



(51) МПК
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2010141257/04**, **07.10.2010**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.10.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **07.10.2010**

(45) Опубликовано: **27.03.2012** Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **JP 10334925 A**, 18.12.1998. **RU 2395339 C2**, 27.07.2010. **RU 2324538 C1**, 20.05.2008. **EP 1260269 A1**, 27.11.2002. **EP 1079452 B1**, 02.11.2006. **US 2009162725 A1**, 25.06.2009. **KR 20040104239 A**, 10.12.2004.

Адрес для переписки:

**630090, г.Новосибирск, пр. Академика
 Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
 Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной**

(72) Автор(ы):

**Симонов Павел Анатольевич (RU),
 Романенко Анатолий Владимирович (RU),
 Симонов Александр Николаевич (RU),
 Собянин Владимир Александрович (RU),
 Пармон Валентин Николаевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Учреждение Российской академии наук
 Институт катализа им. Г.К. Борескова
 Сибирского отделения РАН (RU)**

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПЛАТИНО-РУТЕНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам приготовления электрокатализаторов. Описан способ приготовления платино-рутениевых электрокатализаторов, представляющих собой нанесенные на поверхность пористого углеродного носителя высокодисперсные сплавные платино-рутениевые наночастицы с атомным отношением металлов от 1:4 до 4:1 при их суммарном содержании на носителе от 15 до 70 мас.%, который заключается в соосаждении гидроксохлоридных комплексов платины и рутения на поверхность углеродного носителя при нейтрализации его

суспензии в водном растворе H_2PtCl_6 и $RuCl_3$ до $pH=5.5-7.0$ путем постепенного введения щелочного агента, в течение более чем 40 мин, при умеренном нагревании до температуры 55-70°C с последующим старением адсорбированных соединений металлов при $pH=5.5-7.0$, их частичным жидкофазным восстановлением органическим восстановителем и окончательным газофазным восстановлением в токе водорода при 150-250°C. Технический результат - получен высокоактивный электрокатализатор. 1 з.п. ф-лы, 6 табл., 1 ил., 21 пр.

RU 2 446 009 C1

RU 2 446 009 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010141257/04, 07.10.2010**

(24) Effective date for property rights:
07.10.2010

Priority:

(22) Date of filing: **07.10.2010**

(45) Date of publication: **27.03.2012 Bull. 9**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Simonov Pavel Anatol'evich (RU),
Romanenko Anatolij Vladimirovich (RU),
Simonov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Sobjanin Vladimir Aleksandrovich (RU),
Parmon Valentin Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
kataliza im. G.K. Boreskova Sibirskogo
otdelenija RAN (RU)**

(54) METHOD OF PREPARING PLATINUM-RUTHENIUM ELECTROCATALYSTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of preparing electrocatalysts. Described is a method of preparing platinum-ruthenium electrocatalysts which are finely dispersed platinum-ruthenium alloy nanoparticles with atomic ratio of metals from 1:4 to 4:1 with total content thereof on a support from 15 to 70 wt %, said nanoparticles being deposited on the surface of a porous carbon support and said method involving co-deposition of hydroxo-chloride complexes of platinum and ruthenium on the surface

of the carbon support with neutralisation of suspension thereof in aqueous solution of H_2PtCl_6 and $RuCl_3$ to pH=5.5-7.0 via gradual addition of an alkaline agent for more than 40 minutes, with moderate heating to temperature 55-70°C, followed by ageing the adsorbed metal compounds at pH=5.5-7.0, partial liquid-phase reduction thereof with an organic reducing agent and final gas-phase reduction in a hydrogen current at 150-250°C.

EFFECT: highly active electrocatalyst is obtained.
2 cl, 6 tbl, 1 dwg, 21 ex

Изобретение относится к области приготовления металл-углеродных композиций, которые представляют собой закрепленные на поверхности пористых углеродных носителей (УН) биметаллические наночастицы на основе платины и рутения и которые могут быть использованы в качестве эффективных анодных катализаторов в топливных элементах (ТЭ) с полимерным или жидким электролитом, а также как катализаторы для осуществления электрохимического синтеза.

Металл-углеродные композиции, используемые в качестве электрокатализаторов, получают нанесением соединений металлов - предшественников активного компонента - на поверхность носителя, взятого в виде тонкого порошка, и восстановлением их до металлического состояния. Поскольку требуемое высокое содержание Pt и Ru (от 20 до 60 мас.%) на поверхности УН нельзя обеспечить его адсорбционной емкостью в отношении любого из традиционных предшественников катализатора (H_2PtCl_6 и ее солей, K_2PtCl_4 , амиачных и нитритных комплексов Pt^{II} , RuCl_3 и амиачных или нитритных комплексов Ru^{III}), то на одной из стадий приготовления этих катализаторов обычно вводят какой-либо осадитель, взаимодействие с которым приводит к образованию нерастворимых соединений этих металлов и их осаждению на поверхность УН в виде высокодисперсных частиц.

