



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007133730/09, 09.02.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.02.2006

(30) Конвенционный приоритет:
10.02.2005 US 11/054,587

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2009

(45) Опубликовано: 10.07.2010 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4522894 A, 11.06.1985. RU 2003116515
A, 10.10.2004. RU 2175799 C2, 10.11.2001. US
4569924 A, 11.02.1986. US 6232264 B1,
15.05.2001.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 10.09.2007

(86) Заявка РСТ:
US 2006/004402 (09.02.2006)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/086457 (17.08.2006)

Адрес для переписки:
119034, Москва, Пречистенский пер., 14,
стр.1, 4 этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк.",
В.Н.Дементьеву

(72) Автор(ы):

**АДЗИК Радослав Р. (US),
ХУАНГ Тао (US)**

(73) Патентообладатель(и):

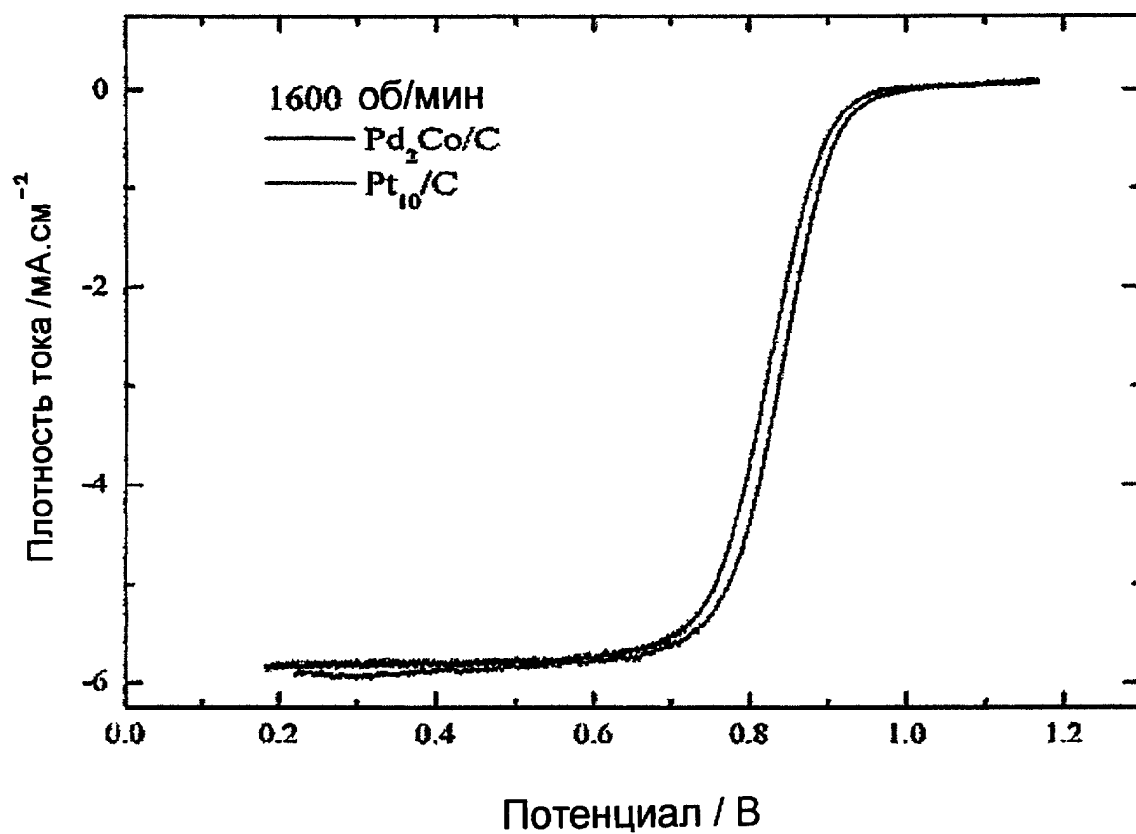
**БРУКХЕЙВЕН САЙЕНС
ЭССОУШИИТС (US)**

(54) ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к наночастицам сплава палладий-кобальт, используемым в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода в топливных элементах. Палладий-кобальтовые катализаторы особенно пригодны в качестве компонентов катода в реакциях восстановления кислорода в топливных элементах. Согласно изобретению топливный элемент включает: (i) катод для восстановления кислорода, композицию бинарного сплава палладий-кобальт,

содержащую наночастицы, как минимум, нульвалентного палладия и нульвалентного кобальта, причем указанный сплав соответствует формуле $Pd_{1-x}Co_x$, где x имеет минимальное значение примерно 0.1 и максимальное значение примерно 0.9 и связан с электропроводящим носителем; (ii) анод; (iii) электрический проводник, связывающий указанный катод для восстановления кислорода с указанным анодом; и (iv) протон-проводящую среду, контактирующую с указанными катодом и анодом. Техническим результатом является высокая каталитическая



Фиг. 1

RU 2 3 9 4 3 1 1 C 2

RU 2 3 9 4 3 1 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)*H01M* 8/10 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007133730/09, 09.02.2006**(24) Effective date for property rights:
09.02.2006(30) Priority:
10.02.2005 US 11/054,587(43) Application published: **20.03.2009**(45) Date of publication: **10.07.2010 Bull. 19**(85) Commencement of national phase: **10.09.2007**(86) PCT application:
US 2006/004402 (09.02.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/086457 (17.08.2006)

Mail address:
**119034, Moskva, Prechistenskij per., 14, str.1, 4
ehtazh, "Goulingz Internehsnl Ink.",
V.N.Dement'evu**

(72) Inventor(s):

**ADZIK Radoslav R. (US),
KhUANG Tao (US)**

(73) Proprietor(s):

BRUKKheJVEN SAJENS EhSSOUSHITS (US)**(54) FUEL ELEMENT AND METHOD OF ITS APPLICATION**

(57) Abstract:

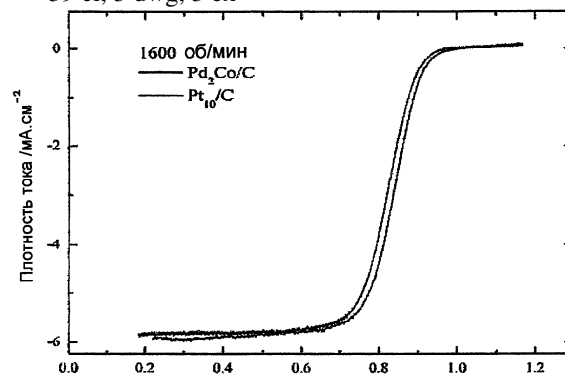
FIELD: electrical engineering.

SUBSTANCE: palladium-cobalt catalysts are particularly suitable for use as cathode components in reactions of oxygen reduction in fuel elements. In compliance with this invention, fuel element comprises: (i) cathode for oxygen reduction, composition of palladium-cobalt binary alloy containing nano-particles of at least zero-valent palladium and zero-valent cobalt. Note here that said alloy corresponds to $Pd_{1-x}Co_x$ formulation, where x varies from approximately 0.1 to approximately 0.9, and is connected with electrically conducting carrier; (ii) stands for anode; (iii) stands for electric conductor connecting said oxygen reduction cathode with said anode, and (iv) stands for proton-containing medium in contact with said cathode and

anode.

EFFECT: high catalytic activity of catalyst in oxygen reduction, lower costs.

39 cl, 3 dwg, 3 ex



Потенциал / В

Фиг. 1

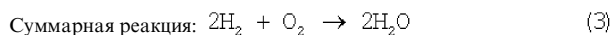
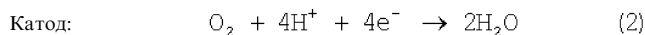
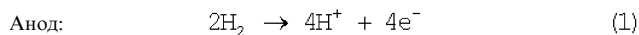
Предпосылки создания изобретения

Настоящее изобретение относится к наночастицам сплава палладий-кобальт, используемым в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода в топливных элементах. Было установлено, что наночастицы палладий-кобальт по
5 настоящему изобретению проявляют по меньшей мере такую же каталитическую активность, как весьма дорогостоящие наночастицы платины, и представляют собой значительно более дешевую альтернативу платине.

