

CO toleráns anódoldali elektrokatalizátorok fejlesztése PEM tüzelőanyag-cellákhoz

BORBÁTH Irina*, PÁSZTI Zoltán, GUBÁN Dorottya, VASS Ádám és TOMPOS András

MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Magyar tudósok körútja 2., 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A tüzelőanyag-cellák alkalmazása rendkívül vonzó lehetőséget kínál elektromos energia környezetbarát előállítására. A tüzelőanyag-cellában a kémiai energia egy lépésben alakul át elektromos energiává, ezért kiváló hatásfokkal rendelkezik. Működésének alapelve, hogy a kémiai energiahordozó (tüzelőanyag) oxidációja és az oxidálószer (nagyon gyakran a levegő oxigénje) redukciója térben elkülönítve megy végbe; a két térrész, az anód és a katód között egy ionvezető biztosítja az anyagáramot, míg az oxidáció során felszabaduló, illetve a redukció során elhasználandó elektronok a hasznos terhelésen keresztül jutnak át az egyik elektródról a másikra.¹⁻⁴ A számos tüzelőanyagcella-típus közül kiemelhetők a polimer elektrolit membrános (PEM) tüzelőanyag-cellák, amelyek kisméretű, alacsony üzemi hőmérsékletű eszközök, így mobil elektronikus berendezések vagy járművek villamosenergia-forrásként jöhetnek számításba.¹ A PEM cellák egyik típusa üzemanyagként hidrogént használ és az energiatermelő folyamat végterméke víz. Egy másik ígéretes PEM-cellatípus metanollal működik (DMFC= direct methanol fuel cell). A kezdetben csak úrkutatásban, hadászatban és speciális ipari környezetben alkalmazott technológia lassan kezd átterjedni lakossági felhasználási területekre, ugyanakkor széleskörű térhódításának gátat szab az eszközök költséges mivolta. A PEM cellák működésével kapcsolatos alapvető folyamatok megértéséhez magyar kutatók munkája is hozzájárult.^{5,6}

A PEM tüzelőanyag cellák fontos építőeleme az anód- és katódoldalon egyaránt szükséges katalizátor, ami viszonylag nagy mennyiségű platint tartalmaz. A platina magas ára és a szükséges készletei korlátokat állítanak a PEM tüzelőanyag-cellák elterjedése elé. Nyilvánvaló kutatási cél tehát a platina helyettesítése más alkalmas katalizátorral. E téren egyelőre nem lehet áttörésről beszámolni, így világszerte komoly erőfeszítések irányulnak a platina katalizátorok hatékonyabbá tételére, Pt-tartalmuk csökkentésére, élettartamuk, megbízhatóságuk növelésére. Az utóbbi időszakban e téren elért eredményeinkből mutatunk be néhányat ebben az összefoglalóban.

A tüzelőanyag-cellák versenyképességének egyik előfeltétele a megfelelően olcsó hidrogén biztosítása. Ipari léptékben a hidrogéntermelés leggazdaságosabb módszere még mindig a szénhidrogének vízgőzös reformálása. Akár fosszilis, akár megújuló (biomassza eredetű) energiahordozóból indulunk ki, a reformálási folyamat végterméke elkerülhetetlenül tartalmaz több-kevesebb szén-monoxidot. A hidrogén CO-szennyezettsége azonban kedvezőtlenül befolyásolja a tüzelőanyag-cellák működését: a CO molekulák erősen kötődnek a platina katalizátor felületéhez és az aktív

helyek elfoglalásával jelentősen gátolják a hidrogén elektrooxidációját. Az elektrokatalizátorok CO általi mérgeződésének elkerülésére több lehetőségünk is van. CO-mentes hidrogén biztosítható víz elektrolitikus vagy fotokatalitikus bontásával, az ilyen természetű eljárások azonban vagy gazdaságtalanok, vagy rendkívül kiforratlanok. Próbálkozhatunk a CO tartalom preferenciális oxidációval történő eltávolításával, ami különálló katalitikus egység beépítését teszi szükségessé a tüzelőanyag-cella elé; az ehhez szükséges katalizátorok fejlesztésével hazai kutatók is szép sikereket értek el.⁷⁻⁹ Végül megkísérelhetjük olyan Pt-alapú katalizátor kialakítását, ami szerkezeténél fogva rendelkezik bizonyos CO tűrőképességgel, azaz képes az alapfémnél kisebb potenciálon oxidálni az aktív helyeit elfoglaló szén-monoxidot, biztosítva a hidrogén elektrooxidációhoz szükséges kötőhelyek folyamatos hozzáférhetőségét. Az alább bemutatandó katalizátorok ez utóbbi elképzelés megvalósíthatóságát illusztrálják.

2. CO-toleráns ón-platina kétfémes elektrokatalizátorok

Egy gyakran használt megközelítés szerint a Pt alapú anód katalizátorokban második, oxofil fémet is alkalmaznak. A második elem, például a Ru, Mo, W, Ni vagy Sn kevésbé nemes, mint a Pt, így a vizet kevésbé pozitív potenciál értékeknél aktiválja, ami megnövelt CO₂ képződési sebességhez vezet (ún. „bifunkciós mechanizmus”).¹⁰⁻¹³ A második fém promoteáló szerepének értelmezésénél az „elektronikus hatás”, a Pt és a CO adszorbeátum közötti kölcsönhatás elektronszerkezeti okok miatti módosulása szintén felmerül.¹⁴ Itt érdemes megemlíteni, hogy a Pt alapú kétfémes rendszerek elektrokémiai eszközökkel történő előállításában és jellemzésében az elmúlt évtizedekben jelentős hazai eredmények születtek.¹⁵⁻¹⁸

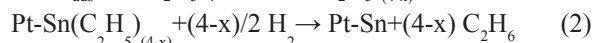
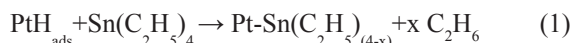
Általánosan elfogadott nézet, hogy a Pt₃Sn ötvözet fázis igen aktív a CO elektrooxidációjában.^{19,20} Ugyanakkor a Pt₃Sn ötvözet kizárólagos képződése tiszta formában ritkán fordul elő, megjelenése erősen függ a szintézismódszertől.¹⁴ Ezért olyan előállítási módszer kidolgozása vált szükségessé, amellyel (i) a szén hordozós Pt szelektíven módosítható ónnal, a hordozón történő, a katalizátor működése szempontjából előnytelen önlerakódás elkerülhető, és (ii) a Pt₃Sn ötvözet fázis mennyisége maximalizálható.

2.1. Ón-platina kétfémes elektrokatalizátorok kialakítása irányított felületi reakcióval

Az irányított felületi reakció (Controlled Surface Reaction, CSR) laboratóriumunkban kifejlesztett módszerével

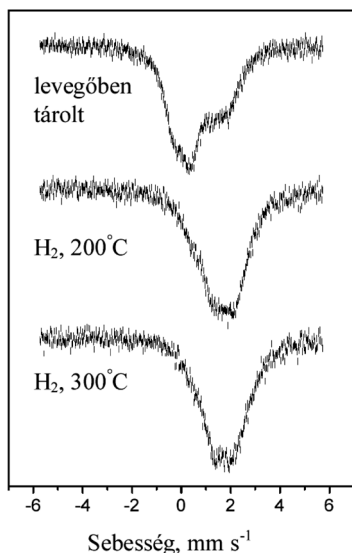
* Tel.: (+36-1) 382 6916, e-mail: borbath.irina@ttk.mta.hu

különböző hordozós kétfémes E_x-M_y ($E = \text{Sn, Ge; } M = \text{Pt, Pd, Rh, Ru}$) katalizátorok állíthatók elő, amelyekben még nagy E/M arány esetében is kizárólagosan fém-fém (E-M) kapcsolatok fordulnak elő.^{21,22} Az alapvető felületi kémia, amely az egyfémű, hordozós Pt katalizátor ón-tetraetillel történő módosításában szerepet játszik, az alábbi egyenletekkel írható le:²³