Наиболее распространенным способом приготовления электрокатализаторов PtRu/C является редокс-осаждение металлов на углеродный носитель в форме металлических Pt-Ru наночастиц. Восстановление осуществляют в водных и органических растворителях, в том числе и в несмешивающихся водно-органических средах (микроэмульсионные методы). В качестве осадителей используют как неорганические ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, NaNH_2PO_2), так и органические (муравьиная кислота, спирты, формальдегид, гликоли и др.) восстановители, взятые в избытке, а также атомарный водород, который генерируется при распаде воды, вызываемом действием γ -излучения или кавитацией при обработке ультразвуком (С.А. Angelucci et al., *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7293-7299).

Поскольку при этом образуются металлические коллоиды, то для стабилизации их частиц обычно вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), в большинстве случаев - органической природы. Использование органического ПАВ позволяет легко контролировать размер наносимых наночастиц металлов, однако высокая прочность связи его молекул с поверхностью металла может изменять электрокаталитические свойства последнего и создает определенные трудности с удалением такого рода загрязнений из электрокатализаторов. Более того, коллоиды металлов, стабилизированные посредством ПАВ, как правило, обладают меньшим сродством к поверхности УН, чем "незащищенные" коллоиды. В некоторых случаях для улучшения сорбируемости стабилизированных золь на носитель приходится прибегать к дополнительным процедурам, например, таким как сжатие ионной атмосферы вокруг частицы золя (т.е. уменьшение дебаевской длины $1/\chi$) путем увеличения ионной силы раствора добавками простых электролитов или разрушение ее защитной "шубы" окислением. По-видимому, стабилизированные посредством ПАВ коллоидные частицы склонны сорбироваться в местах с наибольшим адсорбционным потенциалом - в порах близкого размера, в которых силовые поля противоположных стенок перекрываются на частице металла. Локализация частиц золя металла в узких порах, с одной стороны, создает условия для блокировки поверхности металла стенками пор, а с другой, - затрудняет диффузию молекул реагентов к поверхности активного компонента в ходе электрокаталитического процесса, а также отвод продуктов реакции, особенно газообразных. Тем не менее, несмотря на указанные

недостатки, в настоящее время эти методы синтеза электрокатализаторов наиболее популярны.

Другим подходом к синтезу электрокатализаторов PtRu/C является совместный гидролиз хлоридных комплексов платины и рутения с последующей адсорбцией коллоидов смешанных оксидов металлов на УН. Известен способ приготовления катализаторов (M.T.Reetz, M.G.Koch, J. Amer. Chem. Soc. 121 (1999) 7933-7934), который состоит в нейтрализации раствора $\text{RuCl}_3 + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ (или PtCl_4) карбонатом натрия с последующим нагреванием при 80°C в течение 18 ч в присутствии поверхностно-активных веществ, например сульфобетайнов, что приводит к образованию стабильных смешанных PtRuO_x коллоидов размером 1.5 ± 0.4 нм, способных к адсорбции на носители, причем после нанесения размеры частиц остаются практически неизменными. Как видно, авторы работы тоже не избежали использования ПАВ для синтеза электрокатализаторов.

Известен способ приготовления нанесенных Pt-Ru электрокатализаторов (JP10334925 (A), H01M 4/88; B01J 23/46; H01M 4/92, 1998.12.18). В приведенных в прототипе примерах катализаторы готовили следующим образом. В суспензию токопроводящего носителя (сажа, графит, активный уголь) приливают раствор соединений Pt(IV) и Ru(III), например $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$ или $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4 + \text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, после чего добавляют раствор щелочи до pH 7-9 и вводят какой-либо альдегид, например формальдегид, в качестве восстановителя. При этом осаждение металлов на носитель осуществляют одновременно или в любой последовательности при температуре $50-80^\circ\text{C}$, причем суспензию нагревают до или после введения в нее раствора солей металлов. В результате получают катализаторы PtRu/C с брутто-содержанием металлов 10-40 мас.% при атомном отношении Pt:Ru от 1:4 до 4:1. Согласно выводам, основанным на интерпретации данных рентгенофазового анализа, активный компонент катализатора представлен индивидуальными кристаллитами Pt размером <2 нм и Ru размером <1 нм. Авторы патента особо указывают на отсутствие частиц сплава из этих металлов как на особенность приготовленного катализатора.