«Топливный элемент» является устройством, в котором химическая энергия превращается в электрическую. В типичном топливном элементе газообразное топливо, такое как водород, подают на анод (отрицательный электрод), а окислитель, такой как кислород, подают на катод (положительный электрод). При окислении топлива на аноде происходит отрыв электронов от топлива во внешний контур, который связывает анод и катод. В свою очередь, окислитель восстанавливается на
15 катоде электронами от окисляемого топлива. Электрический контур дополняется потоком ионов через электролит, что приводит к химическому взаимодействию электродов. Обычно электролит находится в виде протонпроводящей полимерной мембраны между анодным и катодным пространствами, которая сама по себе является электрическим изолятором. Хорошо известным примером такой протонообменной мембраны является NATION®.

Топливный элемент содержит компоненты, типичные для электрической батареи, однако он отличается от нее в нескольких аспектах. Батарея - это устройство для хранения энергии, в котором доступная энергия определяется количеством
25 химического реагента, хранимого в батарее. Батарея будет производить электрическую энергию за счет расходования хранимых химических элементов. Напротив, топливный элемент является устройством для превращения энергии, которое способно производить электрическую энергию по мере того, как топливо и окислитель подаются на электроды.

В типичном топливном элементе с протонообменной мембраной (РЕМ) водород подается на анод и кислород подается на катод. Водород окисляется с образованием протонов за счет отрыва электронов во внешний контур. Кислород восстанавливается на катоде с образованием восстановленных соединений кислорода. Протоны
35 проходят через протонпроводящую мембрану в катодное пространство и реагируют с восстановленным кислородом с образованием воды. В типичном водород/кислородном топливном элементе протекают следующие реакции:



Во многих системах топливных элементов водородное топливо получают превращением с выделением водорода топлива на основе углеводородов, таких как метан, или на основе окисгенированных углеводородов, таких как метанол, с помощью процесса, известного как «риформинг». Процесс риформинга обычно включает реакцию либо метана, либо метанола с водой при нагревании для получения
50 водорода наряду с побочными продуктами - диоксидом углерода и монооксидом углерода.

В других топливных элементах, известных как «прямые» топливные элементы или топливные элементы «без риформинга», происходит прямое окисление топлива без

предварительного получения водорода с помощью риформинга. Например, с 1950-х годов известно, что первичные спирты, в частности метанол, можно окислять непосредственно. Соответственно предпринимались попытки разработать топливный элемент с так называемым «прямым окислением метанола» ввиду того преимущества, что при этом отсутствует промежуточная стадия превращения.

Для того чтобы реакции окисления и восстановления в топливном элементе протекали с необходимыми скоростями и при нужных потенциалах, необходимы катализаторы электрохимических процессов. Катализаторы электрохимических процессов - это катализаторы, которые ускоряют электрохимические реакции и таким образом позволяют осуществлять работу топливных элементов при более низком перенапряжении. Поэтому в отсутствие катализатора электрохимического процесса типичная электродная реакция будет протекать, если она вообще будет протекать, при очень высоких перенапряжениях. На анодах и катодах топливных элементов предпочтительны катализаторы электрохимических процессов на основе нанесенных сплавов платины и палладия благодаря высокой каталитической активности платины.

Однако платина является очень дорогостоящим металлом. Фактически необходимое содержание платины в катализаторах электрохимических процессов является все еще слишком высоким для массового промышленного производства топливных элементов.

Соответственно предпринимались попытки снизить количество платины в катализаторах электрохимических процессов. Например, в качестве катализаторов электрохимических процессов предлагали наночастицы платины (см., например, патенты США 6007934 и 4031292). Кроме того, изучали наночастицы сплавов платины, таких как сплав платина-палладий (см., например, патент США 6232264; Solla-Gullon, J., et al., «Электрохимические и электрокаталитические свойства наночастиц сплава платина-палладий», *Electrochem. Commun.*, 4, 9; 716 (2002) and Holmberg, K., «Синтез наноматериалов в матрицах поверхностно-активных веществ», *J. Colloid Interface Sci.*, 274; 355 (2004)).

В патенте США 6670301 B2, Adzic et al., изучены монослои атомов платины на наночастицах рутения. Покрытые платиной наночастицы рутения используют в топливных элементах в качестве анодных катализаторов, устойчивых к монооксиду углерода. См. также: Brankovic, S.R., et al., «Сверхмонослои Pt на частицах Ru. Новый электрокатализатор катализатор для топливного элемента с низким содержанием Pt, высокоустойчивый по отношению к CO», *Electrochem. Solid State Lett.*, 4, p.A217 (2001); и Brankovic, S. R., et al., «Спонтанное отложение Pt на поверхности Ru(0001)», *J. Electroanal. Chem.*, 503: 99 (2001), в котором также раскрыты монослои платины на наночастицах рутения.

Однако описанные выше наночастицы на основе платины все-таки требуют присутствия дорогой платины. Фактически в большинстве известных наночастиц на основе платины требуются высокие концентрации платины.

Поэтому существует необходимость в новых неплатиновых катализаторах электрохимических процессов, способных катализировать электрокаталитическое восстановление кислорода, активность которых сравнима с активностью платины или ее сплавов. Ни в одном из описанных выше известных патентов не раскрыты неплатиновые наночастицы, столь же активные в электрохимическом восстановлении кислорода, как платина. Настоящее изобретение относится к таким неплатиновым катализаторам электрокаталитического восстановления кислорода.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к палладий-кобальтовым частицам и их использованию в качестве катализаторов электровосстановления кислорода. Палладий-кобальтовые катализаторы особенно пригодны в качестве компонентов катода в реакциях восстановления кислорода в топливных элементах.

Соответственно в одном варианте изобретение относится к топливному элементу с катодом, на котором происходит восстановление кислорода, содержащим частицы палладий-кобальт, связанные с электропроводящим носителем. Электропроводящим носителем в топливном элементе предпочтительно является сажа, графитизированный уголь, графит или активированный уголь.

В топливном элементе катод для восстановления кислорода связан с анодом через электрический проводник. Кроме того, топливный элемент содержит анод и ионпроводящую среду, предпочтительно протонпроводящую среду.

Протонпроводящая среда тесно контактирует с катодом, где происходит восстановление кислорода, и с анодом. Топливный элемент генерирует энергию при контакте анода с источником топлива и контакте катода с кислородом.

Распространенные источники топлива для топливного элемента, описанные выше, включают, например, газообразный водород, спирт, такой как метанол или этанол, метан и бензин. Кроме того, спирт, метан или бензин можно не подвергать риформингу, или же их можно подвергнуть риформингу для получения соответствующего продукта риформинга, например продукта риформинга метанола.

Газообразный кислород можно подавать на катод, где происходит восстановление кислорода, в виде чистого кислорода. Более предпочтительно подавать кислород в виде воздуха. Альтернативно можно подавать газообразный кислород в виде смеси кислорода и одного или более инертных газов.

Предпочтительно, чтобы частицы палладий-кобальт в описанном выше топливном элементе были наночастицами палладий-кобальт. Наночастицы палладий-кобальт предпочтительно имеют размер примерно три-десять нанометров. Более предпочтительно, чтобы наночастицы палладий-кобальт имели размер примерно пять нанометров.

Наночастицы палладий-кобальт состоят, как минимум, из палладия и кобальта. Например, в одном варианте палладий и кобальт образуют бинарный сплав, соответствующий формуле $Pd_{1-x}CO_x$, где x минимально равен примерно 0.1 и максимально примерно 0.9. Более предпочтительно, когда x равен минимально примерно 0.2 и максимально 0.6. Более предпочтительно, когда x равен примерно 0.5. Еще более предпочтительно, когда x равен примерно 0.3.

В следующем варианте наночастицы палладий-кобальт включают один или более металлов, отличных от палладия и кобальта, с образованием более сложного сплава. Предпочтительно, чтобы один или более металлов, отличных от палладия и кобальта, представляли собой переходные металлы. Более предпочтительно, чтобы переходные металлы были 3d-переходными металлами.