A felületre rögzítési lépés alatt (1) a fémorganikus prekursor csak részben bomlik el a fémrészecskén, és felületi fémorganikus képződmények stabilizálódnak a fémén. Ezek hidrogénben történő elbontása (2) hordozós, ötvözet típusú Sn-Pt felületi képződmények kizárólagos képződéséhez vezet.²⁴ Amint az adszorbeált CO FTIR adataiból és a Mössbauer spektroszkópiás eredményekből kitűnt, az Sn-Pt/SiO₂ katalizátorban az ón jelentős hígító hatást fejt ki a platina nanoklaszterekre, és a fémek leggyakoribb megjelenési formája az Sn-Pt ötvözet (a katalizátorkészítés módjától és az Sn/Pt_s aránytól függően 85-100%, ahol az Sn/Pt_s az egy felületi Pt atomra eső rögzített Sn mennyisége).²⁵⁻²⁷

Az 1 ábrán egy Sn/Pt_s = 2,05 aránnyal elkészített Sn-Pt/SiO₂ katalizátor Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatának eredményei láthatók.²⁷ Az Sn-Pt kétfémes komponens hozzájárulása a Mössbauer spektrumhoz két szingulettből tevődik össze: ezek egyikének izomer eltolódása 1,25-1,32 mm s⁻¹ körüli, míg a másiké 1,98-2,21 mm s⁻¹ körüli értékek adódik. Az első komponens irodalmi adatok²⁸ alapján ón szubsztitúciós ötvözetként (néhány m/m% Sn beoldódása a köbös Pt-ba), míg a másikat ónban gazdag ötvözetfázisként azonosítottuk.



1. Ábra. Az ónnal módosított Pt/SiO₂ katalizátor Mössbauer spektrumai (77 K). (Pt = 3 m/m%, Sn = 1,95 m/m%, Sn/Pt_s = 2,05). Felső görbe: a CSR után levegőben tárolt minta, alsó két görbe: a levegőben tárolás után *in situ* redukció hidrogénben a jelzett hőmérsékleten.

A kiindulási állapotban összetett, több komponensű vonalrendszer látható, amelyben a két Sn-Pt ötvözethez tartozó csúcs mellett 0 mm s⁻¹ körül domináns komponensként jelenik meg az Sn⁴⁺ ionos állapothoz rendelhető jel. Mind

a két redukált mintában az ónban gazdag ötvözetfázis a fő komponens, azonban az ón ionos formája a 300°C-on redukált minta kivételével mindenütt megjelent. Az eredmények azt mutatják, hogy az ónnak ez az ionos formája könnyen redukálható és 300°C-on történő redukció után az Sn-Pt ötvözetfázis teljesen visszakapható. Szén hordozós Sn-Pt katalizátoron végzett röntgen-gerjesztésű fotoelektron-spektroszkópiai (XPS) méréseink a Mössbauer-spektroszkópiai kísérletek eredményével teljes mértékben összhangban álló információkat adtak.²⁹ Ismeretes, hogy a hordozós ón oxid formában létezik, de ha az ón teljes mennyisége a platinán illetve a platina szoros közelségében helyezkedik el, akkor az ón-oxid képes Sn⁰-vá alakulni akár szobahőmérsékletű hidrogén atmoszférában lejátszódó redukcióval is.^{25,26} Így a Mössbauer spektroszkópia igazolta, hogy hidrogén felesleg jelenlétében a platina ónnal történő módosítása Sn/Pt_s = 2 értékig szelektív volt, azaz a felvitt ón nem a hordozóhoz, hanem teljes mértékben a platinához kötődött.

Kutatásaink eredményei szerint a CSR módszerrel előállított Sn-Pt/SiO₂ katalizátorok sikeresen felhasználhatók a legkülönbözőbb reakciókban, például: telítetlen aldehidek telítetlen alkohollá történő hidrogénezése,³⁰ citrál hidrogénezése,³¹ benzo-nitril hidrogénezése,³² 1,2-diklórétán hidrodeklórozása,³³ és alacsony hőmérsékletű CO oxidáció.³⁴ Az alumíniumoxid- hordozós, ónnal módosított két- és többfémű katalizátorok eredményesen alkalmazhatók szénhidrogének átalakításában és benzinreformálásban, például csökkentett aromás és megnövelt izo-paraffin tartalmú reformátum előállítására.³⁵ Az Sn-Pt/Al₂O₃ katalizátorban az Sn-Pt ötvözet és az SnO_x oxidok jelenléte az *n*-bután dehidrogénezésében növeli a konverziót és az olefinek szelektivitását, valamint csökkenti a kokszképződést.³⁶ A CSR módszer alkalmazható a hordozós egyfémű katalizátorok redukáltsága mértékének kvalitatív meghatározására.³⁷

2.2. PEM tüzelőanyag-cellák CO-toleráns ón-platina elektrokatalizátorainak kialakítása irányított felületi reakció alkalmazásával

A CSR módszer teljesítőképességének vizsgálata során megállapítottuk, hogy a felvitt ón mennyisége nem növelhető túlságosan: ha túlságosan nagy kiindulási ón-tetraetil koncentráció mellett kezdődik a folyamat, túlságosan magas a reakcióhőmérséklet ($T_r > 50^\circ\text{C}$) vagy túl hosszú ideig végezzük a reakciót, inhomogén terméket kapunk, esetleg még a hordozón is megjelenik az ón (különösen zeolit vagy Al₂O₃ hordozók esetén).^{35,36} Hogy jobban kézbentarthassuk a reakciót, az ónfelvitelt nem egy lépésben végeztük, hanem több, egyforma de kisebb adagban adtuk az ón-tetraetilt a heptánban vagy dekánban szuszpendált 40 m/m% Pt/C alak-katalizátorhoz. Az eredmény lényegesen homogénebb, koncentráció-gradienséktől mentes termék lett. Amikor 70-120 °C-os hőmérséklet-tartományban és atmoszférius hidrogénnyomás mellett dolgoztunk, viszonylag kis óntartalmú katalizátorokat kaptunk (Pt/Sn > 3).³⁸ Ezzel együtt egyértelmű korrelációt találtunk a Pt_s/Sn fázis mennyisége és a katalizátor elektrokatalitikus tulajdonságai között. A CO oxidáció kezdeti potenciálja 0,62 V-ról 0,21 V-ra, az etanol oxidáció kezdeti potenciálja 0,31 V-ról 0,1 V-ra csökkent, ha a Pt/C katalizátor helyett Pt/Sn = 4 platina-ón arányú, Pt_s/Sn fázisban viszonylag gazdag kétfémes katalizátort

alkalmaztunk. Kimutattuk, hogy a viszonylag kis óntartalmú ($Pt/Sn > 3$, $Sn \leq 6,2$ m/m%) SnPt/C katalizátorok aktivitása az etanol elektrooxidáció korai szakaszában megnő a Pt_3Sn fázis mennyiségének növekedésével. Tudomásunk szerint az etanol ilyen kevésbé pozitív potenciálon kezdődő elektrooxidációjáról más szerzők még nem számoltak be.

Nagy óntartalmat sikerült elérnünk ($Pt/Sn = 0,8$ és $1,7$) a reakcióhőmérséklet $170^\circ C$ -ra és a hidrogénnyomás 5 bar-ra emelésével, lényegesen rövidebb (3 óra) reakcióidő mellett.³⁹ Röntgendiffrakciós és nagyfeloldású TEM vizsgálatok alapján a nagyobb óntartalmú ($Pt/Sn = 0,8$, $Sn = 30$ m/m%) katalizátorban kizárólag a hcp szerkezetű Sn-Pt ötvözet fázis jelent meg, míg a kisebb óntartalmú mintában ($Pt/Sn = 1,7$, $Sn = 15$ m/m%) az fcc Pt_3Sn fázis volt a domináns összetevő

kisebb mennyiségű hcp Sn-Pt mellett. Egyértelműen sikerült igazolni, hogy elektrokatalitikus szempontból mind a CO oxidációban, mind a metanol oxidációjában előnyösebb a Pt_3Sn fázis.³⁹

A mondottak alapján a CO-toleráns anódkatalizátor fejlesztése során tehát úgy kell hangolnunk a CSR reakciókörülményeket, hogy a Pt_3Sn fázis mennyisége maximalizálható legyen. Ehhez előnyösnek tűnik a nagy, 5 bar körüli hidrogénnyomás. A fontos kísérleti változók a reakcióhőmérséklet, az egyes ónfelviteli lépések száma és a szintéziselegyhez adott ón-tetraetil mennyisége az egyes lépésekben. A CSR reakció optimalizálására tett kísérleteink során számos minta készült, ezek közül a legérdekesebbeket az 1. Táblázat foglalja össze, megadva egyúttal a mintaelőállítás paramétereit is.²⁹

1. Táblázat. 40 m/m% Pt/C alapkatalizátor módosítása ónnal a CSR módszer segítségével.²⁹ A minták megnevezése az előállítás fő paramétereit tartalmazza. Az első szám m/m%-ban megállapított óntartalom, a római szám a konzekutív ónfelviteli lépések száma. Az A és B minták a felhasznált $SnEt_4$ - *n*-dekán oldat koncentrációjában különböznek.

