Неуглеродные носители электрокатализаторов для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов: авторф. дисс. Канд. Хим. Наук: 02.00.04/ Чжао Цзинь.- Черноголовка, 2011.-22с.
3. Breiter, M. W. Adsorption and oxidation of carbon monoxide on platinized platinum electrodes./ M. W.Breiter // J. Phys. Chem. – 1968. – V.72. – P.1305–1313.
4. Ushikubo, T., Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides/ T. Ushikubo// Catalysis Today.- 2000.-V.57.-P.331–338.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи:

1. Бельмесов, А.А. Электрохимические сенсоры на основе платинированного $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ / А.А. Бельмесов, А.В. Левченко, Т.А. Паланкоев, Л.С. Леонова, А.Е. Укше, А.И. Чикин, Н.Г. Букун// Электрохимия.- 2013.-Т. 49.- № 8.-С. 926–931.
2. Володин, А.А. Электропроводящие композиты на основе оксида титана и углеродных нанотрубок/А.А. Володин, А.А. Бельмесов, В.Б. Мурзин, П.В. Фурсиков, А.Д. Золотаренко, Б.П. Тарасов// Неорганические Материалы.- 2013.-Т.49.- № 7.-С. 702–708.
3. Володин, А.А. Электропроводность композитов на основе оксида лантана с добавками углеродных нановолокон/А. А. Володин, П. В. Фурсиков, А. А. Бельмесов, Ю. М. Шульга, И. И. Ходос, М. Н. Абдусаламова, Б. П. Тарасов// Неорганические Материалы.- 2014.-Т. 50.- № 7.-С. 726–734.
4. Володин, А.А. Композиты оксида лантана с углеродными наноматериалами/А.А.Володин, П.В.Фурсиков, А.А.Бельмесов, Ю.М.Шульга, И.И.Ходос, М.Н.Абдусаламова, Б.П.Тарасов// Альтернативная энергетика и экология.- 2012.-№ 12.-С. 41–49.
5. Зюбин, А.С. Наночастицы платины на различных типах поверхности диоксида титана: квантово-химическое моделирование/ А.С. Зюбин, Т.С.Зюбина, Ю.А.Добровольский, А.А.Бельмесов, В.М.Волохов// Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 8. С. 1038-1045.

Тезисы докладов:

1. Бельмесов, А. Электрохимические сенсоры на основе $\text{Pt/Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ и $\text{Pt/Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ / А.Бельмесов, А. Левченко, О. Середа, Н. Карташова // Труды совещания. 12-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», с. 221. Черноголовка, 3-5 июля, 2014г.
2. Belmesov, A. Electrochemical processes on the interface H^+ -electrolyte | $\text{Pt/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ / A. Belmesov, A. Levchenko, Y. Dobrovolsky // 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19): Book of Abstracts. – June 2 – 7, 2013. – Kyoto, Japan. – P. 675.
3. Gerasimova, E. Pt/CNF composite materials for H_2 and CO potentiometric sensors: size effect/ E.Gerasimova, A.Belmesov, E.Zolotukhina, Yu.Dobrovolsky// Abstracts of International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", P.93-94, Tuapse, 2-7 june 2013.
4. Бельмесов, А.А. Электрохимические процессы на границе H^+ -электролит | $\text{Pt/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, газ/ А.А.Бельмесов, А.В. Левченко // Сборник тезисов XXV Симпозиум «Современная химическая физика», Пансионат «Маяк», Туапсе, 20.09.2013 – 1.10.2013, с 145.
5. Бельмесов, А.А. Разработка наноэлектрокатализаторов для электроокисления угарного газа и водорода/ А.А. Бельмесов, А.В.Левченко, Н.Г.Букун // Сборник тезисов XXIV Симпозиум «Современная химическая физика», Пансионат «Маяк», Туапсе, 20.09.2012 – 1.10.2012, с 150.
6. Бельмесов. А.А. Разработка наноэлектрокатализаторов для сенсоров на угарный газ и водород/ А.А.Бельмесов, А.В.Левченко, Н.Г. Букун// Труды совещания. 11-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», с. 331. Черноголовка 5-8 июля 2012г.
7. Volodin, A.A. Electro-Conductive Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures/ A.A. Volodin, A.A. Belmesov, E.V. Gerasimova, A.D. Zolotarenko, D.V. Shchur, B.P. Tarasov// Proceedings of the international conference nanomaterials: Applications and Properties.- 2012.-V. 1.- №3.-P. CNN19-1- CNN19-4.
8. Бельмесов, А.А. Сравнение различных типов катодных электрокатализаторов для топливных элементов/ А.А. Бельмесов, А.В. Левченко, Е.В.Герасимова, Ю.А.Добровольский // "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" 11-14ноября 2013г. Санкт-Петербург с.95