

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук**

На правах рукописи

ВАЛИТОВ МУРАД ИСКАНДЕРОВИЧ

**Новые платиновые и комплексные никелевые катализаторы для
полимерно - электролитного топливного элемента, ЭПР-
мониторинг процессов окисления топлива и деградации мембраны**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., доцент Кадиров М.К.

Казань – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ.....	9
1.1 Топливные элементы	9
1.1.1 Типы топливных элементов.....	13
1.1.2 Устройство и принцип работы ТЭ	14
1.1.3 Проблемы в материалах для топливных элементов.....	17
1.1.4 Катализаторы в топливных элементах.....	17
1.1.5 Молекулярные катализаторы на основе синтетических аналогов гидрогеназы.....	23
1.2 Процессы образования интермедиатов и радикальных частиц в прямых спиртовых топливных элементах	28
1.3 Дегградация полиэлектrolитической мембраны в топливном элементе	32
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	38
2.1 Постановка задачи и объекты исследования.....	38
2.2 Процедура изготовления МЭБ. Материалы и методы.	40
2.3 Физико-химические методы анализа	41
2.4 Миниатюрный топливный элемент для ЭПР	42
ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИФОСФИНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ....	46
3.1 Испытание комплексов $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{p-Tol}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{CH}_3(\text{CH})\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ на МЭБ со структурой Pt/Нафион/Pt.....	46
3.2 Синтез катализатора Pt ₂₀ /Vulcan XC-72	48
3.3 Испытание катализатора Pt ₂₀ /Vulcan XC-72 в топливном элементе.....	54
3.4 Испытание комплексов $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ в составе МЭБ...	57
3.5 Возможный механизм катализа окисления H ₂	62
ГЛАВА 4. ЭПР ПРОЦЕССОВ РАСПАДА ТОПЛИВА И МЕМБРАНЫ.....	65
4.1 Детектирование интермедиатов и спин-аддуктов, образующихся в ходе прямого разложения легких алифатических спиртов в топливном элементе	65

4.2 Дегградация перфторсульфонированных мембран: образование макрорадикалов аллильного типа.....	78
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	91
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	92

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня топливные элементы рассматриваются как реальная альтернатива источникам энергии, работающим на ископаемых видах топлива. Высокий КПД, малый уровень вредных выбросов, бесшумная работа, портативность – это те основные преимущества топливных элементов, которые выделяют их среди других альтернативных источников энергии.

Наибольший интерес вызывают низкотемпературные топливные элементы на основе протонпроводящей мембраны, благодаря их привлекательным эксплуатационным характеристикам, например, возможности их использования в автомобилях и в портативной электронике. Ключевой компонент таких топливных элементов – это мембранно-электродный блок, на аноде и катоде которого протекают каталитические реакции окисления топлива и восстановления окислителя, соответственно.

Однако широкое внедрение топливных элементов пока задерживается из-за высокой стоимости вырабатываемого электричества. В топливных элементах одними из самых дорогих компонентов являются катализатор и протонпроводящая мембрана. В коммерчески доступных топливных элементах в качестве катализатора используется платина, которая является дорогой и к тому же мало распространенной на Земле. Сегодня наиболее широко используемая мембрана – Нафийон, производимая фирмой DuPont, однако вне зависимости от типа используемой мембраны их серьёзным недостатком является недолговечность, поскольку из-за экстремальных условий работы она подвергается процессам химического распада и деградации. Процесс деградации мембраны связан с образованием короткоживущих радикалов, гидроксильных и пероксильных, атакующих мембрану и вызывающих её химический распад. Такие

радикалы образуются, например, в ходе электрокаталитического окисления метанола или этанола в прямых спиртовых топливных элементах.

Очевидно, что успех топливных элементов будет, главным образом, основываться на способности индустрии предложить более дешевые материалы с лучшими характеристиками: катализаторы с минимальным содержанием или без благородных металлов, новые углеродные материалы, новые электролиты и мембраны, надежные электрические соединения и т.д.

Развитие топливных элементов может получить новый импульс с внедрением органических катализаторов, которые могут составить конкуренцию традиционным катализаторам на основе платиноидов. Использование органических катализаторов имеет такие преимущества, как возможность достаточно легко варьировать физико-химические и механические свойства, изменяя молекулярный дизайн и технику синтеза, возможность иммобилизации молекул на различных субстратах и подложках.

Однако, при этом, разработка эффективных катализаторов с минимальным содержанием благородных металлов также остаётся весьма перспективной задачей.

Цель работы: Разработка научных основ создания мембранно-электродных блоков топливного элемента с новыми металлоорганическими катализаторами на основе Ni, а также исследование методом ЭПР процессов окисления топлива и деградации мембраны Наффон.

Основные задачи исследования:

1. Испытание каталитических свойств моноядерных комплексов никеля (II) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами и создание на их основе мембранно-электродных блоков топливного элемента.
2. Детектирование радикальных продуктов окисления метанола и этанола в работающем топливном элементе.
3. Выявление механизмов образования радикалов в главной цепи полиэлектролитической мембраны Наффон.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые созданы и испытаны мембранно-электродные блоки для топливного элемента, где в роли катализаторов используются органические соединения на основе моноядерных комплексов никеля (II) с 1,5-ди R' -3,7-ди R -1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}'}_2)]^{2+}$, где: 1) $R=\text{Ph}$, $R'=\text{Ph}$; 2) $R=\text{Ph}$, $R'=\text{Bn}$; 3) $R=\text{Py}$, $R'=p\text{-Tol}$; 4) $R=\text{Py}$, $R'=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$.

Впервые зарегистрирован спин-аддукт продуктов окисления этилового спирта диметилпирролиноксид/ CH_3CO , который соответствует переносу третьего электрона.

Практическая значимость работы состоит в том, что результаты, полученные в ходе систематического исследования, могут использоваться специалистами, работающими в области разработки новых материалов для топливных элементов.

Сконструирован миниатюрный топливный элемент, который может функционировать непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР, что позволяет записывать диагностические характеристики топливного элемента и регистрировать парамагнитные интермедиаты, образующиеся в ходе работы топливного элемента.

Разработана методика изготовления мембранно-электродного блока топливного элемента, где катализатор на основе металлической платины полностью заменён на молекулярный катализатор на основе металлоорганического комплекса никеля с циклическими бисдифосфиновыми лигандами. Дальнейшее развитие таких дешёвых молекулярных катализаторов окисления H_2 в конечном счете может привести к вытеснению дорогих платиновых катализаторов и к удешевлению стоимости электроэнергии, вырабатываемой топливными элементами.

Личный вклад соискателя. Весь объем экспериментальных ЭПР-спектроскопических и микроскопических исследований, испытаний на ТЭ, а также анализ и обработка экспериментальных данных выполнен лично соискателем. Автор участвовал также в разработке плана исследований,

обсуждении результатов, формулировании выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на итоговых конференция ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН в 2010 и 2014 г., XVII и XX Всероссийских научных конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2010, 2013), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009), Международном конгрессе по органической химии (Казань, 2011), Russian-American scientific school «Design of new functional materials: education, science, and technology innovation» (Казань, 2013).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 6 публикациях, среди них 5 статей, опубликованных в 1 международном и 4 отечественных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ; приоритетность разработок подтверждена 1 патентом. По материалам диссертации также опубликовано 3 тезиса докладов на 1 международной и 2 Всероссийских конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 113 страницах, содержит 1 таблицу, 25 рисунков, 155 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Главы 3-4), основных результатов и выводов, списка использованных источников и списка сокращений.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии Наук в рамках госбюджетной темы «Разработка методов синтеза соединений со связью фосфор-углерод и фосфор-кислород – основы создания функциональных материалов нового поколения» (№ гос. регистрации 01201157528) при финансовой поддержке гос. контрактов № 16.552.11.7012 и 02.740.11.0802, Гранта 09-03-12264-офи_м,

Гранта «Разработка физико-химических основ создания новых нано- и микроразмерных кластеров переходных металлов и их производных, а также фосфора и углерода методами электрохимии, создание мембранно-электродных блоков из нафтона, углеродной подложки, наночастиц платины и рутения для топливных элементов» программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-7 (2011).

Часть работы выполнена на оборудовании ЦКП «Нanomатериалы и нанотехнологии» КНИТУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по гос. Контракту 16.552.11.7060.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Данная глава посвящена описанию принципа работы топливных элементов и требованиям к их компонентам. Показаны последние достижения биомиметического подхода в создании молекулярных катализаторов, являющихся синтетическими аналогами гидрогеназы. Рассмотрены принципы работы таких элементов. Также уделено внимание процессам деградации, которым подвержены компоненты топливных элементов.

1.1 Топливные элементы

Топливные элементы – это электрохимические устройства, которые напрямую преобразуют химическую энергию в электрическую, минуя малоэффективную стадию горения [1]. При этом получение энергии происходит с высокой эффективностью, с минимальными выбросами загрязнителей и с малым влиянием на окружающую среду. Поскольку при работе топливного элемента отсутствуют промежуточные стадии получения тепла и выполнения механической работы, как это происходит в большинстве обычных методов получения энергии, то на топливные элементы не накладываются термодинамические ограничения тепловых машин (цикл Карно).

В отличие от гальванических элементов, батарей или аккумуляторов, для того чтобы топливный элемент постоянно работал, к нему должны непрерывно подводиться восстановитель и окислитель. Теоретически, любое соединение, которое способно окисляться и непрерывно поступать в топливный элемент (газ, жидкость), может быть "гальванически сожжено" как топливо на аноде топливного элемента. Аналогично, в качестве окислителя может быть

использована, например, любая жидкость, которая может быть восстановлена с приемлемой скоростью. Для большинства приложений наиболее часто используемым топливом стал газообразный водород, благодаря его высокой реакционной способности при использовании подходящих катализаторов и возможности получать водород из углеводородов и его высокой плотности энергии, когда он хранится в криогенных условиях или в условиях замкнутой окружающей среды. Точно так же, наиболее широко используемый окислитель – это газообразный кислород, который достаточно легко и с небольшими затратами получается из воздуха и так же легко хранится в условиях замкнутого пространства.

Топливный элемент - это что-то наподобие "фабрики", у которой входным продуктом является топливо, а выходным - электричество. И подобно фабрике, топливный элемент работает непрерывно и выпускает продукт (электричество) только тогда, когда на входе есть сырьё (топливо). В этом и заключается ключевое отличие батарей и топливных элементов. Хотя обоих устройствах протекают химические процессы, в отличие от батарей, ТЭ не расходуются в ходе работы. ТЭ преобразуют химическую энергию заключённую в топливе в электричество.

С этой точки зрения двигатели внутреннего сгорания также являются "химическими фабриками". Они так же преобразуют химическую энергию заключённую в топливе в механическую энергию или в электричество. Однако, в чём разница между двигателями внутреннего сгорания и ТЭ? Простейшую реакцию сгорания водорода в двигателе внутреннего сгорания можно описать следующим уравнением(1):



На молекулярном уровне, к протеканию этой реакции приводят случайные соударения между молекулами водорода и кислорода. Молекулы водорода окисляются, в конечном счете, производя воду и выделяя тепло. Или более точно, на атомном уровне, в пикосекундном временном интервале, связи водород-водород и кислород-кислород разрываются, в результате образуется связь

водород-кислород. Разрыв и образование этих связей происходит путём переноса электронов между молекулами. Энергия связи в молекуле воды меньше, чем энергия связи изначальных водорода и кислорода. Эта энергетическая разница выделяется в виде тепла. Для того, что бы произвести электричество, эта энергия сперва должна быть переведена в механическую, затем электрическую. Этот процесс весьма сложный и неэффективный.

Альтернативой является получение энергии непосредственно из химической связи, посредством «перехватывания» электронов во время их перехода от исходного продукта, с высокой энергией связи к конечному продукту реакции с низкой энергией связи. Но возникает вопрос: как мы можем «перехватить» электроны, реконфигурация которых происходит за пикосекунды и в субатомных масштабах? Ответ на этот вопрос – пространственное разделение водорода и кислорода, в результате, электрону, чтобы завершить реакцию нужно преодолеть некоторое расстояние, т.е. реконфигурация происходит в «расширенных» масштабах.

Таким образом, в топливном элементе реакция сгорания водорода разделена на две электрохимические полуреакции (2) и (3):



Такое пространственное разделение реакции заставляет электроны двигаться через внешнюю цепь, производя электрический ток и совершая полезную работу, прежде чем они завершат реакцию.

На Рис. 1 показан принцип работы простейшего H_2/O_2 топливного элемента. Такой топливный элемент содержит два платиновых электрода погружённых в электролит - серную кислоту. Газообразный водород, пропускаемый около левого электрода, расщепляется на протоны (H^+) и электроны, согласно уравнению (2). Протоны, в отличие от электронов, могут свободно проходить сквозь электролит, поскольку серная кислота - это своего рода "море", состоящее из H^+ . Перемещение электронов от левого электрода к правому происходит через металлический проводник, соединяющий два платиновых электрода. Здесь нужно

заметить, что традиционно, направление тока противоположно направлению движения электронов. Когда электроны достигают правого электрода, то они рекомбинируют с протонами и кислородом, пропускаемым вдоль электрода, в результате чего образуется вода (ур. (3)). При этом, если на пути электронов поместить нагрузку, например, лампочку, то на ней будет вырабатываться мощность и лампочка начнёт светиться. Такой конструкцией обладал первый топливный элемент, созданный Уильямом Гроувом в 1839.

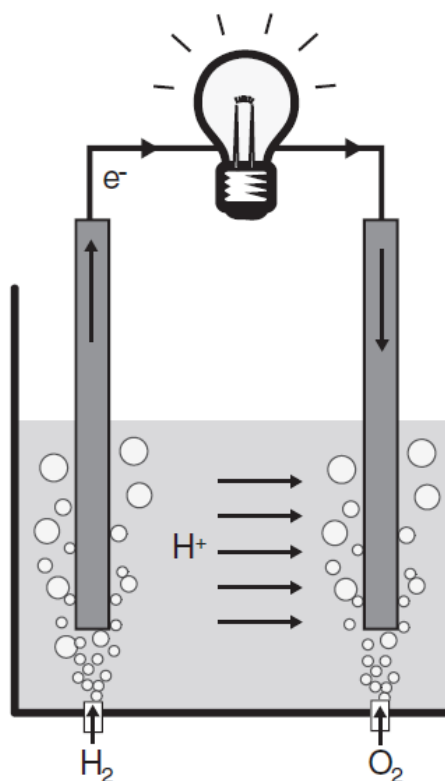


Рис. 1 Простейший H_2/O_2 топливный элемент.

Видно, что по принципу работы, топливные элементы очень похожи на электролизеры. Фактически, некоторые топливные элементы работают в обратном направлении, как электролизеры, такие топливные элементы называются обратимыми и могут использоваться для целей хранения энергии.

1.1.1 Типы топливных элементов

Существуют различные типы топливных элементов, которые могут быть отнесены к различным категориям, в зависимости от того какая используется комбинация топлива и окислителя, есть ли предварительная переработка топлива (внешний реформинг) [2] или топливо перерабатывается непосредственно в топливном элементе (внутренний реформинг) [3], типа используемого электролита, рабочей температуры и др.

Наиболее часто топливные элементы классифицируются по типу используемого электролита:

1. Топливные элементы на основе полимерного электролита (ТЭПЭ), также называемой протонообменной мембраной (ПОМ) [4,5]
2. Щелочные топливные элементы [6]
3. Фосфорно-кислотные топливные элементы [7]
4. Топливные элементы с расплавленным карбонатом [8]
5. Твёрдооксидные топливные элементы [9]

В *щелочных топливных элементах* в качестве электролита, чаще всего используется гидроксид калия (KOH). Среди всех типов ТЭ, щелочные имеют наибольшую эффективность. Однако из экономических соображений, они не самые эффективные, поскольку для их работы требуются сверхчистые газы. Рабочая температура щелочных топливных элементов лежит ниже 100°C, но для улучшения кинетики окисления водорода более высокие температуры являются предпочтительными.

Фосфорно-кислотные топливные элементы являются коммерчески наиболее эффективными системами, благодаря их простой конструкции, термической и химической стабильности фосфорно-кислотного электролита при рабочих температурах в диапазоне 150-200°C. Наиболее часто этот тип ТЭ используется для стационарных систем питания. Выходной мощности в 0.2-20 МВт хватает, например, для обеспечения магазинов и больниц электричеством, а также теплом и горячей водой.

Твёрдооксидные топливные элементы и топливные элементы с *расплавленным карбонатом* являются высокотемпературными топливными элементами, работающие при температурах, 800-1000°C и 600-800°C, соответственно. В ТЭ с расплавленным карбонатом в качестве электролита используются жидкие Li_2CO_3 или K_2CO_3 , стабилизированные в матрице. Твёрдооксидный топливный элемент в качестве электролита использует керамику (ZrO_2 , Y_2O_3). Преимуществом последнего над ТЭ с расплавленным карбонатом является твёрдый электролит, который исключает возможность различного рода утечек.

В топливных элементах на основе *полимерного электролита* в качестве электролита используется специальная протонпроводящая полимерная мембрана, например - Нафийон. Рабочие температуры таких топливных элементов лежат в диапазоне 80-105°C. Топливом для них является водород, окислителем – кислород или воздух.

Топливные элементы на основе полимерного электролита в качестве топлива также могут использовать метанол или этанол, такие топливные элементы часто называются *прямыми спиртовыми* топливными элементами (ПСТЭ). Слово "прямой" означает, что над топливом (спиртом) предварительно не производят реформинг, а оно окисляется непосредственно в топливном элементе.

Рабочие температуры, долговечность и плотность мощности топливных элементов диктуются физико-химическими, термо-механическими и другими свойствами используемых материалов и компонентов топливного элемента например, электроды, электролит, различные электрические соединители и коллекторы и т.д.

1.1.2 Устройство и принцип работы ТЭ

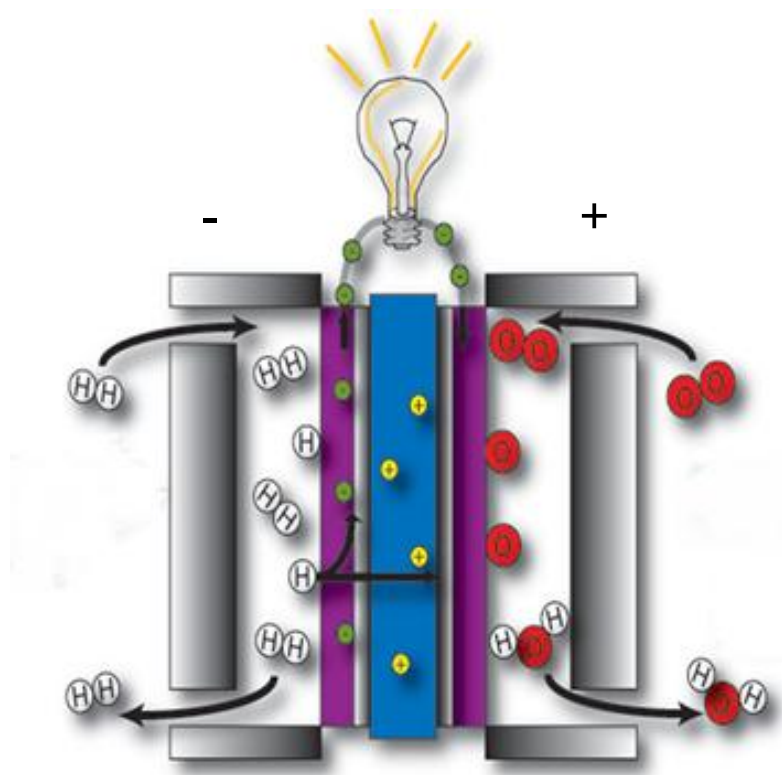
Базовая структура всех типов топливных элементов схожа между собой: элемент содержит два электрода, разделённых электролитом (Рис. 2а). Электрод

на который поступает восстановитель (например, водород), называется анодом, второй электрод на который поступает окислитель (например, кислород), называется катодом. Оба электрода должны пропускать газ или жидкость, поэтому они имеют пористую структуру, такой электрод называется газодиффузионным слоем (ГДС). В топливных элементах на основе полимерно-электролитной мембраны основным компонентом является мембранно-электродный блок (МЭБ), который содержит газодиффузионный слой, каталитический слой и полимерно-электролитную мембрану (ПЭМ). Полимерно-электролитная мембрана или по другому её называют иономерной мембраной, выполняет функцию проводника протонов от анода к катоду, также играет роль разделения газов для предотвращения смешивания водорода и кислорода, поэтому электролит должен быть непроницаем для газов, но при этом должен обладать хорошей протонной проводимостью. Каталитический слой в МЭБ расположен между ГДС и мембраной. У топливного элемента в собранном виде, МЭБ зажимается между двумя графитовыми блоками, в которых имеются каналы для подачи газов, имеющие форму серпантина (Рис. 2б).

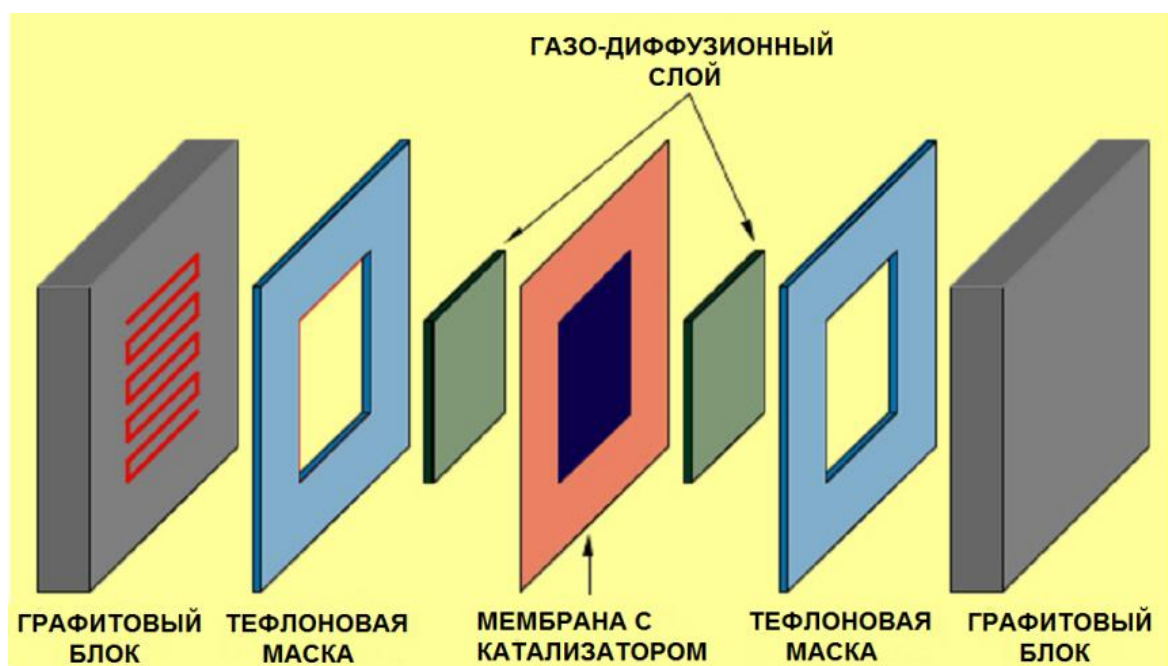
В водородно-кислородном ТЭ на основе полимерного электролита водород окисляется на анодной стороне, далее образующиеся протоны через полимерную мембрану переходят к катоду, где протекает реакция восстановления кислорода.

Как было описано выше, продуктом этой реакции является вода, которая в ТЭПЭ образуется на катоде. Если используется электролит, проводящий ионы кислорода (или карбонат), то вода образуется на анодной стороне. Такой процесс происходит в высокотемпературных ТЭ.

В последние несколько лет, наибольшее внимание привлекли к себе топливные элементы на основе полимерного электролита, благодаря высокой эффективности, высокой плотности мощности и низким рабочим температурам. Перечисленные характеристики делают ТЭПЭ весьма привлекательными для использования в автомобилях, в качестве стационарных источников, а также в различных портативных устройствах.



а)



б)

Рис. 2 а) Принципиальная схема работы ТЭ, б) конструкция ТЭПЭ

1.1.3 Проблемы в материалах для топливных элементов

Казалось бы, топливные элементы демонстрируют высокие показатели эффективности, надежности и экологичности. Но почему же они не используются в повседневной жизни? С момента открытия топливных элементов, их широкое внедрение сдерживалось несколькими техническими факторами: высокая стоимость основных элементов и материалов и чувствительность к различным загрязнителям, присутствующим в топливе (SO_2 , CO , H_2S , NaCl и т.д.). Вне зависимости от типа используемого топливного элемента, цена была главным недостатком, делающую очень высокой себестоимость электричества, вырабатываемого топливными элементами, по сравнению с "традиционными" методами, несмотря на высокие показатели эффективности. Поэтому постоянно разрабатываются более эффективные мембраны, электроды и катализаторы, которые позволят снизить стоимость ТЭ [10–13].

Требования к материалам и условиям работы топливных элементов сильно зависят от различных факторов и могут сильно отличаться для различных топливных элементов. Также могут накладываться дополнительные ограничения в зависимости от применения.

1.1.4 Катализаторы в топливных элементах

Проблемы использования платины

Одним из самых главных препятствий на пути к коммерциализации топливных элементов, является стоимость и надежность катализатора как анода, так и катода. Основные проблемы в развитии катализаторов хорошо известны и заключаются в следующем:

1. Наиболее широко используемым катализатором в топливных элементах является платина, но ее стоимость и ограниченность запасов на Земле не позволяют использовать ее в широких масштабах. Основываясь на цели

Министерства энергетики США (DOE, Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, 2012) к 2015 год достичь значения 5кВт/г(Pt), стоимость только платинового катализатора будет составлять 50% от стоимости топливных элементов.

2. В ходе окисления топлива, платина легко загрязняется монооксидом углерода CO и/или другими загрязнителями. Хотя некоторые сплавы на основе платины проявляют лучшую устойчивость к CO [14–17], тем не менее, платина остаётся главным ограничивающим фактором в общей эффективности.

3. Платиновые катализаторы не стабильны в условиях кислых реакций, протекающих в топливном элементе, что приводит к их растворению и агломерации. Это уменьшает активную площадь поверхности платинового катализатора, снижает эффективность и долговечность топливных элементов [18].

Кроме того, есть некоторые трудности, связанные с использованием водорода в качестве топлива, которые накладывают ограничения на различные портативные приложения топливных элементов, поскольку инфраструктура доставки и распределения водорода находится на начальной стадии развития. В Германии уже функционирует 30 водородных заправок, на которых могут заправляться автомобили, еще 20 заправок планируется построить к 2015 году. Т.е. уже через несколько лет Германия может стать первой в мире страной с самодостаточной инфраструктурой заправок.

Несмотря на трудности использования водорода, тем не менее, он рассматривается в качестве многообещающего химического топлива, которое позволит избавиться от зависимости в ископаемом топливе, однако дешевой, эффективной системы на основе топливных элементов еще не создано.

В настоящее время исследуются различные способы получения водорода [19–23], с целью найти наиболее экономичный путь его производства из возобновляемых ресурсов.

Конкурентная альтернатива катализаторам на основе благородных металлов, может быть найдена в микроорганизмах, которые способны метаболизировать водород с помощью фермента гидрогеназы.

Поэтому развитие топливных элементов может принять новое направление с введением молекулярных катализаторов, способных работать в гомогенном растворе. Молекулярные катализаторы имеют то преимущество, что их дизайн можно легко варьировать, и они могут осуществлять жидкофазный катализ, который является важным с точки зрения прямого наблюдения за механизмом катализа.

Разработка альтернативных катализаторов, которые используют недорогие материалы, такие как комплексы металлов первого ряда (Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.), является важной составной частью как конструирования экономичных топливных элементов, так и улучшения характеристик ТЭ на традиционных катализаторах [24–29].

Ферменты гидрогеназы как катализаторы окисления H_2

Начиная с 1930 года биологии известно, что некоторые микроорганизмы в ходе их нормального метаболизма производят молекулярный водород. Ферменты (или энзимы), лежащие в основе биохимии этого процесса, называются гидрогеназами (H_2 ases), активные исследования которых продолжаются с момента их обнаружения. Эти металлопротеины двунаправленно катализируют внутренние переходы между H_2 и парой протонов и электронов. Такая способность говорит о том, что присоединение водорода и его высвобождение является практически термонеutralным и кинетически доступным.

По сути, та же самая реакция происходит на поверхности электродов в топливных элементах, при этом гидрогеназы осуществляют катализ с такой же эффективностью как это делают частички платины и достаточно высокими скоростями реакции (от 1500 до 9000 s^{-1} при pH=7 и 37°C в H_2O). Самым интересным и загадочным в этих ферментах является то, что они показывают такие высокие скорости катализа, особенно с учетом того факта, что они используют переходные металлы первого ряда, Ni и Fe, которые обычно проявляют низкое сродство к молекулярному водороду.

Уровень исследовательской активности еще больше усилился после того, как в 1995 году был проведен кристаллографический анализ [NiFe]-гидрогеназы из *D. gigas* [30], отчасти из-за поразительной структуры активного центра, который содержит карбонилцианид железа. Несколько лет спустя также был произведен кристаллографический анализ [FeFe]-гидрогеназы, который выявил другой тип активного центра с карбонилцианидом железа [31,32].

