

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044272**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.10

(21) Номер заявки
201390702

(22) Дата подачи заявки
2011.11.14

(51) Int. Cl. **H01M 4/90** (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)

(54) **ЭЛЕКТРОД ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА, ИМЕЮЩИЙ ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ СЕРДЦЕВИНУ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ХЕЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ НА НЕЙ**

(31) **61/412,814**

(32) **2010.11.12**

(33) **US**

(43) **2013.11.29**

(86) **PCT/SE2011/051364**

(87) **WO 2012/064279 2012.05.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЕЛЬСИБУС АБ (SE)

(72) Изобретатель:
**Пальмквист Андерс, Фоссум Кьелль
(SE)**

(74) Представитель:
Харин А.В. (RU)

(56) **US-A1-20080312073**
US-A1-20070042268

Jinwoo Lee, Jaeyun Kim, Taeghwan Hyeon
"Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon
Materials", Advanced Materials. Volume 18, Issue 16,
p. 2073-2094; the whole document

Jerzy Choma, Anna Zubrowska, Joanna Górk,
Mietek Jaroniec "Adsorption properties of phenolic
resin-based mesoporous carbons obtained by using
mixed templates of Pluronic F127 and Brij 58 or
Brij 78 polymers", Adsorption (2010), 16:377-383; the
whole document

US-A1-20070086954

US-A1-20080286490

US-A1-20060166811

GB-A-2108312

US-A1-20080318103

US-A1-20030175579

US-A1-200663055

(57) Предложены способ получения электрокатализатора, содержащего пористый матричный углеродный материал-подложку и каталитический материал комплексов металлов N₄- или N₂-хелатных макроциклических соединений, химически связанный с углеродной подложкой, включающий стадии i) приготовления смеси матрицы, способной действовать в качестве агента, образующего пористую структуру при образовании высокопористой электропроводящей матричной углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником N₄- или N₂-хелатных макроциклических соединений и по меньшей мере с одной солью металла или растворенной солью металла в растворителе, где указанные предшественник углеродной подложки и вещество-предшественник макроциклических соединений являются одинаковыми или различными; и ii) подвергания смеси матрицы и веществ(а)-предшественник(ов) процессу карбонизации, где предшественники реагируют и превращают смесь в карбонизированный матричный композит, где углеродная часть композита химически связана с N₄- или N₂-хелатными макроциклическими соединениями, находящимися в комплексе с металлом(ами); вышеуказанный электрокатализатор для электрохимических реакций, полученный вышеуказанным способом; способ получения мембраноэлектродной сборки с использованием такого электрокатализатора и топливный элемент, использующий такой электрокатализатор.

B1**044272****044272****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к электрокатализатору для электрохимических реакций и к способу его получения. Изобретение дополнительно относится к способу получения мембраноэлектродной сборки с использованием такого электрокатализатора и к топливному элементу, использующему такой электрокатализатор.

Предшествующий уровень техники

Настоящее изобретение, в общем, относится к катализаторам, полезным либо для реакций каталитического восстановления, либо каталитического окисления, и, в частности, к электрокатализаторам, полезным в качестве электродов в топливных элементах.

Ожидают, что возрастающая потребность в электроснабжении, основанном на неископаемых видах топлива и с низкими уровнями эмиссии загрязняющих веществ, способствует использованию топливных элементов для использования при транспортировке и выработке энергии.

Топливные элементы эффективно превращают химическую энергию, запасенную в топливе, в электричество посредством электрохимической реакции, протекающей между топливом и окислителем (обычно кислород в воздухе), где реагенты подаются на пару электродов, разделенных и находящихся в контакте с электролитом, который может быть твердым или жидким и который переносит ионы от одного из электродов к другому, в то время как электроны, образованные на одном электроде, транспортируются к другому электроду посредством внешней нагрузки, образуя, таким образом, электрический ток. Окисление топлива происходит на электроде, называемом анодом, тогда как восстановление окислителя происходит на электроде, называемом катодом. Используемые виды топлива в топливных элементах могут быть разных видов, что для эффективного превращения может требовать разных рабочих температур и определенного строения топливного элемента. Водород, метанол и диметиловый эфир представляют собой желательные виды топлива, поскольку их можно быстро превращать при низких температурах. Проблематичным является получение водорода, не содержащего следовых количеств монооксида углерода, который может снижать эффективность превращения топлива на аноде вследствие отравления катализатора, и, помимо прочего, водород проблематично эффективно хранить и транспортировать.