Minta jele	V($SnEt_4$), ml ^a	[$SnEt_4$], M ^b	Lépések száma	Sn m/m%	Pt/Sn at/at arány
8.3SnPt/C-IV	1,5	0,023	4	8,3	2,9
8.3SnPt/C-III-A	1,5	0,031	3	8,3	3,0
11.0SnPt/C-IV	1,5	0,031	4	11,0	2,2
13.8SnPt/C-V	1,5	0,031	5	13,8	1,8
9.1SnPt/C-III	1,5	0,034	3	9,1	2,7
8.3SnPt/C-III-B	0,75	0,062	3	8,3	3,0

^a Egy ónfelviteli lépésben a reakcióelegyhez adott, ón-tetraetil tartalmazó *n*-dekán oldat mennyisége;

^b Az $SnEt_4$ - *n*-dekán oldat koncentrációja.

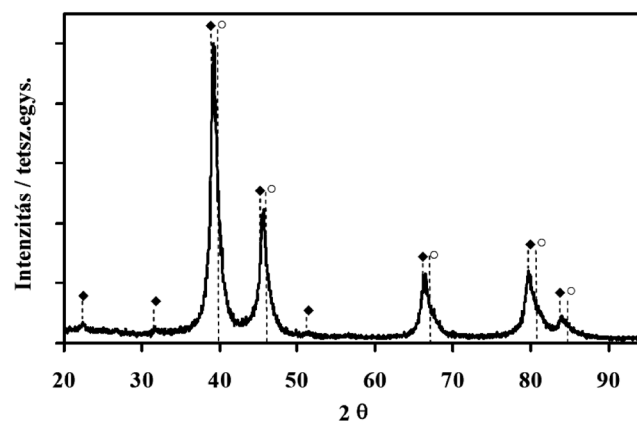
Általános mintaelőállítási adatok:

Pt/C alapkatalizátor mennyisége: 0,2 g, Pt tartalom: 40 m/m%, szuszpendálószer: *n*-dekán, 10 ml, reakcióhőmérséklet: $T_r = 170^\circ C$, atmoszféra: H_2 , hidrogénnyomás: $P_{H_2} = 5$ bar, egy ónfelviteli lépés hossza: 1 óra.

A mintaelőállítási próbálkozások jól ellenőrizhetők röntgendiffrakció segítségével. A 2. ábrán egy jellemző XRD felvétel látható. A felvételen egyértelmű az fcc Pt_3Sn fázis dominanciája, de a diffrakciós csúcsok nagyobb szögek felé történő kiszélesedése $Pt_{(1-x)}Sn_x$ szilárd oldat jelenlétére utal. A Pt_3Sn fcc fázishoz rendelhető jellegzetes szatellit csúcsok („szuperrács” reflexiók) szintén megfigyelhetők.

Az XRD mérések tanúsága szerint az ónnak a Pt/C alapkatalizátorra történő felvitelével ($Pt/Sn = 3$) és $350^\circ C$ -on hidrogénben való redukációjával kialakítható a közel sztöchiometrikus Pt_3Sn fázis (a teljes kristályos anyagmennyiség 75 %-a), kevés $Pt_{(1-x)}Sn_x$ szilárd oldat keletkezése mellett. A katalizátorpreparáció optimalizálására irányuló kísérleteink során²⁹ megállapítottuk, hogy minél több lépésben történik az ónfelvitel, annál kisebb a kristallitok mérete (~8 nm). A $400^\circ C$ -on történő hidrogénes előkezelés hatására jelentősen növekszik a Pt_3Sn fázis mennyisége (85 %), de nagyobb kristallitok keletkeznek (10 nm). Nagyobb óntartalomnál ($Sn = 11,0$ - $13,8$ m/m%) viszont megjelenik a hcp PtSn ötvözet fázis is (5-10 %). A felületi reakciók reakciókörülményeinek finomhangolásával tehát a Pt_3Sn fázis mennyisége és diszperzitása is szabályozható. Igazolható, hogy az ón nem került az aktív szén hordozóra, mivel SnO_x fázis nem mutatható ki sem röntgendiffrakcióval, sem energiadiszperzív röntgen-spektrometriával (EDS).

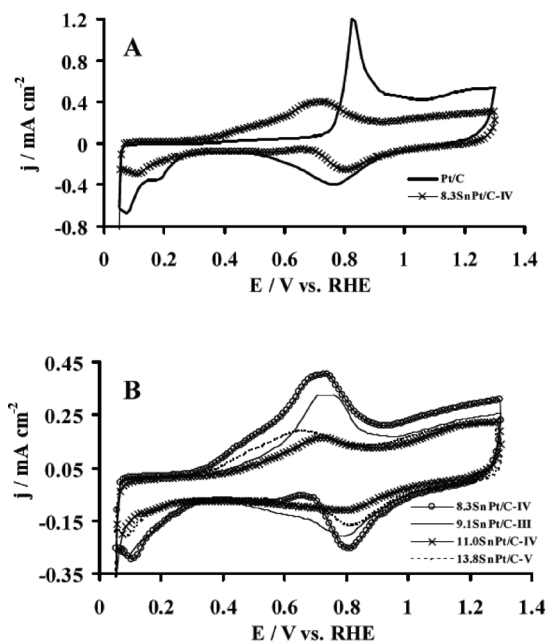
Az EDS mérés során az elektronsugárnak az ónnal módosított platina részecskékre történő fókuszálásával az Sn mennyiségére 25 at. %-ot kaptunk, ami megfelel a várt Pt_3Sn összetételnek.



2. Ábra. SnPt/C elektro-katalizátor pordiffrakciós felvétele. Minta: 8.3SnPt/C-III-A (8.3 m/m% ón, $Pt/Sn = 3$, 3 konzekutív ónfelviteli lépés) Az ónfelvitel után a mintát 2 óráig $400^\circ C$ -on hidrogénben redukáltuk. Gyémánt (♦): Pt_3Sn , kör (○): $Pt_{(1-x)}Sn_x$.

A Pt_3Sn fázis mennyiségére optimalizált CSR módszerrel előállított kétfémes hordozós minták kiemelkedően jó

katalitikus viselkedést mutattak mind a CO, mind a metanol elektrooxidációjában.²⁹ A Pt/C és a Sn-Pt/C katalizátorok CO stripping voltammogramjait a 3. ábrán foglaltuk össze.

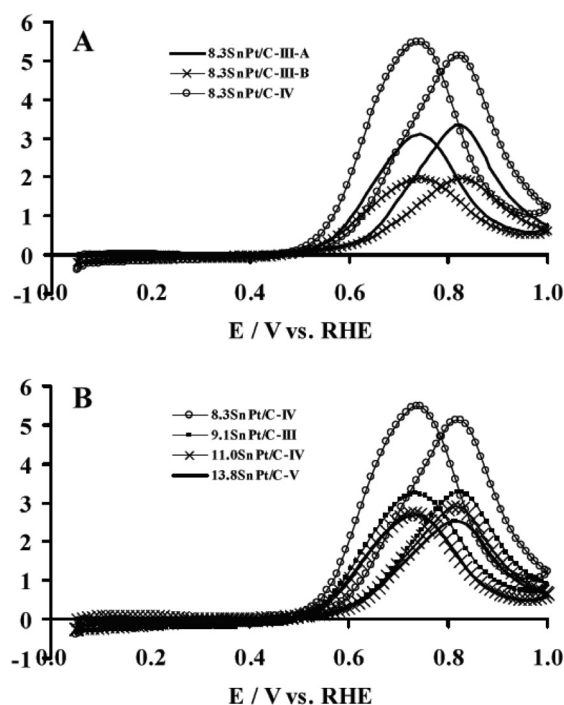


3. Ábra. A Pt/C és az Sn-Pt/C katalizátorokon felvett CO stripping voltammogramok.²⁹ A: az ón hatásának bemutatása. B: az ón tartalom hatása. Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄, polarizációsebesség: 10 mV·s⁻¹. Ellenelektrod: Pt, referenciaelektrod: Ag/AgCl. A potenciálértékeket reverzibilis hidrogénelektrod (RHE) skálán adjuk meg. A CO adszorpció lépés 30 percig tartott 0,02 V elektródpotenciál mellett; ezután az elektrolitot 30 perces argon öblítéssel CO-mentesítettük.