Гидрогеназы катализируют как восстановление протонов до молекулярного водорода, так и обратную реакцию согласно следующему гетеролитическому механизму (4):



В некоторых бактериях и зелёных водорослях гидрогеназы играют жизненно-важную роль в анаэробном метаболизме, поскольку водород используется либо в качестве источника электронов, либо в качестве элемента для утилизации избыточных электронов, в случае выделения водорода. В зависимости от содержания металлов в активном центре гидрогеназы, их подразделяют на три типа: а) [Fe]-гидрогеназы [33,34], б) [FeFe]-гидрогеназы и в) [NiFe]-гидрогеназы [35,36]. Хотя активные центры [FeFe]-гидрогеназы и [NiFe]-гидрогеназы схожи структурно, филогенетически они не связаны [37]. Сравнение [FeFe] и [NiFe]-гидрогеназ показало, что [FeFe]-гидрогеназы больше вовлечены в реакции генерирования водорода, а [NiFe]-гидрогеназы предпочтительнее катализируют окисление водорода [37]. Более того, активность [NiFe]-гидрогеназы ниже, чем у [FeFe]-гидрогеназы, хотя последняя более чувствительна к кислороду и ингибированию монооксидом углерода [38]. [FeFe]-гидрогеназы показывают очень высокие скорости генерации водорода, например, [FeFe]-гидрогеназа бактерии *Desulfovibrio desulfuricans* активность 9000 моль H_2 на один моль энзимов в секунду при 30°C.

Двухцентровая модель катализа [NiFe]-гидрогеназы

Предположительный молекулярный механизм катализа гидрогеназами реакции окисления водорода можно описать с помощью двухцентровой модели (Рис. 3).

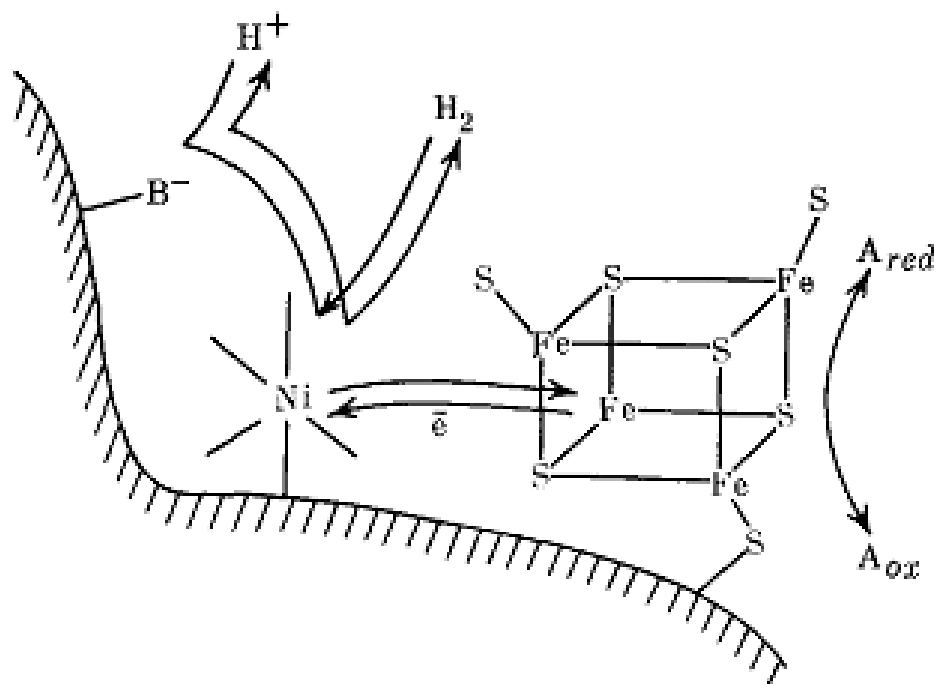


Рис. 3 Двухцентровая модель катализа реакции окисления водорода [NiFe]-гидрогеназой.

Молекула H_2 сорбируется на «свободное» координационное место никеля, замещая, например, молекулу воды. Затем происходит гетеролитический разрыв с образованием фермент-гидридного комплекса, по-видимому, не без участия электронной плотности железо-серного кластера. Последний также способен быстро и обратимо принимать один из электронов гидрида. Железосерный кластер взаимодействует с акцептором, отдавая «лишний» электрон, также быстро и обратимо. На отрыв второго электрона от гидрид-иона требуется на 300 ккал/моль больше энергии, чем на отрыв первого [39]. Следовательно, перенос второго электрона между никелевым и железосерным центрами происходит гораздо медленнее. Эта стадия и проявляется в кинетике как медленная, внутримолекулярная. За ней следует также быстрое взаимодействие с акцептором и депротонирование. Многоцентровые гидрогеназы за счет более тонкой организации железосерных кластеров способны проводить внутримолекулярный перенос второго электрона более быстро.

В целом, роль железосерных кластеров в гидрогеназах, как и в других ферментах, например, в нитрогеназе, заключается в стабилизации

промежуточных электронных состояний. Наличие пространственно разветвленной структуры необходимо для нивелирования изменения окружающей среды при изменении степени окисления, что согласно теории реорганизации растворителя (теория Маркуса) приводит к понижению энергии активации электронного переноса.

В окисленном состоянии гидрогеназы неактивны в реакции окисления водорода, причем утрачивается возможность активации молекулы H_2 . Казалось бы, электрическое поле Ni^{3+} должно в большей степени способствовать гетеролитическому разрыву молекулы H_2 , нежели поле Ni^{2+} . По-видимому, первый акт активации молекулы H_2 состоит в переходе на нее электрона от активного центра гидрогеназы, что приведет к значительному ослаблению связи Н–Н. Потенциал перехода $Ni^{3+} \leftrightarrow Ni^{2+}$ (-150 мВ) вполне допускает возможность такого донирования. Если бы после этого произошло восстановление Ni^{3+} до Ni^{2+} , например, за счет восстановленного железосерного кластера ($[Fe_4S_4]^{2+}$), то в координационной сфере Ni^{2+} появилась бы протоноакцепторная группировка. Таким образом, в полученном переходном состоянии реализуются следующие условия для разрыва молекулы H_2 : 1) ослабление Н–Н–связи за счет появления электрона на разрыхляющей орбитали молекулы, 2) наличие двухвалентного атома никеля, способного акцептировать гидрид-ион, 3) появление акцептора протона в координационной сфере никелевого центра и 4) образование окисленного железосерного кластера, способного принять электрон [39].

В дополнение, можно отметить, что когда энзимы адсорбированы на электроде, они могут функционировать без необходимости прикладывать дополнительное напряжения, более, чем равновесный потенциал для пары H_2O/H_2 .

Казалось бы, гидрогеназы можно напрямую использовать в ТЭ, но, к сожалению, гидрогеназа портится в присутствии даже небольшого количества кислорода. Кроме того, получение активной формы гидрогеназы в больших масштабах, способных удовлетворить технологические потребности, является весьма затруднительным. Еще одним существенным недостатком ферментов

гидрогеназы является низкая объёмная плотность получаемой энергии, поскольку ферменты гидрогеназы объёмные по размерам и имеют большую молекулярную массу, порядка 60 - 300 kDa.

1.1.5 Молекулярные катализаторы на основе синтетических аналогов гидрогеназы

Как уже было отмечено, гидрогеназы проводят активацию молекулы водорода и образование фермент-гидридного комплекса с чрезвычайно высокими скоростями по сравнению с металло-комплексными катализаторами. Поэтому, направленная модификация активных центров гидрогеназ или их моделирование открывают путь для создания более высокоэффективных катализаторов окисления водорода.

Одним из направлений развития катализаторов является разработка молекулярных, металлоорганических катализаторов как раз на основе Ni и Fe.

Поэтому после установления кристаллической структуры [NiFe]- и [FeFe]-гидрогеназы, чтобы понять точный молекулярный механизм функционирования гидрогеназы, было предпринято много попыток имитации их активного центра. В результате чего стало появляться большое число их структурных моделей, т.е. был использован подход имитации их химической структуры. Примеры таких соединений указаны на Рис. 4, но, как оказалось, ни один из этих комплексов не работал как катализатор [40].

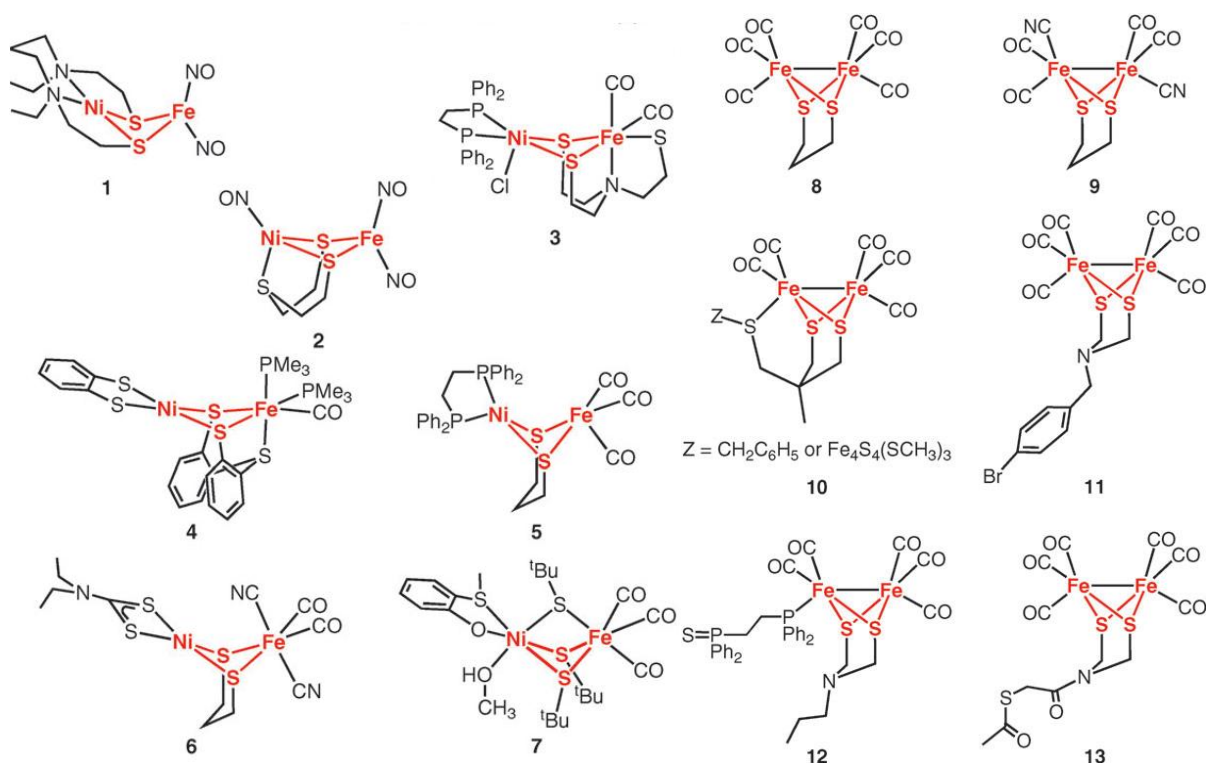


Рис. 4 Структурные модели [NiFe]-гидрогеназы, 1-7, структурные модели [FeFe]-гидрогеназы, 8-13. Воспроизведено из [40].

Больше успехов было достигнуто в случае, когда при синтезе будущих катализаторов использовался структурно-функциональный подход, т.е. приоритет отдаётся функциям, выполняемым гидрогеназой, а не её структуре.

В последние несколько лет этот подход начал давать положительные результаты в понимании биохимии и механизмов процессов, однако всё равно остаются некоторые пробелы.

В 2002 году Д. Дюбуа с соавторами обнаружили, что комплекс никеля с двумя хелатирующими лигандами 1,3-диэтилфосфапропан (depp) в присутствии 2,3-дихлоранилина может обратимо разрывать связь в молекуле H_2 , с образованием гидроида никеля и протонированного дихлоранилина, что свидетельствует о гетеролитическом разрыве Н-Н связи [41]. Далее, эта же научная группа, с целью облегчить перенос протонов и взяв за идейную основу N-центрированный трехатомный мостик активного центра [FeFe]-гидрогеназы, внедрила азотное основание в основную цепь дифосфинового лиганда [42].

Координация иона никеля двумя $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PEt}_2$ (PNP) лигандами привела к сдвигу потенциала в отрицательную сторону на 0.65 В, по сравнению с начальным комплексом с *depp* лигандом, но при этом скорость реакции получалась меньшей.

Альтеро, Фонтекаве, Палачин и др. предприняли попытку проверить работу комплексов Д. Дюбуа в составе МЭБ. Они изготовили мембранно-электродный блок путём осаждения на мембрану Нафион многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с последующим прививанием комплексов никеля с диазидифосфиновым лигандом к осаждённым нанотрубкам (Рис. 5) [43].

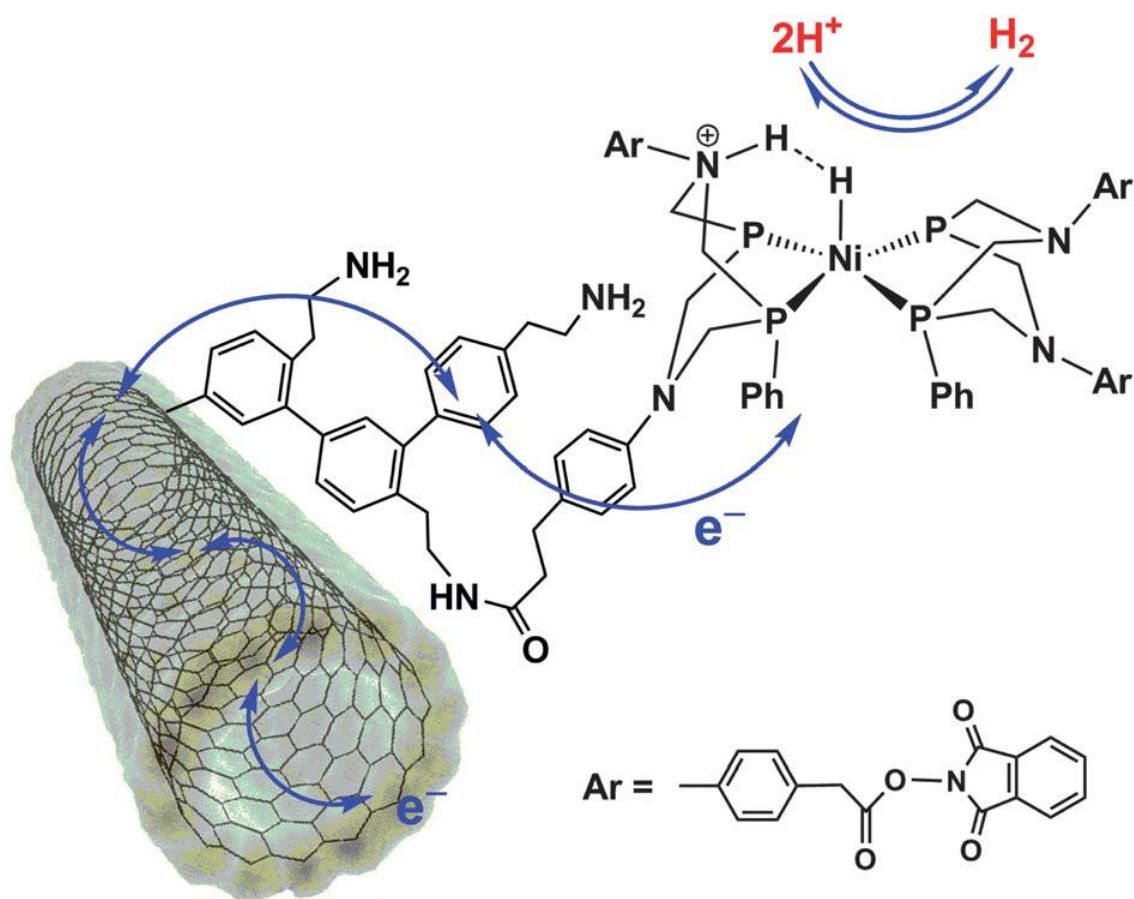


Рис. 5 Схематическая структура никелевого катализатора привитого к МУНТ. Воспроизведено из [43].

Приготовленный таким образом МЭБ, показал высокую каталитическую активность и превосходную стабильность в сильно кислых условия. Однако данный МЭБ не был испытан в реальном топливном элементе, измерения

проводились только в электрохимических условиях, в среде 0.5 М раствора H_2SO_4 . Им удалось достичь плотности тока 3 мА/см при перенапряжении 300 мВ. Недавно эта же научная группа сообщила о похожей системе, только катализатор связан с нанотрубкой уже не ковалентной связью, а посредством π -стэкинг взаимодействия пирена и углеродной нанотрубки [44]. Такой катализатор также показал высокую эффективность в электрохимических экспериментах, однако испытания в топливном элементе не проводились.

В 2011 году С. Ого с соавторами впервые сообщил о топливном элементе, работающем полностью на органических катализаторах [45]. В качестве катализатора был использован аквакомплекс $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{LRu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)](\text{NO}_3)_2$ ($[1](\text{NO}_3)_2$, где $\text{L}=\text{N},\text{N}'$ -диметил- N,N' -бис(2-меркаптоэтил)-1,3-пропандиамин. Они также создали МЭБ, который был испытан уже непосредственно в топливном элементе. Так, напряжение холостого хода составило 0.29 В, а максимальная плотность мощности получилась равной 11 мкВт/см².

В дальнейшем им удалось улучшить характеристики ТЭ путём использования пероксокомплекса $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{IV}}]$. Напряжение холостого хода увеличилось до 0.42 В, а общее увеличение плотности мощности по сравнению с предыдущей системой составило 240% [46]. Однако, стоит заметить, что в этой каталитической системе присутствует Ru, хотя и в составе молекулы катализатора, тем не менее, он относится к металлам платиновой группы.

Требования к эффективным молекулярным катализаторам

Структурные особенности активного центра фермента гидрогеназы и предположительный механизм работы этого фермента наводит на мысль, что следующие особенности являются важными и должны быть учтены при дизайне молекулярных катализаторов на основе комплексов никеля (II) с циклическими бисдифосфиновыми лигандами:

- Чтобы избежать образования высокоэнергетических интермедиатов, гетеролитический разрыв H_2 должен происходить в равновесии. Это

подразумевает, что акцепторная способность металлов к гидриду (H^-) и акцепторная способность основания к протонам (H^+) должны быть энергетически согласованы, чтобы обеспечить достаточное количество энергии для возможности начала гетеролитического разложения H_2 , хотя при этом реакция не должна строго происходить с выделением тепла.

- Для осуществления эффективного переноса протона от центрального металла во внешнее окружение молекулы, протонные реле (напр., подвесные основания), должны находиться во второй координационной сфере катализатора. В случае использования катализатора в ТЭПЭ, роль внешнего окружения должна играть протонпроводящая мембрана Нафион, в которой роль приёмника протонов выполняют сульфано-группы, расположенные на боковых цепях полимера.

- Атом азота протонного реле должен быть строго определенно расположен, чтобы способствовать гетеролитическому разложению H_2 .

Таким образом, можно подытожить, в последние несколько лет неуклонно растёт интерес к металлоорганическим катализаторам для использования в топливных элементах и есть все предпосылки на то, что синтетические аналоги гидрогеназы смогут составить конкуренцию катализаторам на основе платиноидов. Исследовательская работа в этом направлении находится только на этапе становления, поэтому научному сообществу еще много предстоит сделать в этом направлении.

Как уже было отмечено в начале данной главы, большинство топливных элементов в качестве топлива используют водород. Но водород нужно где-то брать. Водород в природе в чистом виде практически не существует. Реформинг – это, конечно же, один из вариантов, но он, опять же, основан на использовании полезных ископаемых. Второй вариант – это использование солнечной энергии для получения водорода из воды. Однако получение водорода фотоэлектролизом воды, пока по-прежнему остаётся достаточно дорогим методом. Это связано с тем, что широкое использование неорганических солнечных элементов сдерживается дорогой технологией их производства.

Третий и наиболее перспективный вариант – это использование биомассы, а именно получение этанола и его дальнейшее использование в прямых спиртовых элементах. Более подробно такие топливные элементы рассмотрены в следующем разделе.

1.2 Процессы образования интермедиатов и радикальных частиц в прямых спиртовых топливных элементах

Прямые спиртовые топливные элементы

Преимуществом топливных элементов на основе протонообменной мембраны является быстрое внедрение, благодаря тому, что они обладают низкими рабочими температурами, компактны, у них нет острых проблем с коррозией и их достаточно «гибко» можно использовать в различных приложениях. Однако до сих пор вопрос выбора топлива остаётся достаточно сложным и сильно зависит от области применения.

Как уже было описано, проблема, связанная с использованием водорода, заключается в том, что он практически не встречается в натуральном виде, что приводит к необходимости использования громоздких и тяжёлых систем переработки, увеличивающих как стоимость его получения, так и стоимость вырабатываемого электричества. Более того, если в насыщенном водородом газе содержание СО превышает 10 ppm, это приводит к заметному уменьшению эффективности топливного элемента.

Для производства электрической энергии топливными элементами в качестве топлива может использоваться не только чистый водород, но другое водородсодержащее сырьё, например, природный газ, этанол, метанол, бензин. Как было описано выше, при использовании водорода в качестве топлива выделяется только тепло и водяной пар, если в качестве топлива используется водородсодержащее сырьё, например, природный газ, то здесь побочными

продуктами реакции могут быть и другие газы, такие как оксиды углерода и азота. Однако здесь стоит заметить, что их количество значительно ниже по сравнению с количеством при сжигании такого же объёма природного газа.

Установка, в которой осуществляется процесс химического преобразования топлива, с целью получения водорода, называется реформером. Водород или насыщенные водородом газы, получаемые реформингом топлива, несомненно, являются лучшим решением для стационарных приложений.

Трудности хранения водорода для использования в портативных устройствах и в автомобилях приводят к необходимости обратить внимание и на альтернативные виды топлива, которые можно напрямую использовать в топливных элементах. Например, прямое использование органических топлив, несмотря на низкую электрохимическую активность, часто рассматривается как возможная альтернатива водороду. Спирты, в особенности метанол, часто рассматриваются в качестве возможного топлива для различных портативных применений, например, в автомобилях. Такие топливные элементы, в которых метанол напрямую используется в качестве топлива, называются прямыми метанольными топливными элементами (ПМТЭ).

Прямое окисление метанола в топливных элементах было широко исследовано [47–50]. Главными преимуществами использования метанола являются его доступность, низкая стоимость и легкость его хранения как топлива. Тем не менее, вопрос о токсичности метанола до сих пор остаётся критичным. Главные недостатки метанола заключаются в следующем: 1. токсичен для человека, в особенности, он пагубно влияет на зрение; 2. высокая смешиваемость с водой, что вызывает проблемы воздействия на окружающую среду; 3. низкая температура кипения (65°C).

Кроме того, медленная анодная кинетика и пересечение молекулой метанола мембраны, являются, по-прежнему, главными проблемами, которые необходимо решить на пути к коммерциализации ПМТЭ.

Использование этанола в качестве топлива для ТЭ

В ходе попыток найти подходящее топливо для низкотемпературных топливных элементов было признано, что этанол является весьма привлекательным и многообещающим альтернативным топливом по нескольким причинам:

- 1) не токсичен;
- 2) является «зелёным» топливом и может быть произведён в больших количествах, посредством процесса ферментации сахаросодержащего сырья, а также из биомассы;
- 3) практически нулевой вклад в парниковые газы;
- 4) бóльшая теоретическая плотность энергии (8.01 кВт/кг), по сравнению с метанолом (6.09 кВт/кг) [51].

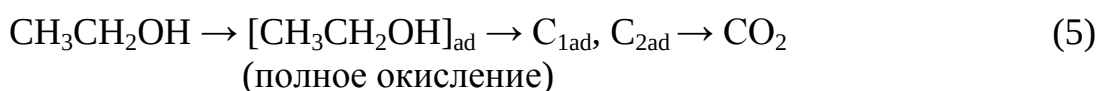
Окисление этанола

Для использования этанола в качестве топлива в ТЭ необходимо, чтобы на анодной стороне протекала реакция полного окисления этанола до CO_2 и H_2O . При этом основной задачей является расщепление связи C-C, которое при низких температурах происходит не так легко. В расчёте на одну молекулу эта реакция включает перенос 12 электронов, что ведёт к образованию большого количества интермедиатов и других побочных продуктов, которые образуются в ходе окисления этанола. Например, в некоторых работах было показано, что помимо CO_2 и H_2O , продуктами электроокисления этанола являются ацетальдегид (CH_3CHO) и уксусная кислота (CH_3COOH) [52–54].

Несмотря на то, что окисление этанола на платиновых электродах достаточно широко исследовалось в литературе, до сих пор существует много проблем, связанных с его использованием, таких как автоингибирование и «отравление» Pt катализатора при использовании только его для прямого электроокисления этанола. Поэтому с целью улучшения электрокаталитической активности Pt к окислению этанола Pt часто модифицируется добавлением второго металла, например, Ru, Sn, W, Pd, Mo, Os [55–60].

Несколько работ по электроокислению этанола было посвящено только идентификации интермедиатов, адсорбированных на электродах, и определению механизмов протекающих реакций, с применением различных методик: дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия, *in situ* ИК-Фурье спектроскопия и электрохимическая термодесорбционная масс-спектрометрия [61–66].

Основываясь на вышеизложенных работах, общий механизм окисления этанола в растворах кислот можно обобщить следующими параллельными реакциями, описывающими полное (5) и частичное окисление (6):



Образование CO_2 идёт через два промежуточных интермедиата $\text{C}_{1\text{ad}}$, $\text{C}_{2\text{ad}}$, которые являются молекулами с одним и двумя атомами углерода, соответственно. Несмотря на многочисленные достижения в понимании механизма окисления этанола, всё еще остаются неясные моменты. Например, существуют некоторые противоречия, касательно того, образуется ли уксусная кислота в одну стадию или же идет через образование альдегида. Также нет согласия относительно природы адсорбированных частиц. Согласно некоторым работам, связь С-С сохраняется и большая часть интермедиатов образуется в виде $\text{C}_{2\text{ad}}$ [61,62], однако в других работах утверждается, что большинство интермедиатов содержит только один атом углерода, т.е. относятся к типу $\text{C}_{1\text{ad}}$ [63,66].

Разрыв С-С связи для полного окисления до CO_2 является главной проблемой в электрокаталитическом разложении этанола. В результате, в ходе окисления этанола, на поверхности Pt катализатора образуется большое количество продуктов частичного окисления, CH_3CHO и CH_3COOH [53,54]. Эти

параллельные реакции значительно снижают способность топливного элемента производить электричество и приводят к образованию нежелательных продуктов. Часто эти продукты являются очень активными радикальными частицами, которые могут атаковать мембрану Нафион как по главной, так и по боковой цепи, вызывая её деградацию и преждевременный выход из строя ТЭ.

1.3 Дегградация полиэлектролитической мембраны в топливном элементе

Вопросы стабильности или надёжности являются критическими для топливных элементов. Под надёжностью здесь понимается способность ТЭПЭМ выдерживать постоянные изменения эксплуатационных характеристик в течение длительного времени. Снижение надёжности не приводит катастрофическому отказу в работе, оно просто сопровождается необратимыми и невосполнимыми потерями производительности, например, из-за уменьшения электрохимической площади поверхности, коррозии электродов и т.п. Всё это, в конечном счёте, также снижает и срок службы ТЭ. Поэтому в развитии ТЭПЭ, в особенности для использования в автомобильной промышленности, невысокая долговечность остаётся одним из главных факторов, ограничивающих коммерциализацию топливных элементов.

Требования к сроку службы ТЭ значительно варьируются в зависимости от применения. Так для использования в автомобилях, срок службы должен составлять 5000 ч., в автобусах 20000 ч., а для стационарных топливных элементов эта цифра составляет 40000 ч. непрерывной работы. Требования к сроку службы ТЭ в автомобилях значительно ниже, чем для стационарных приложений, однако такие условия работы, как периодическая динамическая нагрузка, включение/выключение, замерзание/оттаивание, делает эту задачу в 5000ч. эксплуатации трудно выполнимой при существующих технологиях в ТЭ. К сожалению, в настоящий момент, большинство ТЭ, выпускаемых промышленными предприятиями и исследовательскими институтами, не могут

достичь этой цифры из-за различных процессов деградации, протекающих в ходе их работы.

Эффективность топливного элемента постепенно снижается вследствие деградации его различных компонентов, в частности МЭБ. Изнашивание мембраны - один из наиболее серьёзных факторов, способствующих деградации МЭБ. Повреждения мембраны можно разделить на химическую, физическую, механическую и термическую деградации. Процессы деградации приводят к уменьшению толщины мембраны и образованию многочисленных крошечных отверстий. Наличие таких отверстий будет приводить к прямому контакту водорода и кислорода, далее к их экзотермическому сгоранию, короткому замыканию в ТЭ, и, в конечном счёте, катастрофическому снижению эффективности ТЭ.

Среди описанных типов деградации, наиболее негативное влияние на эффективность ТЭ оказывает химическая деградация мембраны.

В настоящее время наиболее широко используемым материалом для мембран в ТЭПЭ являются перфторсульфонированные иономеры (ПФСИ), благодаря их превосходной химической и термической стабильности, высокой ионной проводимости и хорошей механической прочности.

Мембрана Нафион

Первый перфторсульфонированный иономер был разработан в 1960-х годах фирмой DuPont, позднее этот иономер получил название Нафион. Структура иономера Нафион изображена на Рис. 5. Возможность использования Нафиона в качестве разделительной мембраны было продемонстрировано Гротом в 1964 году в хлорно-щелочной ячейке.