Метанол и диметиловый эфир можно легче хранить и транспортировать, чем водород, но они могут также образовывать при реакции побочные продукты, такие как монооксид углерода, и, кроме того, могут обуславливать более низкие эффективности превращения на катоде при их просачивании в электролит и либо потреблять там кислород, либо отравлять катод катализатора, таким образом делая их менее эффективными для восстановления окислителя.

Для практических целей электрокатализаторы предпочтительно должны являться устойчивыми к отравлению следовыми количествами побочных продуктов реакции или примесями в топливе или потоке окислителя и к нежелательной диффузии топлива или окислителя через электролит. Под этим подразумевается, что катализатор предпочтительно не должен реагировать с или катализировать реакцию соединения, о котором идет речь, с кислородом, а вместо того оставаться неизменным в его присутствии и, таким образом, создавать возможность для его удаления с потоком продукта.

Электроды обычно сделаны из электропроводящей электродной подложки и слоя катализатора, нанесенного на поверхность подложки. Электродный катализатор, соответствующий современному уровню техники, обычно представляет собой тонкодисперсные частицы металла, такого как палладий, или сплава с платиной размером несколько нанометров, распределенные по электродной подложке, обычно угольный порошок, для катализа желаемой электрохимической реакции.

Скорость полного превращения топлива электрода является комбинацией удельной активности его каталитических активных центров, так называемая частота оборота, и числа таких активных центров, присутствующих в электродной структуре.

При функционировании топливного элемента на водороде на анод электрода подают водород, где он окисляется, и образуются протоны и электроны. Протоны и электроны, образованные таким образом, транспортируются посредством протон-проводящего электролита и внешнего токоподвода соответственно на катод электрода, на который подается кислород и взаимодействует с электронами и протонами от анода с образованием воды. Воде, образованной таким образом, необходимо транспортироваться от катода электрода для избегания ограничений массового транспорта кислорода к катализатору на катоде.

Для достижения готового к эксплуатации топливного элемента структура электродов должна быть сконструирована так, чтобы они обеспечивали поверхность контакта между тремя фазами (газ, жидкость и твердая фаза), на которой реагенты, электроны и протоны встречаются и взаимодействуют, и где продукт образуется на разных стадиях функционирования топливного элемента.

Платина является дорогим металлом и очень ограниченным природным ресурсом, и поэтому ищут альтернативные электрокатализаторы. Обнаружили, что металлосодержащие макроциклические соединения, такие как N_4 -хелатные соединения, такие как металлопорфирины, порфирины, фталоцианины и тетразааннулены, являются активными в качестве электрокаталитических активных центров для восстановления кислорода со свойствами очень интенсивного переноса четырех электронов. См., например, Bezerra et al., *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 4937-4951, 2008. Комбинации более одного такого металлос-

держашего макроциклического соединения, как обнаружили, дают в результате катодные электрокатализаторы, которые являются устойчивыми к топливу. Однако не было показано, что эти типы макроциклических соединений, содержащих металл, можно эффективно включать в электроды в достаточно больших количествах, для того чтобы делать превращение реагентов над катализатором практически полезным для их применения в электродах.

Краткое описание изобретения

Эффективный электрод должен иметь высокоактивные и селективные электрокаталитические активные центры для предпочтительной реакции (говоря научным языком, он должен демонстрировать высокие частоты оборота) и, кроме того, обеспечивать большую площадь поверхности раздела на границе трех фаз, между газовой фазой, жидкой фазой и твердыми фазами, присутствующими в устройстве на топливных элементах, для создания возможности для эффективного транспорта реагентов и продуктов к активным центрам электрокатализатора, посредством которых облегчен эффективный перенос ионов и электронов между реагентами.

Между тем, как на поиск активных каталитических материалов с высокими частотами оборота были потрачены большие усилия для того, чтобы катализаторы придавали электроду высокую скорость превращения топлива, высокоактивные и селективные электрокаталитические активные центры нужно объединять с электропроводящей подложкой, которая имеет большую площадь поверхности и является высокопористой, оптимальная природа которой зависит от типа активного центра.