В одном варианте наночастицы палладий-кобальт представляют собой наночастицы тройного сплава, состоящего из палладия, кобальта и металла, отличного от палладия и кобальта. Например, наночастицы тройного сплава могут состоять из палладия, кобальта и 3d-переходного металла, отличного от палладия и кобальта. Более предпочтительно M выбирать из группы, состоящей из никеля и железа. Состав тройного сплава можно представить формулой $Pd_{1-x-y}CO_xM_y$, где M является 3d-переходным металлом, отличным от палладия и кобальта. Предпочтительно, чтобы сумма x и y была равна минимально 0.1 и максимально 0.9.

В другом варианте наночастицы палладий-кобальта представляют собой наночастицы четверного сплава, состоящие из палладия, кобальта и двух металлов, отличных от палладия и кобальта. Состав четверного сплава можно представить формулой $Pd_{1-x-y-z}CO_xM_yN_z$, где М и N каждый независимо являются 3d-переходным металлом, отличным от кобальта. Предпочтительно, чтобы сумма x, y и z была равна минимально 0.1 и максимально 0.9.

В частицах палладий-кобальт палладий и кобальт могут находиться в гомогенной фазе, в гетерогенной фазе или в комбинации этих фаз.

В гомогенной фазе палладия-кобальта палладий и кобальт равномерно распределены в частице на молекулярном уровне. В гетерогенной фазе палладий-кобальт палладий и кобальт распределены в частице неравномерно. Например, в одном варианте наночастицы палладий-кобальт состоят из ядра палладия, покрытого кобальтовой оболочкой. В другом варианте наночастицы палладий-кобальт состоят из ядра кобальта, покрытого палладиевой оболочкой.

Кроме того, изобретение относится к способам получения электрической энергии с использованием частиц палладий-кобальт, описанных выше. Способ включает контактирование катода с кислородом для восстановления кислорода в описанном выше топливном элементе и контактирование анода описанного выше топливного элемента с источником топлива.

В другом варианте изобретение относится к способу восстановления газообразного кислорода. В одном варианте способ использует описанные выше наночастицы палладий-кобальт для восстановления газообразного кислорода. Наночастицы палладий-кобальт могут быть в виде твердого вещества или альтернативно могут быть диспергированы или суспендированы в жидкой фазе, которая контактирует с газообразным кислородом. В другом варианте восстановления кислорода наночастицы палладий-кобальт связаны с носителем.

Изобретение позволяет создать катализаторы электрокаталитического восстановления кислорода в топливных элементах без использования дорогостоящей платины в катоде для восстановления кислорода. Предлагаемые палладий-кобальтовые катализаторы электрокаталитического восстановления кислорода не содержат платины и в то же время обладают каталитической активностью в восстановлении кислорода, близкой к активности катализаторов электрохимического восстановления на основе платины.

Краткое описание фигур

Фигура 1. Сравнение поляризационных кривых кинетики восстановления кислорода на Pd_2Co/Co и Pt_{10}/C в растворе 0.1M $HClO_4$ на вращающемся дисковом электроде при скорости вращения 1600 об/мин.

Фигура 2. Удельные по массе активности катализатора Pd_2Co в сравнении с промышленным Pt-катализаторам при потенциалах 0.80V и 0.85V.

Фигура 3. Поляризационные кривые, полученные на вращающемся дисковом электроде (RRDE), при восстановлении кислорода в присутствии наночастиц Pd_2Co в 0.1M растворе $HClO_4$.

Подробное описание изобретения

Один вариант изобретения относится к частицам палладий-кобальт, которые функционируют в качестве катализаторов электрохимического восстановления кислорода.

Частицы палладий-кобальт состоят, как минимум, из нульвалентного палладия и нульвалентного кобальта. Например, в одном варианте частицы палладий-кобальт

состоят из бинарного сплава палладий-кобальт.

Бинарный сплав палладий-кобальт можно представить формулой $Pd_nCo(1)$. В формуле (1) n представляет число атомов палладия, приходящееся на атом кобальта, т.е. соотношение $Pd:Co$ ($n:1$). Соответственно Pd_2Co представляет бинарный сплав со стехиометрическим составом из двух атомов палладия на атом кобальта ($PdCo$ 2:1). Подобным образом Pd_4Co представляет бинарный сплав со стехиометрическим составом из четырех атомов палладия на атом кобальта ($PdCo$ 4:1).

Альтернативно такой бинарный сплав палладий-кобальт можно представить формулой $Pd_{1-x}Co_x$ (2). Формула (2) соответствует формуле (1) в том, что x является эквивалентом $1/(n+1)$. Соответственно Pd_2Co по формуле (1) отвечает примерно составу $Pd_{0.67}Co_{0.33}$ по формуле (2). Другими словами, стехиометрический состав $Pd:Co$ 2:1 (Pd_2Co) соответствует примерно мольному составу 67% Pd и 33% Co ($Pd_{0.67}Co_{0.33}$). Аналогично Pd_3Co соответствует $Pd_{0.75}Co_{0.25}$ (мольный состав 75% Pd и 25% Co) и Pd_4Co соответствует $Pd_{0.8}Co_{0.2}$ (мольный состав 80% Pd и 20% Co).

В формуле (2) величина x конкретно не ограничена. Предпочтительно, чтобы x имел минимальное значение примерно 0.01, более предпочтительно 0.05, более предпочтительно 0.1 и даже более предпочтительно минимальное значение примерно 0.2. Предпочтительно, чтобы x имел максимальное значение примерно 0.99, более предпочтительно 0.9, более предпочтительно 0.6 и даже более предпочтительно максимальное значение примерно 0.5. Например, в предпочтительном варианте x имеет минимальное значение примерно 0.2 и максимальное значение примерно 0.6. В более предпочтительном варианте x имеет значение примерно 0.2 и максимальное значение примерно 0.5.

Примеры бинарных палладий-кобальтовых сплавов включают $Pd_{0.1}Co_{0.9}$, $Pd_{0.2}Co_{0.8}$, $Pd_{0.3}Co_{0.7}$, $Pd_{0.4}Co_{0.6}$, $Pd_{0.5}Co_{0.5}$ (т.е. $PdCo$), $Pd_{0.6}Co_{0.4}$, $Pd_{0.66}Co_{0.33}$ (т.е. Pd_2Co), $Pd_{0.7}Co_{0.3}$, $Pd_{0.7}Co_{0.25}$ (т.е. Pd_3Co), $Pd_{0.8}Co_{0.2}$ (т.е. Pd_4Co) и $Pd_{0.9}Co_{0.1}$. Предпочтительна фаза бинарного сплава палладий-кобальт $Pd_{0.7}Co_{0.3}$ или $Pd_{0.66}Co_{0.33}$ (Pd_2Co).

Частицы бинарного сплава палладий-кобальт, рассмотренного выше, могут также включать один или более дополнительных нульвалентных металлов, отличных от палладия и кобальта, с образованием более сложных сплавов. Число дополнительных металлов, отличных от палладия и кобальта, в настоящем изобретении конкретно не ограничено. Соответственно все тройные сплавы, четверные сплавы, пятерные сплавы и более сложные сплавы входят в объем настоящего изобретения.

Подходящие дополнительные металлы могут быть любым металлом или комбинацией металлов, отличных от палладия и кобальта. Например, один или более дополнительных металлов можно выбрать из щелочных, щелочноземельных металлов, металлов основных групп, переходных металлов, лантанидов и актинидов.

Примеры подходящих щелочных металлов включают литий (Li), натрий (Na), калий (K) и рубидий (Rb). Примеры подходящих щелочноземельных металлов включают бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr) и барий (Ba). Примеры подходящих металлов основной группы включают бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьму (Sb), серу (S), селен (Se) и теллур (Te).