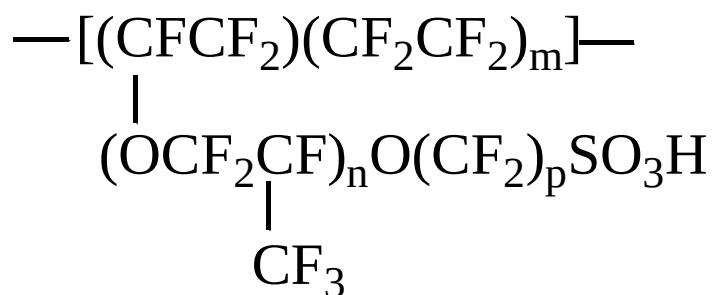


Рис. 6 Структура иономера Нафион.

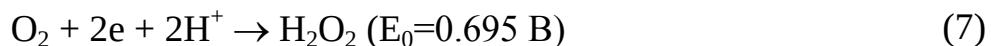
Химическая деградация Нафиона

Энергия С-Ф связи составляет 486 кДж/моль, что выше чем у связи С-Н (обычно 350-435 кДж/моль) и связи С-С (350-410 кДж/моль). Несмотря на высокую стабильность связи С-Ф, Нафион всё равно проявляет ощутимую подверженность к химической деградации. Такие соединения как HF, CO₂, SO, SO₂, SO₄²⁻, трифторуксусная кислота, H₂SO₄, а также другие фторсодержащие сульфокислоты и карбоновые кислоты (такие как HOOC-CF(CF₃)-O-CF₂CF₂-SO₃H и CF₃CF₃-O-CF₂CF₂-SO₃H), являющиеся продуктами разложения мембраны Нафион, были обнаружены в водных выхлопах работающего топливного элемента. Общеизвестно, что химическая деградация ПФСИ мембран протекает через реакции с различными радикальными частицами [67]. Такие радикалы, как OH[•] или OOH[•], образующиеся в мембранно-электродном блоке в ходе работы топливного элемента, являются основной причиной химической деградации мембраны. Присутствие и образование этих радикалов в ПФСИ было зафиксировано методом электронного парамагнитного резонанса в ходе процессов деградации мембран [29–34]. Эти радикальные частицы могут генерироваться в результате разложения перекиси водорода (H₂O₂).

Большое количество научных групп обнаружило H₂O₂ в водных выхлопах топливного элемента, вне зависимости от того работал топливный элемент с нагрузкой или без нее [68–74]. Перекись водорода достаточно быстро образует радикальные частицы, в особенности в присутствии ионов металлов, например, ионов железа, поэтому, в процессах деградации мембраны, H₂O₂ играет весомую роль, ограничивая срок службы ТЭ.

Образование перекиси водорода в ходе работы ТЭ

Перекись водорода может образовываться в ходе восстановления кислорода на катодной стороне ТЭ. Кислород электрохимически может быть восстановлен либо до воды, без промежуточного образования H_2O_2 (прямое четырёх-электронное восстановление), либо до перекиси водорода согласно уравнению (7). С использованием техники вращающегося дискового электрода с кольцом, было показано [75], что H_2O_2 может образовываться электрохимически в ходе двух-электронного восстановления O_2 на поверхности платины, закреплённой на углеродной подложке, Pt/C.

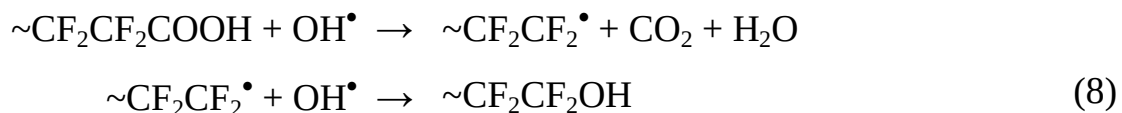


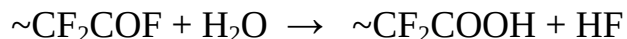
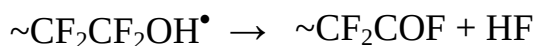
И при этом было установлено, что формирование перекиси на поверхности Pt/C происходит активнее, чем на поверхности чистой платины.

Также повышенный уровень H_2O_2 наблюдается в случае использования тонкой мембраны, что приводит к пересечению молекулой кислорода мембраны и попаданию её на анодную сторону ТЭ [67]. Еще одной причиной образования H_2O_2 в ходе работы ТЭ является тот факт, что перед использованием мембрану обрабатывают в кипящем растворе перекиси водорода. Это в дальнейшем вызывает образование радикальных частиц, приводящих к деградации мембраны.

Условно химическую деградацию мембраны можно разделить на три типа: деградация по главной цепи, деградация по боковой цепи и деградация через отщепление сульфоногрупп.

Согласно Куртину [76,77] деградация мембраны начинается с отщепления концевых групп главной цепи. Этот процесс начинается с карбоксильных групп (8):





Помимо фрагментов полимерной цепи, побочными продуктами данных реакций являются вода и фтороводородная кислота, по содержанию последней в выхлопах топливного элемента, можно судить о степени деградации мембраны.

В семействе углеводородных и фторуглеродных полимеров связь C-S самая слабая. Эта неустойчивость может играть существенную роль в общей химической стабильности топливных элементов с перфторсульфонированными мембранами. На основании результатов расчётов, Комс предположил [78], что кислотный протон в группе $-\text{SO}_3\text{H}$ может быть отведён гидроксильным радикалом с образованием радикала $-\text{SO}_3^\bullet$. Одновременно с этим, $-\text{SO}_3\text{H}$ может реагировать с H_2O_2 с образованием перфторсульфонированного пероксида, которой затем реагирует с перфторсульфоновой кислотой. Это приводит к образованию бисульфонированного пероксида, которой в последствие распадается на перфторсульфонированный радикал, далее цепочка деградации продолжается.

Свободные радикалы, образующиеся во время работы ТЭ могут атаковать не только главную цепь иономера, но и боковую, в особенности в присутствии ионов металлов, таких как Cu(II) и Fe(III). Кадиров с соавторами [79], используя метод ЭПР для изучения перфторсульфонированных иономеров Нафион и Дау нейтрализованные Fe(III), обнаружил ROCF_2CF_2 радикалы, генерированные из боковой группы иономера. Авторы пришли к заключению, что катионы активно участвуют в процессах деградации ПФСИ мембран топливных элементов и атака иономера происходит у основания боковой группы, на месте её присоединения к главной цепи [79–81].

Несмотря на то, что ПФСИ мембраны были разработаны более 40 лет назад, но из-за их сложной молекулярной структуры и агрессивных условий работы в топливном элементе, изучение механизмов деградации этих мембран по-прежнему остаётся весьма интенсивным и востребованным.

Глубокое понимание процессов, приводящих к деградации ключевых компонентов топливных элементов, является необходимым с точки зрения науки о материалах и позволяет определять взаимосвязи типа *структура – свойства – эффективность*. Это, в конечном счёте, даёт возможность выявлять «слабые места» в существующих материалах и исключать их при создании новых.

В свою очередь, создание новых материалов, в особенности органических, является необходимым с точки зрения поиска, развития и создания эффективных технологий преобразований энергии.

Использование эффективных молекулярных катализаторов получения и окисления водорода позволят значительно снизить использование платиноидов в ТЭ, что значительно удешевит стоимость электричества, вырабатываемого ТЭ.

Прогресс и достижения последних лет в этих областях свидетельствуют о том, что технологии, основанные на органических материалах, уже в ближайшее время могут сравниться по эффективности с существующими технологиями на неорганических материалах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этой главе описаны объекты исследования, постановка задачи, оборудование, программное обеспечение, использованное для управления экспериментом и обработки полученных результатов, и новые технико-методические разработки. Технические устройства, описанные в этой главе, защищены патентами на изобретение или полезную модель.

Одним из рассматриваемых технических устройств является миниатюрный топливный элемент, позволяющий снимать поляризационные и диагностические кривые топливного элемента и одновременно регистрировать методом ЭПР радикальные частицы, которые образуются в ходе работы ТЭ. Кроме того данный миниатюрный топливный элемент может быть использован и независимо от ЭПР – для испытания каталитических свойств вновь разрабатываемых катализаторов.

2.1 Постановка задачи и объекты исследования

Сейчас предпринимается большое число попыток создания молекулярных катализаторов на основе биомиметического подхода (См. Глава 1). И такой подход в последнее время начал давать положительные результаты. Особенно можно отметить катализаторы на основе никелевых комплексов 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с различными заместителями как у атомов азота, так и у атомов фосфора. Синтез и изучение свойств таких комплексов Ni активно ведутся в научной группе Даниэля Дюбуа (США), ими было опубликовано более десятка работ [19,41,42,82–105], посвященных изучению свойств таких катализаторов. В этих работах неоднократно говорится о потенциальной возможности их

использования в топливных элементах. Большинство этих катализаторов показало ту или иную эффективность в каталитических реакциях по окислению водорода и восстановлению кислорода [85], что было подтверждено электрохимическими экспериментами.

Однако на сегодняшний день в литературе не встречается ни одной работы, посвящённой испытанию таких никелевых катализаторов в топливных элементах. Поэтому, **одной из задач** данной диссертационной работы было впервые испытать катализаторы $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{CH}_3(\text{CH})\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{p-Tol}}_2)_2]^{2+}$ непосредственно в топливном элементе на основе протонообменной мембраны. Первые два катализатора отличаются заместителями у атомов азота, в одном случае заместителем у атомов азота является фенил (Ph), во втором – бензил (Bn), заместителем у атома фосфора в обоих случаях был фенил. Следующие два комплекса так же отличаются только заместителями у атомов азота, в одном случае $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH})\text{Ph}$ (метилбензил), в другом $\text{R} = \text{p-Tol}$ (пара-толил), заместителем у атома фосфора был Py (пиридин). Противоионы во всех случаях – BF_4 . Общая структура катализаторов показана на Рис. 7. Соединения были синтезированы и любезно предоставлены м.н.с. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН Спиридоновой Ю.С. и Стрельником И.Д.

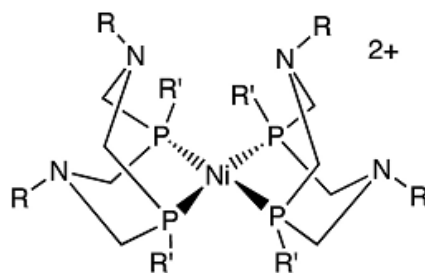


Рис. 7 Структура комплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}'}_2\text{N}^{\text{R}}_2)_2]^{2+}$

На эффективность ТЭ влияют большое количество различных внутренних и внешних факторов, таких как конструкция и дизайн, деградация материалов, режимы работы, типы используемых материалов, а также различные загрязнители и примеси, присутствующие в топливе. Следовательно, ухудшение эффективности – это неизбежный процесс, но скорость, с которой происходит

ухудшение характеристик, может быть минимизирована посредством понимания процессов деградации и причин, их вызывающих.

Поэтому очередными **задачами** были детектирование и идентификация:

- радикалов, образующихся в процессе распада мембраны Нафион;
- парамагнитных частиц, образующихся на поверхности катализатора, в ходе электрокаталитического окисления метанола и этанола в процессе работы прямого спиртового топливного элемента.

2.2 Процедура изготовления МЭБ. Материалы и методы.

Материалы и тестирование МЭБ. Углеродная сажа Vulcan XC-72 была приобретена у Cabot Corporation. Катализатор Pt20/Vulcan XC-72 был синтезирован согласно модифицированному методу «полиол», который подробной будет описан в разделе 3.2. Углеродная бумага (ГДС) Sigracet 25CC и протонпроводящая мембрана Нафион 212 были приобретены у ООО «Поликом». Поляризационные кривые и кривые для плотности мощности были записаны с использованием механической 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. Синтез и свойства используемых никелевых катализаторов были опубликованы нами ранее [106].

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 Нафион 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 см².

Подготовка образцов для изучения процессов распада мембраны. Плотно скрученные в «рулончик» кусочки мембраны Нафийон 117, нейтрализованные Fe(II) помещались в кварцевые трубки с внешним диаметром 4 мм, на короткое время заливались раствором H₂O₂/H₂O, длительное время вакуумировались и далее также исследовались под вакуумом. При 77 К в течение 10-60 мин. отжигались УФ-светом ртутной лампы низкого давления Mineralight Model PCQX1.

2.3 Физико-химические методы анализа

Термоанализ. Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрические измерения были выполнены на синхронном термоанализаторе TA Instruments SDT Q600 в диапазоне температур 30 – 1300°C в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5°C/мин. Образцы помещались в керамические тигли. Для анализа результатов использовалось программное обеспечение TA Universal Analysis.

Просвечивающая электронная микроскопия. Измерения проводились на микроскопе Carl Zeiss LIBRA 120. Образцы электрокатализатора Pt/Vulcan XC-72 были приготовлены с применением ультразвукового диспергатора в виде суспензии в этиловом спирте, которая наносилась микродозатором на стандартную медную сетку, покрытую углеродной плёнкой.

Сканирующая электронная микроскопия. Все измерения проводились на микроскопе Carl Zeiss EVO LS 10. Для получения изображений поперечных срезов МЭБ они разрезались пополам с помощью лезвия. Поскольку мембрана Нафийон является диэлектриком и расположена между двумя ГДС, то для предотвращения накопления заряда на ГДС, который не имеет контакта с поворотным столиком, два газодиффузионных слоя МЭБ электрически

соединялись между собой с помощью узкой полоски проводящего углеродного скотча.

ЭПР. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометрах трехсантиметрового диапазона Bruker Elexsys E500 и RadioPAN SE/X-2543, работающих на частотах 9.3–9.9 ГГц. Все спектрометры оснащены прямоугольным резонатором TE₁₀₂. Поляризующее магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц, чувствительность спектрометров $(1\div 5)\cdot 10^{12}$ спин/мТ. Выбор режимов регистрации определялся требованиями неискаженной записи первой производной сигнала ЭПР. Погрешность измерения магнитных параметров зависит, в основном, от погрешностей частотомера и магнитометра, стабильности резонансных условий, ширины линии ЭПР и составляет $\pm 3\cdot 10^{-2}$ Гс для констант СТС и $\pm 1\cdot 10^{-4}$ – для g-факторов.

Расшифровка спектров ЭПР. Для определения магнитно-резонансных параметров и относительных интенсивностей спектральных линий были использованы программы SimFonia (Bruker) и WinSim (NIEH/NIH), позволяющие осуществлять компьютерную симуляцию экспериментальных спектров ЭПР.

2.4 Миниатюрный топливный элемент для ЭПР

Для изучения процессов и продуктов в ТЭ был применён метод ЭПР. Из литературы известен топливный элемент [107], который может работать непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР X-диапазона. Конструктивно он представляет собой два, соединённых вместе, фторопластовых полуцилиндра диаметром 11 мм. В каждом из полуцилиндров имеется канал для подачи газа. Мембранно-электродные блоки помещаются в специальные углубления в этих полуцилиндрах. В качестве электродов-газораспределителей используются платиновые сетки, с диаметром проволоки 0.2 мм. Серебряные провода диаметром 0.2 мм используются для соединения электродов с внешней цепью. Полуцилиндры соединяются между собой с применением маленьких болтов и

гаек, с обоих концов топливного элемента. Для подачи газов к соответствующим каналам подсоединяются трубки, по которым поступает газообразный водород и кислород. Далее топливный элемент помещается в резонатор спектрометра ЭПР.

Однако у такой конструкции ТЭ есть существенный недостаток, который заключается в неравномерности прижимания двух полуцилиндров. Сжатие минимально посередине ТЭ, где располагается МЭБ и электроды, и максимально там, где полуцилиндры соединяются болтами. Попадание проводящих болтов на стоячие волны в резонаторе приводит к проблемам настройки спектрометра ЭПР, из-за чего болты должны быть расположены не ближе 3 см друг к другу. Еще одним недостатком такого ТЭ является сложность процесса сборки, т.к. используются достаточно мелкие болты и гайки.

Также в литературе упоминается [108] конструкция топливного элемента для ЭПР, в котором каналы для подвода газов и удаления их переизбытка располагаются в противоположных концах полуцилиндров. Однако с такой конструкцией сложно контролировать давление газов на выходе.

По аналогии с описанным [107] выше прототипом был сконструирован надежный и более простой в работе ТЭ для ЭПР [109]. На Рис. 8 изображена конструкция такого миниатюрного топливного элемента для ЭПР.

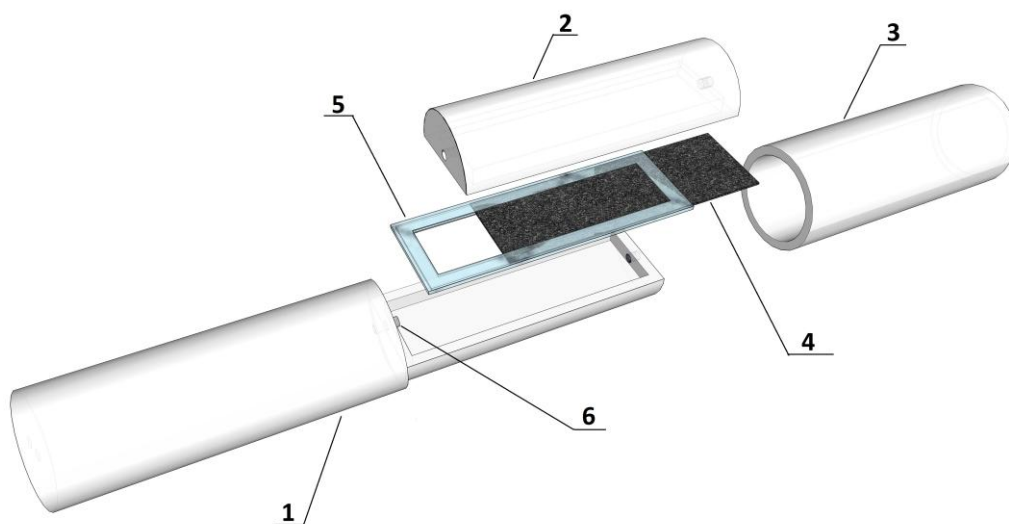


Рис. 8 Конструкция миниатюрного топливного элемента для ЭПР.

Топливный элемент включает в себя: 1 – корпус, 2 – крышку, 3 – фторопластовую трубку, 4 – мембранно-электродный блок, 5 – двухслойную рамку. В корпусе 1 и крышке 2 сделаны газовые каналы 6, которые обеспечивают поступление водорода и кислорода (или воздуха) и удаление их излишков. Корпус 1 и крышка 2 собираются так, чтобы металлическая трубка 6, которой заканчивается верхний канал в корпусе, входил в соответствующий канал в крышке. Таким образом, каналы соединяются и образуют единую систему. Диаметр (внутренний) трубки 3 совпадает с внешним диаметром соединённых вместе корпуса 1 и крышки 2 цилиндрического миниатюрного ТЭ. В крышке и корпусе сделаны специальные углубления для расположения рамки 5 со вставленным внутрь МЭБ 4, состоящим из мембраны типа Нафион, с нанесенными с обеих сторон платиновыми частичками (или другими катализаторами), служащими катализатором и электродом. Также, с двух сторон рамки располагаются сетки из тонкой платиновой проволоки, которые являются как электрическими коллекторами, так и газораспределителями.

Проведение измерений с топливным элементом для ЭПР. Для того чтобы собрать составные части в единое целое, фторопластовая трубка 3 надевается на собранный из корпуса 1 и крышки 2 фторопластовый цилиндр, во внутреннее углубление которого помещена рамка 5 со вставленным в него МЭБ 4. С применением тонких серебряных соединительных проводов электрические коллекторы присоединяют к внешней нагрузке. К обоим каналам подсоединяются трубки, по которым в топливный элемент подаётся водород и кислород (или воздух). Та сторона МЭБ, куда поступает водород, служит анодом, соответственно, другая сторона, куда подаётся кислород (или воздух) – катодом. Далее топливный элемент помещается в резонатор спектрометра ЭПР таким образом, чтобы электрические силовые линии стоячих волн в резонаторе были ориентированы перпендикулярно поверхности МЭБ.

Испытания данного миниатюрного ТЭ проводились с использованием МЭБ с поверхностной плотностью нанесения платины $0.2 - 1.0 \text{ мг/см}^2$. Для проведения

экспериментов по электрокаталитическому разложению спиртов 10 микролитров 1 М раствора ДМПО в воде или спирте равномерно наносилось на катодную или анодную сторону ТЭ. Спектры ЭПР записывались после пяти минут работы топливного элемента в условиях замкнутой цепи. Исследования проводились при условно высоких потенциалах (> 0.3 В), в некоторых экспериментах использовали и низкие значения потенциалов (< 0.1 В), о чем дополнительно упомянуто в ходе описания (см. Глава 3). Скорость потока водорода - $14 \text{ см}^3/\text{мин}$, кислорода - $7 \text{ см}^3/\text{мин}$.

ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В первой главе настоящей работы уже обсуждались молекулярные катализаторы, являющие функциональными моделями [NiFe]-гидрогеназы, которые в будущем могут заменить Pt катализатор. Особое внимание привлекают комплексы никеля с циклическими бисдифосфиновыми лигандами.

Главным преимуществом таких катализаторов является возможность использовать их как на аноде, так и на катоде ТЭ, другими словами, они способны как окислять водород, так и восстанавливать кислород с образованием H_2O [85]. Такая способность функционировать на обоих электродах топливного элемента сообщалась только лишь для молекулярного катализатора на основе аквакомплекса $Ni^{II}Ru^{II}$ [45,46], но в его составе имеется металл платиновой группы – рутений.

В данной главе будут приведены результаты испытаний комплексов $[Ni(P^{Ph}_2N^{Bn}_2)_2]^{2+}$ и $[Ni(P^{Ph}_2N^{Ph}_2)_2]^{2+}$ в H_2/O_2 топливном элементе.

3.1 Испытание комплексов $[Ni(P^{Ph}_2N^{Bn}_2)_2]^{2+}$, $[Ni(P^{Ph}_2N^{Ph}_2)_2]^{2+}$, $[Ni(P^{Py}_2N^{p-Tol}_2)_2]^{2+}$ и $[Ni(P^{Py}_2N^{CH_3(CH)Ph}_2)_2]^{2+}$ на МЭБ со структурой Pt/Нафион/Pt

Первоначально, данные комплексы никеля были испытаны на коммерчески доступных мембранно-электродных блоках, изготовленных ООО "Поликом" (г. Черноголовка). МЭБ имели следующую структуру – Pt/Nf/Pt, где Nf - Нафион 212, плотность нанесения платины 1 мг/см^2 . Особенностью используемых МЭБ было то, что в них платиновые частицы нанесены непосредственно на мембрану, т.е.

без использования углеродной подложки. Такие безуглеродные МЭБ, тем не менее, подходят для тестирования комплексов никеля в качестве молекулярных катализаторов для ТЭ.

Исучаемые комплексы наносились из раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М методом полива на анодную сторону МЭБ. После полного испарения растворителя и высыхания мембранно-электродные блоки испытывались в миниатюрном топливном элементе при скорости продувки водорода и кислорода, 14 и 7 мл/мин, соответственно. Для проведения сравнительных испытаний также проводились холостые измерения, когда на МЭБ наносился только растворитель CH_3CN . Так при испытании комплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, структура которого показана на Рис. 9, мощность ТЭ относительно холостого испытания повышалась примерно на 25-35%. Испытание комплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ в данных условиях эксперимента не выявило заметного увеличения мощности ТЭ [110].

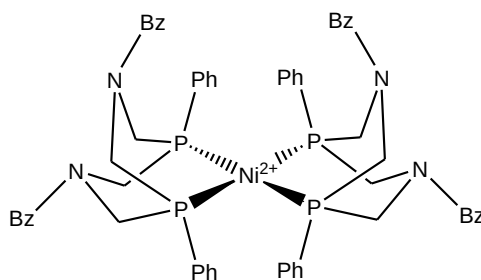


Рис. 9 Структура катализатора $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$.

Вышеописанный метод испытаний является удобным эксперсс-методом. Однако у данного метода испытаний, когда катализатор растворён в органическом растворителе, например, в ацетонитриле, изопропанолe, хлористом метиле, и в таком виде наносится на МЭБ, есть существенный недостаток – данные растворители приводят к загрязнению Pt катализатора [111], эффективность которого значительно падает уже после 2-3 повторных испытаний. Это связано с тем, что растворители подвергаются электроокислению, в ходе которого образуется монооксид углерода, который адсорбируется на поверхности платины

[112–114]. В итоге, это приводит к значительным трудностям при выявлении реального действия никелевого катализатора на фоне платины.

Поэтому, с целью испытания только органических катализаторов в топливном элементе, они были иммобилизованы на углеродной подложке Vulcan XC-72. После чего были сформированы МЭБ, подробная методика изготовления которых описана в Главе 2.

Для проведения сравнительных испытаний возникала необходимость создания МЭБ, где в качестве катализатора используется платина, иммобилизованная на углеродной подложке Vulcan XC-72. Процедура синтеза катализатора Pt₂₀/Vulcan XC-72 описана ниже.

Нужно отметить, что помимо комплексов $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, на МЭБ Pt/Nf/Pt также были испытаны комплексы $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{p-Tol}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{CH}_3(\text{CH})\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$, где заместителями у атомов фосфора был Py (2-пиридин), а у атомов азота p-Tol (пара-толил) в одном случае, и CH₃(CH)Ph (α-метилбензил) – во втором. Эти катализаторы показали хорошие характеристики [106]. Однако они не были испытаны в составе отдельного МЭБ. Это связано с тем, что они хорошо растворяются только в N,N-диметилформамиде (ДМФА), но ДМФА, в данных условиях эксперимента, не подходит в качестве растворителя при приготовлении каталитических чернил, т.к. жидкий Нафийон, использующийся для приготовления последних, обычно растворён в изопропанолe или других алифатических спиртах. Смешивание ДМФА и жидкого Нафийона не приводит к образованию однородной суспензии. Поэтому нужна отдельная оптимизация процедуры изготовления МЭБ, если в качестве растворителя используется ДМФА. Испытание катализаторов $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{p-Tol}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{CH}_3(\text{CH})\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ в составе МЭБ будет следующей стадией изучения молекулярных катализаторов такого типа.

3.2 Синтез катализатора Pt₂₀/Vulcan XC-72

При синтезе катализатора в качестве углеродной подложки был использован Vulcan XC-72, 85 мг которого было диспергировано в 10 мл этиленгликоля HO-

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. Гомогенизация суспензии осуществлялась с применением ультразвукового диспергатора в течение 15 мин. Далее в смесь добавили 290 мкл 0.5 М раствора платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и вновь диспергировали в течение 15 мин до получения устойчивой суспензии. Затем 2М раствором KOH pH суспензии было доведено до 9, после чего смесь ещё раз была диспергирована в течение 5 мин. Далее в смесь добавили 35.5 мл предварительно нагретого до 75°C этиленгликоля, затем при непрерывном перемешивании и нагревании добавляли по каплям 29 мл 37% раствора формальдегида.

Полученную таким образом реакционную смесь в течение 4 часов выдерживали при температуре $95\text{-}100^\circ\text{C}$. Далее, после отключения нагрева, смесь остывала естественным образом, при этом интенсивное перемешивание продолжалось. Приготовленный платиновый катализатор на углеродной подложке (20% масс) отфильтровывали и промывали в деионизованной воде методом декантации (9 - 10 раз), центрифугировали и сушили при 75°C в вакуумном сушильном шкафу.

Синтезированные катализаторы были исследованы методами электронной микроскопии, а также методом термогравиметрического анализа совмещённой с дифференциальной сканирующей калориметрией.

Из литературы известно [115–119], что активность наночастиц платины на углеродной подложке зависит от их дисперсности, чем меньше размер частиц, тем больше удельная площадь поверхности электрокатализатора. При этом минимальный размер наночастиц Pt ограничивается их стабильностью на углеродной подложке. Опираясь на литературные данные можно сказать, что оптимальный размер частиц составляет 1–5 нм. Поэтому методика синтеза катализатора на подложке должна приводить к получению высокодисперсных, однородно и равномерно распределённых на поверхности подложки наночастиц.

Среди различных методик приготовления металлических катализаторов на поверхности углеродной подложки наиболее частым является использование методов химического восстановления, при которых на поверхность подложки сначала осаждается прекурсор, содержащий металл, затем прекурсор

восстанавливается до металлических наночастиц. При этом необходимо контролировать и оптимизировать ряд факторов, таких как тип прекурсора, восстановителя, добавок, а также условия синтеза.

Одним из наиболее эффективных методов синтеза электрокатализатора является метод «полиол» - восстановление этиленгликолем [117–120], где сорбция и восстановление частиц протекают одновременно. При этом методе синтеза приготавливается эмульсия, которая содержит этиленгликоль, прекурсор и углеродную сажу. Данная реакционная смесь сначала выдерживается при комнатной температуре, затем при повышенной температуре в течение четырёх часов. В этих условиях происходит частичная сорбция прекурсора на углеродную сажу с последующим восстановлением как сорбированного, так и находящегося в растворе прекурсора. Частицы катализатора, восстановленные в объёме раствора, в дальнейшем также сорбируются на углеродную сажу. Стоит отметить, что этиленгликоль является достаточно слабым восстановителем, при этом у него достаточно высокий коэффициент вязкости и поверхностной активности. Поэтому его можно использовать не только в качестве восстановителя, но и в роли среды, в которой происходит восстановление, т.е. растворителя, это позволяет избежать автокаталитического роста и агрегации синтезируемых наночастиц. Выше перечисленные свойства были использованы при разработке модифицированной методики синтеза. Однако в качестве главного восстанавливающего агента был использован более сильный по сравнению с этиленгликолем восстановитель – формальдегид.