A Pt/C rendszer esetében 0,82 V-nál látható éles csúcs a CO oxidációhoz rendelhető (3. A ábra). Az alkalmazott potenciáltartományban a Pt is oxidálódik; az oxid a katódos irányú polarizáció során 0,76 V-nál redukálódik. A 0-0,3 V-közötti potenciáltartományban látható katódos csúcsok hidrogén elektroszorpcióhoz rendelhetők. Az ónbevitel hatására a CO oxidáció kezdeti potenciálja 0,5 V-al kevésbé pozitív értéknek adódott, ami az ónnal módosított minták CO tűrőképességének jelentős növekedését jelzi az alap katalizátorhoz képest (3. A ábra). A voltammogramon látható a fém-oxidok redukciója 0,8 V körül. A 0-0,3 V-közötti potenciáltartományban a hidrogén elektroszorpció csúcs nagysága lényegesen kisebb, mint a Pt/C katalizátor esetében, ami az Sn-Pt ötvözet kialakulásával, a platina ónnal való hígításával magyarázható.

Azt is megállapítottuk, hogy a kívánt Pt/Sn= 3 értéknél nagyobb ónarány már kedvezőtlenül befolyásolja a vizsgált elektrooxidációs reakciókat, mivel a Pt₃Sn fcc fázis elektrokatalitikus viselkedése a PtSn hcp fáziséhoz képest kimagaslóan jó volt mind a CO (3. B ábra), mind a metanol elektrooxidációjában (4. B ábra). Az utóbbi megfigyelés magyarázata, hogy a metanol elektrooxidáció legelfogadottabb elmélete szerint három szomszédos platina hely szükséges a metanol adszorpciójához és dehidrogéneződéséhez. Ha az ónkoncentráció a Pt₃Sn fázisra jellemzőnél nagyobb lesz, csökken az ilyen aktívhelyegyüttesek előfordulásának valószínűsége. A CO (3. B ábra) és a metanol elektrooxidációjában (4. A ábra) a legnagyobb aktivitást a legkisebb SnEt₄ koncentrációk mellett

([SnEt₄]= 0.023 M *n*-dekánban) négy konsekutív lépésben előállított minta mutatta. Adataink igazolták, hogy a nagy aktivitás főként a (i) kis részecske méretnek (ii) a Pt₃Sn fcc fázis jelenlétének (iii) a PtSn hcp fázis hiányának volt köszönhető.



4. Ábra. Metanol elektrooxidációja az ónnal módosított Pt/C katalizátorokon.²⁹ A: 8,3 m/m% ón tartalmú minták; a szintéziskörülmények hatása. B: az óntartalom hatása. Elektrolit: 0,5 M H₂SO₄, 1 M metanol, polarizációsebesség: 10 mV·s⁻¹. Referenciaelektrod: Ag/AgCl, ellenelektrod: Pt. A további kísérleti részletek Ref. 29-ben.

3. Szén-monoxid toleráns Ti_{0,7}W_{0,3}O₂-C kompozit hordozós platina elektrokatalizátorok⁴⁰

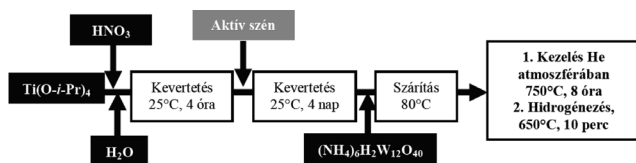
A CO preferenciális oxidációjára használt katalizátorok működésének^{41,42} analógiájára a CO-toleráns elektrokatalizátor egy másik lehetséges megvalósítási lehetősége a szén hordozón stabilizált Pt nanorészecskékkel érintkező, az adott körülmények között stabil, ugyanakkor megfelelően vezetőképes oxid szerkezet kialakítása. Irodalmi eredmények alapján a volfrám-oxid alkalmas lehet Pt-alapú elektrokatalizátorok CO-tűrőképességének növelésére,⁴³⁻⁴⁶ noha a jól vezető W(IV)O₂ nagyon könnyen a széles tiltott sávú W(VI)O₃ állapotig oxidálható, így tüzelőanyag-cellás felhasználásokra kevésbé alkalmas. Bár a szintén széles tiltott sávú TiO₂ korrózióállósága a PEM tüzelőanyag-cellák üzemi körülményei között kiemelkedő, nagyon kis vezetőképpessége miatt ez az anyag sem alkalmas elektrokatalizátorként való közvetlen felhasználásra. Ugyanakkor a W⁴⁺ ionokkal szubsztitucionált Ti_{0,7}W_{0,3}O₂ rutil szerkezetű vegyes oxid ötvözi a titán-dioxid kémiai ellenállóképességét a WO₂ kedvező elektrokatalitikus tulajdonságaival, így alkalmasnak ígérkezik CO-toleráns elektrokatalizátorok oxid komponensének a szerepére,⁴⁷ noha a megfelelő vezetőképpesség még ebben az esetben is csak 20 m/m% aktív szén platina felvitelt követő hozzákeverésével biztosítható. Munkánk hátralevő részében azt mutatjuk be, hogyan sikerült ezt az anyagot PEM

tüzelőanyag-cella elektrokatalizátorban való felhasználásra alkalmassá tennünk.

3.1. $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit szintézise és szerkezete

Kezdeti eredményeink azt mutatták, hogy bár a ⁴⁷referenciában leírt módon viszonylag könnyen ki lehet alakítani nagy fajlagos felületű, nagymértékű volfrám beépülést mutató rutil szerkezetű $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ vegyes oxid fázist, az utólagos aktív szén adagolással létrehozott rendszer elektrokatalitikus tulajdonságai a várakozásokhoz képest mégis meglehetősen szerények maradtak. Ezt tapasztalva úgy gondoltuk, hogy kedvezőbb viselkedésre számíthatunk, ha az elektrokatalizátort nem platínával dekorált $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ és aktív szén fizikai keverékeként, hanem $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – aktív szén kompozitra felvitt platina formájában valósítjuk meg.^{40,48} A szintézist nehézé teszi, hogy korábbi kísérleteink szerint az aktív szén jelenléte szegregálódott titán- és volfrám-oxid fázisok képződésének, illetve a volfrám beépülése szempontjából előnytelen anatóz stabilizálódásának kedvez, így új szobahőmérsékletű szol-gél eljárás alapján előállítási módszer kidolgozása vált szükségessé. Sikertelenül igazolnunk, hogy amennyiben a volfrám prekursor bevétele előtt rutil szerkezetű TiO_2 csírákat alakítunk ki az aktív szén felületén, két lépcsős magas hőmérsékletű hőkezeléssel el tudjuk érni a volfrám nagymértékű izovalens beépülését, miközben elkerülhetjük a szegregált volfrám-oxid elemek megjelenését.