К сожалению, из всех данных, приведенных в патенте, вообще не представляется возможным судить о реальном состоянии нанесенного активного компонента. Корректность выводов единственного использованного метода рентгенофазового анализа вызывает сомнение. Во-первых, ошибочно само отнесение линий при $2\theta = 40^\circ$ к Pt (110) и при $2\theta = 44^\circ$ к Ru (111) (на самом деле при использовании излучения CuK_α - это линии Pt(111) и Ru (101), соответственно). Во-вторых, размеры частиц, оцениваемые по уширению этих дифракционных линий, составляют около 1.5 нм для Pt и 1 нм для Ru, что вообще выходит за рамки возможностей метода дифракции рентгеновских лучей, поскольку для таких частиц их рефлексы должны быть настолько сильно уширены, что будут перекрываться не только друг с другом, но и с другими также широкими линиями, находящимися в области $2\theta = 38 - 46^\circ$, а именно с линией (10) от УН при $2\theta \approx 42^\circ$, с линиями Ru (100) при $2\theta \approx 38.3^\circ$, Ru (002) при $2\theta \approx 42.1^\circ$ и Pt (200) при $2\theta \approx 46.2^\circ$. Кроме того, высокодисперсные металлические частицы Pt и Ru практически полностью окисляются при контакте с воздухом, вследствие чего радикально изменяется вид дифрактограмм от таких образцов (см., например, V. Rao et al., J. Power Sources 145 (2005) 178). В этой связи корректной была бы только съемка их дифрактограмм в восстановительной атмосфере в специальной проточной кювете-реакторе, чего авторы указанного выше патента не делали. Наконец, известно, что, в отличие от хлоридных комплексов рутения, кинетика гидролиза хлоридных комплексов платины - довольно медленный процесс (А.А. Гринберг. Введение в

химию комплексных соединений, изд. 4-е, испр., Л.: Химия, 1971), и образование их гидролизированных форм, сопровождающееся их осаждением, ускоренно протекает по гетерогенному механизму - на поверхности оксидов и гидрооксидов других металлов, присутствующих в системе (С.И.Печенюк. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991).
Последнее наводит на мысль о неизбежности самосборки смешанных платино-рутениевых полядерных гидроксокомплексов, в дальнейшем приводящих к сплавным металлическим частицам. В этой связи неудивительно, что другие авторы, в отличие от авторов цитированного патента, всегда детектировали сплавные PtRu частицы в катализаторах, полученных подщелачиванием растворов их предшественников в присутствии УН с последующим восстановлением.

Близким техническим решением к заявляемому является и способ приготовления нанесенного Pt-Ru электрокатализатора, описанный в работе (J.V.Goodenough et al., J. Electroanal. Chem. 240 (1988) 133.) С этой целью заранее нейтрализованный раствор $RuCl_3 + H_2PtCl_6$ вливают в водную суспензию сажи Vulcan XC-72 и затем кипятят в течение 2 ч, после чего катализатор отфильтровывают, промывают водой, сушат и восстанавливают в H_2 при $200^\circ C$ в течение 12 ч. Полученный электрокатализатор 20% $Pt_1Ru_1/Vulcan\ XC-72$ характеризуется равномерным распределением биметаллических частиц по размерам, имеющих средний размер около 6.5 нм, который близок к таковому для PtRu частиц, осажденных в этих же условиях в отсутствие носителя.

Недостатком этого электрокатализатора является относительно низкая дисперсность нанесенного металла при сравнительно низком (для электрокатализаторов, используемых в ТЭ) его содержании на УН. По всей видимости, грубая дисперсность получаемых катализаторов обусловлена тем, что авторы работы придерживались довольно жестких условий осаждения соединений металлов, когда возможна их рекристаллизация. Так, быстрая нейтрализация раствора хлоридных комплексов платины и рутения в отсутствие углеродного носителя может приводить к тому, что образующиеся в больших количествах коллоидные частицы гидроксокомплексов этих металлов не успевают адсорбироваться и стабилизироваться на поверхности адсорбента, а коагулируют и подвергаются дальнейшему росту, причем кипячение будет только способствовать интенсификации последних. В этой связи, для достижения более высокой дисперсности активного компонента катализатора следовало бы поддерживать достаточно низкую скорость образования его коллоидных предшественников в растворе по сравнению со скоростью адсорбции их на носитель. Это, в принципе, достижимо путем снижения температуры суспензии и скорости дозирования щелочного агента.

Общепризнано, что электрокатализаторы PtRu/C могут проявлять высокую эффективность в составе топливного элемента при содержании металлов более 20 мас.% в виде наночастиц PtRu сплава размером 3-4 нм (H. Liu et al., J. Power Sources 155 (2006) 95).

Изобретение решает задачу приготовления металл-углеродных композиций, которые представляют собой нанесенные на поверхность углерода в количестве от 15 до 70 мас.% смешанные платино-рутениевые наночастицы, характеризующиеся высокой дисперсностью при атомном отношении металлов от 1:4 до 4:1, и которые предназначены для использования в качестве анодных катализаторов ТЭ с полимерным электролитом.