Анализ изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, указывает на то, что электрокатализатор Pt₂₀/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. 10). Таким образом, следует ожидать, что синтезированный катализатор будет иметь большую удельную активность.

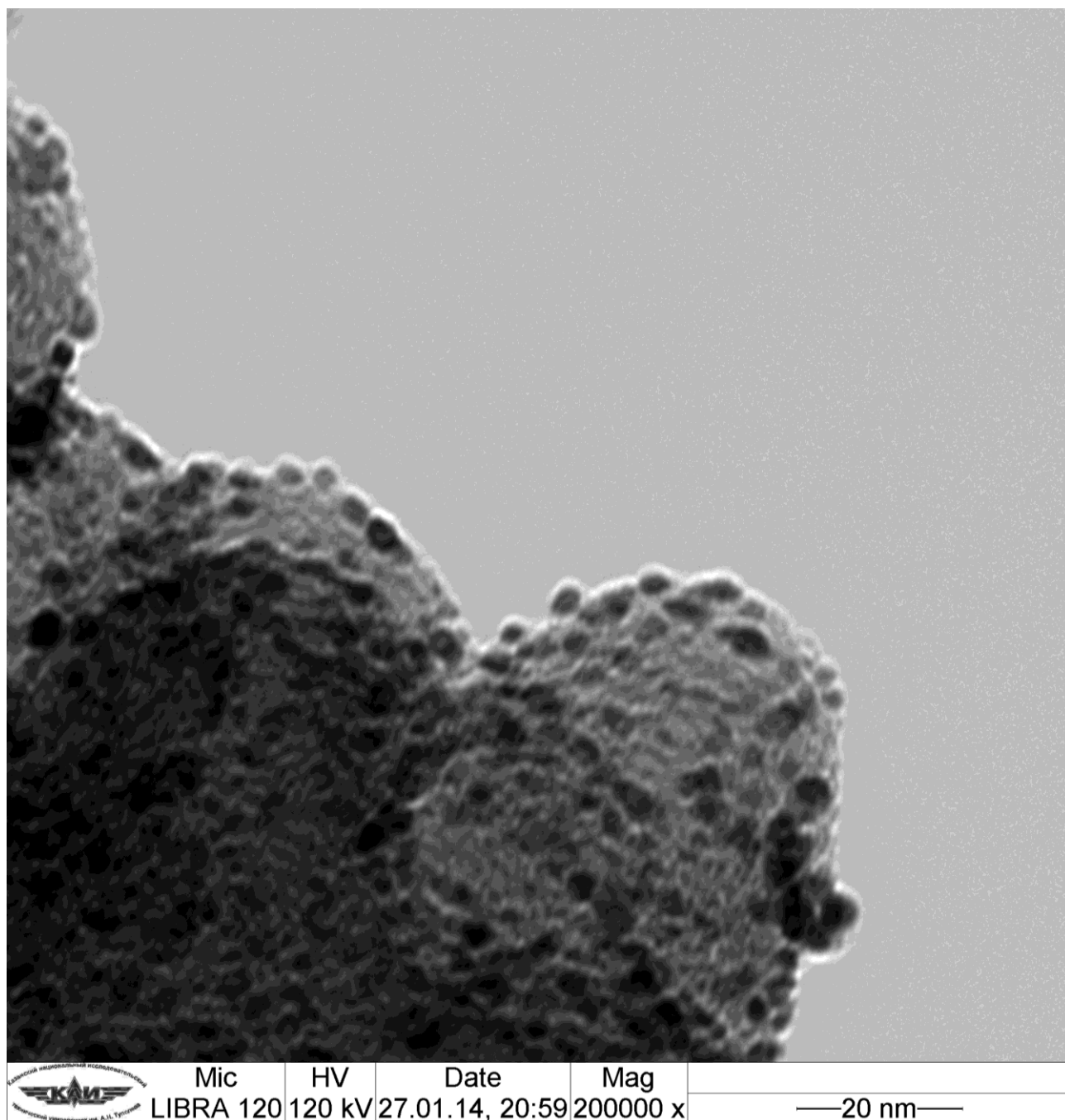


Рис. 10 Изображение частиц платины на углеродной подложке Vulcan XC-72, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

На Рис. 11 приведены результаты термогравиметрического анализа, совмещённого с дифференциальной сканирующей калориметрией. Согласно термогравиметрическим измерениям, состав катализатора Pt₂₀/Vulcan XC-72 соответствует расчётным данным. Важно подчеркнуть, остаток веса при температуре 780°C составляет 26%, это связано с тем, что анализ проводился в

среде воздуха, а не кислорода, в результате чего произошло неполное каталитическое окисление углеродной подложки Vulcan XC-72.

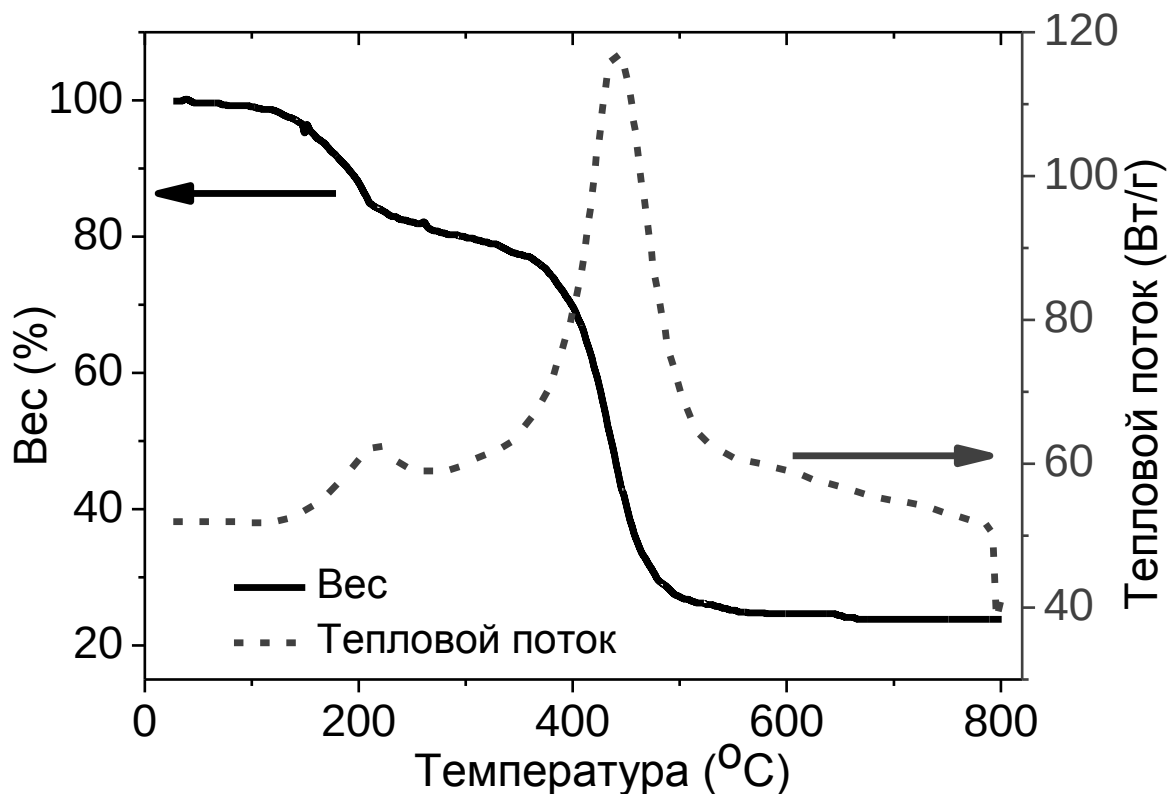


Рис. 11 ТГ/ДСК кривые платинового катализатора Pt₂₀/Vulcan XC-72, синтезированного по методике «полиол». Шкала слева – ТГ, шкала справа – ДСК.

Согласно данным ДСК, термоокислительная деструкция электрокатализатора начинается при температуре 270°C, максимум экзотермического пика приходится на 450°C.

Синтезированный катализатор был испытан в составе топливного элемента. Для этого было изготовлено несколько мембранно-электродных блоков, согласно процедуре описанной в экспериментальной части. Одним из наиболее удобных и оптимальных методов для анализа и контроля качества изготавливаемых МЭБ является сканирующая электронная микроскопия. На Рис. 12 показано изображение поперечного среза изготовленного мембранно-электродного блока, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. На данном

изображении отчётливо видна структура изготовленного МЭБ, где чётко различимы газодиффузионные слои и расположенная между ними мембрана Нафион.

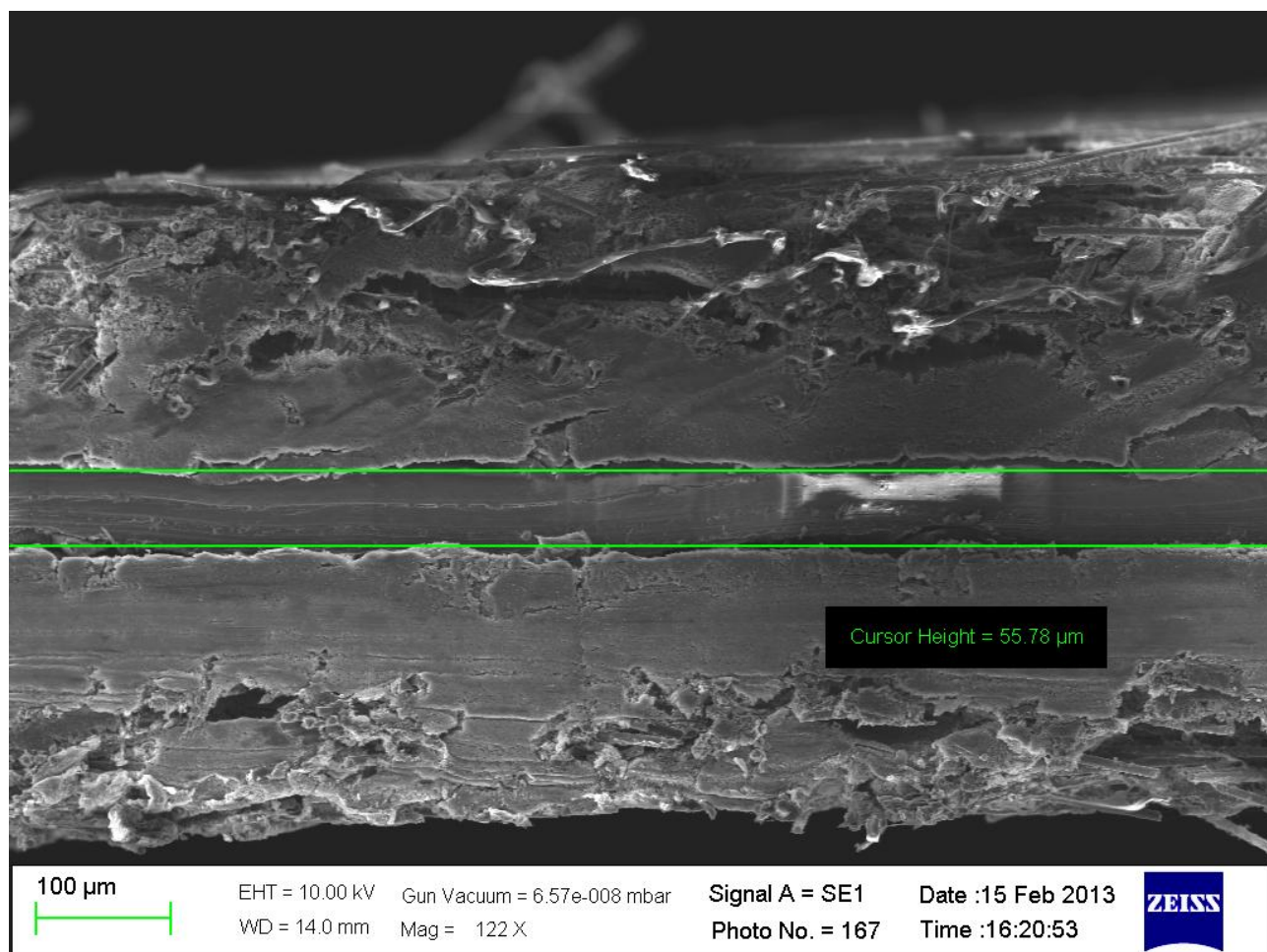


Рис. 12 СЭМ изображение поперечного среза мембранно-электродного блока, во вторичных электронах. Мембрана Нафион запрессована между двумя газодиффузионными слоями.

Из Рис. 12 также видно, что МЭБ спрессован плотно и равномерно, с отсутствием полостей и участков, где мембрана отходит от ГДС, что более отчётливо видно на Рис. 13. На этом рисунке приведено изображение того же МЭБ, только в более крупном масштабе, и оно получено методом обратно-рассеянных электронов. Это даёт возможность чётко увидеть каталитические слои, расположенные между ГДС и мембраной Нафион. Белые точки около мембраны соответствуют частицам платины. Видно, что платиновый катализатор

Pt₂₀/Vulcan XC-72 находится около поверхности мембраны, распределён достаточно равномерно и при этом в ходе горячего прессования не произошло проникновения частиц платины в объём мембраны. Толщина каталитического слоя составляет 15 – 20 мкм, что является оптимальным при изготовлении МЭБ.

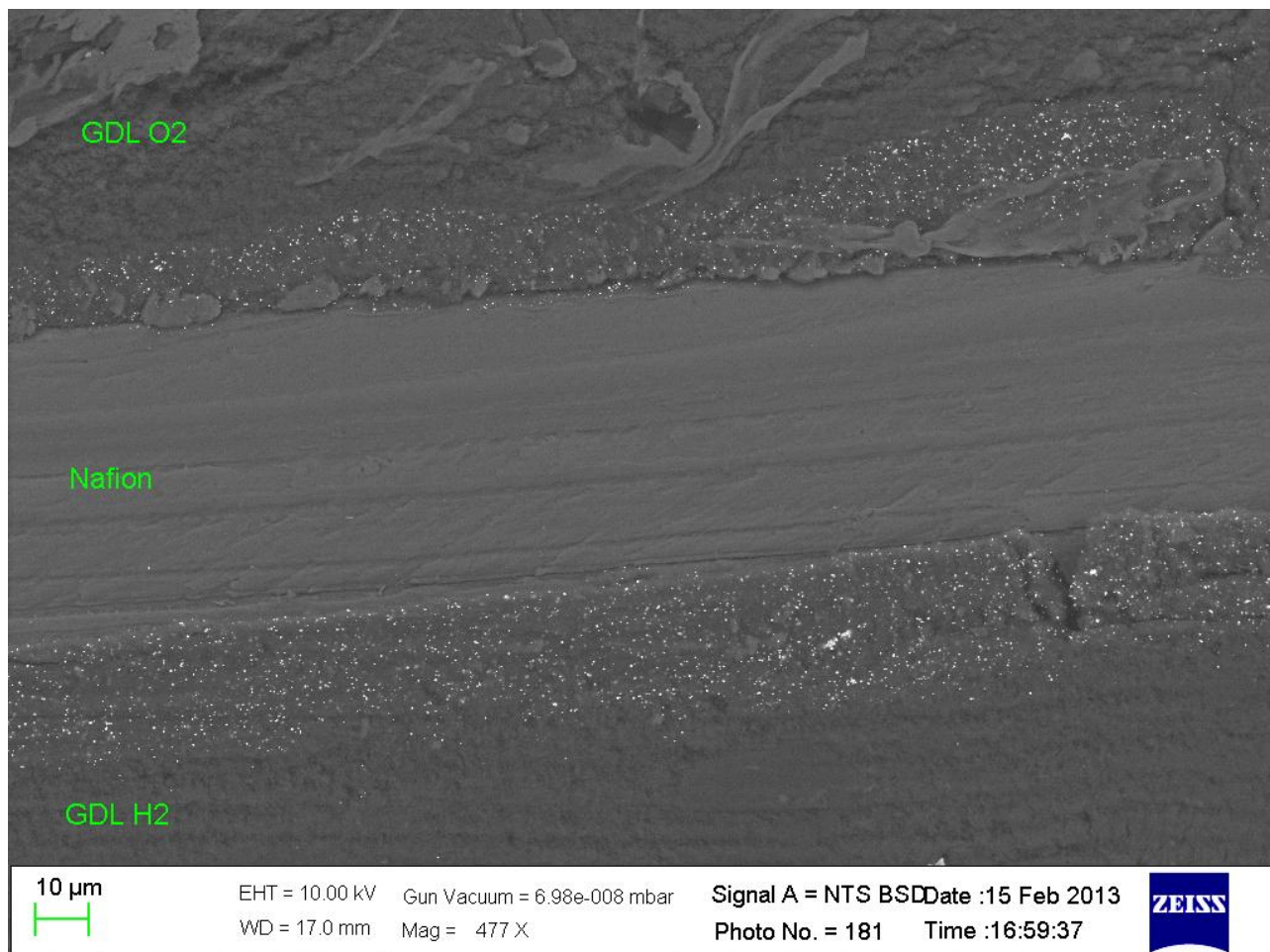


Рис. 13 СЭМ изображение поперечного среза мембранно-электродного блока, в обратно рассеянных электронах. Pt₂₀/Vulcan XC-72 / Нафийон/Pt₂₀ / Vulcan XC-72

3.3 Испытание катализатора Pt₂₀/Vulcan XC-72 в топливном элементе

На Рис. 14 показаны диагностические кривые топливного элемента на основе платинового катализатора, плотность нанесения которого составляет 0.4 мг(Pt)/см². Напряжение холостого хода данного топливного элемента составляет 930 мВ, а при напряжении 400 мВ, плотность тока равна 4 А/см² и соответствующая плотность мощности составляет 1715 мВт/см², что говорит о

высокой удельной активности синтезированного электрокатализатора $\text{Pt}_{20}/\text{Vulcan XC-72}$, а также об оптимальных условиях приготовления как каталитических чернил, так и мембранно-электродного блока в целом.

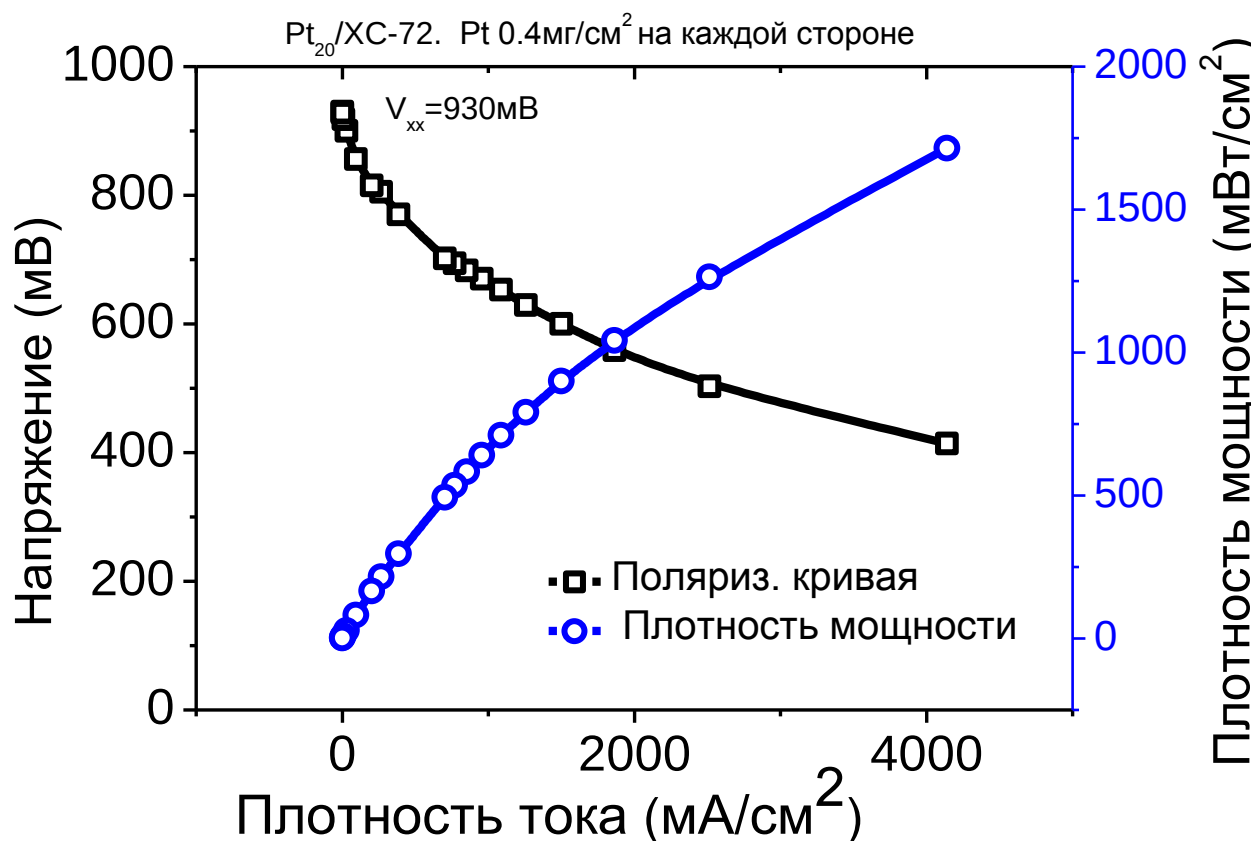


Рис. 14 Поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока ТЭ на основе электрокатализатора $\text{Pt}_{20}/\text{Vulcan XC-72}$. Плотность нанесения катализатора, из расчёта на массу платины, составляет 0.4 мг/см^2 для анодной и катодной сторон.

Однако в этом случае было использовано достаточно большое количество платины, суммарное количество составило 0.8 мг/см^2 . Поскольку одной из главных задач в области ТЭ является снижение содержания металлов платиновой группы, был изготовлен МЭБ, где суммарное содержание платины на анодной и катодной сторонах было снижено в 8 раз и составило 0.1 мг/см^2 . На Рис. 15 показана поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока для этого случая. После снижения содержания платины также

снизились и мощностные характеристики ТЭ, однако не пропорционально, т.е. не в 8 раз, а приблизительно в 3.3 раза. Так, при 400мВ плотность тока составляет 1.32 А/см^2 , а плотность мощности, соответствующая этому значению, составляет 517 мВт/см^2 .

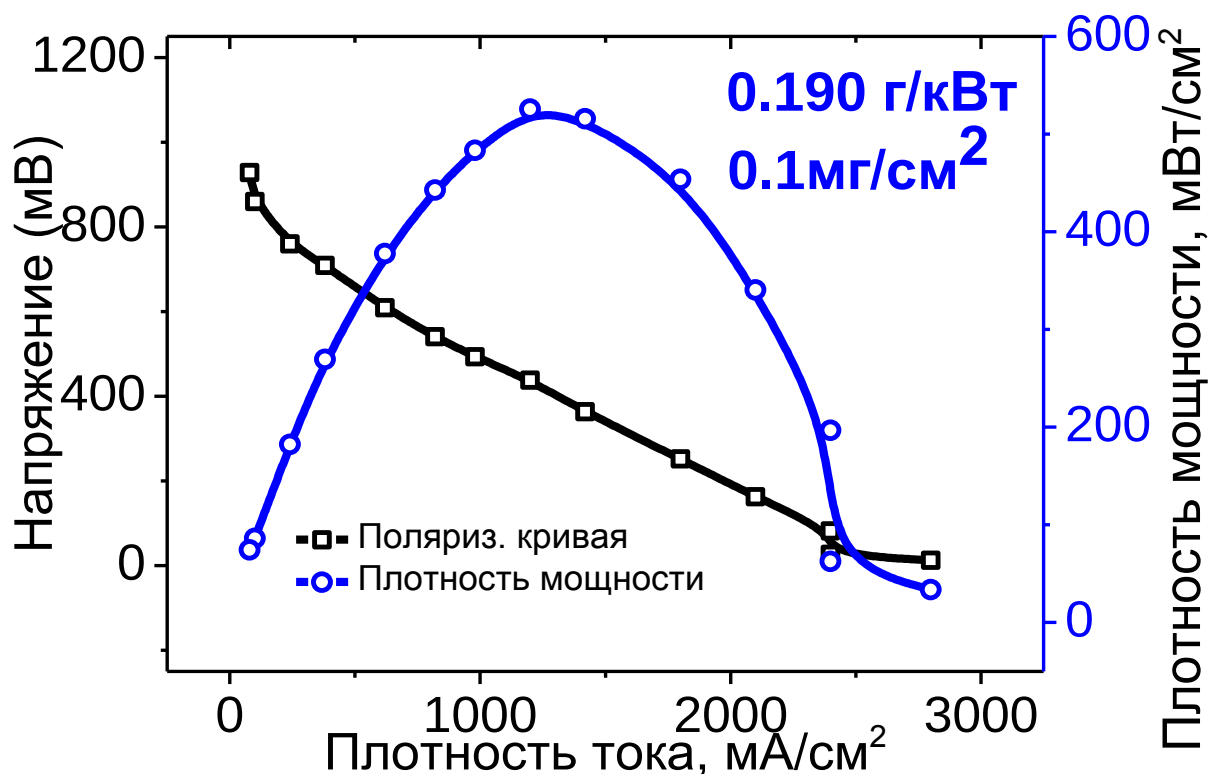


Рис. 15 Поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока ТЭ на основе электрокатализатора $\text{Pt}_{20}/\text{Vulcan XC-72}$. Плотность нанесения катализатора, из расчёта на массу платины, составляет 0.05 мг/см^2 для анодной и катодной сторон.

Такая зависимость мощностных характеристик от плотности нанесения платины связана с тем, что при плотности нанесения 0.4 мг(Pt)/см^2 эффективно работает не вся поверхность платины и некоторые участки каталитического слоя являются заблокированными или отделёнными от основного остова. Это можно объяснить следующим образом. Для катализатора $\text{Pt}_{20}/\text{Vulcan XC-72}$ соотношение платина:углерод составляет 1:5, с увеличением содержания платины также увеличивается количество углеродной подложки Vulcan XC-72, так при

увеличении плотности нанесения платины в 8 раз соответствующее количество углеродной подложки увеличивается в 40 раз, что, в конечном счёте, приводит к увеличению толщины каталитического слоя и, соответственно, омического сопротивления.

Необходимо отметить, что ТЭ с МЭБ с плотностью катализатора $0.05 \text{ мг (Pt)/см}^2$ показывает близкие к оптимальным удельные энергетические характеристики, поскольку при общем расходе платины 0.1 мг/см^2 , один киловатт вырабатываемой мощности можно получить, используя 0.190 грамм платины, т.е. плотность катализатора по мощности составляет 0.19 г(Pt)/кВт . Такая плотность платины – достаточно хороший показатель, если учесть то, что задачей, поставленной Министерством энергетики США (DOE, USA), к 2015 году по плотности металлов платиновой группы в ТЭ, является значение 0.125 г/кВт при плотности нанесения 0.125 мг/см^2 .

3.4 Испытание комплексов $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ в составе МЭБ

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. 16), что несколько ниже, чем ожидаемое значение в 900 мВ , которое показывает ТЭ, работающий на платиновом катализаторе. Максимальная плотность мощности, при этом, составила 231 мкВт/см^2 (Рис. 16), что достигается при плотности тока 880 мкА/см^2 . Максимальная же плотность тока составила 1640 мкА/см^2 .

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. Напряжение холостого хода топливного элемента в значительной степени зависит от фундаментальных термодинамических характеристик катализатора, поэтому оно также может быть оптимизировано

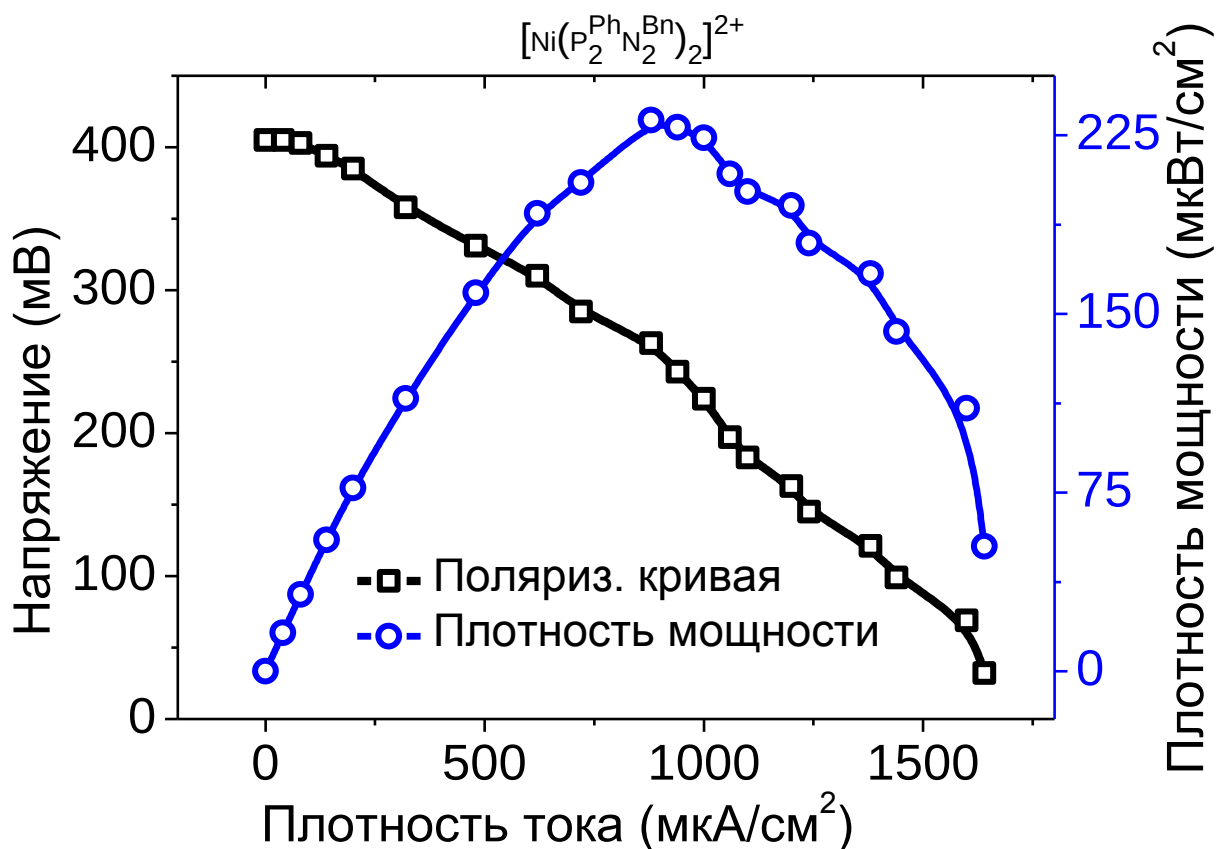


Рис. 16 Поляризационная кривая и кривая плотности мощности, записанные при 90°C. Активная площадь – МЭБ: 1см², катализатор на аноде – $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Bn}})_2]^{2+}$, катализатор на катоде – $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Bn}})_2]^{2+}$, плотность нанесения катализаторов – 1 мг/см², протонообменная мембрана – Нафийон 212, скорость потока насыщенного водой H₂ – 19 мл мин⁻¹, скорость потока насыщенного водой O₂ – 19 мл мин⁻¹, влажность – 100%, сажа – Vulcan XC-72, углеродная бумага – Sigracet 25CC.