Подходящие примеры переходных металлов включают 3d-переходные металлы (ряд переходных металлов, начинающийся со скандия (Sc)); 4d-переходные металлы (ряд переходных металлов, начинающийся с иттрия (Y)) и 5d-переходные металлы (ряд переходных металлов, начинающийся с гафния (Hf)). Примеры переходных 3d-

металлов включают титан (Ti), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), никель (Ni), медь (Cu) и цинк (Zn.). Примеры подходящих 4d-переходных металлов включают молибден (Mo), технеций (Tc), рутений (Ru), родий (Rh), серебро (Ag) и кадмий (Cd).
 5 Примеры подходящих 5d-переходных металлов включают тантал (Ta), вольфрам (W), рений (Re), осмий (Os), иридий (Ir), платину (Pt) и золото (Au).

Примеры подходящих лантанидов включают лантан (La), церий (Ce), неодим (Nd), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd) и тербий (Tb). Примеры подходящих актинидов включают торий (Th), протактиний (Pa), уран (U) и америций (Am).

10 Предпочтительно, чтобы один или более из дополнительных нульвалентных металлов для изготовления сложных сплавов были переходными металлами, отличными от палладия или кобальта. Более предпочтительно, чтобы один или более дополнительных металлов выбирали из группы 3d-переходных металлов. Даже более
 15 предпочтительно, чтобы по меньшей мере один дополнительный металл выбирали либо из никеля (Ni), либо железа (Fe). Золото (Au) является другим предпочтительным дополнительным металлом.

В одном варианте частицы палладий-кобальт включают один дополнительный нульвалентный металл с образованием тройного сплава. Такой тройной сплав можно
 20 представить формулой $Pd_{1-x-y}Co_xM_y$ (3). В формуле (3) M является любым из указанных подходящих металлов. Более предпочтительно, чтобы M был либо никелем, либо железом. Предпочтительно, чтобы x и y каждый независимо был равен примерно 0.01-0.99. Более предпочтительно, чтобы x и y каждый независимо был
 25 равен примерно 0.1-0.9. По правилам химии сумма x и y в формуле (3) должна быть меньше 1. Предпочтительно, чтобы сумма x и y имела минимальное значение примерно 0.1 и максимальное значение примерно 0.9.

Примеры составов тройных сплавов включают классы тройных сплавов палладий-кобальт-железо (Pd-Co-Fe) и палладий-кобальт-никель (Pd-Co-Ni). Конкретные
 30 примеры тройных сплавов палладий-кобальт-железо включают $Pd_{0.1}Co_{0.5}Fe_{0.4}$, $Pd_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.4}$, $Pd_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.2}$, $Pd_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.3}$, $Pd_{0.5}Co_{0.25}Fe_{0.25}$, $Pd_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.1}$, $Pd_{0.7}Co_{0.2}Fe_{0.1}$, $Pd_{0.75}Co_{0.2}Fe_{0.05}$, $Pd_{0.8}Co_{0.1}Fe_{0.1}$, $Pd_{0.8}Co_{0.19}Fe_{0.01}$ и $Pd_{0.9}Co_{0.05}Fe_{0.05}$. Конкретные примеры тройных сплавов палладий-кобальт-никель включают
 35 $Pd_{0.1}Co_{0.5}Ni_{0.4}$, $Pd_{0.2}Co_{0.4}Ni_{0.4}$, $Pd_{0.3}Co_{0.5}Ni_{0.2}$, $Pd_{0.4}Co_{0.3}Ni_{0.3}$, $Pd_{0.5}Co_{0.25}Ni_{0.25}$, $Pd_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1}$, $Pd_{0.7}Co_{0.2}Ni_{0.1}$, $Pd_{0.75}Co_{0.2}Ni_{0.05}$, $Pd_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1}$, $Pd_{0.8}Co_{0.19}Ni_{0.01}$ и $Pd_{0.9}Co_{0.05}Ni_{0.05}$.

В другом варианте частицы палладий-кобальт включают комбинацию двух дополнительных нульвалентных металлов с образованием четверного сплава. Такой
 40 четверной сплав можно представить формулой $Pd_{1-x-y-z}Co_xM_yN_z$ (4). В формуле (4) M и N являются любыми из указанных подходящих металлов. Предпочтительно, чтобы M и N были 3d-переходными металлами. Наиболее предпочтительно, чтобы M и N были либо никелем, либо железом. Конкретные значения x, y и z не ограничены.
 45 Предпочтительно, чтобы x, y и z каждый независимо был равен примерно 0.01-0.99. Более предпочтительно, чтобы x и y каждый независимо был равен примерно 0.1-0.9. По правилам химии сумма x, y и z в формуле (4) должна быть меньше 1. Предпочтительно, чтобы сумма x, y и z имела минимальное значение примерно 0.1 и максимальное значение примерно 0.9.

50 Примером четверных сплавов является класс четверных сплавов палладий-кобальт-железо-никель (Pd-Co-Fe-Ni). Примеры четверных сплавов палладий-кобальт-железо-никель включают $Pd_{0.1}Co_{0.5}Fe_{0.2}Ni_{0.2}$, $Pd_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.2}$, $Pd_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.1}Ni_{0.1}$, $Pd_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.2}Ni_{0.1}$, $Pd_{0.5}Co_{0.25}Fe_{0.2}Ni_{0.05}$, $Pd_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.05}Ni_{0.05}$,

$\text{Pd}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}$, $\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.03}\text{Ni}_{0.02}$, $\text{Pd}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}$,
 $\text{Pd}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.03}\text{Ni}_{0.02}$, $\text{Pd}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}\text{Ni}_{0.4}$ и $\text{Pd}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.01}$.

Бинарные сплавы палладий-кобальт могут быть в гомогенной фазе. В гомогенной фазе палладий-кобальт палладий и кобальт распределены в частице равномерно на молекулярном уровне.

Альтернативно бинарные сплавы палладий-кобальт могут находиться в гетерогенной фазе. В гетерогенной фазе палладий-кобальта палладий и кобальт распределены в частице неравномерно. Например, в гетерогенной фазе палладий-кобальт в частицах палладий-кобальт отдельные зерна палладия могут быть смешаны с отдельными зернами кобальта. Альтернативно в гетерогенной фазе палладий-кобальт ядро палладия может быть окружено оболочкой кобальта и наоборот.

Рассмотренный выше гетерогенный бинарный сплав палладий-кобальт может включать любой из приведенных выше дополнительных металлов с образованием гетерогенных тройных, четверных и более сложных сплавов, содержащих палладий и кобальт. Например, гетерогенный тройной или четверной сплав может включать отдельные зерна палладия и кобальта, смешанные с зернами одного или более других металлов, таких как никель и железо. Альтернативно, гетерогенный тройной или четверной сплав может содержать ядро другого металла, такого как никель, железо, золото, серебро или рутений, окруженное гетерогенным ядром палладия и кобальта.

Альтернативно, гетерогенный сплав палладий-кобальт может состоять из гомогенной или гетерогенной фазы палладий-кобальт и компонента из ненульвалентного металла. Компоненты ненульвалентного металла включают карбиды металлов, нитриды металлов, фосфиды металлов, сульфиды металлов, оксиды металлов и органические вещества. Примеры карбидов металлов включают карбид кремния и карбид ванадия. Примеры нитридов металлов включают нитрид галлия и нитрид титана. Примеры фосфидов металлов включают фосфид галлия и фосфид железа. Примеры оксидов металлов включают оксид кремния, оксид титана, оксид железа, оксид алюминия, оксид вольфрама и оксид лития. Примерами органических веществ являются пластмассы и полимеры.

Соответственно гетерогенные частицы палладий-кобальт могут состоять из гомогенной или гетерогенной оболочки палладий-кобальт на ядре, например, из оксида кремния, оксида титана, оксида алюминия, оксида железа, соли металла, полимера, угля и т.п.

Кроме того, частица палладий-кобальт может содержать комбинацию гомогенного и гетерогенного компонентов. Например, такая частица палладий-кобальт может содержать гомогенное ядро палладий-кобальт, привязанное к оболочке из кобальта. Другая такая частица палладий-кобальт может содержать гомогенную фазу палладия-кобальта внутри одной или более прослоек из палладия или кобальта.

Частицы палладий-кобальт могут иметь любую из нескольких морфологий. Например, частицы могут быть приблизительно сферическими, кубоктаэдрическими, в форме стержней, кубическими, пирамидальными, аморфными и т.п.