Задача решается способом приготовления платино-рутениевых

электродкатализаторов, представляющих собой нанесенные на поверхность пористого углеродного носителя высокодисперсные сплавные платино-рутениевые наночастицы с атомным отношением металлов от 1:4 до 4:1 при их суммарном содержании на носителе от 15 до 70 мас.%, который заключается в соосаждении гидроксохлоридных комплексов платины и рутения на поверхность углеродного носителя при нейтрализации его суспензии в водном растворе H_2PtCl_6 и $RuCl_3$ до $pH=5.5-7.0$ путем постепенного введения щелочного агента при умеренном нагревании до температуры $55-70^\circ C$ с последующим старением адсорбированных соединений металлов при $pH=5.5-7.0$, их частичным жидкофазным восстановлением органическим восстановителем и окончательным газофазным восстановлением в токе водорода при $150-250^\circ C$.

При этом суммарное время постепенного введения щелочного агента при умеренном нагревании до температуры $55-70^\circ C$ до конечной точки $pH=5.5-7.0$ должно быть не менее 40 мин.

Пористый углеродный носитель обладает удельной поверхностью от 50 до 1000 m^2/g .

Постепенное (медленное) подщелачивание суспензии при относительно низкой температуре обеспечивает низкую скорость гидролиза хлоридных комплексов металлов. Благодаря этому будет поддерживаться достаточно низкая концентрация коллоидных частиц, и процесс адсорбции их на УН будет доминировать над процессом их коагуляции в растворе. Кроме того, при этом могут достигаться и более однородные состав нанесенных PtRu частиц и их распределение по размерам. Старение осадков в области pH, соответствующей наименьшей растворимости гидролизированных платиновых комплексов, затрудняет рекристаллизацию частиц осадков гидроксокомплексов и способствует более высокой дисперсности конечных катализаторов. Газофазное восстановление катализаторов наряду с эффективным образованием сплава металлов может приводить и к усилению взаимодействия металл - носитель, поскольку при повышенных температурах металлические частицы вследствие большей подвижности быстрее достигают нужной ориентации на подложке для оптимального эпитаксиального и химического взаимодействия с ее поверхностными атомами, что увеличивает стабильность нанесенных катализаторов.

Отличительными признаками настоящего изобретения по сравнению с прототипом являются:

- создание суспензии углеродного носителя УН в кислом растворе предшественников - $RuCl_3+H_2PtCl_6$,
- постепенное добавление раствора щелочного агента непосредственно в суспензию углеродного носителя (УН) в растворе $RuCl_3+H_2PtCl_6$ до требуемого значения pH,
- умеренное нагревание суспензии ($55-70^\circ C$) в ходе осаждения соединений этих металлов при действии щелочного агента,
- старение суспензии при $pH=5.5-7.0$.

Технический результат - получение нанесенных на углеродные носители платино-рутениевых электродкатализаторов, которые при прочих равных условиях превосходят известные аналоги и прототип по дисперсности наночастиц металлов.

Сущность изобретения иллюстрируется нижеприведенными примерами.

Примеры 1-11

Приготовление электродкатализаторов Pt-Ru/C с атомным отношением Pt:Ru=1:1 при вариации природы углеродного носителя и содержания металлов на нем.

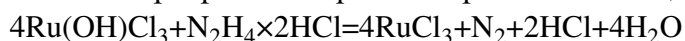
Осуществляют следующую последовательность процедур.

I. Размол УН.

5 г высушенного порошка углеродного материала марки Сибунит (US 4978649, C01B 31/10, B01J 20/20, 18.12.1990) (фракция менее 100 мкм) размалывают с помощью планетарной мельницы Pulverizette при скорости вращения 400 мин^{-1} в течение 4 ч (стакан 0.4 л, агатовая гарнитура, 50 шариков диаметром 10 мм). Конечный порошок представлен частицами 0.1...5 мкм, основная фракция - 0.2...2 мкм. Сажу Vulcan XC-72 (Cabot) размолу не подвергают.

II. Получение RuCl_3 из $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ и приготовление раствора предшественников.

В круглодонную колбу емкостью 100 см^3 приливают 5.400 см^3 0.500 М раствора $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ в 6М HCl и 3.380 см^3 0.200 М раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \times 2\text{HCl}$ (мольное соотношение $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{N}_2\text{H}_4=4:1$), нагревают до прекращения газовыделения, затем до слабого кипения и выдерживают 10 мин. Раствор, первоначально интенсивно-бурый, становится прозрачным красно-коричневым вследствие реакции:



Колбу соединяют с водоструйным насосом и осторожно отгоняют воду и избыточную HCl , периодически встряхивая и слегка подогревая колбу на водяной бане. По окончании высушивания колбу охлаждают до комнатной температуры и отключают насос. В колбу заливают 5.400 см^3 0.500 М раствора H_2PtCl_6 и взбалтывают до растворения RuCl_3 .