варьированием дизайна. Что касается плотности мощности, то увеличение скорости реакции и/или снижение сопротивления электронному переносу между катализатором и электродом, позволит достичь значительного повышения эффективности.

На Рис. 17 показаны диагностические характеристики для топливного элемента, работающего на катализаторе $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Bn}})_2]^{2+}$. Напряжение холостого

хода составило 360 мВ, максимальная плотность мощности – 125 мкВт/см², а максимальное значение плотности тока – 1100 мкА/см².

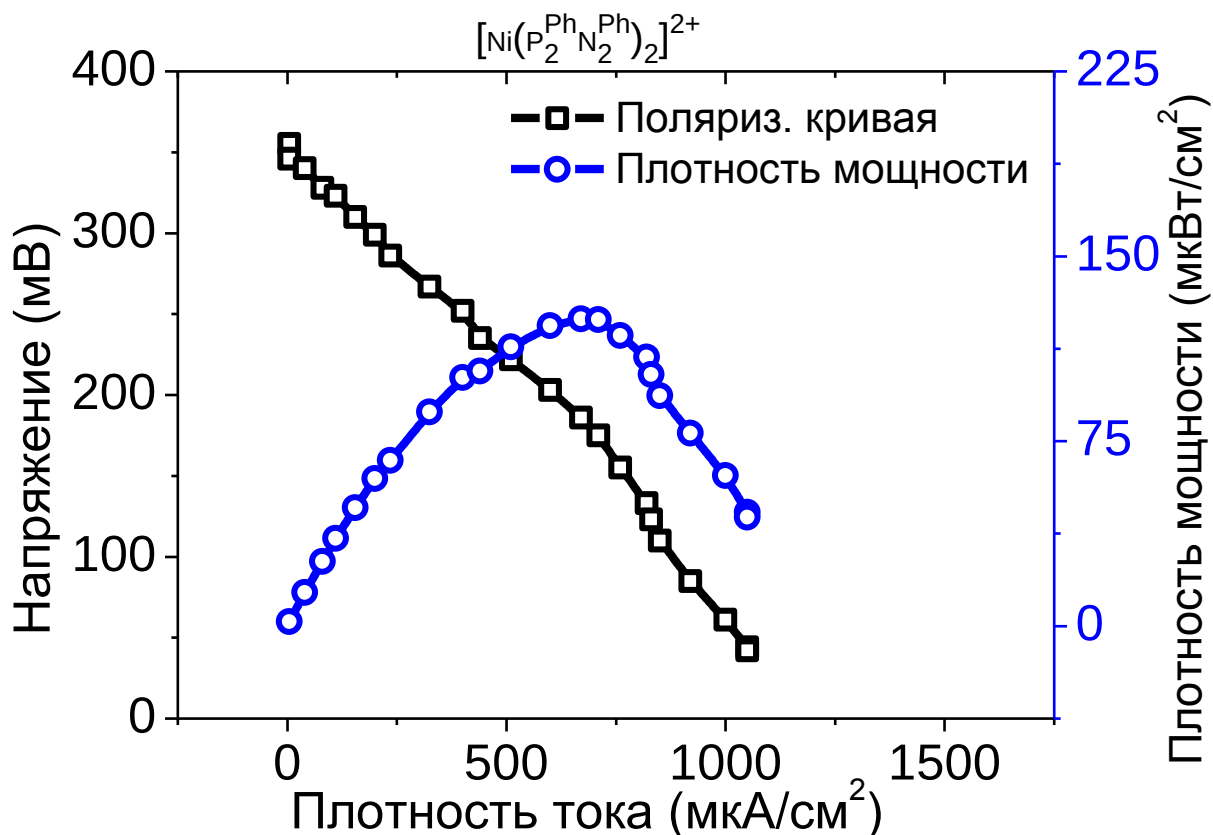


Рис. 17 Поляризационная кривая и кривая плотности мощности, записанные при 90°C. Активная площадь – МЭБ: 1 см², катализатор на аноде – $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Ph}})_2]^{2+}$, катализатор на катоде – $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Ph}})_2]^{2+}$, плотность нанесения катализаторов – 1 мг/см², протонообменная мембрана – Нафийон 212, скорость потока насыщенного водой H₂ – 19 мл мин⁻¹, скорость потока насыщенного водой O₂ – 19 мл мин⁻¹, влажность – 100%, сажа – Vulcan XC-72, углеродная бумага – Sigracet 25CC.

Характеристики топливного элемента на основе $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Ph}})_2]^{2+}$ имеют значения, несколько уступающие значениям, соответствующим катализатору $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2^{\text{Bn}})_2]^{2+}$. 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 [121]. 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 [18,122].

Обобщённые данные испытаний комплексов Ni показаны в Табл.1. В случае, когда молекулярные катализаторы использовались на анодной стороне, наибольшую эффективность опять же проявил комплекс $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$, напряжение холостого хода составило 741мВ против 623мВ 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 мВт/см² (п/п 3-4 в Табл.1).

Табл. 1 Основные результаты испытаний комплексов никеля^a

№	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	$2,8 \cdot 10^6$	$525 \cdot 10^3$

^a Электроды составлены из иммобилизованных катализаторов, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$, и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$ на углеродной бумаге или платины на углеродной бумаге, активная площадь МЭБ – 1 см². протонообменная мембрана – Нафийон 212, скорость потока насыщенного водой Н₂ – 19 мл мин⁻¹, скорость потока насыщенного водой О₂ – 19 мл мин⁻¹, влажность – 100%, сажа – Vulcan XC-72, углеродная бумага – Sigracet 25CC.

Интересные результаты получились при испытании комплексов на катодной стороне топливного элемента, т.е. в реакции восстановления кислорода. По сравнению с использованием данных катализаторов на анодной стороне, в случае их использования на катоде, максимальная плотность мощности в среднем возрастает в пять раз (п/п 5-6 в Табл.1). Однако при использовании катализаторов на катодной стороне происходит снижение значений напряжения холостого хода, так для бензил замещенного комплекса $V_{\text{хх}}$ снизилось на 270мВ, что свидетельствует о заметных величинах перенапряжения в катодной реакции восстановления кислорода. Лучшие результаты опять же показывает комплекс $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$.

Таким образом, молекулярные катализаторы на основе комплексов никеля в реакциях окисления водорода работают при небольшом перенапряжении (≈ 0.2 — 0.3 В), но с меньшей каталитической активностью, а в реакциях восстановления

кислорода – с бóльшим перенапряжением ($\approx 0.5-0.6$ В) и бóльшей каталитической активностью, что согласуется с литературными данными [123].

3.5 Возможный механизм катализа окисления H_2

На примере металлокомплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$ рассмотрим возможный механизм катализа по окислению H_2 до пары протонов и электронов. Все размышления также применимы и для металлокомплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$. Предполагаемая схема катализа показана на Рис. 18. Согласно этой схеме полный цикл окисления включает в себя семь стадий.

Изначально предполагается, что поляризация молекулы H_2 имеет место оттягиванием положительно заряженным Ni^{2+} двух электронов, в котором оба атома водорода постепенно развивают более положительный заряд. В результате происходит образование так называемого диводородного комплекса (**стадия 1**). Затем один из протонов отходит к азоту с образованием протонированного подвесного амина (**стадия 2**). Поскольку Нафион - сильно кислотная протонообменная мембрана, то на следующей стадии происходит межмолекулярный перенос протонов от одного подвесного основания к сульфогруппам Нафиона. Далее, за счёт диффузии протоны уводятся к катоду топливного элемента (**стадия 3**). Это, в результате, приводит к возросшей электронной плотности на $\text{Ni}(0)$ и активизации переноса протона со второго протонированного лиганда к иону металла с образованием гидрида $[\text{HNi}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^+$ (**стадия 4**). Окисление $[\text{HNi}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^+$ до $[\text{HNi}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$ сопровождается стадией внутримолекулярного переноса протона, за которым следует межмолекулярный перенос протона и окисление результирующего комплекса $\text{Ni}(\text{I})$, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^+$, что регенерирует первоначальный образец $\text{Ni}(\text{II})$. Во время этих процессов осуществляется перенос двух электронов аноду ТЭ.

Что касается механизма восстановления кислорода, то он пока не ясен и будет являться предметом дальнейшего исследования, но т.к. продуктом данной

реакции является вода, то можно сделать предположение, что в восстановлении молекулы кислорода принимают участие две молекулы катализатора.

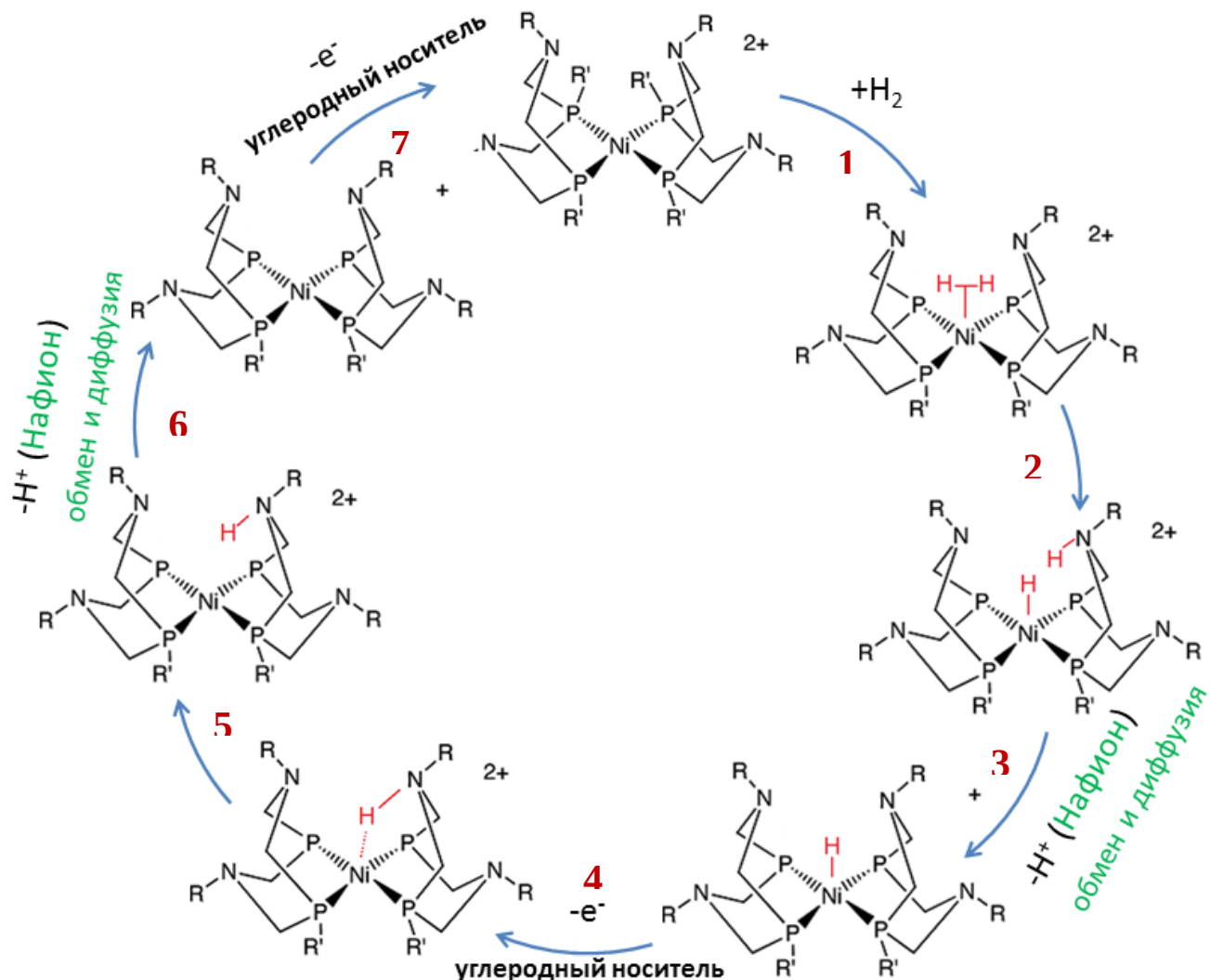


Рис. 18 Предположительная схема катализа по окислению водорода молекулярным катализатором на основе металлокомплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$.

Таким образом, в миниатюрном H₂/O₂ топливном элементе на платиновых катализаторах впервые испытаны каталитические свойства мооядерных комплексов никеля (II), содержащих циклические бисдифосфиновые лиганды с азотными основаниями, внедренными в лигандную структуру. Каталитические свойства по окислению водорода растут в ряду $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+}$ (30%), $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{CH}_3(\text{CH})\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ (25-30%), $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{\text{p-Tol}}_2)_2]^{2+}$ (45-52%). На основе первых двух комплексов впервые были созданы мембранно-электродные блоки

топливного элемента с рекордными на сегодня мощностными характеристиками, на порядок превышающими характеристики известных из литературы аналогов [46].

Хотя ТЭ на основе данных молекулярных катализаторов пока уступают по эффективности ТЭ с Pt катализатором, но учитывая широкие возможности варьировать каталитическую активность комплексов никеля этого семейства [86], дальнейшая оптимизация соединений может привести к созданию дешёвого катализатора, который сможет вытеснить Pt при использовании в водородных топливных элементах и электролизёрах.

ГЛАВА 4. ЭПР ПРОЦЕССОВ РАСПАДА ТОПЛИВА И МЕМБРАНЫ

4.1 Детектирование интермедиатов и спин-аддуктов, образующихся в ходе прямого разложения легких алифатических спиртов в топливном элементе

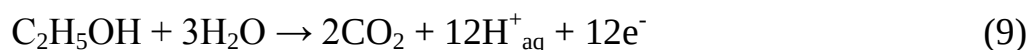
Последние несколько лет ознаменовались возросшим интересом к прямым спиртовым топливным элементам (ПСТЭ), в особенности к тем, которые можно заправлять метанолом, поскольку такие прямые метанольные ТЭ могут использоваться в электромобилях [90,124–129]. Однако метанол обладает серьёзными недостатками: 1) относительно токсичный, 2) низкая температура кипения (65°C), 3) не является первичным топливом. Поэтому другие спирты, в особенности те, которые получаются из биомасс, рассматриваются как возможные альтернативы метанолу.

Этанол также является привлекательным топливом для автомобилей на основе топливных элементов, поскольку он не токсичен и его легко можно произвести в больших количествах посредством ферментации сахаросодержащего сырья. Однако остается несколько нерешенных проблем, являющихся серьезным препятствием на пути практического применения ПСТЭ. Первая проблема связана с высоким активационным барьером реакции прямого электрохимического окисления спирта (РПЭОС) на анодной стороне ТЭ. Вторая проблема связана с загрязнением платинового катализатора сопродуктным монооксидом углерода (CO), который образуется в ходе РПЭОС [130]. На сегодняшний день эти проблемы пытаются решить путем использования различных не чисто платиновых металлических катализаторов, таких как PdRu, PtRu, PtSnX ($X=\text{Ni, Co, Mn, V}$), которые в некоторых случаях показывают

меньшую степень загрязнения и лучшие характеристики [131,132]. Третья проблема – пересечение (кроссоувер) молекулой спирта полиэлектrolитической мембраны и попадание ее на катодную сторону. Четвёртая проблема – деградация протонообменной мембраны, поскольку она работает в достаточно экстремальных условиях: высокая рабочая температура (от 90°C и выше), действие металлических катализаторов, агрессивные топлива и продукты их разложения, в частности, гидроксильный и супероксидный радикалы $\text{HO}^\bullet$ и $\text{HOO}^\bullet$, атакующие мембрану.

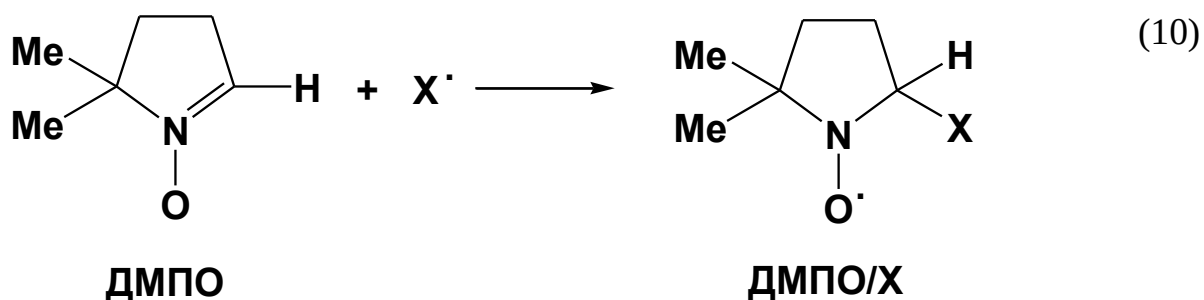
Использование техники ЭПР для регистрации образующихся радикалов позволяет осуществить мониторинг и контроль реакций, происходящих на поверхности и в объеме ПОМ, что в последующем может дать потенциальную возможность предсказать и предупредить деградацию мембраны.

Полное окисление этанола включает перенос 12 электронов (9):



Таким образом, в ходе реакции окисления этанола образуется достаточно много интермедиатов. Поэтому поиск путей для поэтапного изучения процесса окисления является важной задачей.

Прямое детектирование и идентификация короткоживущих свободных радикалов методом ЭПР возможно лишь в случае их генерирования в относительно высоких концентрациях в резонаторе спектрометра. Поэтому для регистрации короткоживущих радикалов в работающем ТЭ для ЭПР был использован метод спиновых ловушек, и в качестве таковой использовали спиновую ловушку типа «нитрон» – диметилпирролиноксид (ДМПО). Суть метода заключается в том, что спиновая ловушка «захватывает» короткоживущий радикал, в результате чего образуется стабильный нитроксильный радикал, называемый спин-аддуктом. Ниже приведена реакция образования спинового аддукта ДМПО/Х из спиновой ловушки ДМПО и короткоживущего радикала $\text{X}^\bullet$ (10):



Спин-аддукты ДМПО/Х проявляют характерные спектры ЭПР с расщеплениями от азота и ближайшего к радикальному центру протона. База данных с большим числом различных спин-аддуктов представлена на сайте [133].

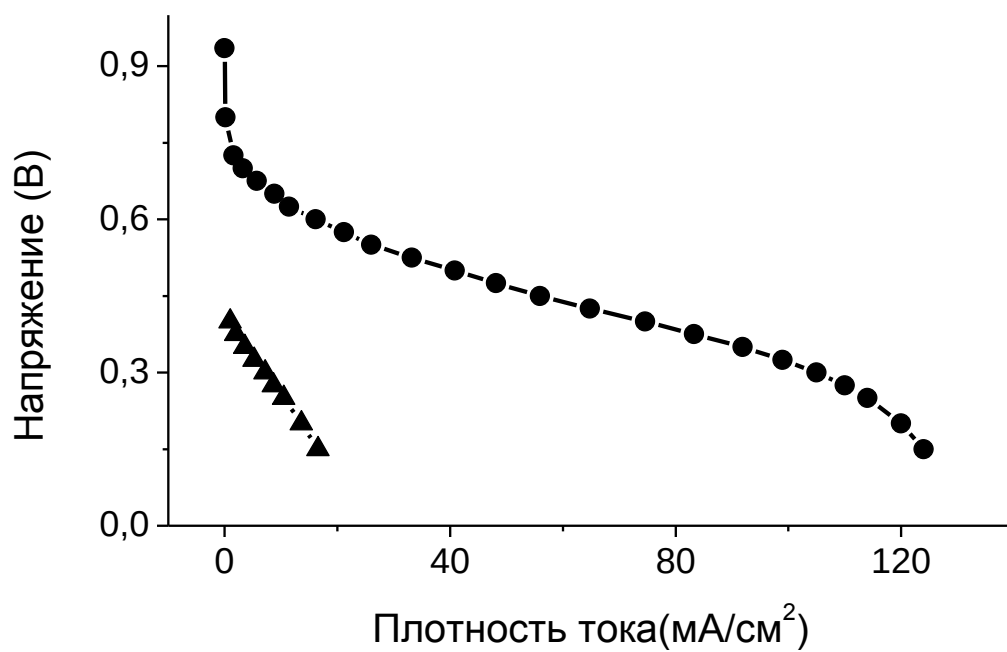
Диагностические кривые ТЭ, работающего на этаноле и на водороде

На Рис. 19 кружочками показаны диагностические кривые ТЭ для ЭПР при работе с топливно-окислительной системой H_2/O_2 . Как видно из кривой зависимости плотности мощности от плотности тока (Рис. 19а), максимальная плотность мощности в 34 мВт/см^2 достигается при плотности тока в 100 мА/см^2 . Эти величины более чем на порядок меньше тех же характеристик известных ТЭ с оптимизированными параметрами [134]. Главная причина ухудшения характеристик – это отсутствие углеродной подложки, резко увеличивающей поверхность контакта частичек платинового катализатора с полиэлектrolитической мембраной. Ухудшение характеристик, однако, не помешает использовать ТЭ для ЭПР в целях моделирования процессов, происходящих в настоящих низкотемпературных ТЭ.

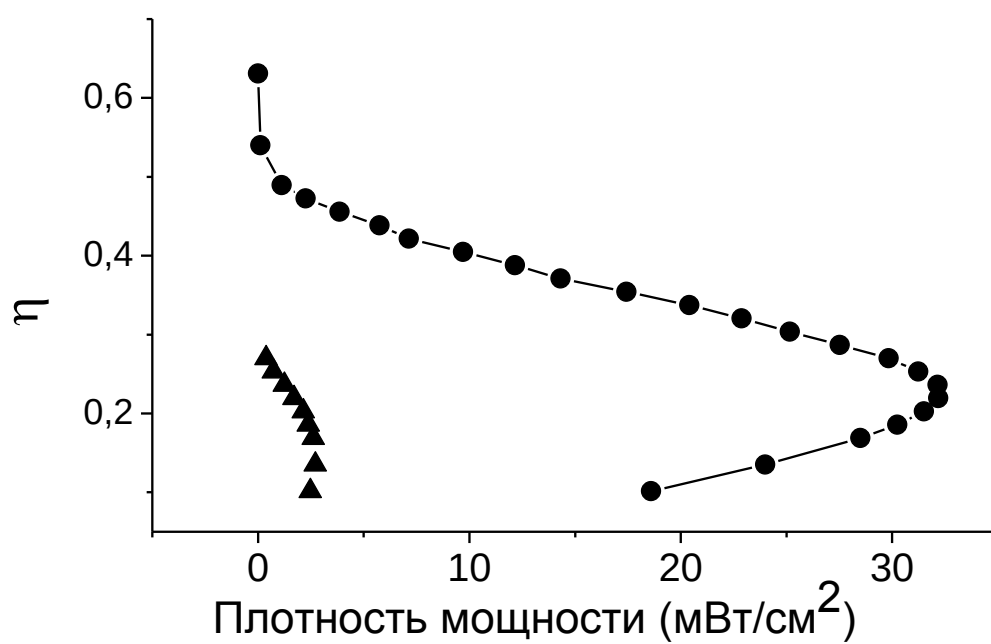
Сравнение поляризационной кривой (Рис. 19а) и кривой зависимости плотности мощности от плотности тока (Рис. 19б) показывает, что при дальнейшем увеличении плотности тока, после достижения максимума плотности мощности, происходит падение мощности ТЭ из-за концентрационной поляризации, вызванной обеднением приэлектродного пространства реагентами, участвующими в редокс-реакциях.

Несмотря на то, что используемый ТЭ не предназначен для максимальной выработки электроэнергии, его КПД составляет порядка 25 % (Рис. 19с). Это

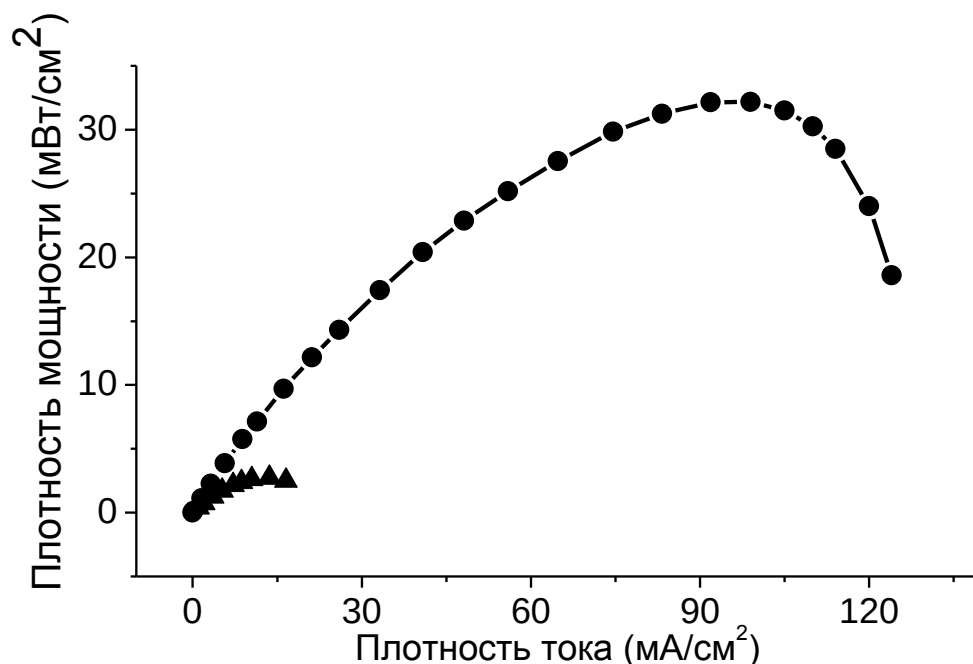
обусловлено высокой эффективностью самого способа получения электроэнергии в топливных элементах.



а)



б)

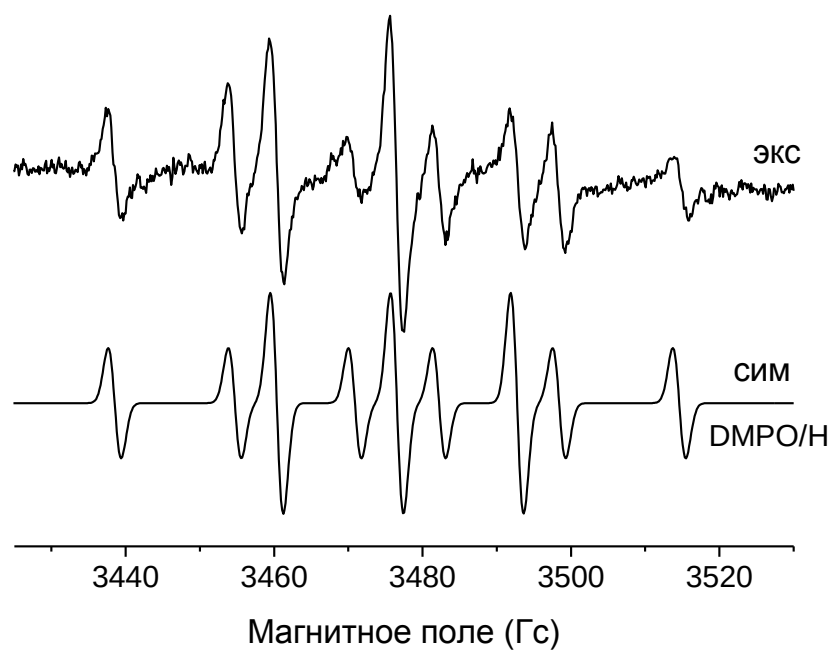


с)

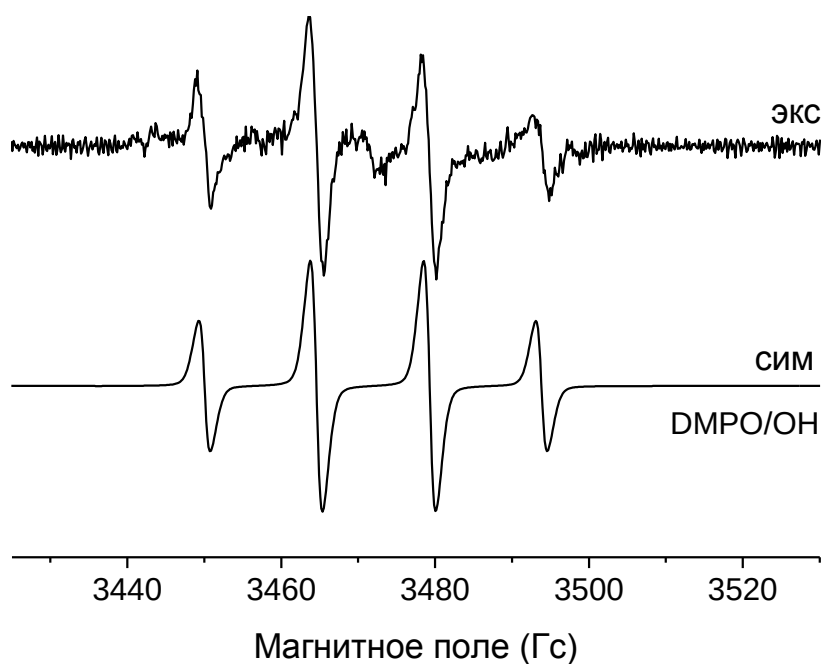
Рис. 19 Диагностические кривые: ● – для H_2/O_2 ТЭ, ▲ – для H_2/O_2 ТЭ с добавлением на анодную сторону 10 μL водно-этанольного (3:1) раствора, для платино-нафионового блока с поверхностной плотностью нанесения Pt – 1 mg/cm^2 .