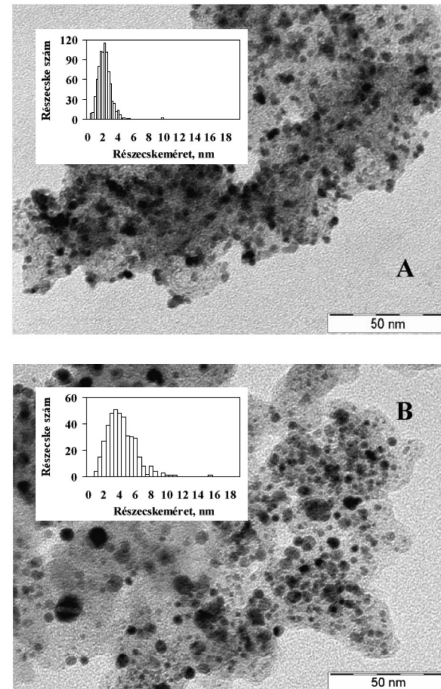
Szintézismódszerünk vázlatát az 1. sémán látható. A szobahőmérsékletű szintézis során vízbe csepegtetjük a titán-izopropoxidot, a pH-t HNO_3 -val beállítjuk, és a vegyes oxidhoz képest 50 m/m% szén hozzáadása után 4 napig öregítjük a szuszpenziót. Az öregítés után hozzáadjuk az oldathoz a $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ -ot, majd 80°C-on bepároljuk a szuszpenziót, és egy éjszakán át szárítószekrényben szárítjuk. Ezután a mintákat héliumáramban hőkezeljük 750 °C-on 8 óráig, majd 650 °C-on 10 percig redukáljuk 5 V/V% vízgőzt tartalmazó hidrogénben. A 40 m/m% platina felvétele NaBH_4 -del segített etilén-glikolos redukciós módszerrel történt.^{40,48}



1. Séma. $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – aktív szén kompozit alapanyagának előállítása szobahőmérsékletű szol-gél szintézissel. A szol-gél szintézis végtermékének kétféle hőkezelésével alakítjuk ki kompozit hordozót, amire platínát választunk le az elektrokatalizátor létrehozásához.

Az optimalizált paraméterek mellett előállított mintán a kétféle hőkezelést követően rögzített röntgendiffrakciós felvételek a rutil tetragonális kristályrácsára jellemző reflexiókat mutatják, a rácsméretet azonban megváltoznak: az *a* tengely irányában megnyúlik, a *c* tengely irányában pedig összehúgódik a cella (*a*=4,670 Å, *c*=2,920 Å a rutilnál mért *a*=4,593 Å, *c*=2,959 Å helyett), ami a volfrám beépülés következménye.^{49,50} Tapasztalataink szerint a kétféle hőkezelés első, inert gázban végzett fázisa során mérsékelt volfrám beépülés mellett elsősorban a rutil szemcsék növekedésére és kristályosságuk mértékének

javulására kerül sor. A volfrám nagymértékű beépüléséhez és aktiválódásához elengedhetetlen a második, redukciós lépés is.

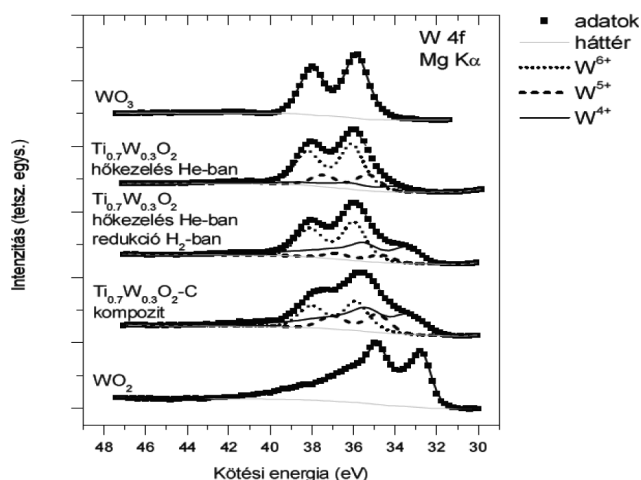


5. Ábra. Az optimalizált szintézis- és hőkezelési paraméterekkel kialakított $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ – aktív szén kompozit hordozós (a) és az összehasonlításra használt aktív szén hordozós (b) elektrokatalizátorok TEM képe a Pt felvitel után. Mindkét esetben megadtuk a Pt szemcsék legalább 700 részecske alapján meghatározott méreteloszlását is. Felvételek paramétere: FEI Morgagni 268D transzmissziós elektronmikroszkóp (100 kV).

Az 5. A ábrán az optimalizált paraméterek mellett előállított $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ –aktív szén kompozit, az 5. B ábrán az összehasonlításra használt aktív szén hordozó transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele látható a Pt felvitelt követő állapotban. A felvételek alapján a kompozit hordozó egyenletes eloszlásban tartalmazza az átlagosan $2,3 \pm 0,8$ nm átmérőjű, gömbölyded Pt részecskéket. Az aktív szénen valamivel nagyobb Pt részecskék láthatók ($4,5 \pm 1,8$ nm) jóval szélesebb méreteloszlással, igazolva, hogy a vegyes oxid fontos szerepet játszik a fém szemcsék stabilizációjában. Az EDS módszerrel végzett összetétel-méréseink alátámasztják, hogy a titán és a volfrám eloszlása a kompozit mintában homogén, és arányuk megfelel az $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ összetétel alapján vártnak.

Annak érdekében, hogy a vegyes oxid kialakulását a röntgendiffrakciós mérésektől független módszerrel is megerősíthessük, röntgengerjesztésű fotoelektron-spektroszkópiával megvizsgáltuk a volfrám kémiai állapotait mind a szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ rendszerben, mind pedig a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozitban. A 6. ábrán látható a két minta W 4f régiójának spektruma; mellettük összehasonlításként a W(VI)O_3 és a W(IV)O_2 referencia spektrumait is feltüntettük. Az irodalmi adatokkal jó egyezésben a W^{6+} ionok spektruma egy spin-pálya felhasadást mutató dublett, melynek W 4f_{7/2} komponense 36 eV körüli kötési energiánál található.^{51,52} A WO_2 mintán végzett kísérleteink megerősítették azt a régebbi irodalomban már felvetődött sejtést, hogy a W^{4+}

ionok spektruma nemcsak kisebb kötési energiánál (k.b. 33-34 eV)^{41,43} jelentkezik, hanem összetett, fő csúcsból és széles szatellitből álló csúcsalakkal is rendelkezik.^{53,54}



6. Ábra. A W 4f régió referencia oxidokon és különféle vegyes oxid mintákon mért XPS spektrumai. Főnről lefelé: WO_3 (W^{6+}) referencia, szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ inert gázban végzett hőkezelés illetve redukció után, $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit, WO_2 (W^{4+}) referencia. A spektrumokat Omicron EA-125 energiaanalizátorral, $\text{MgK}\alpha$ gerjesztéssel vettük föl.

A 6. ábrán bemutatott eredményeink szerint a kompozit minta és a redukált szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ W 4f spektruma lényegében hasonló. Mindkét esetben fontos járulékot ad a W^{4+} ionok összetett spektruma, az eltérő lokális környezet miatt kicsit nagyobb kötési energiánál (33,4 eV), mint a tiszta WO_2 esetében (32,6 eV). Egyértelműen azonosítható még a teljesen oxidált W^{6+} és a kicsit redukáltabb W^{5+} ionállapot; ez utóbbiak valószínűleg a minták levegő expozíció hatására lejátszódó felületi oxidációja miatt jelentek meg, hasonlóan a WO_2 -hoz, ahol szintén megfigyelhető egy felületi oxidréteg kialakulása.^{51,55}

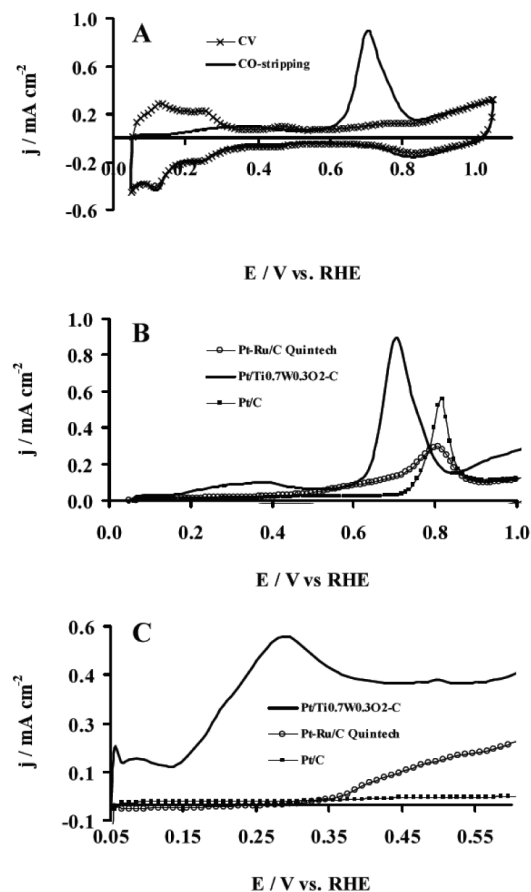
A 6. ábrán emellett összehasonlíthatók a szénmentes $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ minta W 4f spektrumai az inert gázban végzett hőkezelés illetve a redukció utáni állapotban. A röntgendiffrakciós eredményekkel összhangban jól látható, hogy az inert gázban végzett kezelés csak minimális W^{4+} járulékot eredményez; a nagymértékű volfrám beépüléshez szükséges a redukációs lépés is.