III. Осаждение смешанных оксидов металлов на углеродный носитель.

В стеклянный реактор емкостью 250 см^3 , оснащенный рубашкой, всыпают навеску М г носителя и добавляют 10 см^3 воды и размешивают не менее 15 мин при помощи магнитной мешалки (200 мин^{-1}). Масса М навески УН зависит от требуемого общего содержания металлов в катализаторе и рассчитывается по формуле:

$$M = \frac{m \times 100\%}{W} - m$$

где W - общее содержание (мас.%) металлов в катализаторе $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$, а m - масса (г) порции металлов, использованная при его синтезе, равная в данных опытах 0.8 г.

Приготовленный по п. II раствор металлокомплексных предшественников вливают в суспензию УН при перемешивании и ее объем доводят водой $60-70 \text{ см}^3$. Суспензию размешивают при комнатной температуре в течение 15 мин, затем нагревают до 60°C и перемешивают еще 15 мин.

Для осаждения металлов на носитель в суспензию медленно, в течение 40-60 мин, перистальтическим насосом вливают 15.00 см^3 1.00 М раствора Na_2CO_3 и суспензию оставляют стареть при перемешивании в течение 30-40 мин. В результате устанавливается рН 5.5-7. При необходимости коррекцию рН осуществляют добавкой небольших избыточных количеств раствора Na_2CO_3 . Проводят качественный анализ рассола на ионы платины (реакция с 10%-ным раствором SnCl_2 в 2 М HCl), и если он оказывается положительным, то старение продлевают.

Затем этим же насосом дозируют 2.750 см^3 1.00 М NaOOCN и суспензию оставляют перемешиваться еще 30 мин. Следует указать, что количество вводимого жидкофазного восстановителя - раствора формиата натрия - составляет всего около 30% от стехиометрического количества, теоретически требуемого для восстановления всех предшественников активного компонента до металлического состояния. Обоснование целесообразности такого неполного (частичного) жидкофазного восстановления металлов при их осаждении на УН дано в примере 20.

IV. Фильтрация, промывка и сушка катализатора. Суспензию катализатора охлаждают до 30-40°C и катализатор отделяют от рассола на бумажном фильтре, обильно промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ионы Cl^- (для этого в пробирку отбирают 1-2 см³ фильтрата и капают в него 1-2 капли 5%-ного раствора $AgNO_3$).

Влажный катализатор сушат при 110°C на воздухе и полученную лепешку из ссохшегося порошка катализатора дробят на небольшие (около 3-4 мм) кусочки.

V. Восстановление и сплавление компонентов катализатора.

Восстановление и сплавление компонентов катализатора осуществляют в проточном реакторе в токе водорода. Реактор продувают инертным газом (азот или гелий) при комнатной температуре, затем поднимают температуру до 100°C со скоростью 4°/мин. При этой температуре катализатор выдерживают в токе инертного газа 20 мин, после чего дополнительно включают водород и оставляют еще на 20 мин. Поток инертного газа отключают, оставляя только водород, и продолжают нагрев реактора сначала до 150°C (с выдержкой при этой температуре 30 мин), а затем до 200°C (с выдержкой при этой температуре 60 мин).

По окончании процедуры восстановления реактор охлаждают и продувают инертным газом.

VI. Пассивация катализатора.

Восстановленный катализатор пирофорен, поэтому его пассивируют непосредственно в реакторе введением в поток инертного газа небольших порций воздуха, не допуская существенного разогрева катализатора, после чего выгружают.

В таблицах 1-3 приведены характеристики (дисперсность, химический состав и структура) активного компонента катализаторов Pt_1Ru_1/C , приготовленных по описанной методике на различных носителях с различным содержанием нанесенных металлов. Из этих таблиц следует, что предлагаемый метод приготовления катализаторов позволяет получать катализаторы, обладающие более высокой дисперсностью сплавных частиц нанесенных металлов в сравнении с прототипом даже при большем содержании металлов на поверхности углеродных носителей.

Таблица 1

Результаты изучения различными физико-химическими методами* дисперсности частиц активного компонента катализаторов Pt_1Ru_1/C в зависимости от типа углеродного носителя, его удельной поверхности и содержания нанесенных металлов (примеры 1-11).

| Пример | Катализатор, состав | Удельная поверхность УН (м ² /г) | Средний размер частиц (нм) | | |
|--------|---|---|----------------------------|-------|--------------------------------------|
| | | | Хемосорбция СО | ПЭМ | Электроокисление адсорбированного СО |
| № | | СБЕТ | $d_{chem.}$ | d_s | $d_{electrochem.}$ |
| 1 | 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 19 | 72 | 4.2 | 3.9 | - |
| 2 | 30% Pt_1Ru_1 /Сибунит 19 | 72 | 6.0 | - | 5.9 |
| 3 | 18% Pt_1Ru_1 /Сибунит 85 | 82 | 2.4 | - | - |
| 4 | 30% Pt_1Ru_1 /Сибунит 85 | 82 | 4.0 | 2.8 | 3.3 |
| 5 | 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 20 | 292 | 2.4 | - | - |
| 6 | 30% Pt_1Ru_1 /Сибунит 20 | 292 | 3.1 | 3.9 | - |
| 7 | 40% Pt_1Ru_1 /Сибунит 20 | 292 | 4.0 | 4.5 | 4.2 |
| 8 | 50% Pt_1Ru_1 /Сибунит 20 | 292 | 4.8 | 5.1 | - |
| 9 | 20% Pt_1Ru_1 /Vulcan XC-72 | 210 | 2.5 | - | 2.9 |
| 10 | 30% Pt_1Ru_1 /Vulcan XC-72 | 210 | 3.4 | - | 3.4 |
| 11 | 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 619 | 415 | 2.2 | 2.1 | - |
| | 20% Pt_1Ru_1 /Vulcan XC-72 (прототип**) | 250 | - | 6.5 | - |