Водород. Спин-аддукты на анодной стороне

На Рис. 20а, сверху показан ЭПР спектр спин-аддукта ДМПО, получаемого на анодной стороне миниатюрного топливного элемента. В спектре наблюдаются расщепления от ядра азота ^{14}N с константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $a_{\text{N}} = 16.2$ Гс, а также расщепление от двух эквивалентных протонов ^1H с константой СТВ $a_{\text{H}} = 21.8$ Гс. Ширина линии ЭПР, измеренная между точками максимума и минимума, равна $\Delta H_{\text{pp}} = 2.0$ Гс. Наиболее близкие значения констант СТВ, которые можно встретить в литературе: $a_{\text{N}} = 16.35$ Гс, $a_{\text{H}} = 22.18$ Гс [135] и $a_{\text{N}} = 16.0$ Гс, $a_{\text{H}} = 22.0$ Гс [108].



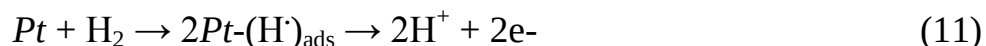
а)



б)

Рис. 20 Экспериментальные спектры ЭПР (вверху) спиновых аддуктов, зарегистрированные в водном растворе ДМПО а) на анодной стороне ТЭ и б) на катодной стороне ТЭ для ЭПР; внизу – соответствующие им симулированные спектры.

Спин-аддукт образуется согласно схеме (10), где $X = H$. Атомарный водород формируется из молекулярного на поверхности платинового катализатора в ходе каталитического окисления топлива (11):



По определению потенциал этой реакции $E^\circ_a = 0.000$ В. В схеме (11) платина отмечена курсивом, этим подчёркивается, что имеется в виду не один отдельно взятый атом, а поверхность металла, вне зависимости от механизма формирования связи с атомом водорода.

Водород. Спин-аддукты на катодной стороне

В случае, когда водный раствор ДМПО наносится на сторону катода, детектируется квартетный спектр ЭПР спин-аддукта, приписываемый ДМПО/ОН (Рис. 20б), обусловленный одинаковыми константами расщепления от ядра атома азота ^{14}N ($a_N = 16.0$ Гс) и протона 1H ($a_H = 16.0$ Гс). Здесь индивидуальная ширина линии $\Delta H_{pp} = 1.7$ Гс. Наиболее близкие литературные значения: $a_N = 14.8$ Гс, $a_H = 14.8$ Гс [136] и $a_N = 14.7$ Гс, $a_H = 14.7$ Гс [137].

На катодной стороне протекают реакции восстановления кислорода электронами, которые поступают от анода через внешнюю электрическую цепь, и присоединения протонов, которые продиффундировали от анода через иономерную мембрану. В результате этой реакции, с равновесным потенциалом $E^\circ_c = 1.229$ В, образуется вода (12):



Причиной появления спинового аддукта ДМПО/ОН является другая реакция, которая неизбежно протекает на катоде с равновесным потенциалом $E^\circ_c = 0.682$ В (13):



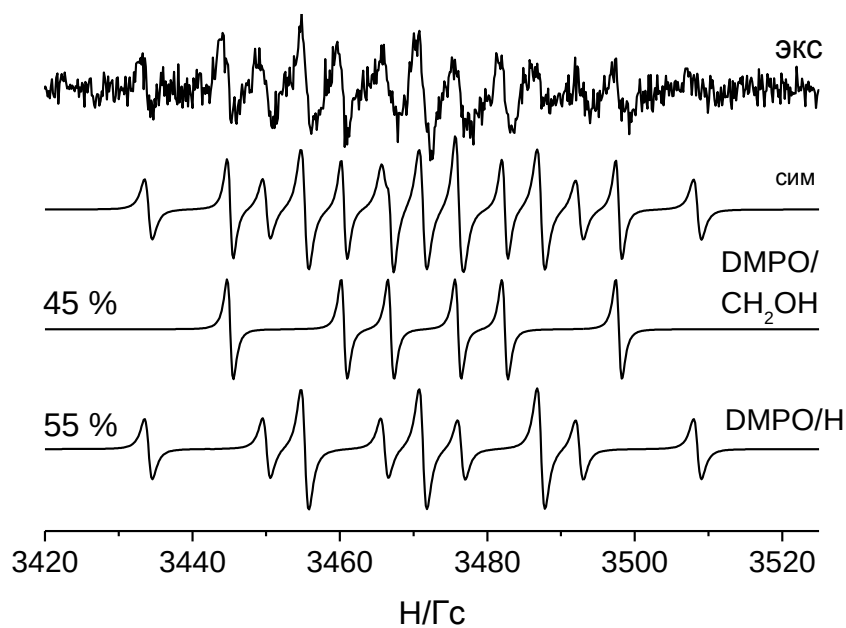
Перекись водорода на поверхности платины мгновенно разлагается на два гидроксильных радикала. Приведённые выше результаты согласуются с выводами работы [134], когда ТЭ для ЭПР работал в режиме замкнутой цепи.

Метанол. Спин-аддукты на анодной стороне

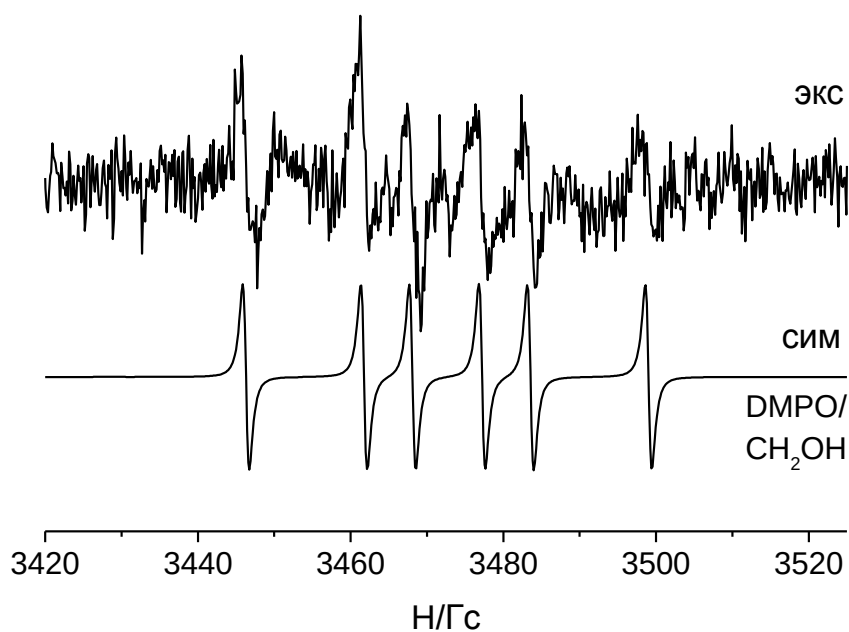
Легкие алифатические спирты активно исследуется как перспективное топливо для ТЭ [138]. При нанесении 10 мкл 1 М водно-метанольного раствора ДМПО на анод ТЭ для ЭПР и после работы в течение 5 мин. в режиме замкнутой цепи детектируется спектр ЭПР, представленный вверху Рис. 21а. Расшифровка и автоматическая подгонка экспериментального спектра указывает на то, что данный спектр является суммарным спектром спин-аддуктов ДМПО/ CH_2OH (45%) и ДМПО/ H (55%). Появление водородного спин-аддукта уже было рассмотрено выше, а спин-аддукт ДМПО/ CH_2OH с константами СТВ $a_{\text{N}} = 15.4$ Гс, $a_{\text{H}} = 21.8$ Гс появляется, вероятно, вследствие прямого анодного окисления метанола, и радикал $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ является одним из первичных радикальных продуктов этого процесса. Наиболее близкие литературные значения по этому спин-аддукту: $a_{\text{N}} = 15.92$ Гс, $a_{\text{H}} = 22.56$ Гс [139].

Метанол. Спин-аддукты на катодной стороне

Нанесение водно-метанольного раствора ДМПО на катод ТЭ приводит к появлению малоинтенсивного спектра того же спин-аддукта ДМПО/ CH_2OH (Рис. 21б). Здесь появление свободного радикала $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ является следствием атаки молекулы CH_2OH гидроксильным радикалом. Однако спин-аддукт самого $\text{OH}^\bullet$ радикала не удалось зарегистрировать в данных экспериментальных условиях.



а)



б)

Рис. 21 Экспериментальные спектры (вверху) ЭПР спиновых аддуктов, зафиксированные в водно-метанольном растворе ДМПО: а) на стороне анода, б) на стороне катода в H_2/O_2 топливном элементе для ЭПР; внизу – соответствующие им симулированные спектры.

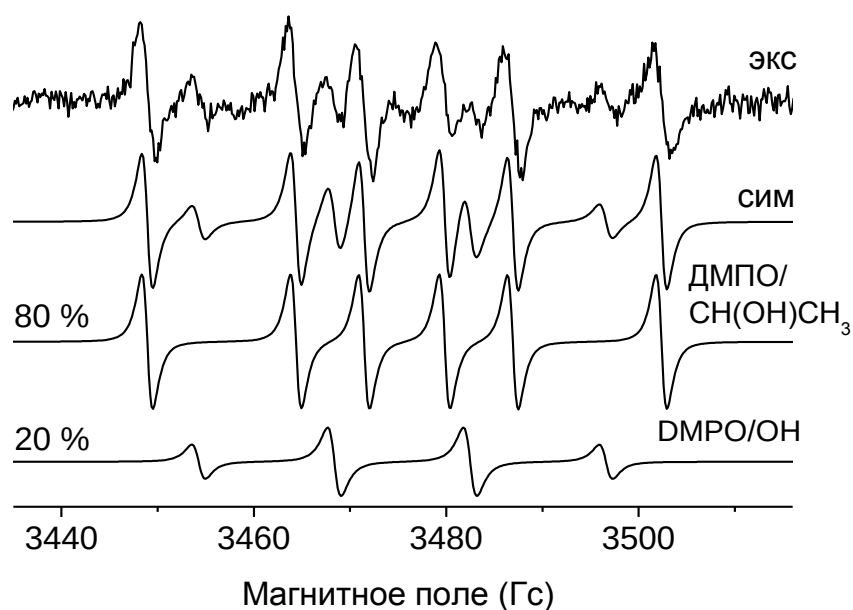
Этанол. Спин-аддукты на анодной стороне

На Рис. 19 треугольниками обозначены диагностические кривые H_2/O_2 топливного элемента для ЭПР с МЭБ 1 мг/см^2 Pt /Нафион/Pt. Данные характеристики были сняты при добавлении на анодную сторону ТЭ 10 мкл водно-этанольного (3:1) раствора. Как видно из поляризационной кривой, резко уменьшаются значения потенциала и плотности тока, и, соответственно, уменьшается плотность мощности (более чем в 10 раз). Эффективность η также уменьшается, она составляет 15%, против 25% для чистого H_2/O_2 ТЭ. Такое ухудшение характеристик ТЭ, в первую очередь, можно объяснить загрязнением платинового катализатора сопродуктным монооксидом углерода (CO), который образуется в ходе РПЭОС, что является главным препятствием на пути применения спиртов в качестве топлива для ТЭ. Поэтому выяснение детального механизма РПЭОС даст возможность разработать подходы, которые позволят обойти или подавить стадию образования CO.

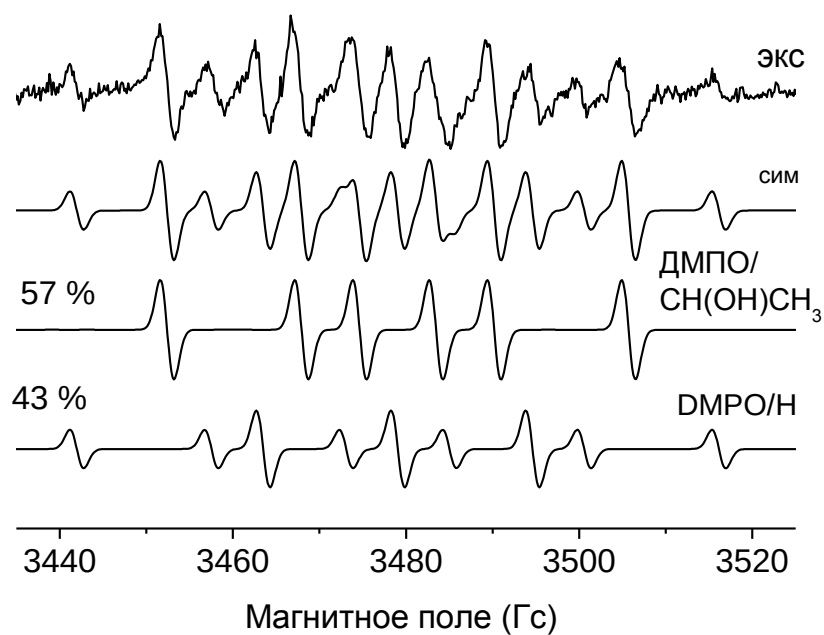
Методом ИК-спектроскопии было показано [62,63,140], что чистые платиновые электроды быстро отравляются сильно адсорбированными интермедиатами (напр., CO), образовавшихся в результате диссоциативной хемисорбции. Это является основной причиной ухудшения характеристик ПСТЭ. Другие адсорбированные соединения такие как, уксусный альдегид ($\text{CH}_3\text{-CHO}$), уксусная кислота ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) и другие побочные продукты, также были идентифицированы методом ИК-спектроскопии [63]. При использовании спиновой ловушки ПОБН (альфа-(4-пиридил-1-оксид)-N-трет-бутилнитрон) в водно-этанольном растворе, с применением ТЭ для ЭПР, на катодной стороне зарегистрирован спин-аддукт ПОБН/CH(OH)CH_3 , а на анодной – спин-аддукты ПОБН/CH(OH)CH_3 и ПОБН/H . Возникновение радикала $\text{CH(OH)CH}_3^\bullet$ на катодной стороне ТЭ объясняется тем, что гидроксильные радикалы атакуют молекулы этанола, а на аноде происходит частичное электрохимическое окислительное разложение молекулы спирта.

Этанол. Спин-аддукты на катодной стороне

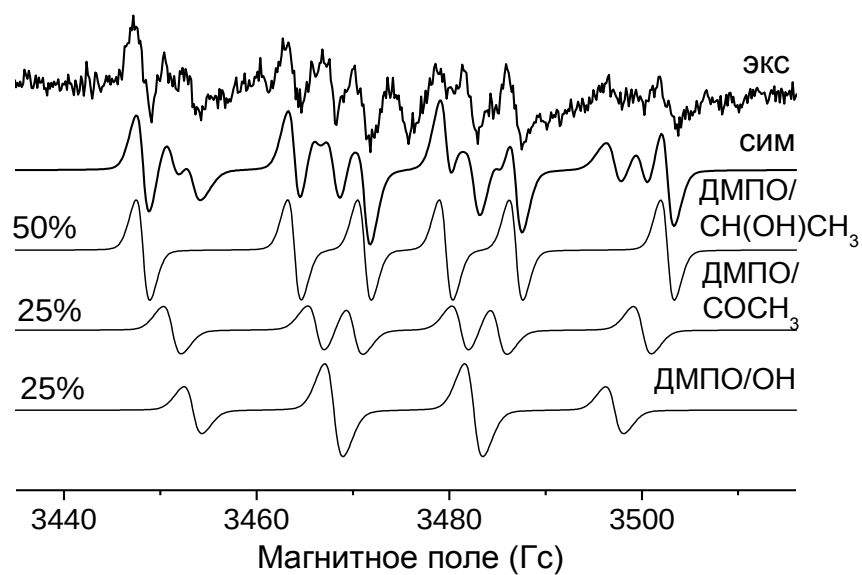
Использование спиновой ловушки ДМПО даёт более богатую информацию. Так на катодной стороне топливного элемента (Рис. 22а), наравне со спин-аддуктом ДМПО/ $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ($a_{\text{N}} = 15.5$ Гс, $a_{\text{H}} = 22.2$ Гс, по литературным данным: $a_{\text{N}} = 15.7$ Гс, $a_{\text{H}} = 22.4$ Гс [141] и $a_{\text{N}} = 15.5$ Гс, $a_{\text{H}} = 22.2$ Гс [142]), образуется и аддукт ДМПО/ OH ($a_{\text{N}} = 14.1$ Гс, $a_{\text{H}} = 14.1$ Гс, наиболее близкие литературные значения: $a_{\text{N}} = 14.3$ Гс, $a_{\text{H}} = 14.3$ Гс [143]) в соотношении 4:1. При нанесении водно-этанольного раствора ДМПО на анодную сторону были обнаружены спиновые аддукты ДМПО/ $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и ДМПО/ H (Рис. 22б). Появление этих интермедиатов свидетельствует, как и в [136], о частичном электрохимическом окислительном разложении молекулы этилового спирта, а также о расщеплении на поверхности платины молекулярного водорода до атомарного.



а)



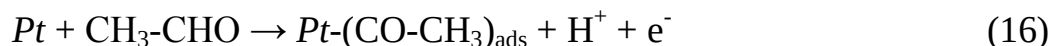
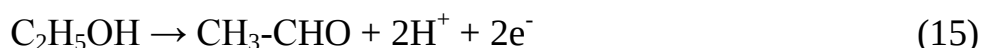
б)



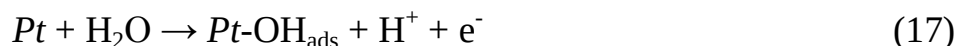
с)

Рис. 22 Экспериментальные спектры (вверху) ЭПР спиновых аддуктов, зарегистрированные в водно-этанольном растворе ДМПО в H_2/O_2 ТЭ для ЭПР: а) на катодной стороне, б) на анодной стороне, с) на анодной стороне при низких значениях потенциала; ниже – симулированный суммарный спектр, еще ниже – спектры составляющих их спиновых аддуктов.

В во время работы топливного элемента для ЭПР при низких значениях потенциала на анодной стороне топливного элемента были зафиксированы (Рис. 22с) спиновые аддукты ДМПО/ $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ($a_N = 15.7$ Гс, $a_H = 23.0$ Гс) и ДМПО/ COCH_3 [144] ($a_N = 14.9$ Гс, $a_H = 18.8$ Гс, по литературным данным: $a_N = 13.3$ Гс, $a_H = 17.5$ Гс), которые свидетельствуют о протекании реакций (14), (15) и (16):



А также образуется спин-аддукт ДМПО/ OH ($a_N = 14.6$ Гс, $a_H = 14.5$ Гс), что, скорее всего, является следствием диссоциативной адсорбции воды на поверхности платины (17):



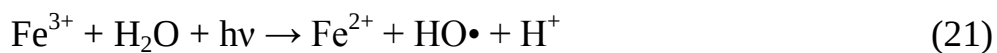
Итак, регистрация спин-аддуктов электрокаталитического окисления этанола в *in situ* миниатюрном топливном элементе методом ЭПР позволила параллельно записать как диагностическую кривую, так и спектры образующихся спиновых аддуктов.

Путем варьирования потенциала ТЭ конкретизированы парамагнитные интермедиаты электроокисления этанола, при этом удалось зарегистрировать спин-аддукт ДМПО/ CH_3CO , который является результатом переноса трех электронов при электрокаталитическом разложении этанола.

4.2 Дегградация перфторсульфонированных мембран: образование макрорадикалов аллильного типа

В предыдущем разделе, методом спиновых ловушек, показано, что в ходе работы топливных элементов, как водородных, так и прямых спиртовых, образуются $\text{OH}^\bullet$ радикалы, которые отрицательно влияют на долговечность протонпроводящего иономера, инициируя его распад и химическую дегградацию.

В лабораторных условиях для изучения модельных процессов распада протонпроводящих иономеров, гидроксильные и пероксильные радикалы генерируются с помощью реакции Фентона (18), (19) или фото-Фентона (20),(21):



Радикалы $\text{OH}^\bullet$ и $\text{OON}^\bullet$, образующиеся в результате этих реакции, атакуют фторсодержащие звенья перфторсульфонированных иономеров, приводя к ускоренному отщеплению фтора и дегградации мембраны.

В данном разделе будет обсуждаться механизм образования аллильных радикалов у основания боковой цепи мембраны Нафион, также природа сателлитных линий в квартетных спектрах ЭПР этих радикалов.

В литературе имеются сообщения [79,145] о детектировании при температурах 77-260 К алкильных радикалов как конца боковой цепи, так и главной цепи у основания боковой цепи в частично нейтрализованных ионами Fe(II) и Cu(II) перфторсульфонированных иономеров Нафион, при предварительном вакуумировании и облучении УФ-светом ртутной лампы низкого давления. В некоторых случаях при отжиге при температурах выше 77 К, а иногда при определенных условиях обработки и приготовления, и без применения процедуры отжига появляются изотропные квартетные спектры ЭПР

с сателлитными линиями малой интенсивности. Эти спектры, в отличие от спектров алкильных радикалов [79], насыщаются уже при небольших мощностях СВЧ-поля. Задачей данной части диссертационной работы является выявление природы этих парамагнитных радикалов и получение дополнительной информации, которую можно получить из анализа спектров ЭПР этих радикалов

Из литературы известно [146], что иногда спектры ЭПР захваченных парамагнитных частиц сопровождаются появлением спин-флип сателлитных линий, которые являются следствием слабого магнитного диполь-дипольного взаимодействия между спином электрона и спином близко расположенного ядра. Сателлиты соответствуют изменению спинового состояния близлежащего ядра одновременно с изменением спинового состояния электрона. Траммель, Зельдес и Ливингстон проанализировали [147] относительные интенсивности сателлитных линий (I_1) по отношению к основной разрешенной линии парамагнитного образца (I_2) и показали, что это отношение можно описать выражением (22):

$$I_1/2I_2 = \frac{3}{20} (g^2 \beta^2 / H^2) \left\langle \sum_{i=1}^n r_i^{-6} \right\rangle \quad (22)$$

где g – электронный g -фактор, β – магнетон Бора, H – приложенное магнитное поле и r_i – расстояние от парамагнитной частицы до i -го матричного ядра. Угловыми скобками показано усреднение по всем направлениям, поэтому данную формулу можно использовать в случае захваченных радикалов в стеклообразных, поликристаллических и полимерных матрицах. Однако без предварительного предположения о конкретном числе ядер n , значение r невозможно вычислить из отношения измеренных интенсивностей спектров ЭПР. Так как интенсивности сателлитных линии снижаются как r^{-6} , то в неё будут вносить вклад только близкорасположенные ядра.

Энергетическую разницу между переходами, которые соответствуют основной и сателлитным линиям, можно применить для вычисления усреднённого расстояния до матричных ядер, находящихся в ближайшем окружении неспаренного электрона и вносящих вклад в интенсивность сателлитных линии.

Основываясь на предположении [148] о том, что диполь-дипольное взаимодействие значительно меньше по сравнению с внешним приложенным магнитным полем H , мы придём к уравнению (23):

$$(\Delta E)^2 = (g_N \beta_N H)^2 + \left(\frac{3}{4} g g_N \beta \beta_N / r^3\right)^2 \quad (23)$$

где r – среднее расстояние между спином неспаренного электрона и ближайшими матричными протонами. Уравнение (22), наоборот, включает в себя расстояние r и имеет дело с интенсивностями, которые зависят от числа n матричных ядер, взаимодействующих с неспаренным электроном на расстоянии r . С помощью уравнения (23) можно рассчитать расстояние $r_{\text{eff}}(n)$, зависящее от предполагаемого числа ближайших матричных протонов. В результате, сочетая уравнения (22) и (23), можно определить число матричных ядер, находящихся в ближайшем окружении неспаренного электрона и взаимодействующих с ним.

Шлик и Киван [149,150], основываясь на знании кристаллографической структуры и распределения неспаренного спина в монокристалле $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, рассчитали интенсивность сателлитных линий для PO_3^{2-} в монокристалле. Авторы предположили, что в интенсивность сателлитных линий вносят вклад протоны воды. В Q-диапазоне (35 ГГц) имеется хорошее согласование (пределах 10-20%) между теоретически рассчитанными и экспериментальными интенсивностями при проведении измерения в Q-диапазоне (35 ГГц). Однако в X-диапазоне (9 ГГц) экспериментальные интенсивности оказались завышенными почти в 3.5 раза по сравнению с расчётными значениями, главным образом, вследствие недостаточного соответствия высокопольного приближения.

Спектры ЭПР и насыщение мощностью СВЧ

Характерный спектр ЭПР системы Нафийон/ H_2O показан на Рис. 23а, спектр уже полностью дейтерированного Нафийона приведён на Рис. 23б, который представляет собой чистый квартет с соотношением интенсивностей линий 1:3:3:1. Соответствующие константы СТВ, обусловленные взаимодействием спина неспаренного электрона с ядрами фтора и g-фактор также приведены на

Рис. 23. Для спектров ЭПР системы Нафион/ Fe(II) / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ характерно возникновение дополнительных линий (указаны стрелками), более отчётливо проявляющихся в высокопольной области.

Эти сигналы стабильны вплоть до температуры 180 К, с повышением температуры интенсивность сигналов начинает круто падать, а при температурах выше 260 К кватерный спектр ЭПР исчезает уже через несколько минут.

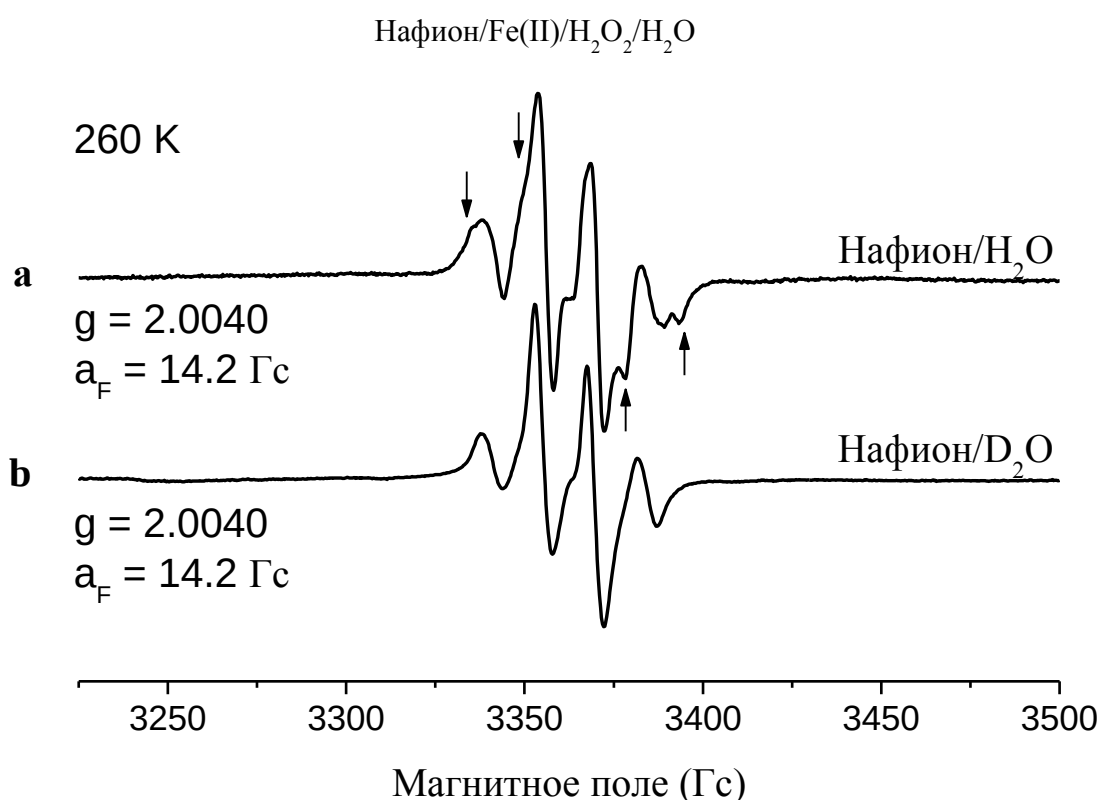


Рис. 23 а) Кватерный спектр ЭПР Нафиона 117 записанный при 260 К, часть - SO_3H -групп которого в течение 1 часа нейтрализовывалась ионами Fe^{2+} в 5% водном растворе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при добавлении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 200:1$). Образец вакуумировался до 10^{-4} Торр и в течение 30 минут при 77 К облучался УФ-светом ртутной лампы. Стрелками указаны сателлитные линии; б) аналогично для системы Нафион/ Fe(II) / $\text{D}_2\text{O}_2/\text{D}_2\text{O}$.