Частицы палладий-кобальт могут также иметь различное окружение. Частицы могут, например, представлять собой агломераты, мицеллы, упорядоченные слои или быть «гостем» в такой матрице, как цеолит или полимер со систематической структурой и т.п.

Размер частиц палладий-кобальт конкретно не ограничен. Например, в одном варианте частицы палладий-кобальта имеют нанометровый размер от нескольких нанометров до примерно сотен нанометров. В другом варианте частицы имеют

размер от сотен нанометров до десятков или сотен микрон, т.е. они являются микрочастицами. В еще одном варианте размер частиц находится в интервале от сотен микрон до нескольких миллиметров.

Предпочтительно, чтобы минимальный размер частиц палладий-кобальт составлял 1 микрон, более предпочтительно 500 нанометров, более предпочтительно 100 нанометров и даже еще более предпочтительно 10 нанометров. Предпочтительно, чтобы максимальный размер частиц составлял 1 миллиметр, более предпочтительно 500 микрон, более предпочтительно 100 микрон и даже еще более предпочтительно 10 микрон.

Частицы палладий-кобальт могут содержать на поверхности следы химических веществ. Примеры следовых химических веществ включают оксиды, галогены, монооксид углерода и т.п., поскольку следы этих веществ не исключают возможности намеченного использования частиц. Однако, например, для использования в топливных элементах предпочтительно, чтобы частицы не содержали на поверхности оксидов или монооксида углерода.

Частицы палладий-кобальт можно синтезировать разными способами. Известные специалистам в этой области способы синтеза таких частиц включают способы химического восстановления в жидкой фазе, химического парового отложения (CVD), термического разложения, физического парового отложения (PVD), реактивного распыления, электроотложения, лазерного пиролиза и золь-гель технологию.

Например, в одном варианте частицы палладия, предпочтительно наночастицы, суспендируют в растворе, содержащем соль кобальта, к которому добавляют подходящий восстановитель. Восстановитель должен обладать способностью к восстановлению окисленного кобальта. Восстановление кобальта в присутствии наночастиц палладия приводит, по меньшей мере в начальный момент, к образованию наночастиц палладия, покрытых кобальтом. Практически любая соль кобальта является подходящей в данном изобретении. Примеры подходящих солей кобальта включают хлорид кобальта (II), ацетат кобальта (II), карбонат кобальта (II), нитрат кобальта (II) и сульфат кобальта (II). Подходящие восстановители для восстановления кобальта (II) включают боргидриды, гипофосфиты и гидразин. Примеры боргидридов включают боргидрид натрия, боргидрид лития и аминокборгидрид лития. Примеры гипофосфитов включают гипофосфит натрия и гипофосфористую кислоту.

Альтернативно наночастицы кобальта можно суспендировать в растворе, содержащем соль палладия. Ионы палладия в составе соли палладия спонтанно восстанавливаются в присутствии наночастиц кобальта, т.к. палладий имеет гораздо более положительный потенциал восстановления, чем кобальт. Спонтанное восстановление палладия приводит, по меньшей мере в начальный момент, к наночастицам кобальта, покрытым палладием. Для данного изобретения подходит практически любая соль палладия. Примеры подходящих солей палладия включают тетраамминпалладий(II) хлорид, хлорид палладия(II), ацетилацетонат палладия(II), цианид палладия(II), ацетат палладия(II) и сульфат палладия(II).

В обычных условиях способность палладия диффундировать в кобальт и способность кобальта диффундировать в палладий обычно высоки. Соответственно в обычных условиях любые образовавшиеся частицы палладия, покрытого кобальтом, или кобальта, покрытого палладием, постепенно реорганизуются в частицы, содержащие гомогенные сплавы палладия и кобальта. Скорость превращения в гомогенный палладий-кобальтовый сплав зависит от нескольких факторов, наиболее заметно от температуры. Чем выше температура, при которой находятся такие

гетерогенные частицы палладий-кобальт, тем быстрее такие частицы превратятся в гомогенную фазу палладия и кобальта. Фактически такие гетерогенные частицы палладий-кобальт для более быстрого превращения частиц в гомогенную фазу палладия-кобальта можно целенаправленно нагреть до высокой температуры.

В другом варианте наночастицы палладий-кобальт готовят восстановлением раствора, содержащего смесь соли палладия и соли кобальта. Восстановитель способен восстановить как ионы палладия, так и ионы кобальта. Поскольку кобальт труднее восстановить, чем палладий, восстановители, описанные выше для кобальта, можно также использовать и в этом варианте.

В другом варианте наночастицы палладий-кобальт готовят суспендированием наночастиц палладия в растворе, содержащем соль кобальта(II). Предпочтительно, чтобы наночастицы палладия были связаны с углеродным носителем. Жидкую фазу из полученной суспензии затем удаляют упариванием, после чего остается смесь наночастиц палладия и сухой соли кобальта(II). Высушенную смесь затем нагревают или прокаливают на воздухе и/или прокаливают при высокой температуре в присутствии водорода в течение времени, необходимого для полного восстановления кобальта(II). Подходящей температурой нагревания и прокаливания может быть, например, температура 400-800°C. Необходимое время для нагревания или прокаливания при таких температурах может составить, например, от одного до четырех часов.

В альтернативном воплощении указанного варианта соль палладия и соль кобальта смешивают в растворе. Жидкую фазу удаляют из раствора испарением, после чего остается высушенная смесь солей палладия и кобальта. Высушенную смесь затем нагревают или прокаливают, как описано выше.

В еще одном варианте пар или плазму, содержащую ионизированные или нульвалентные атомы кобальта, приводят в контакт с частицами палладия для нанесения слоя кобальта на частицы палладия. Альтернативно пар или плазму, содержащую ионизированные или нульвалентные атомы палладия, приводят в контакт с частицами кобальта для нанесения слоя палладия на частицы кобальта. Альтернативно пару или плазму, содержащим как кобальт, так и палладий, дают сконденсироваться с образованием частиц гомогенного сплава палладия и кобальта.

В любом из описанных выше вариантов при синтезе частиц палладий-кобальт можно добавлять другой подходящий металл, смесь металлов, соль металла или смесь солей металлов, отличных от палладия и кобальта, для получения частиц тройных, четверных и более сложных сплавов. Например, к суспензии наночастиц палладия в жидкую фазу можно добавить соль кобальта или соль никеля. После восстановления подходящим восстановителем получают частицы Pd-Co-Ni. Или, например, соль палладия, соль кобальта и соль никеля или альтернативно соль палладия, соль кобальта и соль железа или альтернативно соль палладия, соль кобальта, соль железа и соль никеля можно смешать в растворе, жидкую фазу удалить и высушенную смесь прогреть и/или прокалить для получения частиц Pd-Co-Ni, Pd-Co-Fe и Pd-Co-Ni-Fe соответственно.

Частицы палладий-кобальт могут быть в любой подходящей форме. Например, частицы могут быть в твердом состоянии, в частности в порошке. Порошок может быть ненанесенным или, альтернативно, быть связанным с носителем.

Носитель может быть любым. Например, в качестве носителя можно использовать уголь, оксид алюминия, алюмосиликат, оксид титана, оксид циркония, карбонат кальция, сульфат бария, цеолит, междоузельную глину и т.п.

Частицы палладий-кобальт можно также суспендировать или диспергировать в жидкой фазе. Жидкой фазой может быть любая жидкая фаза. Например, жидкая фаза может быть на основе воды. Жидкая фаза на основе воды может представлять собой только воду или может включать другой подходящий растворитель. Например,
 5 жидкая фаза на основе воды может быть водно-спиртовой смесью.

Альтернативно жидкая фаза может включать органический растворитель. Примеры подходящих органических растворителей включают ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, толуол, метиленхлорид, хлороформ, гексаны, глим, диэтиловый
 10 эфир и т.п.