| | | | | | |
|--|--|---|-----|------|-----|
| | 30% Pt ₁ Ru ₁ /Vulcan XC-72 (BASF, C13-30, lot#E1370731) | - | 5.9 | _*** | 4.8 |
|--|--|---|-----|------|-----|

*Хемосорбция окиси углерода в токе H₂ (импульсное газовое титрование), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), потенциодинамическое (10 мВ с⁻¹) электроокисление монослоя СО, адсорбированного при потенциале 0.1 В (относительно обратимого водородного электрода), в стандартной трехэлектродной ячейке в электролите 0.1М Н₂SO₄ при 25°С.

5 ** (J.V. Goodenough et al., J. Electroanal. Chem. 240 (1988) 133.)

***Сильная агрегация частиц размером 3-4 нм с образованием поликристаллических дендритов.

Таблица 2

10 Химический состав металлических частиц, обнаруживаемых в электрокатализаторах Pt₁Ru₁/C (по данным микрозондирования катализаторов методом EDX).

| Пример № | Катализатор | Атомное отношение Ru:Pt в металлических частицах на различных участках поверхности катализаторов |
|----------|--|--|
| 2 | 30% Pt ₁ Ru ₁ /Sibunit 19P | 44:56, 48:52, 43:57, 48:52, 47:53, 54:46 |
| 7 | 40% Pt ₁ Ru ₁ /Sibunit 20P | 63:37, 48:52 |
| 15 8 | 50% Pt ₁ Ru ₁ /Sibunit 20P | 58:42, 64:36, 61:39 |

Таблица 3

20 Значения параметра г.ц.к. решетки (A) для металлических частиц в электрокатализаторах Pt₁Ru₁/C (по данным рентгенофазового анализа образцов, восстановленных водородом in situ в камере дифрактометра).

| Пример № | Катализатор | A, нм |
|----------|---|--------|
| 1 | 20% Pt ₁ Ru ₁ /Sib.19P | 0.3811 |
| 4 | 30% Pt ₁ Ru ₁ /Сибунит 85 | 0.3875 |
| 5 | 20% Pt ₁ Ru ₁ /Sib.20P | 0.3841 |
| 25 6 | 30% Pt ₁ Ru ₁ /Sib.20P | 0.3850 |
| | Pt (PDF#040802) | 0.3923 |

Примеры 12-16

30 Приготовление электрокатализаторов 20% Pt-Ru/C с атомным отношением Pt:Ru=1:1 при вариации температуры осаждения металлов.

Синтез катализаторов осуществляют с использованием углеродного носителя Сибунит 111 (US 4978649) S_{БЭТ}=64 м²/г, как в примерах 1-11, за исключением того, что на этапе III варьируют температуру осаждения платины и рутения.

35 В таблице 4 приведены характеристики приготовленных согласно примерам 12-16 катализаторов 20% Pt₁Ru₁/Сибунит 111.

Таблица 4

40 Дисперсность частиц активного компонента катализаторов 20% Pt₁Ru₁/Сибунит 111 в зависимости от температуры осаждения металлов на носитель (примеры 12-16).

| Пример № | Катализатор, состав | Температура осаждения, °С | Средний размер PtRu частиц (по хемосорбции СО), нм |
|----------|--|---------------------------|--|
| 12 | 20% Pt ₁ Ru ₁ /Сибунит 111 | 50 | 3.8 |
| 13 | 20% Pt ₁ Ru ₁ /Сибунит 111 | 55 | 3.5 |
| 14 | 20% Pt ₁ Ru ₁ /Сибунит 111 | 60 | 3.4 |
| 45 15 | 20% Pt ₁ Ru ₁ /Сибунит 111 | 70 | 3.7 |
| 16 | 20% Pt ₁ Ru ₁ /Сибунит 111 | 80 | 4.1 |

Пример 17

50 Приготовление элсктрокатализаторов 20% Pt-Ru/C с атомным отношением Pt:Ru=1:1 при вариации скорости осаждения металлов.