Электропроводящие углеродные материалы с исключительно большой площадью поверхности и пористостью могут быть сделаны путем специального структурирования в микро-, мезо- и макромасштабе (использование номенклатуры ИЮПАК) при их получении с помощью использования матрицы, которая может находиться или в форме молекулярной или супрамолекулярной сборки, или в форме жидкости или твердого вещества, которую можно селективно удалять из угольного электрода, как только он был образован в присутствии матрицы. Такие угольные электроды называют собранными на подложке угольными электродами или собранными на подложке углеродными материалами. Типы углеродных материалов, которые охватывает данное описание, представляют собой, например, упорядоченный мезопористый углерод (ОМС), мезопористые пенопласты углерода и обращенные коллоидные кристаллические структуры углерода. Пористость и площадь поверхности матричных углеродных материалов можно регулировать в желательном диапазоне путем выбора матрицы и условий обработки и атомного упорядочения углерода, которое может варьировать от аморфной до упорядоченной формы, может зависеть от применяемых предшественников синтеза и используемых условий обработки.

Согласно настоящему изобретению предложены электроды, в которых электрокаталитически активные центры на основе металлсодержащих макроциклических соединений, включая, например, N_4 -хелатные соединения, такие как металлопорфирины, порфирины, фталоцианины и тетраазааннулены, включенные в и объединенные с электропроводящей матричной углеродной подложкой, которая имеет большую площадь поверхности и является высокопористой, такой как, например, ОМС подложка; и способы получения эффективных электродов таких электрокатализаторов и применения тех же электродов в электрохимических устройствах, включая, но не ограничиваясь, применение в качестве катода в топливных элементах на водороде, метаноле или диметиловом эфире.

Основной задачей изобретения является предложение электродной структуры, в которой каталитически активные центры, состоящие, например, из металлсодержащих макроциклических соединений, включая, например, N_4 -хелатные соединения, такие как металлопорфирины, порфирины, фталоцианины и тетраазааннулены, облегчающие процесс эффективного переноса электронов при электрокаталитической реакции, включены в и объединены с электропроводящим матричным углеродным материалом, сконструированным так, чтобы он обеспечивал подходящую пористость и большую площадь поверхности раздела на границе трех фаз, между газом, жидкостью и твердыми компонентами структуры, на которой реагенты, электроны и протоны встречаются и взаимодействуют, и где образуется продукт в течение функционирования устройства.

В соответствии с этим задача настоящего изобретения состоит в улучшении исполнения неплатиновых топливных элементов на водороде, метаноле или диметиловом эфире.

Другая задача настоящего изобретения состоит в улучшении эффективности восстановления кислорода на катоде в неплатиновых электрохимических топливных элементах на водороде, метаноле или диметиловом эфире.

Еще одна задача настоящего изобретения состоит в предложении альтернативных электрокатализаторов, демонстрирующих высокие скорости преобразования для электрокаталитического восстановления кислорода на катоде в электрохимических топливных элементах на водороде, метаноле или диметиловом эфире.

Другой задачей настоящего изобретения является предложение альтернативных электрокатализаторов, которые демонстрируют высокие скорости преобразования для электрокаталитического восстановления кислорода и низкие скорости преобразования для окисления топлива, а также низкую чувствительность к отравлению топливом при работе в электрохимических топливных элементах на водороде, метаноле или диметиловом эфире.

Наконец, другой задачей настоящего изобретения является предложение способов создания альтернативных материалов электрокатализаторов, имеющих вышеупомянутые свойства.

Для выполнения приведенных выше задач и достижения преимуществ согласно настоящему изобретению предложено новое семейство электрокатализаторов и электродных материалов, имеющих структуру, в которой каталитически активные центры, состоящие из металлосодержащих макроциклических соединений, включая, например, N_4 -хелатные соединения, такие как металлопорфирины, порфирины, фталоцианины и тетраазааннулены, облегчающие процесс эффективного переноса электронов в течение электрокаталитической реакции, включены в и объединены с электропроводящим матричным углеродным материалом, сконструированным так, чтобы обеспечивать подходящую пористость и большую площадь поверхности раздела на границе трех фаз, между газом, жидкостью и твердыми компонентами структуры, на которой реагенты, электроны и протоны встречаются и взаимодействуют, и где образуется продукт в течение работы устройства.