Частицы палладий-кобальт могут также включать при необходимости любые подходящие лиганды, связанные с металлом, или поверхностно-активные вещества, связанные или ассоциированные с поверхностью частиц палладий-кобальт. Примеры лигандов, связанных с металлом, включают фосфины, амины и тиолы. Более
 15 конкретные примеры лигандов, связанных с металлом, включают триалкилфосфины, трифенилфосфины и их производные, дифосфины, пиридины, триалкиламины, диамины, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), тιοфенол, алкилмеркаптаны и их алкиленокси-, этиленокси- и поли(этиленокси)-производные и
 20 т.п. Примеры поверхностно-активных веществ включают поливиниловый спирт, поливинилпирролидинон, альбумин, полиэтиленгликоли, додецилсульфат натрия, соли жирных кислот и т.п.

Следующий вариант изобретения относится к катоду для восстановления кислорода, содержащему описанные выше частицы палладий-кобальт. Другой
 25 вариант изобретения относится к топливному элементу, содержащему частицы палладий-кобальт и/или описанный выше катод для восстановления кислорода.

При использовании в катоде для восстановления кислорода или в катализаторах электрохимического восстановления кислорода в топливных элементах частиц
 30 палладий-кобальт предпочтительно, чтобы их размер составлял от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров, т.е. чтобы это были наночастицы. Кроме того, для указанных областей применения размер частиц палладий-кобальт является критическим. По мере уменьшения размера частиц повышается их чувствительность к окислению. С другой стороны, при увеличении размера частиц
 35 уменьшается величина поверхности частиц. Уменьшение величины поверхности вызывает нежелательное снижение каталитической активности и эффективности.

Соответственно предпочтительно, чтобы частицы палладий-кобальт были наночастицами с минимальным размером примерно 3 нанометра и более
 40 предпочтительно с минимальным размером примерно 5 нанометров. Предпочтительно, чтобы наночастицы палладий-кобальт имели максимальный размер примерно 500 нанометров, более предпочтительно максимальный размер 100 нанометров, даже еще более предпочтительно максимальный размер примерно 50 нанометров и наиболее предпочтительно максимальный размер примерно 10
 45 нанометров.

Соответственно в одном варианте наночастицы палладий-кобальт имеют минимальный размер примерно 3 нанометра и максимальный размер примерно 10 нанометров. Предпочтительно, чтобы максимальный размер наночастиц палладий-
 50 кобальт не превышал примерно 12 нанометров. Наиболее предпочтительно, чтобы наночастицы имели размер примерно 5 нанометров.

При использовании в электрокаталитическом восстановлении кислорода в топливных элементах предпочтительно, чтобы носитель был электропроводящим.

Примеры электропроводящих носителей включают сажу, графитизированный уголь, графит и активированный уголь. Предпочтительно, чтобы электропроводящий носитель был мелко измельченным.

Топливный элемент данного изобретения включает катод для восстановления кислорода, содержащий описанные выше частицы палладий-кобальт, предпочтительно связанные с электропроводящим носителем. Топливный элемент также включает анод для окисления топлива. Электрический проводник связывает катод и анод, что обеспечивает электрический контакт между катодом и анодом.

Катод для восстановления кислорода и анод в топливном элементе находятся также в тесном контакте с ионпроводящей средой. Предпочтительно, чтобы ионпроводящая среда была протонпроводящей. Протонпроводящая среда создает только протоны и соответственно отделяет топливо от кислорода. Протонпроводящая среда может быть в любой из нескольких подходящих форм, например, в жидкой, твердой или полутвердой. Предпочтительной протонпроводящей мембраной является перфторированный полимер NAFION®.

Анод топливного элемента может быть любым известных анодом. Например, анод может быть нанесенной или ненанесенной платиной или сплавом платины. Анод может также включать катализатор, устойчивый к монооксиду углерода. Такие устойчивые к монооксиду углерода аноды включают многие сплавы платины. Хороший анод, устойчивый к монооксиду углерода и содержащий тонкий моноатомный слой платины на наночастицах рутения, был раскрыт Adzic et al. (патент США 6670301 B2). Указанный выше патент Adzic et al. включен здесь ссылкой во всей полноте.

Кроме того, катод для восстановления кислорода и/или топливный элемент изобретения, как описано выше, могут быть компонентами устройства, в частности электронного устройства. Например, катод для восстановления кислорода и/или топливный элемент могут функционировать для получения электрической энергии в портативном компьютере, сотовом телефоне, автомобиле и космическом аппарате. Топливный элемент в таких устройствах обладает тем преимуществом, что он компактный, легкий и включает мало движущихся частей.

В следующем варианте изобретение относится к способу производства электрической энергии в топливном элементе из источника кислорода и источника топлива. Описанный топливный элемент становится операционным, т.е. генерирует электрическую энергию, при контакте катода для восстановления кислорода с газообразным кислородом и контакте анода с источником топлива.

Газообразный кислород можно подавать на катод восстановления кислорода в виде чистого кислорода. Более предпочтительно подавать кислород в виде воздуха. Альтернативно можно подавать газообразный кислород в виде смеси кислорода и одного или более инертных газов. Например, кислород можно подавать в смесях кислород-аргон или кислород-азот.

Источники топлива включают, например, газообразный водород и спирты. Примеры подходящих спиртов включают метанол и этанол. Спирт можно не подвергать или подвергать риформингу. Примером спирта после риформинга является продукт риформинга метанола. Примеры других топлив включают метан, бензин, муравьиную кислоту и этиленгликоль. Для получения топлива, более пригодного для существующих топливных элементов, предпочтительно подвергать риформингу бензин и метан.

В другом варианте изобретение относится к способу восстановления газообразного

кислорода. В одном варианте способ использует для восстановления газообразного кислорода частицы палладий-кобальт. При восстановлении кислорода частицы палладий-кобальт могут быть в виде, например, нанесенного порошка или гранулированного твердого вещества или альтернативно в виде нанесенной дисперсии или суспензии в жидкой фазе. Альтернативно при восстановлении газообразного кислорода частицы палладий-кобальт могут быть связаны с носителем.

Ниже приведены примеры для иллюстрации и описания лучшего варианта изобретения в настоящее время. Однако объем изобретения не ограничивается приведенными примерами.

Пример 1

Приготовление частиц палладий-кобальт

Способ А: Смешали 23 мг тетраамминпалладий(II) хлорида $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9%) и 40 мг частиц угля (Vulcan XC-72, E-Tek) с 200 мл воды и обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин. Раствор 0.1 г боргидрида натрия NaBH_4 (Alfa Aesar, 99.9%) в 20 мл воды добавили к раствору палладия. Смесь перемешивали тридцать минут до завершения реакции, затем отфильтровали продукт - нанесенные на уголь наночастицы палладия (Pd/C) и промыли избытком 2-3 л воды. При модифицировании Pd/C кобальтом использовали следующие два соотношения палладия и кобальта:

Для образца палладий:кобальт 4:1 ($\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$) 50 мг Pd/C и 2.3 мл 0.01 М водного раствора хлорида кобальта(II) (CoCl_2) смешали в 200 мл воды и обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин. Раствор 0.02 г NaBH_4 в 20 мл воды добавили к смеси. Смесь перемешивали еще тридцать минут. Конечный продукт ($\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$) отфильтровали и промыли избытком 2-3 л воды.

Для образца палладий:кобальт 2:1 ($\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$) использовали приведенную выше методику синтеза $\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$ за исключением того, что использовали 4.6 мл водного раствора 0.01 М CoCl_2 и 0.04 г NaBH_4 .

Способ В (термический): Смешали 23 мг тетраамминпалладий (II) хлорида $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9%) и 40 мг частиц угля (Vulcan XC-72, E-Tek) с 40 мл воды, обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин и сушили при 80°C. Смесь нагрели до 400°C в водороде в течение двух часов для восстановления палладия до Pd/C. Для образца палладий:кобальт 4:1 ($\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$) 50 мг Pd/C и 2.3 мл 0.01 М водного раствора CoCl_2 смешали в 40 мл воды, обработали ультразвуком в течение 15 мин и сушили при 80°C. Затем смесь нагрели до 400°C в водороде в течение одного часа и прокалили при 800°C в течение одного часа. Для образца палладий:кобальт 2:1 ($\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$) использовали приведенную выше методику синтеза $\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$ за исключением того, что использовали 4.6 мл водного раствора 0.01 М CoCl_2 .