Синтез катализаторов осуществляют с использованием углеродного носителя Сибунит 111 (US 4978649) S_{БЭТ}=64 м²/г, как в примере 14, за исключением того, что на

этапе III осаждение металлов на носитель осуществляют быстро, т.е. весь раствор Na_2CO_3 добавляют перистальтическим насосом в суспензию всего за 5 мин.

В таблице 5 приведены характеристики приготовленных согласно примерам 14 и 17 катализаторов 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 111.

Таблица 5

Дисперсность частиц активного компонента катализаторов 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 111 в зависимости от времени дозирования раствора щелочного агента (Na_2CO_3) для осаждения гидроксокомплексов металлов на носитель (примеры 14 и 17).

| Пример № | Катализатор, состав | Температура осаждения, °C | Время приливания осадителя (Na_2CO_3), мин | Средний размер PtRu частиц (по хемосорбции CO), нм |
|----------|---|---------------------------|--|--|
| 14 | 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 111 | 60 | 40 | 3.4 |
| 17 | 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 111 | 60 | 5 | 4.5 |

Примеры 14 и 17 показывают, что быстрое установление конечной точки pH суспензии при добавлении осадителя ухудшает дисперсность катализатора, по-видимому, из-за несоответствия скоростей образования коллоидных частиц гидроксокомплексов металлов и их адсорбции на носитель, что приводит к их укрупнению. Это объясняет тот факт, что предварительное смешение раствора солей платины и рутения с раствором щелочного агента в отсутствие углеродного носителя, как это делается в прототипе, приводит к грубодисперсным катализаторам.

Примеры 18-19

Приготовление электрокатализаторов 20% Pt-Ru/Сибунит 111 при вариации атомного отношения от Pt:Ru=4:1 до Pt:Ru=1:4.

Синтез катализаторов осуществляют аналогично примерам 1-11, за исключением того, что варьируется атомное соотношение платины и рутения в катализаторе. Раствор Na_2CO_3 дозируют до требуемого значения pH суспензии.

В таблице 6 приведены характеристики приготовленных согласно примерам 13, 18, 19 катализаторов 20% Pt-Ru/Сибунит 111.

Таблица 6

Дисперсность частиц активного компонента катализаторов 20% PtRu/Сибунит 111 в зависимости от атомного соотношения металлов в катализаторе (примеры 18, 19).

| Пример № | Катализатор, состав | Средний размер PtRu частиц (по хемосорбции CO), нм |
|----------|---|--|
| 13 | 20% Pt_1Ru_1 /Сибунит 111 | 3.4 |
| 18 | 20% Pt_4Ru_1 /Сибунит 111 | 3.8 |
| 19 | 20% Pt_1Ru_4 /Сибунит 111 | 3.3 |

Как видно из приведенных примеров и таблиц 1-6, предлагаемое изобретение позволяет получать катализаторы PtRu/C, обладающие более высокой дисперсностью сплавных частиц нанесенных металлов в сравнении с прототипом и коммерческим образцом сравнения от BASF даже при большем содержании металлов в катализаторе или меньшей удельной поверхности углеродных носителей.

Пример 20

Приготовление электрокатализатора 20% Pt-Ru/C с атомным отношением Pt:Ru=1:1 при вариации количества добавляемого NaOOCN .

Синтез катализатора осуществляют с использованием углеродного носителя Сибунит 111 (US 4978649) $S_{БЭТ}=64 \text{ м}^2/\text{г}$, как в примере 16, за исключением того, что на этапе III дозируют 9.450 см^3 1.00 М NaOOCN , т.е. количество вводимого жидкофазного восстановителя - раствора формиата натрия - равно стехиометрическому количеству, формально необходимому для восстановления платины и рутения до металлического

состояния.

Не смотря на то, что при этом также достигается полнота осаждения металлов, при последующей фильтрации с промывкой образца водой происходит десорбция металлических коллоидов и переход их в фильтрат, вероятно, вследствие сильного
 5
 изоэлектрического сдвига потенциала поверхности носителя при замене рассола на воду (в этом случае равновесный потенциал поверхности устанавливается за счет удаления избыточного заряда путем десорбции заряженных частиц - коллоидов металлов). Хотя эта нежелательная потеря металлов невелика и составляет всего
 10
 около 3-5% от общей массы нанесенных металлов, дисперсность конечного катализатора заметно огрубляется и составляет 4.6 нм против 4.1 нм (пример 16), что объясняется и увеличением поверхностной подвижности нанесенных частиц металла, и их коагуляцией в указанных условиях.

Как видно из примеров 16 и 20, проведение полного жидкофазного восстановления катализатора формиатом натрия при высоком содержании нанесенных металлов на поверхности УН является нецелесообразным.

Пример 21

Сравнение удельной активности катализаторов Pt_1Ru_1/C в реакции
 20
 электроокисления метанола.