Изобретение относится к способу получения электрокатализатора, содержащего пористый матричный углеродный материал-подложку и каталитический материал комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанный с углеродной подложкой, причем указанный способ включает стадии:

i) приготовление смеси матрицы, способной действовать в качестве агента, образующего пористую структуру при образовании высокопористой электропроводящей матричной углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений и по меньшей мере с одной солью металла или растворенной солью металла в растворителе, где по меньшей мере один предшественник углеродной подложки и по меньшей мере одно вещество-предшественник N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений являются одинаковыми или различными; и

ii) подвергание смеси матрицы и веществ(а)-предшественник(ов) процессу карбонизации, при котором предшественники реагируют и превращают смесь в карбонизированный матричный композит, в котором углеродная часть композита химически связана с N_4 - или N_2 -хелатными макроциклическими соединениями, находящимися в комплексе с металлом или металлами.

Воплощения данного способа можно кратко изложить следующим образом, где:

матрица выбрана из группы, состоящей из пористых твердых веществ и молекул поверхностно-активного вещества;

молекула поверхностно-активного вещества представляет собой блок-сополимер;

матрица выбрана из группы, состоящей из упорядоченного мезопористого диоксида кремния (OMS), материала металлоорганической структуры (MOF), ковалентной органической структуры (COF), цеолитовой структуры имидазолата (ZIF) или их смесей;

способ дополнительно включает стадию удаления матрицы из карбонизированного матричного композита;

стадии i) и ii) повторяют несколько раз;

вещество(а)-предшественник(и) полимеризуют в проводящий полимер перед стадией ii);

металл(ы) выбран(ы) из группы, состоящей из переходных металлов;

металл(ы) выбран(ы) из группы, состоящей из V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ce и W;

вещество-предшественник N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений включает амин, который может реагировать и образовывать N_4 - или N_2 -хелатные макроциклические соединения, которые становятся химически связанными с углеродной подложкой и способными образовывать комплексы с одиночными ионами металла или металлов;

амин действует в качестве источника как углерода, так и азота для конечного материала;

амин представляет собой фурфуриламмин;

на стадии ii) дополнительно добавляют катализатор для облегчения процесса карбонизации;

катализатор представляет собой паратолуолсульфокислоту (PTSA);

стадия i) включает следующие стадии:

1) покрытие OMS материала 0,5 M PTSA в этаноле в течение 1 ч;

2) фильтрация смеси OMS-PTSA под вакуумом;

3) промывка отфильтрованной смеси OMS-PTSA этанолом;

4) сушка промытой смеси OMS-PTSA в течение двух часов при 80°C;

5) насыщение просушенной смеси OMS-PTSA насыщенным раствором $CoCl_2$, растворенным в фурфуриламине;

стадия ii) состоит из:

6) пиролиза насыщенной смеси OMS-PTSA при 800°C в инертной атмосфере;

стадии 5) и 6) повторяют три раза, причем температура на третьей стадии пиролиза составляет 950°C;

и который дополнительно включает следующие стадии, выполняемые после того, как стадии 5) и 6) повторили три раза:

7) погружение пиролизованного материала во фтороводородную кислоту (40%) в течение 24 ч; и

8) промывание полученного таким образом упорядоченного мезопористого электрокатализатора на основе углерода этанолом и водой,

где комплексы N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений представляют собой металлоорганические комплексы, выбранные из группы, состоящей из N_4 -хелатных соединений, где хелатные соединения выбраны из группы, состоящей из металлопорфиринов, порфиринов, фталоцианинов и тетраазааннуленов.

Также предложен способ получения электрокатализатора, содержащего пористый матричный углеродный материал-подложку и каталитический материал комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанный с углеродной подложкой, где указанный способ включает стадии:

А) обеспечение смеси соединения, выбранного из резорцина, фенолов, катехинов и аминов резорцина, в комбинации с альдегидом, выбранным из группы, состоящей из формальдегида и ацетальдегида, фурфуриламином, молекулой поверхностно-активного вещества и ионами металлов;

Б) полимеризация смеси стадии А);

В) термообработка и карбонизация полимера, полученного на стадии Б).