3.2. A $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit hordozós platina elektrokatalizátor elektrokémiai jellemzése

A munka során kifejlesztett elektrokatalizátor fizikai-kémiai vizsgálatát a CO toleráns működés stripping voltammetriás jellemzésével tettük teljessé. A mintakészítés és a kísérleti körülmények részletes leírása megtalálható más publikációinkban.⁴⁰

A 7. A ábrán a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit hordozós platina elektrokatalizátor CO-mentes elektrolitban mért ciklikus voltammogramja és a CO_{ads} stripping voltammogramja látható. Az adszorpciós stripping voltammetriához az elektrolitot CO gázzal telítettük; az adszorpciós lépés után a CO mentesítés érdekében a rendszert argon- vagy hidrogéngázzal öblítettük át. Az öblítést követően felvett, csak az első anódos polarizációt mutató voltammogramokat

az argonos öblítés esetére a 7. B, a hidrogénes öblítés esetére a 7. C ábra mutatja. Az ábrákon az összehasonlítás kedvéért feltüntetjük a saját készítésű 40 m/m% Pt/C, illetve egy CO-toleráns kereskedelmi Pt-Ru/C (Quintech C-20/10-Pt/Ru, Pt= 20 m/m%, Ru= 10 m/m%, Vulcan hordozón) elektrokatalizátor voltammogramjait is.



7. Ábra. A: $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C kompozit hordozós platina ciklikus voltammogramja és CO_{ads} stripping voltammogramja az elektrolit argonnal való öblítése után. B és C: a Pt/ $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ -C, a Pt/C és a PtRu/C CO_{ads} stripping voltammogramja az elektrolit argonnal való öblítése után (B) illetve a voltammogram egy részlete az oldat hidrogénnel való öblítése után (C). Az elektrolit 0,5 M H_2SO_4 volt.

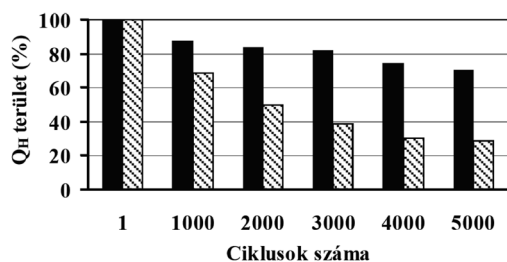
Amennyiben CO-mentes oldatban vesszük fel a ciklikus voltammogramokat, valamennyi minta esetében a 7. A ábrán láthatóhoz hasonlóan, megjelennek 0,05-0,4 V tartományban a platina elektródra jellemző hidrogén-adszorpciós illetve deszorpciós csúcsok. Az adszorbeált CO réteg megakadályozza a hidrogénadszorpciót (mérgeződés), így a CO_{ads} stripping mérés során minimális anódos áramot várunk a CO-oxidáció kezdetéig. Ez meg is valósul a Pt/C katalizátor esetében, ahol a fő oxidációs csúcs 0,82 V-nál jelenik meg (7. B ábra), ami jó összhangban az irodalmi eredményekkel.⁴⁵

A PtRu/C katalizátor CO-toleranciája abban nyilvánul meg, (7. B ábra) hogy a CO oxidációhoz tartozó anódos áram 0,35 V körül jelenik meg és széles potenciáltartományban lassan emelkedik; a mi kísérletünkben az oxidációs csúcs 0,81 V-nál található, ami valamivel pozitívabb, mint az irodalomban szokásosan megfigyelt 0,65-0,7 V.^{45,47} A CO-tolerancia másik jele, hogy az elektrolit hidrogénnel

való telítése után sokkal határozottabb áramnövekedés látható anódos polarizáció esetén, mint az argonos öblítés után (7. C ábra). A jelenség azzal magyarázható, hogy a kevésbé pozitív potenciálnál beinduló CO elektrooxidáció következtében szabaddá váló felületen lehetségessé válik a hidrogén disszociatív adszorpciója és oxidációja.^{45,56} Így az inert gázzal és a hidrogénnel végzett öblítés után mért CO_{ads} stripping voltammogramok közti különbség érzékenyen jelzi a CO oxidációjához szükséges minimális potenciál elérését.

Ettől bizonyos vonatkozásaiban eltérő viselkedést figyelhetünk meg a $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós platina elektrokatalizátor esetében. Az argonnal öblített elektrolitban felvett CO_{ads} stripping voltammogramban 0,15 és 0,54 V között egy széles, több komponensű előcsúcs látható, a fő oxidációs csúcs pedig a Pt/C mintához képest 0,11 V-al kevésbé pozitív potenciálon, 0,71 V-nál jelenik meg. Az előcsúcs a volfrámot tartalmazó CO-toleráns elektrokatalizátorok közös jellemzője,⁴⁷ amelynek megjelenése a hidrogénadszorpcióval kialakult volfrám-bronz (H_xWO_3) protonvesztése mellett a CO adszorbeátumok Pt/oxid határfelületen lezajló oxidációjával magyarázható.^{45,46} A folyamatban nagy szerepet tulajdonítanak a kis potenciálnál végbemenő hidrogénadszorpció során keletkező felületi OH csoportoknak.⁵⁶ A hidrogénnel végzett öblítés után egészen kis potenciálnál is jelentős oxidációs áram figyelhető meg, ami 0,15 V-nál gyors növekedésbe kezd. Ez arra utal, hogy a kompozit hordozós katalizátoron még a PtRu/C rendszernél is kevésbé pozitív potenciálnál megindul a hidrogén számára hozzáférhető helyek kialakulása, bár az adszorbeátumok elektrooxidációjához és az oxid komponens protonvesztéséhez tartozó áramjárulékok elkülönítése még további munkát igényel.

Kiegészítő stabilitásvizsgálataink alátámasztották, hogy a $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós platina elektrokatalizátor hosszú távon megőrzi elektrokémiai aktivitását (8. ábra). A stabilitásvizsgálat után végzett TEM mérés csak minimális platina szemcsenövekedést mutatott, alátámasztva az oxid-hordozó részecskestabilizáló hatására vonatkozó korábbi megfigyeléseket.



8. Ábra. A hidrogénadszorpció tartomány integrált töltésének változása a stabilitásvizsgálat során a $\text{Pt/Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ (■) és a Pt/C (▨) katalizátorok esetében a ciklusok számának függvényében. A hidrogén deszorpciójához tartozó Q_H töltést az anódos irányú polarizáció során mért adatokból hagyományos alapvonal korrekcióval határoztuk meg. Elektrolit: 0,5 M H_2SO_4 , polarizációsebesség: 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. A mérések 66,7 óráig tartottak.

4. Összefoglalás

A munkában a PEM tüzelőanyag-cellák fokozott CO tűrőképességgel rendelkező elektrokatalizátorainak

fejlesztésére irányuló kutatásaink néhány eredményét mutattuk be.

Irányított felületi reakcióval ónnal módosított platina katalizátorokat hoztunk létre, amelyek egy sor más reakció mellett igen kedvező viselkedést mutatnak PEM tüzelőanyag-cellák CO toleráns anód elektro-katalizátoraként is. A fejlesztés során más fázisoktól csaknem teljesen mentes, közel sztöchiometrikus összetételű, elektrokatalitikusan aktív fcc Pt_3Sn ötvözet fázist sikerült kialakítani aktív szén hordozón. Eredményeink bizonyítják, hogy az irányított felületi reakciók módszere hatékony eszköz hordozós Pt-Sn kétfémes nanorészecskék kizárólagos előállítására, anélkül hogy ónt vinnénk magára a hordozóra.