На стеклоглеродный стержень (диаметр рабочей поверхности 5 мм), смонтированный в латунный токосборник и изолированный тефлоном таким образом, что в контакте с жидким электролитом может находиться лишь торцевая поверхность стеклоглеродного стержня, наносят 20 мкл суспензии катализатора в
 25
 воде (1.5 мг/мл) и высушивают под током аргона. Электрод погружают в 0.1 М H_2SO_4 и удаляют из электролита кислород продуванием аргоном в течение 90 мин. После этого сравнение каталитической активности проводят в потенциостатическом режиме, регистрируя зависимость тока от времени.

На Фиг.1 приведены хроноамперограммы электроокисления метанола при
 30
 потенциалах 0.40 (а) и 0.55 В (б) относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ), зарегистрированные при температуре 50°C в электролите 0.1 М $CH_3OH+0.1$ М H_2SO_4 для катализаторов 1) 30% $Pt_1Ru_1/Vulcan XC-72$, 2) 30% $Pt_1Ru_1/Сибунит 85$, 3) 30% $Pt_1Ru_1/Сибунит 19П$, 4) 40% $Pt_1Ru_1/Сибунит 20П$ и 5) коммерческого
 35
 катализатора 30% $Pt_1Ru_1/Vulcan XC-72$ марки С13-30 BASF. По оси ординат отложены значения плотностей токов i , отнесенные к суммарной массе благородных металлов в составе рабочего электрода, по оси абсцисс - время электроокисления.

Из Фиг.1 видно, что удельная каталитическая активность биметаллических
 40
 катализаторов для топливных элементов состава Pt_1Ru_1/C , приготовленных предлагаемым методом, в реакции электроокисления метанола, отнесенная к массе содержащихся в нем металлов, значительно превышает удельную активность коммерческого катализатора $Pt_1Ru_1/Vulcan XC-72$ марки С13-30 (BASF) за счет
 45
 большей дисперсности биметаллических частиц.

Формула изобретения

1. Способ приготовления платино-рутениевых электрокатализаторов, представляющих собою нанесенные на поверхность пористого углеродного носителя
 50
 высокодисперсные сплавные платино-рутениевые наночастицы с атомным отношением металлов от 1:4 до 4:1 при их суммарном содержании на носителе от 15 до 70 мас.%, который заключается в соосаждении гидроксохлоридных комплексов платины и рутения на поверхность углеродного носителя при нейтрализации его

5 суспензии в водном растворе H_2PtCl_6 и RuCl_3 до pH 5,5-7,0 путем постепенного введения щелочного агента в течение более чем 40 мин при умеренном нагревании до температуры 55-70°C с последующим старением адсорбированных соединений металлов при pH 5,5-7,0, их частичным жидкофазным восстановлением органическим восстановителем и окончательным газофазным восстановлением в токе водорода при 150-250°C.

10 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что пористый углеродный носитель обладает удельной поверхностью от 50 до 1000 м²/г.

10

15

20

25

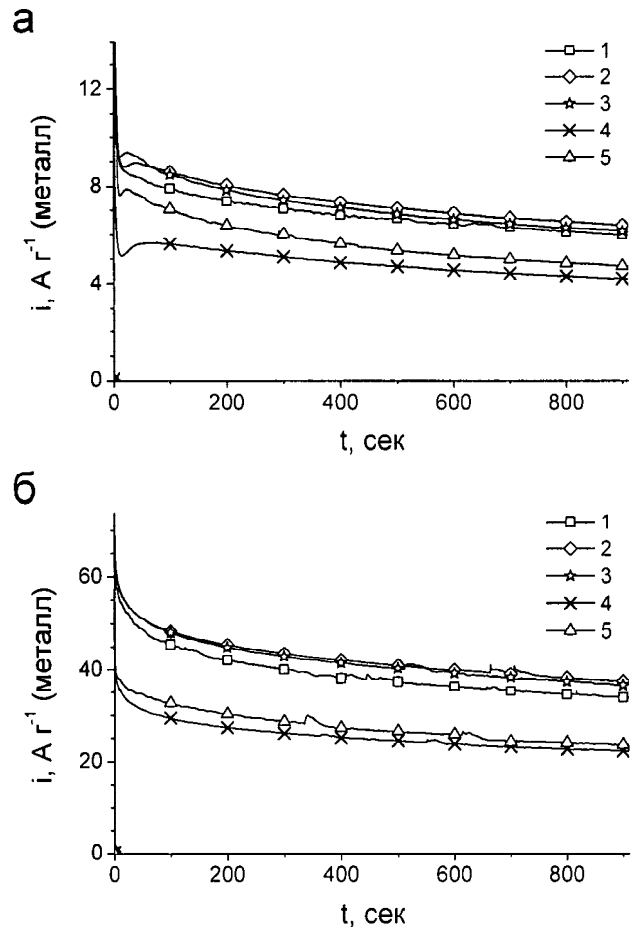
30

35

40

45

50



Фиг. 1