Воплощения данного способа можно кратко изложить следующим образом:

смесь стадии А) растворяют в растворителе;

на стадии А) используют катализатор;

металлы выбраны из группы, состоящей из переходных металлов, где переходный металл выбран из группы, состоящей из V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ce и W,

где указанный способ включает стадии:

а) смешивание молекулы поверхностно-активного вещества, представляющей собой три-блок-сополимер полиэтилен оксида-полипропилен оксида-полиэтилен оксида (PEO-PPO-PEO) с насыщенным раствором хлорида железа в резорцине, формальдегиде и фурфуриламине;

б) полимеризация смеси при температуре от 95 до 105°C и

в) термообработка и карбонизация полимеризованной смеси при 400°C в течение 3 ч и затем при 800°C в течение 6 ч в инертной атмосфере,

где массовое соотношение три-блок-сополимер (PEO-PPO-PEO):резорцин:формальдегид:фурфуриламин составляет 0,6:1:0,3:0,1.

смесь растворяют в растворителе на стадии а);

растворителем является этанол;

на стадии а) используют катализатор, где катализатором является триэтилортоацетат;

комплексы N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений представляют собой металлоорганические комплексы, выбранные из группы, состоящей из N_4 -хелатных соединений, где хелатные соединения выбраны из группы, состоящей из металлопорфиринов, порфиринов, фталоцианинов и тетраазааннуленов.

Изобретение также относится к электрокатализатору для электрохимических реакций, который можно получить способом по любому из приведенных пунктов формулы изобретения.

Изобретение также относится к электрокатализатору для электрохимических реакций, который содержит пористый матричный углеродный материал-подложку и каталитический материал комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанный с углеродной подложкой, где каталитически активные центры указанного каталитического материала состоят из комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанных с углеродной подложкой таким образом, что указанные комплексы включены и интегрированы в указанный углеродный материал-подложку, где электрокатализатор получен с использованием стадий:

i) приготовление матрицы, способной действовать в качестве агента, образующего пористую структуру при образовании высокопористой электропроводящей матричной углеродной подложки;

ii) смешивание матрицы по меньшей мере с одним веществом-предшественником углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений и по меньшей мере с одной солью металла или растворенной солью металла в растворителе, где по меньшей мере один предшественник углеродной подложки и по меньшей мере одно вещество-предшественник N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений являются одинаковыми или различными; и

iii) подвергание смеси матрицы и веществ(а)-предшественника(ов) процессу карбонизации, при котором предшественники реагируют и превращают смесь в карбонизированный матричный композит, в котором углеродная часть композита химически связана с N_4 - или N_2 -хелатными макроциклическими соединениями, находящимися в комплексе с металлом или металлами.

Воплощения электрокатализатора можно кратко изложить как:

матрицу удаляют из карбонизированного матричного композита после стадии iii);

комплексы N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений представляют собой металлоорганические комплексы, выбранные из группы, состоящей из N_4 -хелатных соединений;

хелатные соединения выбраны из группы, состоящей из металлопорфиринов, порфиринов, фтало-

цианинов и тетраазааннуленов;

вещество-предшественник макроциклических соединений является фурффуриламином;

соль металла выбрана из группы, состоящей из хлорида кобальта и хлорида железа;

пористый углеродный материал-подложка представляет собой карбонизированный полимер соединения, выбранного из резорцина, фенолов, катехинов и аминов резорцина, в комбинации с альдегидом, выбранным из группы, состоящей из формальдегида и ацетальдегида, и фурффуриламином, полимеризованный в присутствии молекулы поверхностно-активного вещества и ионов металла,

где металлы выбраны из группы, состоящей из переходных металлов, где переходный металл выбран из группы, состоящей из V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Se и W;

электрокатализатор получен любым из вышеуказанных способов.