Кватерный спектр Нафиона/ H_2O записанный при 120 К и при мощности СВЧ 0.2 мВт приведён на Рис. 24а. На этом же рисунке прерывистой линией показан симулированный спектр кватерта с константой сверхтонкой структуры

(СТС) $a_{3F} = 14.0$ Гс и индивидуальной шириной линии $dH = 6.5$ Гс. На Рис. 24b сплошной линией показан разностный спектр и его смоделированный вариант (пунктирная линия) с кватерной константой СТС $a_{3F} = 14.2$ Гс, мнимой константой $a_{2HL} = 11$ Гс, представляющей собой гипотетическое расщепление, численно равное удвоенной ларморовой частоте протона в единицах магнитного поля.

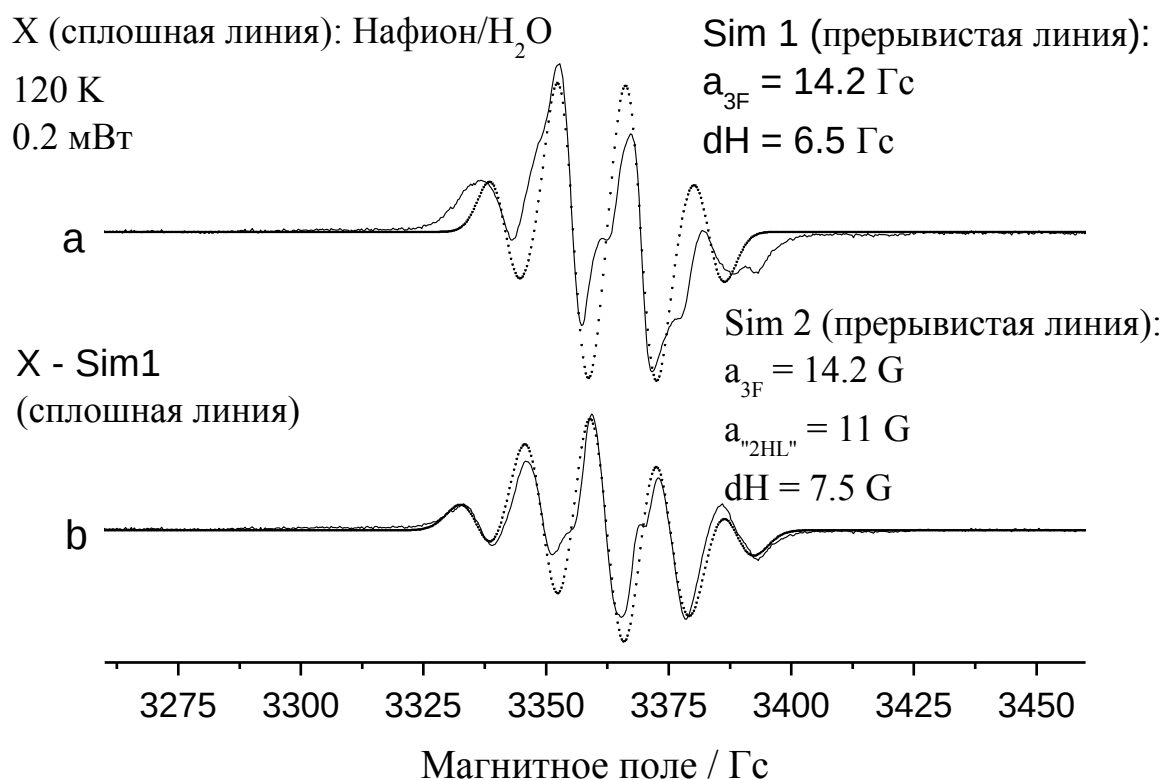


Рис. 24 а) Кватерный спектр (—) Нафiona/H₂O при 120 К и мощности СВЧ 0.2 мВт и смоделированный спектр (.....) кватерта с константой СТС $a_{3F} = 14.2$ Гс и индивидуальной шириной линии $dH = 6.5$ Гс; б) разностный спектр (—) и его смоделированный аналог (.....) с константой СТС (кватерной) $a_{3F} = 14.2$ Гс, мнимой константой $a_{2HL} = 11$ Гс и шириной $dH = 7.5$ Гс.

Из представленного рисунка видно, что экспериментальные и смоделированные спектры хорошо согласуются между собой, что доказывает корректность сделанных предсказаний о спин-флипсателлитных линиях.

Расстояние между основной квартетной линией и её сателлитом, составляет 5.5 Гс, что весьма близко к значению 5.12 Гс для ларморовой частоты протона в полевых единицах при положении линии квартета 3370.8 Гс будут иметь немаловажное значение в последующих расчетах.

Отношение интенсивностей сателлитной и основной линий – вторая важная характеристика рассматриваемой системы. В данном случае она составляет 0.5. Однако, как уже было отмечено выше, согласно заключениям работы [148] для X-диапазона это отношение является завышенным приблизительно в 3.5 раза из-за недостаточной адекватности высокопольного приближения, которое используется в соответствующих расчетах отношения интенсивностей. С учётом коррекции величина отношения интенсивностей составляет 0.143.

Полученные величины дают возможность оценить ближайшее окружение неспаренного электрона, а именно характер распределения матричных протонов. Подставляя в ур. (23) величину энергетической разницы между переходами, которые соответствуют основной и сателлитной линиям, в единицах магнитного поля $\Delta E = 5.5$ Гс, и величину напряжённости магнитного поля, соответствующего положению 3-ей линии квартетного спектра $H = 3370.8$ Гс, можно рассчитать эффективное расстояние r_{eff} между неспаренным электроном и близлежащими матричными протонами. В данном случае $r_{\text{eff}} = 2.2 \text{ \AA}$.

Полагая, что в ур. (22) $\frac{n}{r_{\text{eff}}^6} \equiv \left\langle \sum_i \frac{1}{r_i^6} \right\rangle$, то становится возможным вычислить и число n таких близкорасположенных матричных протонов. Для отношения $I_1/2I_2 = 0.143$ величина n будет равна 3.5. В итоге, 3-4 матричных протона находятся ближе остальных к неспаренному электрону, на эффективном расстоянии 2.2 $\text{\AA}$.

На Рис. 25 представлен график зависимости интенсивностей основной и сателлитной линий сигнала ЭПР системы Нафiona/H₂O от квадратного корня мощности СВЧ при температурах 120 и 170 К. Насыщение сигнала основного квартета начинает происходить уже при мощности 4 мВт, дальнейшее повышение мощности СВЧ приводит к снижению интенсивности спектра. В отличие от

основного квартета, сателлитные линии не насыщаются во всём диапазоне доступных мощностей, для них наблюдается лишь замедленный рост интенсивности с нарастанием мощности. Похожее поведение зависимостей интенсивностей сигнала основного квартета и сателлитных линий от квадратного корня мощности СВЧ наблюдалось при комнатной температуре [150] для PO_3^{2-} в γ -облученных монокристаллах фосфита натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Отношения интенсивностей $I_1/2I_2$ сигнала системы Нафiona/ H_2O при температурах 120 и 170 К в зависимости от квадратного корня мощности СВЧ-поля (Рис. 25) во всем исследованном диапазоне мощностей изменяются всего в 2.4 раза (от 0,1 до ≈ 0.24). Похожий случай рассматривал Шимиц, когда в случае изотропного g-фактора доминирующим механизмом спин-решеточной релаксации является модуляция колебаниями решетки электрон-протонного диполь-дипольного взаимодействия [151].

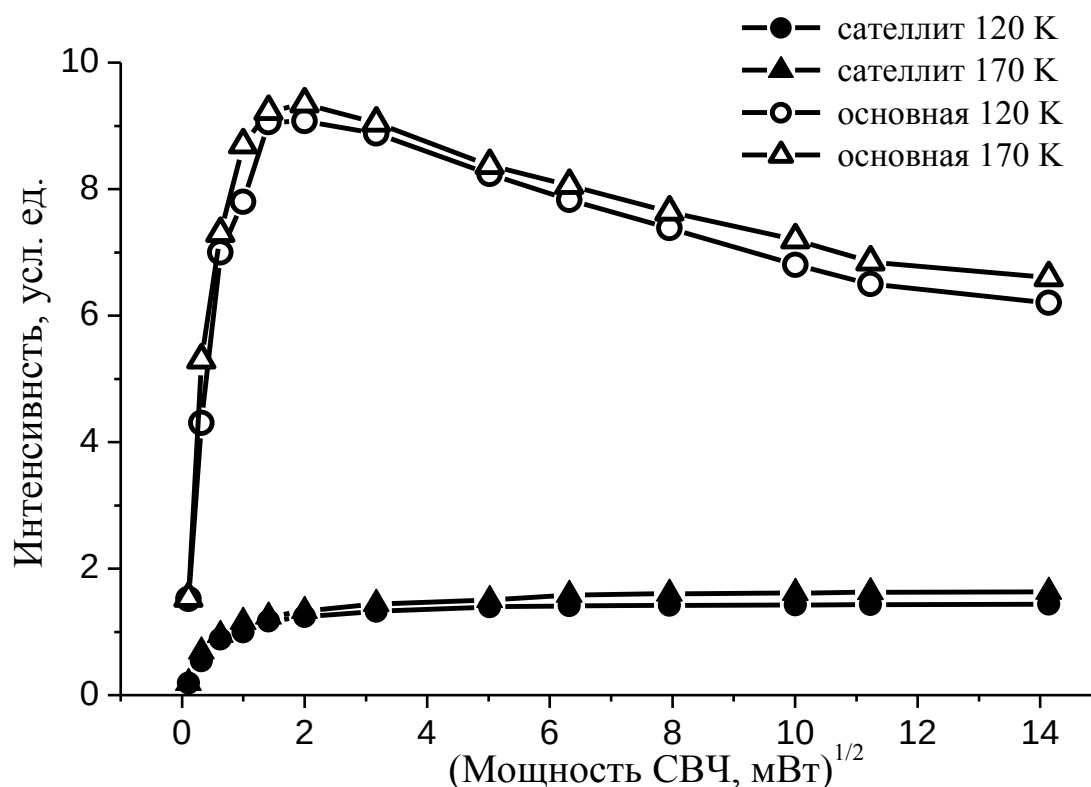


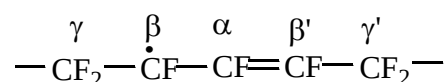
Рис. 25 Зависимости интенсивностей основной и сателлитной линий квартетного сигнала ЭПР системы Нафшон/ H_2O от квадратного корня мощности СВЧ при температурах 120 и 170 К.

Структура радикалов и природа матричных протонов

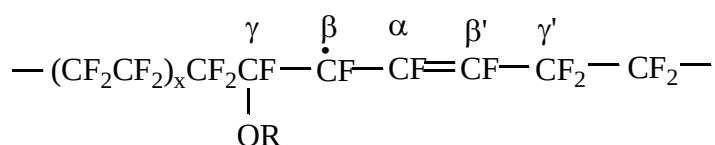
Слабая устойчивость сигнала ЭПР основного кватерного радикала в системе Нафион/Н₂О и его легкая насыщаемость мощностью СВЧ природа свидетельствуют, что эти парамагнитные частицы, по всей видимости, должны быть радикалами аллильного типа.

В монографии Н. М. Эмануэля и А. Л. Бучаченко [152] отмечается, что для аллильных радикалов характерны большие времена релаксации и легко насыщаемая природа, уже мощностях СВЧ поля ~0.2 Вт.

С применением спектроскопии электронного парамагнитного резонанса высокого разрешения ($\lambda = 2$ мм) Гринбергу и соавторам [153] удалось зафиксировать и сопоставить аллильный, алкильный и перекисные макрорадикалы в гамма-облучённом политетрафторэтилене. Аллильный радикал с фрагментом



имеет изотропный спектр с g-фактором 2.0043 и константой СТС от 4-х эквивалентных γ -фторов $a_{4\text{F}} = 16$ Гс. Наиболее подходящую структуру для макрорадикала аллильного типа в системе Нафион/Н₂О можно представить в следующем виде:



где R –боковая цепь Нафиона. За расщепление с константой СТС $a = 14.2$ Гс, которое было показано в спектре на Рис. 24а, ответственны три атома фтора, находящиеся в γ -положениях. О том, что аллильный радикал находится рядом с боковой цепью свидетельствует наличие в спектре ЭПР сателлитных линий, появление которых связано с диполь-дипольным взаимодействием неспаренного электрона с матричными протонами молекул воды, находящихся в гидрофобных частях мембраны. Здесь немаловажное значение имеет присутствие мостикового кислорода, с которым протоны воды образуют водородные связи и становятся

малоподвижными настолько, что диполь-дипольное взаимодействие этих протонов с неспаренным электроном не усредняется до нуля даже при температуре 260 К, когда еще видны квартетные спектры.

В литературе встречаются сообщения [11] (найти ссылку), от том, что сульфокатионитовые перфторированные мембраны в солевых формах (NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+) проявляют двухфазный характер протонной релаксации. Авторы вышеупомянутой работы, для определения времени продольной релаксации использовали импульсную последовательность $180^\circ - \tau - 90^\circ$, а для определения времени поперечной релаксации, была использована последовательность $90^\circ - \tau - 180^\circ$.

Анализ температурных зависимостей времён продольной ($T_1^{-1}(T)$) и поперечной спин-спиновой $T_2^{-1}(T)$ релаксации показал, что при комнатной температуре в системе присутствует сравнительно малая доля молекул воды (около 1%) с величиной молекулярной подвижности $\tau^{-1} \approx 10^7$ Гц. При этом подвижность большей части молекул воды составляет $\tau^{-1} \approx 10^{10}$ Гц. Кроме того, между двумя типа молекул воды происходит интенсивный обмен с характеристическими временами $\sim 10^{-3}$ с, которые значительно меньше времени магнитной релаксации ($\sim 10^{-2}$ с) протонов молекул воды в каждой из фаз. В монографии [154] С. Ф. Тимашева предполагается, что малоподвижные молекулы воды не входят внутрь гидратных оболочек ионов. Они могут быть теми самими молекулами воды, которые взаимодействуют с образованием водородных связей с атомами фтора или атомами кислорода эфирных групп [155] перфторированной матрицы мембраны.

Ранее в тексте было показано хорошее согласование сателлитных линий спектра ЭПР в случае предположения $a_{\text{2HL}} = 11$ Гс, где a_{2HL} – гипотетическая константа матричных протонов. В единицах частоты это значение будет соответствовать величине $\approx 3 \cdot 10^7$ Гц. Если принять вышеописанные доводы о том, что малоподвижные молекулы воды в перфторированной матрице мембран образуют водородные связи с атомами фтора и эфирными группами, то их протоны хорошо подходят как матричные для изученных радикалов аллильного

типа с квартетными сигналами ЭПР. Поскольку их подвижность, даже при комнатных температурах, равна 10^7 Гц.

Подводя итоги, можно сказать, что спин-флипсателлитные линии в спектрах ЭПР радикалов аллильного типа, образованные из частично нейтрализованных ионами железа перфторсульфонированных мембран, возникают в следствие диполь-дипольного взаимодействия спина неспаренного электрона с близкорасположенными протонами малоподвижных молекул воды, находящихся у основания боковой группы полимерной мембраны. Подвижность этих молекул воды приблизительно на три порядка ниже, чем подвижность молекул воды, находящихся у конца боковой цепи, при этом малоподвижные молекулы воды образуют водородные связи как с эфирными группами у основания боковой цепи, так и с атомами фтора главной цепи.

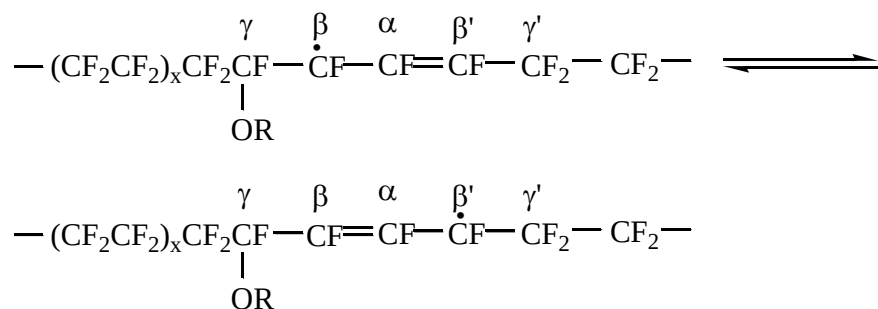
Механизм образования аллильных радикалов

Выше было отмечено, что радикалы аллильного типа могут возникать из алкильных радикалов как боковой, так и главной цепи, при температурах отжига 180-240 и 200-240 К, соответственно. Также они могут появляться без дополнительного отжига непосредственно после облучения ультрафиолетовым светом при температуре 77 К. Очевидно, что образованию радикалов аллильного типа должно предшествовать формирование двойной связи в главной цепи.

Двойная связь может образоваться вследствие рекомбинации двух радикальных частиц, возникших в непосредственной близости друг от друга и на одном и том же участке макромолекулы, или при столкновении двух алкильных радикалов внутри одного участка цепи в процессе перемещения атома F. Радикалы алкильного типа возникают вследствие гомолитической атаки фрагмента C-F гидроксильными радикалами. Гипофторная кислота HOF, которая образуется параллельно, в присутствии воды быстро разлагается [155] на перекись водорода и фтороводородную кислоту (29):



Формирование аллильного радикала при температуре 77 К можно объяснить приближением последующего алкильного радикала к двойной связи, с последующим вовлечением π -электрона радикала в π -электронную структуру двойной связи, что ведёт к заметному увеличению стабильности формирующегося аллильного радикала.



Возникновение радикалов аллильного типа из алкильных радикалов главной цепи у основания боковой цепи объясняется миграцией атома фтора, приводящей к перемещению радикального центра к двойной связи.

Возникновение радикалов аллильного типа из алкильных радикалов конца боковой цепи иономера при температурах отжига 180-240 К можно объяснить атакой соответствующего алкильного радикала атома F близи двойной связи и его последующим отщеплением. С энергетической точки зрения такие реакции являются выгодными вследствие большей устойчивости радикалов аллильного типа при более высоких температурах.

Итак, полученные изотропные квартетные спектры ЭПР приписаны аллильным радикалам, образующимся в перфторсульфонирующей мембране Нафион в главной цепи у основания боковой цепи иономера, при частичной нейтрализации ионами Fe(II) и Fe(III), при вакуумировании и облучении УФ излучением при 77 К. При этом сателлитные линии квартетных спектров ЭПР в системе Нафион/H₂O возникают вследствие диполь-дипольного взаимодействия аллильного радикала с матричными протонами молекул H₂O, образующими водородные связи с атомами кислорода у основания боковой цепи и атомами F главной цепи полимера, вследствие чего становятся достаточно малоподвижными. Расстояние, в единицах магнитного поля, между сателлитной и главной линией квартетного спектра ЭПР аллильного радикала позволяет

определить среднее расстояние между радикальным центром и ближайшими матричными протонами. При этом относительная интенсивность линий сателлитов даёт возможность оценить среднее число ближайших матричных протонов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый подход к созданию мембранно-электродных блоков с органическими катализаторами на основе комплексов Ni (II) с 1,5-диR'-3,7-диR-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами, иммобилизованных на углеродной подложке, и с использованием этих комплексов впервые созданы МЭБ с рекордными мощностными характеристиками, в 10 раз превышающими характеристики известных из литературы аналогов.

2. Установлено, что в реакциях окисления водорода комплексы Ni (II) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами с пиридиновыми заместителями при атомах фосфора имеют более высокую каталитическую активность по сравнению с комплексами с фенильными заместителями при нанесении их на анод мембранно-электродного блока Pt/Нафийон/Pt.

3. Создана новая методика изучения механизмов и эффективности электрохимического распада спиртов в работающем топливном элементе, основанная на одновременной регистрации диагностических кривых и спектров ЭПР парамагнитных интермедиатов. С помощью данной методики впервые обнаружено, что при электрокаталитическом окислении этанола в топливном элементе продуктом переноса третьего электрона является интермедиат CH_3CO , зарегистрированный с помощью спиновой ловушки диметилпирролиноксид.

4. Показано, что в процессе модельной деградации мембраны Нафийон в главной цепи полиэлектролита образуются радикалы аллильного типа. По характеру диполь-дипольного взаимодействия спина неспаренного электрона с магнитными моментами ближайших матричных протонов установлено, что аллильные радикалы возникают у основания боковой цепи перфторсульфонируемого иономера.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ГДС – газодиффузионный слой

МЭБ – мембранно-электродный блок

ПСТЭ – прямой спиртовый топливный элемент

ПМТЭ – прямой метанольный топливный элемент

ПЭТЭ – прямой этанольный топливный элемент

ПОМ – протонообменная мембрана

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПФСИ – перфторсульфонированный иономер

РПЭОС – реакции прямого электрохимического окисления спирта

СВЧ – это сверхвысокочастотное излучение

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

СТС – сверхтонкая структура

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТЭ – топливный элемент

ТЭПЭ – топливный элемент на основе полимерного электролита

ТЭПЭ – топливный элемент на основе полимерных электролитов

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Hayre, R. Fuel Cell Fundamentals 2nd Edition / R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz. - Hoboken:Wiley, 2009. – P. 576.
2. Lindström, B. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications / B. Lindström // Int. J. Hydrogen Energy – 2001. – Vol. 26. – № 9. – P. 923–933.
3. Lamy, C. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) / C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger // J. Power Sources – 2002. – Vol. 105. – № 2. – P. 283–296.
4. Mehta, V. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing / V. Mehta, J.S. Cooper // J. Power Sources – 2003. – Vol. 114. – № 1. – P. 32–53.
5. Schmittinger, W. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells / W. Schmittinger, A. Vahidi // J. Power Sources – 2008. – Vol. 180. – № 1. – P. 1–14.
6. Gülzow, E. Alkaline fuel cells: a critical view / E. Gülzow // J. Power Sources – 1996. – Vol. 61. – № 1-2. – P. 99–104.
7. Sammes, N. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications / N. Sammes, R. Bove, K. Stahl // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2004. – Vol. 8. – № 5. – P. 372–378.
8. Hamad, T.A. Study of a molten carbonate fuel cell combined heat, hydrogen and power system: End-use application / T.A. Hamad, A.A. Agll, Y.M. Hamad, S. Bapat, M. Thomas, K.B. Martin, J.W. Sheffield // Case Stud. Therm. Eng. – 2013. – Vol. 1. – № 1. – P. 45–50.

9. Adams, T.A. Energy Conversion with Solid Oxide Fuel Cell Systems: A Review of Concepts and Outlooks for the Short- and Long-Term / T.A. Adams, J. Nease, D. Tucker, P.I. Barton // Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society – 2013. – Vol. 52. – № 9. – P. 3089–3111.
10. Park, S. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs / S. Park, J.-W. Lee, B.N. Popov // Int. J. Hydrogen Energy – 2012. – Vol. 37. – № 7. – P. 5850–5865.
11. Debe, M.K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. / M.K. Debe // Nature Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved. – 2012. – Vol. 486. – № 7401. – P. 43–51.
12. Wang, Y. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research / Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher // Appl. Energy – 2011. – Vol. 88. – № 4. – P. 981–1007.
13. Bashyam, R. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. / R. Bashyam, P. Zelenay // Nature – 2006. – Vol. 443. – № 7107. – P. 63–66.
14. Wang, D. Highly stable and CO-tolerant Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ electrocatalyst for proton-exchange membrane fuel cells. / D. Wang, C. V Subban, H. Wang, E. Rus, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society – 2010. – Vol. 132. – № 30. – P. 10218–10220.
15. Rabis, A. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges / A. Rabis, P. Rodriguez, T.J. Schmidt // ACS Catal. American Chemical Society – 2012. – Vol. 2. – № 5. – P. 864–890.

16. Vielstich, W. Handbook of Fuel Cells / W. Vielstich. - Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. –P.1136
17. Hsieh, Y.-C. Ordered bilayer ruthenium-platinum core-shell nanoparticles as carbon monoxide-tolerant fuel cell catalysts. / Y.-C. Hsieh, Y. Zhang, D. Su, V. Volkov, R. Si, L. Wu, Y. Zhu, W. An, P. Liu, P. He, S. Ye, R.R. Adzic, J.X. Wang // Nat. Commun. Nature Publishing Group – 2013. – Vol. 4. – P. 2466.
18. Morozan, A. Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes / A. Morozan, B. Josselme, S. Palacin // Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry – 2011. – Vol. 4. – № 4. – P. 1238–1254.
19. Hambourger, M. Nailing Down Nickel for Electrocatalysis / M. Hambourger, T. A. Moore // Science – 2009. – Vol. 326. – № 5958. – P. 1355.
20. Jones, S. Prominent Electronic and Geometric Modifications of Palladium Nanoparticles by Polymer Stabilizers for Hydrogen Production under Ambient Conditions / S. Jones, J. Qu, K. Tedsree, X.-Q. Gong, S.C.E. Tsang // Angew. Chemie – 2012. – Vol. 124. – № 45. – P. 11437–11440.
21. Kapdan, I.K. Bio-hydrogen production from waste materials / I.K. Kapdan, F. Kargi // Enzyme Microb. Technol. – 2006. – Vol. 38. – № 5. – P. 569–582.
22. Turner, J.A. Sustainable hydrogen production. / J.A. Turner // Science – 2004. – Vol. 305. – № 5686. – P. 972–974.
23. Wang, X. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. / X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti // Nat. Mater. Nature Publishing Group – 2009. – Vol. 8. – № 1. – P. 76–80.

24. Simándi, L.I. Activation of molecular hydrogen by cobaloxime(II) derivatives / L.I. Simándi, Z. Szeverényi, É. Budó-Záhonyi // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1975. – Vol. 11. – № 11. – P. 773–777.
25. Collman, J.P. Mechanism of Dihydrogen Cleavage by High-Valent Metal Oxo Compounds: Experimental and Computational Studies / J.P. Collman, L.M. Slaughter, T.A. Eberspacher, T. Strassner, J.I. Brauman // *Inorg. Chem. American Chemical Society* – 2001. – Vol. 40. – № 24. – P. 6272–6280.
26. Hu, X. Electrocatalytic hydrogen evolution at low overpotentials by cobalt macrocyclic glyoxime and tetraimine complexes. / X. Hu, B.S. Brunschwig, J.C. Peters // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society* – 2007. – Vol. 129. – № 29. – P. 8988–8998.
27. Olsen, M.T. Hydrogen activation by biomimetic diiron dithiolates. / M.T. Olsen, B.E. Barton, T.B. Rauchfuss // *Inorg. Chem. American Chemical Society* – 2009. – Vol. 48. – № 16. – P. 7507–7509.
28. Heiden, Z.M. [FeFe]-hydrogenase models and hydrogen: oxidative addition of dihydrogen and silanes. / Z.M. Heiden, G. Zampella, L. De Gioia, T.B. Rauchfuss // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2008. – Vol. 47. – № 50. – P. 9756–9759.
29. Gloaguen, F. Small molecule mimics of hydrogenases: hydrides and redox. / F. Gloaguen, T.B. Rauchfuss // *Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry* – 2009. – Vol. 38. – № 1. – P. 100–108.
30. Volbeda, A. Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*. / A. Volbeda, M.H. Charon, C. Piras, E.C. Hatchikian, M. Frey, J.C. Fontecilla-Camps // *Nature* – 1995. – Vol. 373. – № 6515. – P. 580–587.

31. Peters, J.W. X-ray Crystal Structure of the Fe-Only Hydrogenase (CpI) from *Clostridium pasteurianum* to 1.8 Angstrom Resolution / J.W. Peters, W.N. Lanzilotta, B.J. Lemon, L.C. Seefeldt // *Science* (80-.). – 1998. – Vol. 282. – № 5395. – P. 1853–1858.
32. Gloaguen, F. Small molecule mimics of hydrogenases: hydrides and redox. / F. Gloaguen, T.B. Rauchfuss // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – № 1. – P. 100–108.
33. Armstrong, F.A. Hydrogenases: active site puzzles and progress / F.A. Armstrong // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2004. – Vol. 8. – № 2. – P. 133–140.
34. Vignais, P.M. Classification and phylogeny of hydrogenases. / P.M. Vignais, B. Billoud, J. Meyer // *FEMS Microbiol. Rev.* – 2001. – Vol. 25. – № 4. – P. 455–501.
35. Cammack, R. Hydrogenase sophistication. / R. Cammack // *Nature* – 1999. – Vol. 397. – № 6716. – P. 214–215.
36. Frey, M. Hydrogenases: hydrogen-activating enzymes. / M. Frey // *Chembiochem* – 2002. – Vol. 3. – № 2-3. – P. 153–160.
37. Adams, M.W. The structure and mechanism of iron-hydrogenases. / M.W. Adams // *Biochim. Biophys. Acta* – 1990. – Vol. 1020. – № 2. – P. 115–145.
38. Hatchikian, E.C. Further characterization of the [Fe]-hydrogenase from *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 7757. / E.C. Hatchikian, N. Forget, V.M. Fernandez, R. Williams, R. Cammack // *Eur. J. Biochem.* – 1992. – Vol. 209. – № 1. – P. 357–365.
39. Карякин, А.А. Каталитические свойства гидрогеназ / А.А. Карякин, С.Д. Варфоломеев // *Успехи химии* – 1986. – Т. LX. – № 9. – С. 1524–1545.