Пример 2

Приготовление вращающегося дискового электрода из частиц палладий-кобальт

Для приготовления электрода с наночастицами Pd_2Co готовили дисперсию наночастиц Pd_2Co на угольной подложке ($\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$) с помощью ультразвукового облучения $\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$ в воде в течение примерно 5-10 мин до получения однородной суспензии. Затем пять микролитров этой суспензии помещали на стеклянный угольный дисковый (GC) электрод и сушили на воздухе.

Пример 3

Определение электрокаталитической активности наночастиц палладий-кобальт

Каталитическую активность в электрохимическом восстановлении кислорода наночастиц палладий-кобальт (Pd_2Co), приготовленных способом А настоящего

изобретения, сравнили с активностью наночастиц платины (Pt_{10}/C) (см. фиг.1). На кривых поляризации фиг.1 Pt_{10}/C относится к концентрации платины 10 нмоль платины на угольном носителе. Концентрация палладия в Pd_2Co/C составляла 16 нмоль палладия. Кривые поляризации снимали на вращающемся дисковом электроде, приготовленном, как описано в примере 2, и работающем на скорости 1600 об/мин при скорости развертки 20 мВ/с в 0.1 М растворе $HClO_4$.

Как видно из кривых поляризации на фиг.1, активность наночастиц Pd-Co сравнима с активностью наночастиц платины (Pt_{10}/C). Например, оба типа наночастиц характеризуются потенциалом полуволны примерно 0.84 В и очень высоким положительным потенциалом в начале восстановления кислорода (т.е. 0.95-1 В).

Помимо кривых поляризации, удобным способом сравнения активности разных электрокатализаторов является сравнение их удельной (по массе) активности. На фиг.2 сравнивают удельную (по массе Pt) активность наночастиц платины при концентрации 10 нмоль Pt на угольном носителе (Pt/C) с удельной активностью наночастиц палладий-кобальт при концентрации 16 нмоль Pd на углеродном носителе (Pd_2Co/C). Левая часть точек соответствует удельной (по массе) активности при 0.80 В. Правая часть точек соответствует удельной (по массе) активности при 0.85 В. Фиг.2 показывает, что наночастицы палладий-кобальт настоящего изобретения имеют активность, сравнимую с активностью наночастиц платины.

Поляризационные кривые восстановления кислорода были также измерены на наночастицах Pd_2Co с помощью электрода с вращающимся кольцевым диском (RRDE) в 0.1 М растворе $HClO_4$ (см. фиг.3). Кривые снимали при скорости развертки 20 мВ/с, при потенциале кольца 1.27 В и величинах поверхности кольца и диска 0.037 и 0.164 cm^2 соответственно. Скорости вращения (об/мин) варьировали в интервале от 100 до 2500. Кривые поляризации на фиг.3 показывают активность наночастиц палладий-кобальт. Начальный потенциал восстановления кислорода составляет примерно 1.0 В на фиг.3, и потенциал полуволны равен примерно 0.84 В. Все данные фиг.3 показывают высокую активность наночастиц палладий-кобальт. Кроме того, кривые поляризации на фиг.3 показывают малое образование H_2O_2 , детектируемого на кольцевом электроде, т.к. на кольцевом электроде наблюдали очень слабые токи в области низких потенциалов. Обнаружение H_2O_2 подтверждает преимущественное четырехэлектронное восстановление O_2 до H_2O . Кривые поляризации восстановления кислорода на фиг.3 также демонстрируют отсутствие перекрывания кривых и запаздывания тока при высоких скоростях вращения, что указывает на высокую стабильность каталитических свойств наночастиц палладий-кобальт в восстановлении кислорода.

Таким образом, здесь описаны предпочтительные на сегодня варианты настоящего изобретения, которое специалисты в этой области смогут реализовать в других вариантах, не отклоняясь от сущности изобретения, но с включением модификаций и изменений в объеме формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Топливный элемент, включающий:

(i) катод для восстановления кислорода, композицию бинарного сплава палладий-кобальт, содержащую наночастицы как минимум нульвалентного палладия и нульвалентного кобальта, причем указанный сплав соответствует формуле $Pd_{1-x}Co_x$, где x имеет минимальное значение примерно 0,1 и максимальное значение примерно 0,9 и связан с электропроводящим носителем;

(ii) анод;

(iii) электрический проводник, связывающий указанный катод для восстановления кислорода с указанным анодом; и

(iv) протонпроводящую среду, контактирующую с указанными катодом и анодом.

2. Топливный элемент по п.1, в котором наночастицы палладий-кобальт имеют размер примерно три-десять нанометров.

3. Топливный элемент по п.2, в котором наночастицы, палладий-кобальт имеют размер примерно пять нанометров.

4. Топливный элемент по п.1, в котором электропроводящий носитель представляет собой сажу, графитизированный уголь, графит или активированный уголь.

5. Топливный элемент по п.1, в котором анод находится в контакте с источником топлива.

6. Топливный элемент по п.1, в котором источником топлива является газообразный водород.

7. Топливный элемент по п.1, в котором источником топлива является спирт.

8. Топливный элемент по п.7, в котором спирт является метанолом.

9. Топливный элемент по п.1, в котором источником топлива является продукт риформинга метанола.

10. Топливный элемент по п.8, в котором метанол не подвергается риформингу.

11. Топливный элемент по п.1, в котором источником топлива является продукт риформинга метана.

12. Топливный элемент по п.1, в котором источником топлива является продукт риформинга бензина.

13. Топливный элемент по п.1, в котором катод контактирует с кислородом.

14. Топливный элемент по п.13, в котором кислород подают в виде воздуха.

15. Топливный элемент по п.13, в котором кислород подают в виде смеси кислорода и инертного газа.

16. Топливный элемент по п.1, в котором x имеет минимальное значение примерно 0,2 и максимальное значение примерно 0,6.

17. Топливный элемент по п.16, в котором x имеет значение примерно 0,3.

18. Топливный элемент по п.16, в котором x имеет значение примерно 0,5.

19. Топливный элемент по п.1, в котором палладий и кобальт находятся в гомогенной фазе.

20. Топливный элемент по п.1, в котором палладий и кобальт находятся в гетерогенной фазе.

21. Топливный элемент по п.20, в котором наночастицы палладий-кобальт состоят из ядра палладия, покрытого оболочкой кобальта.

22. Топливный элемент, включающий:

(i) композицию тройного сплава, содержащую частицы как минимум нульвалентного палладия, нульвалентного кобальта и переходного металла, отличного от палладия и кобальта, представленную формулой $Pd_{1-x-y}Co_xM_y$, в которой M является переходным металлом, x и y каждый независимо имеют значение примерно 0,1-0,9, и в которой сумма x и y меньше 1, и электрически связанную с электропроводящим носителем;

(ii) анод;

(iii) электрический проводник, связывающий указанный катод для восстановления кислорода с указанным анодом; и

(iv) протонпроводящую среду, контактирующую с указанными катодом и анодом.

23. Топливный элемент по п.22, в котором переходный металл является 3d переходным металлом.

24. Топливный элемент по п.22, в котором М является никелем или железом.

25. Способ получения электрической энергии, который включает:

- 5 (i) контактирование катода для восстановления кислорода в топливном элементе с кислородом, причем катод для восстановления кислорода содержит наночастицы палладий-кобальт, связанные с электропроводящим носителем, в виде композиции бинарного сплава, представленного формулой $Pd_{1-x}Co_x$, где x имеет минимальное значение примерно 0,1 и максимальное значение примерно 0,9; 10 или композицией тройного сплава, представленного формулой $Pd_{1-x-y}Co_xM_y$, в которой М является переходным металлом, а x и y каждый независимо имеют значение примерно 0,1-0,9, и в которой сумма x и y меньше 1; или композицией четверного сплава, состоящей из палладия, кобальта и двух 15 металлов, отличных от палладия или кобальта;
 - (ii) контактирование анода указанного топливного элемента с источником топлива, причем катод для восстановления кислорода находится в электрическом контакте с анодом и оба катод и анод находятся в контакте с протонпроводящей средой.
- 20 26. Способ по п.25, в котором источником топлива является водород.
27. Способ по п.25, в котором источником топлива является спирт.
28. Способ по п.27, в котором спирт является метанолом.
29. Способ по п.25, в котором источником топлива является продукт риформинга метанола.