Emellett sikerült olyan új $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit anyagot előállítanunk, ami előnyösen alkalmazható Pt alapú anód katalizátorok hordozójaként. A kompozit anyagot szoba-hőmérsékletű szol-gél szintézissel, inert gázban végzett hőkezeléssel és hidrogénben végzett gyors redukcióval állítottuk elő. Igazoltuk, hogy kedvező tulajdonságai a volfrám rutilrácsba való izovalens beépüléséhez kapcsolódnak. Az anyag előállításának kulcsa, hogy rutil csírák keletkezzenek a volfrám prekursor szintéziselegyehez adagolása előtt. A $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós Pt katalizátor felületén a CO adszorbeátumok elektrooxidációja jóval kisebb potenciálon indul meg, mint akár a Pt/C, akár a CO-toleráns kétfémes PtRu/C katalizátoron, ami a Pt/oxid határfelületi aktív helyek kialakulásával magyarázható.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Nemzeti Fejlesztési Ügynökségnek (KTIA-AIK-12-1-2012-0014) és az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA, K100793 és K77720) a kutatások anyagi támogatásáért. Köszönetet mondunk Dr. Lázár Károlynak, Dr. Hegedűs Mihálynak, Dr. Sajó Istvánnak, Dr. Bakos Istvánnak és Drotár Eszternek az elvégzett mérésekért és az értékelésükben nyújtott segítségért. Köszönjük Prof. Margitfalvi József, Dr. Göbölös Sándor és Dr. Tóth Emília hozzájárulását a CSR módszer kifejlesztéséhez. Végül köszönet illeti Dr. Sergio Rojast és az Instituto de Catalis y Petroleoquímica, CSIC (Madrid, Spain) kutatóit az elmúlt évek közös munkáért.

Hivatkozások

1. Appleby, A.J.; Foulkes F.R. *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold: New York, **1989**.
2. Inzelt, Gy. *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei*, II. Kötet, Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, **1999**.
3. Inzelt, Gy. *Fizikai Szemle* **2004**, *54*, 252-258.
4. Inzelt, Gy. *Magyar Kémikusok Lapja* **2012**, *67* (6), 178-182.
5. Kriston, Á.; Inzelt, Gy. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 415-424.
6. Horányi, Gy. *Elektrokatalízis*, In *A Kémia Újabb Eredményei*; Csákvári, B., Szerk.; Akadémiai Kiadó: Budapest, **1990**; 71. Kötet, pp 1-179.
7. Gucci, L.; Petó, G.; Beck, A.; Frey, K.; Geszti, O.; Molnár, G.; Daróczy, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4332-4337.
8. Somodi, F.; Borbáth, I.; Hegedűs, M.; Tompos, A.; Sajó, I.E.; Szegedi, A.; Rojas, S.; Fierro, J.L.G.; Margitfalvi, J.L. *Appl. Catal. A* **2008**, *347*, 216-222.

9. Raskó, J.; Kiss, J. *Catal. Lett.* **2006**, *111*, 87-95.
10. Antolini, E. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 1-12.
11. Martínez-Huerta, M. V.; Rodríguez, J. L.; Tsiouvaras, N.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Pastor, E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4249-4259.
12. Martínez-Huerta, M. V.; Rojas, S.; Gómez de la Fuente, J. L.; Terreros, P.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Appl Catal B: Environmental* **2006**, *69*, 75-84.
13. Tsiakaras, P.E. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 107-112.
14. Antolini, E.; Gonzalez, E.R. *Catal. Today* **2011**, *160*, 28-38.
15. Szabó, S. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *172*, 359-366.
16. Szabó, S.; Bakos, I.; Nagy, F. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *271*, 269-277.
17. Bakos, I.; Horányi, G.; Szabó, S.; Rizmayer, E.M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *359*, 241-252.
18. Gyórfy, N.; Bakos, I.; Szabó, S.; Tóth, L.; Wild, U.; Schlögl, R.; Paál, Z. *J. Catal.* **2009**, *263*, 372-379.
19. García-Rodríguez, S.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.; Rojas, S. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5564-5572.
20. Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Mayrhofer, K. J.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. *J. Catal.* **2005**, *232*, 402-410.
21. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Tfirst, E.; Tompos, A. *Catal. Today* **1998**, *43*, 29-49.
22. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Tompos, A. *Appl. Catal. A: Genaral* **2002**, *229*, 35-49.
23. Margitfalvi, J.; Hegedüs, M.; Göbölös, S.; Kern-Tálas, E.; Szedlaczek, P.; Szabó, S.; Nagy, F. *In Proc. 8th Int. Congress on Catalysis*; Berlin (West), 2-6 July **1984**, Vol. 4, pp. 903-912.
24. Vértés, Cs.; Tálas, E.; Czakó-Nagy, I.; Ryzckovski, J.; Göbölös, S.; Vértés, A.; Margitfalvi, J. *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 149-159.
25. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Szegedi, Á.; Lázár, K.; Göbölös, S.; Kristyán, S. *Catal. Today* **2002**, *73*, 343-353.
26. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Lázár, K.; Tfirst, E.; Szegedi, Á.; Hegedüs, M.; Göbölös, S. *J. Catal.* **2001**, *203*, 94-103.
27. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Tfirst, E.; Göbölös, S.; Lázár, K. *J. Catal.* **2000**, *196*, 200-204.
28. Charlton, J. S.; Cordey-Hayes, M.; Harris, I. R. *J. Less-Common Metals* **1970**, *20*, 105-112.
29. Borbáth, I.; Gubán, D.; Pásztí, Z.; Sajó, I. E.; Drotár, E.; Gómez de la Fuente, J. L.; Herranz, T.; Rojas, S.; Tompos, A. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1033-1046.
30. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Tompos A. *In Preparation of Catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal.*; Delmon, B.; Jacobs, P. A.; Maggi, R.; Martens, J. A.; Grange, P.; Poncet, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1998**; Vol. 118, pp.195-204.
31. Vilella, I. M.; Borbáth, I.; Margitfalvi, J. L.; Lázár, K.; de Miguel, S. R.; Scelza, O. A. *Appl. Catal. A: Genaral* **2007**, *326*, 37-47.
32. Göbölös, S.; Mahata, N.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Margitfalvi, J. L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *74*, 345-352.
33. Rhodes, W. D.; Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Lázár, K.; Kovalchuk, V. I.; d'Itri, J. L. *J. Catal.* **2005**, *230*, 86-97.
34. Lázár, K.; Rhodes, W. D.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Margitfalvi, J. L. *Hyperfine Interactions* **2002**, *139/140*, 87-96.
35. Margitfalvi, J. L.; Borbáth, I.; Hegedüs, M.; Göbölös, S. *Appl. Catal. A: Genaral* **2001**, *219*, 171-182.
36. Bocanegra, S. A.; de Miguel, S. R.; Borbath, I.; Margitfalvi, J. L.; Scelza, O. A. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2009**, *301*, 52-60.
37. Margitfalvi, J. L.; Kolosova, I.; Tálas, E.; Göbölös, S. *Appl. Catal. A: Genaral* **1997**, *154*, 1-6.
38. García-Rodríguez, S.; Somodi, F.; Borbáth, I.; Margitfalvi, J. L.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Rojas, S. *Appl. Catal. B: Environmental* **2009**, *91*, 83-91.
39. Herranz, T.; García, S.; Martínez-Huerta, M. V.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Somodi, F.; Borbáth, I.; Majrik, K.; Tompos, A.; Rojas, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7109-7118.
40. Gubán, D.; Borbáth, I.; Pásztí, Z.; Sajó, I.; Drotár, E.; Hegedüs, M.; Tompos, A. *Appl. Catal. B*, **2015**, *174*, 455-470.
41. Ojifinni, R.A.; Froemming, N.S.; Gong, J.; Pan, M.; Kim, T.S.; White, J.M.; Henkelman, G.; Mullins, C.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6801-6812.
42. Gucci, L.; Beck, A.; Frey, K. *Gold Bull.* **2009**, *42*, 5-12.
43. Pereira, L.G.S.; dos Santos, F.R.; Pereira, M.E.; Paganin, V.A.; Ticianelli, E.A. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4061-4066.
44. Tseung, A.C.C.; Chen, K.Y. *Catal. Today* **1997**, *38*, 439-443.
45. Micoud, F.; Maillard, F.; Gourgand, A.; Chatenet, M. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 651-654.
46. Maillard, F.; Peyrelade, E.; Soldo-Olivier, Y.; Chatenet, M.; Chaînet, E.; Faure, R. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 1958-1967.
47. Wang, D.; Subban, C.V.; Wang, H.; Rus, E.; DiSalvo, F.J.; Abuña, H.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* 10218-10220.
48. Gubán, D.; Borbáth, I.; Pásztí, Z.; Sajó, I.; Drotár, E.; Tompos, A. *In XXXVII. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, Magyarország, 2014.11.03-2014.11.05; Bohner, B.; Endródi, B., Eds.; Magyar Kémikusok Egyesülete: Szeged, **2014**, pp. 80-84.
49. Subban, C.V.; Zhou, Q.; Hu, A.; Moylan, T.E.; Wagner, F.T.; DiSalvo, F.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010** *132* 17531-17536.
50. Peters, E.; Mueller-Buschbaum, H.; *Z. Naturforschung B*. **1996**, *51*, 29-31.
51. Colton, R.J.; Rabalais, J.W. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 236-238.
52. Masek, K.; Libra, J.; Skála, T.; Cabala, M.; Matolín, V.; Cháb, V.; Prince, K. C. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1624-1627.
53. Warren, A.; Nylund, A.; Olefjord, I. *Int. J. Refract. Met. H.* **1996**, *14*, 345-353.
54. Jones, F.H.; Egdell, R.G.; Brown, A.; Wondre, F.R. *Surf. Sci.* **1997**, *374*, 80-94.
55. de Angelis, B.A.; Schiavello, M. *J. Solid State Chem.* **1977**, *21*, 67-72
56. Micoud, F.; Maillard, F.; Bonnefont, A.; Job, N.; Chatenet, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1182-1193.