40. Ogo, S. Electrons from hydrogen. / S. Ogo // Chem. Commun. (Camb). The Royal Society of Chemistry – 2009. – № 23. – P. 3317–3325.
41. Curtis, C.J. Measurement of the Hydride Donor Abilities of [HM(diphosphine)₂]⁺ Complexes (M = Ni, Pt) by Heterolytic Activation of Hydrogen / C.J. Curtis, A. Miedaner, W.W. Ellis, D.L. DuBois // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society – 2002. – Vol. 124. – № 9. – P. 1918–1925.
42. Curtis, C.J. [Ni(Et₂PCH₂NMeCH₂PEt₂)₂]²⁺ as a Functional Model for Hydrogenases / C.J. Curtis, A. Miedaner, R. Ciancanelli, W.W. Ellis, B.C. Noll, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // Inorg. Chem. American Chemical Society – 2003. – Vol. 42. – № 1. – P. 216–227.
43. Le Goff, A. From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake. / A. Le Goff, V. Artero, B. Josselme, P.D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave // Science American Association for the Advancement of Science – 2009. – Vol. 326. – № 5958. – P. 1384–1387.
44. Tran, P.D. Noncovalent Modification of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Nickel Complexes: Carbon Monoxide Tolerant Catalysts for Hydrogen Evolution and Uptake / P.D. Tran, A. Le Goff, J. Heidkamp, B. Josselme, N. Guillet, S. Palacin, H. Dau, M. Fontecave, V. Artero // Angew. Chemie – 2011. – Vol. 123. – № 6. – P. 1407–1410.
45. Matsumoto, T. Molecular catalysis in a fuel cell. / T. Matsumoto, K. Kim, S. Ogo // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2011. – Vol. 50. – № 47. – P. 11202–11205.
46. Matsumoto, T. Organometallic Catalysts for Use in a Fuel Cell / T. Matsumoto, K. Kim, H. Nakai, T. Hibino, S. Ogo // ChemCatChem – 2013. – Vol. 5. – № 6. – P. 1368–1373.

47. Wasmus, S. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review / S. Wasmus, A. Küver // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 461. – № 1-2. – P. 14–31.
48. Hamnett, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell / A. Hamnett // *Catal. Today* – 1997. – Vol. 38. – № 4. – P. 445–457.
49. Aricò, A.S. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development / A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci // *Fuel Cells* – 2001. – Vol. 1. – № 2. – P. 133–161.
50. Liu, H. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell / H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson // *J. Power Sources* – 2006. – Vol. 155. – № 2. – P. 95–110.
51. Demirci, U.B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns / U.B. Demirci // *J. Power Sources* – 2007. – Vol. 169. – № 2. – P. 239–246.
52. Camara, G.A. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration / G.A. Camara, T. Iwasita // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – Vol. 578. – № 2. – P. 315–321.
53. Chang, S.C. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces / S.C. Chang, L.W.H. Leung, M.J. Weaver // *J. Phys. Chem. American Chemical Society* – 1990. – Vol. 94. – № 15. – P. 6013–6021.
54. De Souza, J.P.I. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques / J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart // *J. Phys. Chem. B American Chemical Society* – 2002. – Vol. 106. – № 38. – P. 9825–9830.

55. Antolini, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells / E. Antolini // *Appl. Catal. B Environ.* – 2007. – Vol. 74. – № 3-4. – P. 324–336.
56. Mukerjee, S. Investigation of Enhanced CO Tolerance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Carbon Supported PtMo Alloy Catalyst / S. Mukerjee // *Electrochem. Solid-State Lett. The Electrochemical Society* – 1999. – Vol. 2. – № 1. – P. 12.
57. Bianchini, C. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. / C. Bianchini, P.K. Shen // *Chem. Rev. American Chemical Society* – 2009. – Vol. 109. – № 9. – P. 4183–4206.
58. Antolini, E. Palladium in fuel cell catalysis / E. Antolini // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry* – 2009. – Vol. 2. – № 9. – P. 915.
59. Almeida, T.S. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts / T.S. Almeida, L.M. Palma, P.H. Leonello, C. Morais, K.B. Kokoh, A.R. De Andrade // *J. Power Sources* – 2012. – Vol. 215. – P. 53–62.
60. Antolini, E. Effect of the structural characteristics of binary Pt-Ru and ternary Pt-Ru-M fuel cell catalysts on the activity of ethanol electrooxidation in acid medium. / E. Antolini // *ChemSusChem* – 2013. – Vol. 6. – № 6. – P. 966–973.
61. Willsau, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling / J. Willsau, J. Heitbaum // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1985. – Vol. 194. – № 1. – P. 27–35.
62. Iwasita, T. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum / T. Iwasita, E. Pastor // *Electrochim. Acta* – 1994. – Vol. 39. – № 4. – P. 531–537.

63. Hitmi, H. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium / H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy, R.O. Lezna // *Electrochim. Acta* – 1994. – Vol. 39. – № 3. – P. 407–415.
64. Gootzen, J.F.E. Characterization of Ethanol and 1,2-Ethanediol Adsorbates on Platinized Platinum with Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Differential Electrochemical Mass Spectrometry / J.F.E. Gootzen, W. Visscher, J.A.R. van Veen // *Langmuir American Chemical Society* – 1996. – Vol. 12. – № 21. – P. 5076–5082.
65. Schmidt, V.M. Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO₄ / V.M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S. González // *J. Phys. Chem. American Chemical Society* – 1996. – Vol. 100. – № 45. – P. 17901–17908.
66. Bittins-Cattaneo, B. Intermediates and Products of Ethanol Oxidation on Platinum in Acid Solution / B. Bittins-Cattaneo, S. Wilhelm, E. Cattaneo, H.W. Buschmann, W. Vielstich, B. Bunsenges // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92. – P. 1210.
67. Wang, H. PEM Fuel Cell Failure Mode Analysis / H. Wang, L. Hui, X.-Z. Yuan. - Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. – P. 364.
68. Inaba, M. Effect of Agglomeration of Pt/C Catalyst on Hydrogen Peroxide Formation / M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – Vol. 7. – № 12. – P. A474–A476.
69. Inaba, M. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells / M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi // *Electrochim. Acta* – 2006. – Vol. 51. – № 26. – P. 5746–5753.

70. Liu, W. In situ detection of hydrogen peroxide in PEM fuel cells / W. Liu, D. Zuckerbrod // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152. – № 6. – P. A1165–A1170.
71. Sethuraman, V.A. Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature / V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, L. V Protsailo // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155. – № 2. – P. B119–B124.
72. Teranishi, K. Degradation Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation / K. Teranishi, K. Kawata, S. Tsushima, S. Hirai // Electrochem. Solid-State Lett. – 2006. – Vol. 9. – № 10. – P. A475–A477.
73. Chlistunoff, J. Hydrogen Peroxide Generation at the Pt/Recast-Nafion Film Interface at Different Temperatures and Relative Humidities. / J. Chlistunoff, B. Pivovar // ECS Trans. – 2007. – Vol. 11. – № 1. – P. 1115–1125.
74. Mittal, V.O. Is H₂O₂ Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC? / V.O. Mittal, H. Russell Kunz, J.M. Fenton // Electrochem. Solid-State Lett. – 2006. – Vol. 9. – № 6. – P. A299–A302.
75. Wang, H. PEM Fuel Cell Failure Mode Analysis / H. Wang, L. Hui, X.-Z. Yuan. - Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. – P. 364.
76. Curtin, D.E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life / D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack // J. Power Sources – 2004. – Vol. 131. – № 1-2. – P. 41–48.
77. Bakulin, A.A. Ultrafast Hole-Transfer Dynamics in Polymer/PCBM Bulk Heterojunctions / A.A. Bakulin, J.C. Hummelen, M.S. Pshenichnikov, P.H.M. van Loosdrecht // Adv. Funct. Mater. – 2010. – Vol. 20. – № 10. – P. 1653–1660.

78. Coms, F.D. The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation / F.D. Coms // ECS Trans. ECS – 2008. – Vol. 16. – № 2. – P. 235–255.
79. Kadirov, M.K. Membrane-derived fluorinated radicals detected by electron spin resonance in UV-irradiated Nafion and Dow ionomers: effect of counterions and H₂O₂. / M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick // J. Phys. Chem. B American Chemical Society – 2005. – Vol. 109. – № 16. – P. 7664–7670.
80. Hammrock, S. Direct ESR and spin trapping methods for the detection and identification of radical fragments in Nafion membranes and model compounds exposed to oxygen radicals / S. Hammrock, T.A. Zawodzinski, A. Herring, M. Danilczuk, A. Bosnjakovic, M.K. Kadirov, S. Schlick // J. Power Sources – 2007. – Vol. 172. – № 1. – P. 78–82.
81. Lund, A. Determining the geometry and magnetic parameters of fluorinated radicals by simulation of powder ESR spectra and DFT calculations: the case of the radical RCF₂CF₂* in nafion perfluorinated ionomers. / A. Lund, L.D. Macomber, M. Danilczuk, J.E. Stevens, S. Schlick // J. Phys. Chem. B – 2007. – Vol. 111. – № 32. – P. 9484–9491.
82. Yang, J.Y. Hydrogen oxidation catalysis by a nickel diphosphine complex with pendant tert-butyl amines. / 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 – 2010. – Vol. 46. – № 45. – P. 8618–8620.
83. Smith, S.E. Reversible electrocatalytic production and oxidation of hydrogen at low overpotentials by a functional hydrogenase mimic. / S.E. Smith, J.Y. Yang, D.L. Dubois, R.M. Bullock // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2012. – Vol. 51. – № 13. – P. 3152–3155.

84. Yang, J.Y. Mechanistic insights into catalytic H₂ oxidation by Ni complexes containing a diphosphine ligand with a positioned amine base. / 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 – 2009. – Vol. 131. – № 16. – P. 5935–5945.
85. Yang, J.Y. Reduction of oxygen catalyzed by nickel diphosphine complexes with positioned pendant amines. / 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 – 2010. – Vol. 39. – № 12. – P. 3001–3010.
86. Wilson, A.D. Hydrogen oxidation and production using nickel-based molecular catalysts with positioned proton relays. / 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 – 2006. – Vol. 128. – № 1. – P. 358–366.
87. Frazee, K. Thermodynamic Properties of the Ni–H Bond in Complexes of the Type [HNi(P₂RN₂R')₂](BF₄) and Evaluation of Factors That Control Catalytic Activity for Hydrogen Oxidation/Production / K. Frazee, A.D. Wilson, A.M. Appel, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // Organometallics – 2007. – Vol. 26. – № 16. – P. 3918–3924.
88. Rakowski DuBois, M. The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H₂ production and oxidation. / M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38. – № 1. – P. 62–72.
89. DuBois, D.L. Molecular Electrocatalysts for the Oxidation of Hydrogen and the Production of Hydrogen - The Role of Pendant Amines as Proton Relays / D.L. DuBois, R.M. Bullock // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 2011. – № 7. – P. 1017–1027.

90. Kilgore, U.J. $[\text{Ni}(\text{P}(\text{Ph})_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_2)_2]^{2+}$ complexes as electrocatalysts for H_2 production: effect of substituents, acids, and water on catalytic rates. / U.J. Kilgore, J.A.S. Roberts, D.H. Pool, A.M. Appel, M.P. Stewart, M.R. DuBois, W.G. Dougherty, W.S. Kassel, R.M. Bullock, D.L. DuBois // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 15. – P. 5861–5872.
91. Appel, A.M. $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{NBn}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ as an Electrocatalyst for H_2 Production: Dependence on Acid Strength and Isomer Distribution / A.M. Appel, D.H. Pool, M. O'Hagan, W.J. Shaw, J.Y. Yang, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *ACS Catal.* – 2011. – Vol. 1. – № 7. – P. 777–785.
92. Helm, M.L. A synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s^{-1} for H_2 production. / M.L. Helm, M.P. Stewart, R.M. Bullock, M.R. DuBois, D.L. DuBois // *Science* – 2011. – Vol. 333. – № 6044. – P. 863–866.
93. O'Hagan, M. Moving protons with pendant amines: proton mobility in a nickel catalyst for oxidation of hydrogen. / M. O'Hagan, W.J. Shaw, S. Raugei, S. Chen, J.Y. Yang, U.J. Kilgore, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society* – 2011. – Vol. 133. – № 36. – P. 14301–14312.
94. O'Hagan, M. Moving protons with pendant amines: proton mobility in a nickel catalyst for oxidation of hydrogen. / M. O'Hagan, W.J. Shaw, S. Raugei, S. Chen, J.Y. Yang, U.J. Kilgore, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 36. – P. 14301–14312.
95. Bullock, R.M. Nickel(II) electrocatalysts with pendant amines as proton relays for production of hydrogen and oxidation of hydrogen / R.M. Bullock, J.Y. Yang, J.A.S. Roberts, U.J. Kilgore, M.L. Helm, S.E. Smith, M.P. Stewart, D.L. DuBois // *ACS Natl. Meet. B. Abstr.* – 2011.

96. Wiedner, E.S. Stabilization of Nickel Complexes with Ni⁰ H–N Bonding Interactions Using Sterically Demanding Cyclic Diphosphine Ligands / E.S. Wiedner, J.Y. Yang, S. Chen, S. Raugei, W.G. Dougherty, W.S. Kassel, M.L. Helm, R.M. Bullock, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // *Organometallics* – 2012. – Vol. 31. – № 1. – P. 144–156.
97. Smith, S.E. Reversible electrocatalytic production and oxidation of hydrogen at low overpotentials by a functional hydrogenase mimic. / S.E. Smith, J.Y. Yang, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2012. – Vol. 51. – № 13. – P. 3152–3155.
98. Wiese, S. [Ni(PMe₂NPh₂)₂](BF₄)₂ as an Electrocatalyst for H₂ Production / S. Wiese, U.J. Kilgore, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2. – № 5. – P. 720–727.
99. Raugei, S. The role of pendant amines in the breaking and forming of molecular hydrogen catalyzed by nickel complexes. / S. Raugei, S. Chen, M.-H. Ho, B. Ginovska-Pangovska, R.J. Rousseau, M. Dupuis, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *Chemistry* – 2012. – Vol. 18. – № 21. – P. 6493–6506.
100. O'Hagan, M. Proton delivery and removal in [Ni(P(R)₂N(R')₂)₂]²⁺ hydrogen production and oxidation catalysts. / M. O'Hagan, M.-H. Ho, J.Y. Yang, A.M. Appel, M. Rakowski DuBois, S. Raugei, W.J. Shaw, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – № 47. – P. 19409–19424.
101. Yang, J.Y. Two pathways for electrocatalytic oxidation of hydrogen by a nickel bis(diphosphine) complex with pendant amines in the second coordination sphere. / J.Y. Yang, S.E. Smith, T. Liu, W.G. Dougherty, W.A. Hoffert, W.S. Kassel, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, R.M. Bullock // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 26. – P. 9700–9712.

102. Wiese, S. Hydrogen Production Using Nickel Electrocatalysts with Pendant Amines: Ligand Effects on Rates and Overpotentials / S. Wiese, U.J. Kilgore, M.-H. Ho, S. Raugei, D.L. DuBois, R.M. Bullock, M.L. Helm // ACS Catal. – 2013. – Vol. 3. – № 11. – P. 2527–2535.
103. Franz, J.A. Conformational Dynamics and Proton Relay Positioning in Nickel Catalysts for Hydrogen Production and Oxidation / J.A. Franz, M. O'Hagan, M.-H. Ho, T. Liu, M.L. Helm, S. Lense, D.L. DuBois, W.J. Shaw, A.M. Appel, S. Raugei, R.M. Bullock // Organometallics – 2013. – Vol. 32. – № 23. – P. 7034–7042.
104. Chen, S. Computing Free Energy Landscapes: Application to Ni-based Electrocatalysts with Pendant Amines for H₂ Production and Oxidation / S. Chen, M.-H. Ho, R.M. Bullock, D.L. DuBois, M. Dupuis, R. Rousseau, S. Raugei // ACS Catal. – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 229–242.
105. Dubois, D.L. Development of molecular electrocatalysts for energy storage. / D.L. Dubois // Inorg. Chem. American Chemical Society – 2014. – Vol. 53. – № 8. – P. 3935–3960.
106. Musina, E.I. New functional cyclic aminomethylphosphine ligands for the construction of catalysts for electrochemical hydrogen transformations. / E.I. Musina, V. V Khrizanforova, I.D. Strelnik, 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 // Chem. Eur. J. – 2014. – Vol. 20. – №11. – P. 3169–3182.
107. Panchenko, A. In situ EPR investigation of polymer electrolyte membrane degradation in fuel cell applications / A. Panchenko, H. Dilger, E. Möller, T. Sixt, E. Roduner // J. Power Sources – 2004. – Vol. 127. – № 1. – P. 325–330.

108. Hedrick, R. Spin Trapping of Reactive Uracilyl Radicals Produced by Ionizing Radiation in Aqueous Solutions / R. Hedrick, M.D. Webb, J.D. Zimbrick // *Int. J. Radiat. Biol. Informa Clin Med* – 1982. – Vol. 41. – № 4. – P. 435–442.
109. Пат.№ 117717 Российская Федерация МПК H01M8/00, H01M2/08. Миниатюрный топливный элемент [Текст] / Валитов М.И., Кадиров М.К.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, (Ru). - № 2011151029/07, заявл. 14.12.2011; опубл. 27.06.2012 г., Бюл.№7.
110. Галимуллина, Р.М. Электрохимическая оценка ряда комплексов никеля с Р, N-гетероциклическими лигандами как катализаторов реакций окисления/выделения водорода / Р.М. Галимуллина, М.И. Валитов, Ю.С. Спиридонова, Э.И. Мусина, С.А. Краснов, М.К. Кадиров, А.А. Карасик, Ю.Г. Будникова, О.Г. Синяшин // *Журнал физической химии* – 2011. – Т. 85. – № 12. – С. 2370–2377.
111. Liu, Y. Poisoning of acetone to Pt and Au electrodes for electrooxidation of 2-propanol in alkaline medium / Y. Liu, Y. Zeng, R. Liu, H. Wu, G. Wang, D. Cao // *Electrochim. Acta* – 2012. – Vol. 76. – P. 174–178.
112. Trens, P. Poisoning of Pt/C catalysts by CO and its consequences over the kinetics of hydrogen chemisorption / P. Trens, R. Durand, B. Coq, C.Coutanceau, S. Rousseau, C. Lamy // *Appl. Catal. B Environ.* – 2009. – Vol. 92. – № 3-4. – P. 280–284.
113. Montano, M. Hydrogen and deuterium exchange on Pt(111) and its poisoning by carbon monoxide studied by surface sensitive high-pressure techniques. / M. Montano, K. Bratlie, M. Salmeron, G.A. Somorjai // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society* – 2006. – Vol. 128. – № 40. – P. 13229–13234.

114. Chen, L. Influence of CO Poisoning on Hydrogen Chemisorption onto a Pt 6 Cluster / L. Chen, B. Chen, C. Zhou, J. Wu, R.C. Forrey, H. Cheng // J. Phys. Chem. C American Chemical Society – 2008. – Vol. 112. – № 36. – P. 13937–13942.
115. Lee, S.-B. Effect of particle size on the electrocatalytic activity of platinum dispersions in carbon matrix electrodes for phosphoric acid fuel cells / S.-B. Lee, S.-I. Pyun // J. Appl. Electrochem. Kluwer Academic Publishers – 2000. – Vol. 30. – № 7. – P. 795–801.
116. Frelink, T. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol / T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen // J. Electroanal. Chem. – 1995. – Vol. 382. – № 1-2. – P. 65–72.
117. Prabhuram, J. Synthesis and characterization of surfactant-stabilized Pt/C nanocatalysts for fuel cell applications / J. Prabhuram, X. Wang, C.L. Hui, I.M. Hsing // J. Phys. Chem. B – 2003. – Vol. 107. – № 40. – P. 11057–11064.
118. Gan, L. The effect of particle size on the interaction of Pt catalyst particles with a carbon black support / L. Gan, H. Du, B. Li, F. Kang // New Carbon Mater. – 2010. – Vol. 25. – № 1. – P. 53–59.
119. Wang, A.L. Particle size effects of Pt nanocatalyst in the catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell / A.L. Wang, Y. Sun, Z.X. Liang, S.L. Chen // Acta Chim. Sin. – 2009. – Vol. 67. – № 22. – P. 2554–2558.
120. Глухов, А.С. Разработка наноструктурных катализаторов для электрохимических систем с твёрдым полимерным электролитом и их исследование / А.С. Глухов, С.А. Григорьев // Вестник МИТХТ – 2009. – Т. 4. – № 5. – С. 91–96.
121. Frazee, K. Thermodynamic Properties of the Ni–H Bond in Complexes of the Type $[\text{HNi}(\text{P}^2\text{R}^2\text{N}^2\text{R}^2)^2](\text{BF}_4)$ and Evaluation of Factors That Control

- Catalytic Activity for Hydrogen Oxidation/Production / K. Frazee, A.D. Wilson, A.M. Appel, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois // *Organometallics* American Chemical Society – 2007. – Vol. 26. – № 16. – P. 3918–3924.
122. Mazumder, V. Recent Development of Active Nanoparticle Catalysts for Fuel Cell Reactions / V. Mazumder, Y. Lee, S. Sun // *Adv. Funct. Mater.* WILEY-VCH Verlag – 2010. – Vol. 20. – № 8. – P. 1224–1231.
123. Wang, M. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts / M. Wang, L. Chen, L. Sun // *Energy Environ. Sci.* The Royal Society of Chemistry – 2012. – Vol. 5. – № 5. – P. 6763–6778.
124. Lamy, C. Direct Methanol Fuel Cells: From a Twentieth Century Electrochemist's Dream to a Twenty-first Century Emerging Technology / C. Lamy, J.-M. Léger, S. Srinivasan // *Mod. Asp. Electrochem. SE - 3* / ed. Bockris J.O., Conway B.E., White R. Springer US – 2002. – Vol. 34. – P. 53–118.
125. Suslu, O.S. Part Load Efficiency Enhancement of an Automotive Engine Via a Direct Methanol Fuel Cell-Internal Combustion Engine Hybrid System / O.S. Suslu, I. Becerik // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 10. – № 3. – P. 031001.
126. Komadina, J. Low Temperature Direct Methanol Fuel Cell with YSZ Electrolyte / J. Komadina, Y.B. Kim, J.S. Park, T.M. Gür, S. Kang, F.B. Prinz // *ECS Trans.* – 2011. – Vol. 35. – № 3 PART 3. – P. 2855–2866.
127. Wasmus, S. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review / S. Wasmus, A. Küver // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 461. – № 1-2. – P. 14–31.
128. Apanel, G. Direct methanol fuel cells – ready to go commercial? / G. Apanel, E. Johnson // *Fuel Cells Bull.* – 2004. – Vol. 2004. – № 11. – P. 12–17.

129. Thomas, C.E. Affordable hydrogen supply pathways for fuel cell vehicles / C.E. Thomas, I.F. Kuhn, B.D. James, F.D. Lomax, G.N. Baum // Int. J. Hydrogen Energy – 1998. – Vol. 23. – № 6. – P. 507–516.
130. Li, G. Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode / G. Li, P.G. Pickup // J. Power Sources – 2006. – Vol. 161. – № 1. – P. 256–263.
131. Тарасевич, М.Р. Электрокатализаторы прямого окисления этанола в топливном элементе с протонпроводящим электролитом / М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов, А.Л. Ключев, В.Н. Титова // Альтернативная энергетика и экология – 2007. – Т. 46. – № 2. – С. 113–117.
132. Цивадзе, А.Ю. Неплатиновые катализаторы для электроокисления биоэтанола и топливные элементы на их основе / А.Ю. Цивадзе, М.Р. Тарасевич, Б.Н. Андреев, В.Н., Богдановская, В.А., Ефремов, Н.А. Капустина, В.Н. Титова, А.А. Явич, Н.Н. Белова, П.В. Мазин // Альтернативная энергетика и экология – 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 57–62.
133. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://epr.niehs.nih.gov>.
134. Danilczuk, M. Visualizing chemical reactions and crossover processes in a fuel cell inserted in the ESR resonator: detection by spin trapping of oxygen radicals, nafion-derived fragments, and hydrogen and deuterium atoms. / M. Danilczuk, F.D. Coms, S. Schlick // J. Phys. Chem. B American Chemical Society – 2009. – Vol. 113. – № 23. – P. 8031–8042.
135. Laurencelle, F. Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack / F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T.K. Bose, A. Laperrière // Fuel Cells – 2001. – Vol. 1. – № 1. – P. 66–71.

136. Panchenko, A. In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes / A. Panchenko, H. Dilger, J. Kerres, M. Hein, A. Ullrich, T. Kaz, E. Roduner // *Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry* – 2004. – Vol. 6. – № 11. – P. 2891.
137. Motohashi, N. Thiol-induced hydroxyl radical formation and scavenger effect of thiocarbamides on hydroxyl radicals / N. Motohashi, I. Mori // *J. Inorg. Biochem.* – 1986. – Vol. 26. – № 3. – P. 205–212.
138. Кади́ров, М.К. Прямое электрокаталитическое разложение легких алифатических спиртов в топливном элементе с полимерным электролитом по данным ЭПР спиновых аддуктов / М.К. Кади́ров, М.И. Вали́тов, И.Р. Низамеев, Д.М. Кади́ров, Ш.Н. Мирханов // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2010. – № 8. – С. 1506–1511.
139. Haire, L.D. Correlation of radical structure with EPR spin adduct parameters: utility of the proton, carbon-13, and nitrogen-14 hyperfine splitting constants of aminoxyl adducts of PBN-nitronyl-13C for three-parameter scatter plots / L.D. Haire, P.H. Krygsman, E.G. Janzen, U.M. Oehler // *J. Org. Chem. American Chemical Society* – 1988. – Vol. 53. – № 19. – P. 4535–4542.
140. Perez, J.M. “In situ” infrared reflectance spectroscopic study of the early stages of ethanol adsorption at a platinum electrode in acid medium / J.M. Perez, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz, C. Lamy // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1989. – Vol. 262. – № 1. – P. 251–261.
141. Searle, A.J.F. Hydroxyl free radical production in iron-cysteine solutions and protection by zinc / A.J.F. Searle, A. Tomasi // *J. Inorg. Biochem.* – 1982. – Vol. 17. – № 2. – P. 161–166.
142. Bosnjakovic, A. Spin trapping by 5,5-dimethylpyrroline-N-oxide in Fenton media in the presence of Nafion perfluorinated membranes: limitations and

potential. / A. Bosnjakovic, S. Schlick // J. Phys. Chem. B American Chemical Society – 2006. – Vol. 110. – № 22. – P. 10720–10728.

143. Makino, K. An ESR study on lipid peroxidation process. Formation of hydrogen atoms and hydroxyl radicals / K. Makino, H. Imaishi, S. Morinishi, T. Takeuchi, Y. Fujita // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1986. – Vol. 141. – № 1. – P. 381–386.
144. Ярков, С.П. Метод спиновых ловушек. Исследование радиолиза ацетона в жидкой фазе с помощью нитрозосоединений / С.П. Ярков, В.Н. Белевский, Л.Т. Бугаенко // Химия высоких энергий – 1979. – Т. 13. – № 2. – С. 115–121.
145. Schlick, S. Radicals Detected by Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in UV-Irradiated Nafion Membranes: The Effect of Counterions and H₂O₂ / S. Schlick, M.K. Kadirov // Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) – 2005. – Vol. 46. – № 1. – P. 307–308.
146. Zeldes, H. Environmental Effect on Atomic Hydrogen Hyperfine Structure in Acids / H. Zeldes, R. Livingston // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 96. – № 6. – P. 1702–1702.
147. Кадиров, М.К. Дегградация перфторсульфонированных мембран: алкильные макрорадикалы / М.К. Кадиров // Вестник Казанского технологического университета – 2008. – Т. 5. – С. 171–178.
148. Bowman, M. Analysis of matrix nuclei spin flip satellite lines in EPR spectra: Application to trapped hydrogen atoms / M. Bowman, L. Kevan, R.N. Schwartz // Chem. Phys. Lett. – 1975. – Vol. 30. – № 2. – P. 208–211.
149. Schlick, S. The application of differential saturation to distinguish radial and angular modulation mechanisms of electron spin-lattice relaxation / S. Schlick, L. Kevan // J. Magn. Reson. – 1976. – Vol. 22. – № 2. – P. 171–181.

150. Schlick, S. Hydrogen spin flip satellite lines associated with the PO₂-3 radical in a single crystal of Na₂HPO₃•5H₂O : Calculated and experimental intensities / S. Schlick, L. Kevan // J. Magn. Reson. – 1976. – Vol. 21. – № 1. – P. 129–133.
151. Shimizu, H. Spin Relaxation and Differential Saturation of ESR Multiple Lines / H. Shimizu // J. Chem. Phys. American Institute of Physics – 1965. – Vol. 42. – № 10. – P. 3603.
152. Эмануэль, Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко Москва: Наука, 1982. – С. 360.
153. Grinberg, O.Y. 2 mm Wave Band ESR of RO₂ Radicals / O.Y. Grinberg, A.A. Dubinsky, A.P. Moravsky, V.F. Shuvalov, Y.S. Lebedev // Magn. Reson. Relat. Phenom. SE - 507 / ed. Kundla E., Lippmaa E., Saluvere T. Springer Berlin Heidelberg – 1979. – P. 571.
154. Тимашев, С.Ф. Физико-химия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев Москва: Химия, 1988. – С. 240.
155. Ostrowska, J. Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 1 / J. Ostrowska, A. Narebska // Colloid Polym. Sci. – 1983. – Vol. 261. – № 2. – P. 93–98.