25 30. Способ по п.25, в котором источником топлива является продукт риформинга бензина.

31. Способ по п.25, в котором источником топлива является метан.

32. Способ по п.25, в котором источником топлива является продукт риформинга 30 метана.

33. Электрическое устройство, включающее топливный элемент, который включает:

- (i) катод для восстановления кислорода, состоящий из наночастиц как минимум нульвалентного палладия и нульвалентного кобальта, причем указанные частицы палладий-кобальт связаны с электропроводящим носителем в виде контактирования 35 катода для восстановления кислорода в топливном элементе с кислородом;
- (ii) анод;
- (iii) электрический проводник, связывающий указанный катод для восстановления кислорода с указанным анодом; и
- 40 (iv) протонпроводящую среду, контактирующую с указанными катодом и анодом.

34. Топливный элемент, включающий:

- (i) катод для восстановления кислорода, включающий композицию четверного 45 сплава, состоящую из наночастиц палладий-кобальта как минимум нульвалентного палладия и нульвалентного кобальта, и двух металлов, отличных от палладия и кобальта, связанную с электропроводящим носителем;
- (ii) анод;
- (iii) электрический проводник, связывающий указанный катод для восстановления кислорода с указанным анодом; и
- 50 (iv) протонпроводящую среду, контактирующую с указанными катодом и анодом.

35. Топливный элемент по п.34, в котором наночастицы палладий-кобальт имеют размер три-десять нанометров.

36. Топливный элемент по п.34, в котором композиция четверного сплава

представлена формулой $Pd_{1-x-y-z}Co_xM_yR_z$, в которой М и R независимо представляют собой металлы, отличные от палладия и кобальта, x, y и z каждый независимо имеют значение примерно 0,1-0,9, и в которой сумма x, y и z меньше 1.

5 37. Топливный элемент по п.36, в котором М и R независимо представляют собой переходный металл, отличный от палладия и кобальта.

38. Топливный элемент по п.37, в котором М и R независимо представляют собой 3d переходный металл, отличный от палладия и кобальта.

10 39. Топливный элемент по п.38, в котором М представляет собой никель, а R представляет собой железо.

15

20

25

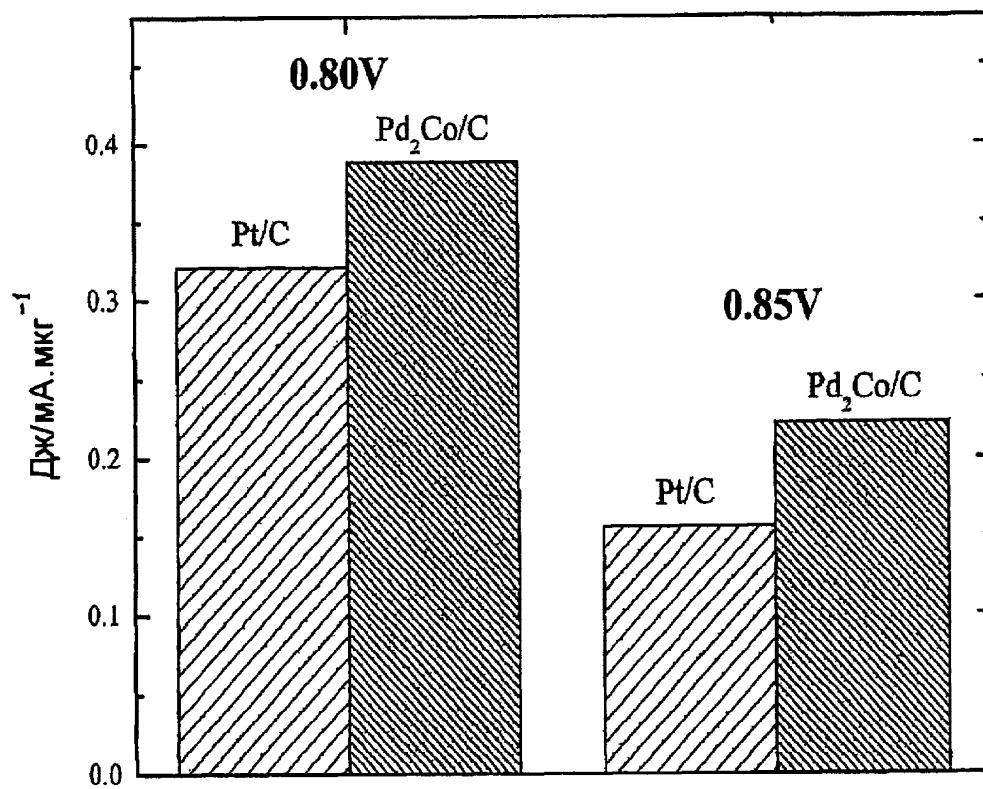
30

35

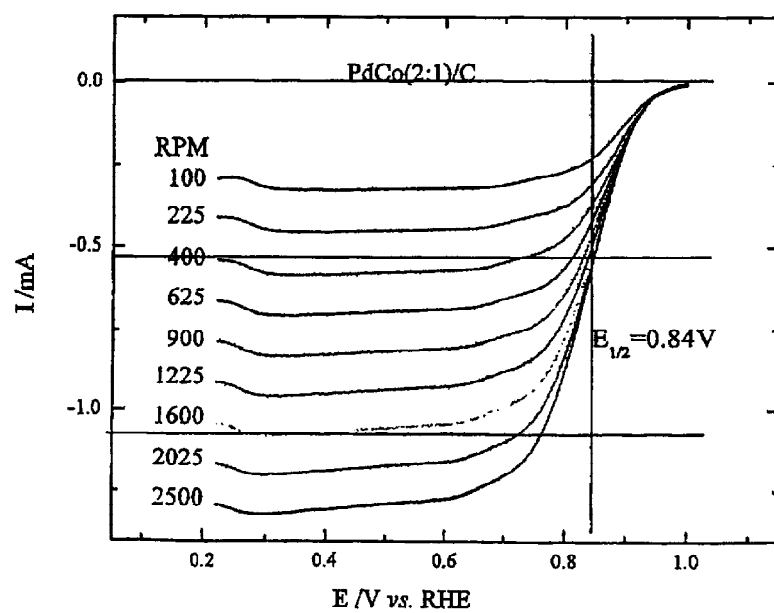
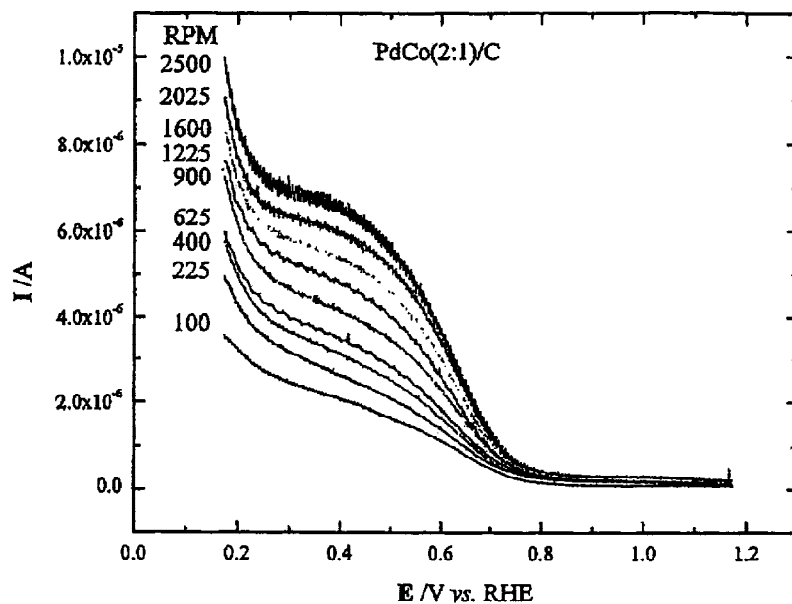
40

45

50



Фиг. 2



Фиг. 3