Design of CO tolerant anode electrocatalysts for PEM fuel cells

Fuel cells provide an economically compelling solution for “green” electric power generation. Significant part of the cost of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) can be attributed to the electrocatalysts which usually consist of carbon supported high-load Pt, although their high price and the limited availability of Pt confine the usage of fuel cells. Reducing the amount of Pt with parallel increasing of the metal dispersion is a key requirement for the implementation of fuel cells. Beside the reduction of the Pt content, CO tolerance along with the stability of the anode electrocatalysts also has to be improved. CO tolerance is a key issue as the hydrogen fuel generally contains CO impurity that

poisons Pt. It is found that the CO can adsorb very strongly on the Pt surface, blocking the active sites for the hydrogen oxidation reaction and causing a large decrease in the electrode performance. In order to reduce this poisoning issue, various approaches have been attempted. A common approach consists of the utilization of a second oxophilic metal in the Pt-based anode catalyst. The secondary elements such as Ru, Mo, W, Ni or Sn are less noble than Pt and thus activate water at lower potential leading to accelerated CO₂ formation rates (the so-called “bifunctional mechanism”), which may be further modulated by the “electronic effect”, i.e., the modification of the electronic interaction between Pt and the CO adsorbate.

In this contribution selected results of the research work concerning on development of novel electrocatalysts with enhanced electrochemical properties for fuel cell applications are presented. Several strategies, such as the development of Pt-Sn alloys supported on active carbon or modification of the carbon support with electroconducting mixed-oxides are currently under investigation.

Understanding the surface chemistry that controls the formation of bimetallic surface species has been a goal of research for many years. Despite the tremendous efforts done in this field the focal issue is still the same, that is (i) how to control the surface reactions involved in the formation of bimetallic surface entities and (ii) how to create an intimate contact between the two metals? During decades of research activity we have accumulated a detailed knowledge on the preparation of different types of supported E_x-M_y ($E = \text{Sn, Ge}$; $M = \text{Pt, Pd, Rh, Ru}$) catalysts with exclusive formation of metal-metal interaction and high E/M ratios by Controlled Surface Reactions (CSR). The net result is the formation of Sn-Pt alloy-type surface species as evidenced by Mössbauer spectroscopy. Catalysts prepared in this way showed unique properties in variety of reactions.

There is widespread consensus that the Pt_3Sn alloy phase is the most active one in the CO electrooxidation. In this contribution our results obtained in the development of the alloy-type SnPt/C electrocatalysts with wide range of the Pt/Sn ratios (Pt/Sn = 0.8-12.5) and exclusive Sn-Pt interaction prepared by means of CSR are presented. Upon using reaction temperature $T_r = 70\text{-}120^\circ\text{C}$, different number of consecutive tin anchoring periods and atmospheric H_2 pressure, SnPt/C catalysts with relatively low tin content (Pt/Sn > 3) were obtained. A clear correlation between Pt_3Sn content and the electrocatalytic performance has also been established. The decrease of $E_{\text{CO, onset}}$ from 620 to 210 mV and $E_{\text{EtOH, onset}}$ from 310 to 100 mV has been observed on the Pt/C and SnPt/C catalyst (Pt/Sn = 4), respectively. According to our best knowledge, such low onset potential has never been published before for the oxidation of ethanol.

Upon using higher temperature ($T_r = 170^\circ\text{C}$), hydrogen pressure ($p_{\text{H}_2} = 5$ bar) and increased number of consecutive tin anchoring periods, higher loading of Sn over Pt/C catalyst (Pt/Sn < 3) within significantly shorter reaction time was achieved. As demonstrated by XRD the incorporation of Sn onto Pt/C was achieved satisfactorily yielding a near-stoichiometric fcc Pt_3Sn alloy phase along with a certain amount of the $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ solid solution. The content and dispersion of the fcc Pt_3Sn phase within the electrocatalysts can be controlled by tuning the reaction conditions of CSR. No evidence of the presence of SnO_2 phases in the Sn-modified Pt/C samples were found by means of the XRD and EDS analysis. According to *in situ* XPS studies the pre-treatment in hydrogen at 350°C resulted in complete reduction of tin to Sn^0 . These results demonstrate that

the method of CSR is a powerful tool to create Pt-Sn bimetallic nanoparticles exclusively, without tin deposition onto the carbon support. The performance of the intermetallic SnPt/C catalysts in the CO and methanol electrooxidation reactions depends on the actual composition of the exposed surface and the size of the bimetallic particles. In the consecutive tin introduction the decrease of the amount of SnEt_4 precursor added per period, accompanied with an increase of the number of anchoring periods, resulted in an increase of the activity in both electrooxidation reactions as a consequence of the optimal balance between the Pt/Sn ratio, the amount of the fcc Pt_3Sn phase and the metal particle size. It was demonstrated that the performance of the fcc Pt_3Sn is superior to that of the hcp PtSn alloy phase and increasing of the tin content above a certain (optimal) amount gives rise to a negative effect on the catalyst performance in both CO and methanol oxidation reactions.

Another way to utilize the bifunctional mechanism for improving the CO tolerance of the electrocatalyst is to bring the Pt particles in close contact with an oxide which is (i) stable under the electrochemical reaction conditions, (ii) electroconductive, (iii) generates OH groups as oxidants for CO at low potential and (iv) stabilizes the Pt particles at small size and narrow size distribution. Ti-W mixed oxides are good candidates for this role.

Accordingly, efforts were made to find the optimum experimental conditions with the aim to get Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂-C catalysts with enhanced CO tolerance. Novel Ti_{0.7}W_{0.3}O₂-C composite materials, which can be used as a conductive and corrosion resistant support in the PEMFC application, have been prepared by using a low temperature sol-gel-based multistep synthesis route. The challenge in the preparation of this material is that the preferable properties are linked to isovalent substitution of tungsten into the rutile lattice. Preliminary formation of the rutile phase in the presence of activated carbon at room temperature has been proved to be prerequisite for complete W incorporation into the rutile-TiO₂ lattice upon reductive treatment at 650°C . In spite of the air exposure, incorporated tungsten was confirmed to be predominantly in the +4 oxidation state by XPS. Homogeneous distribution of Ti and W atoms and coexistence of the mixed oxide with active carbon was confirmed by energy dispersive X-ray spectrometry. The uniform distribution of highly dispersed Pt particles in the 40 wt% Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂-C composite anode electrocatalysts was verified via TEM technique. Enhanced CO tolerance of the electrocatalyst prepared using the Ti_{0.7}W_{0.3}O₂-C composite material with high degree of W incorporation was evidenced by the appearance of a CO-oxidation related "pre-peak" between 150 and 540 mV and by a shift of the maximum of the main CO oxidation peak towards negative directions, from 820 mV to about 710 mV (vs. reversible hydrogen electrode) in the CO_{ads} stripping voltammogram. In fact, performance exceeding that of the PtRu/C benchmark was observed in H_2 -purged CO_{ads} stripping. At the same time, considerable stability for this electrocatalyst was also demonstrated.