Изобретение также относится к способу получения мембраноэлектродной сборки (MEA) с газодиффузионными слоями (GDL), для применения в топливных элементах, причем указанный способ включает стадии:

i) смешивание электрокатализатора, полученного по любому из способов, указанных выше, с иономером в присутствии растворителя; и

ii) нанесение пасты-смеси, полученной таким образом, на мембрану иономера или на газодиффузионный слой; и

iii) помещение пасты-смеси между слоем мембраны и газодиффузионным слоем, где последний действует для подачи газообразных реагентов на электрод и действует в качестве токоприемника; и

iv) помещение второго электрода с GDL на полученную слоистую структуру с другой стороны мембраны, получая таким образом MEA с GDL для применения при сборке топливных элементов.

Изобретение также относится к топливному элементу, включающему первый и второй электроды, где по меньшей мере один из указанных электродов содержит электрокатализатор указанного выше типа.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 показан фрагмент схематического изображения локальной химической структуры электрокатализатора разработанного типа.

На фиг. 2 показана схематичная диаграмма, иллюстрирующая пример способа получения электрокатализатора по изобретению с активными центрами типа, проиллюстрированного на фиг. 1.

На фиг. 3 показана поляризационная кривая MEA, полученной с помощью разработанного в данном примере катодного электрокатализатора на основе Fe и коммерческого анодного электрокатализатора на основе Pt (напряжение элемента [В] против плотности тока [А/см²]).

Подробное описание графических материалов

На фиг. 1 показан фрагмент схематического изображения локальной химической структуры электрокатализатора описанного типа по изобретению, иллюстрирующий атомы в виде черных шариков и ковалентные химические связи в виде сплошных прямых линий между шариками, примерами которых являются два атома металла 1, оба координирующие (пунктирные линии) атом реагента, такой как атом кислорода 2, и причем каждый координирован (пунктирные точечные линии) с четырьмя мостиковыми атомами, такими как азот 3, соединяющими атомы металла с атомами углерода 4, являющимися частью описанной электропроводящей матричной углеродной подложки с большой площадью поверхности и высокопористой, и которая продолжается за пределами проиллюстрированной структуры, но которая удалена для более простого изображения.

На фиг. 2 показана схематичная диаграмма, иллюстрирующая пример способа получения электрокатализатора по изобретению с активными центрами типа, проиллюстрированного на фиг. 1, включенными в и объединенными с электропроводящей, с большой площадью поверхности и высокопористой матричной углеродной подложкой. Матрицу 1 насыщают веществом-предшественником, который получает доступ к взаимодействию и карбонизации 2, и таким образом он образует композит между матрицей и электрокатализатором с активными центрами, интегрированными в образовавшуюся углеродную подложку 3, где затем матрицу удаляют селективным растворением 4, оставляя электрокатализатор по изобретению в качестве остающегося продукта 5.

Фиг. 3. Поляризационная кривая MEA, полученная с помощью разработанного катодного электрокатализатора на основе Fe и коммерческого анодного электрокатализатора на основе Pt, показывающая напряжение элемента [В] против плотности тока [А/см²]. Топливный элемент работал при 70°C, со 100% влажностью и на кислороде (100%, 30 мл/мин) и водороде (5,7% в Ar, 30 мл/мин), с теоретическим максимальным значением плотности тока 0,13 А/см², которое достигается примерно при 0,5 В напряжении элемента.

Изобретение относится к электродному материалу, состоящему из высокопористого электропроводящего матричного углерода с высокой удельной поверхностью, несущего посредством химических связей электрокаталитически активные центры, состоящие из комплексов металлов, в которых одиночные ионы металла образуют комплексы с лигандами, содержащие мостиковый элемент, такой как азот, связанный, с одной стороны, с ионом металла и, с другой стороны, с углеродной подложкой.

В описании изобретения высокопористый электропроводящий матричный углерод с подложкой с высокой удельной поверхностью может являться любым подходящим электропроводящим углеродным

материалом с высокой удельной поверхностью и пористостью, специально структурированной в микро-, мезо- и макромасштабе при ее получении путем применения матрицы, которая может находиться или в форме молекулярной или супрамолекулярной сборки, или в форме жидкости или твердого вещества, которую можно селективно удалять из углерода, как только он был образован в присутствии матрицы, или необязательно оставлять в электрокатализаторе. Такие угольные электроды называют матричными угольными электродами или матричными углеродными материалами. Примерами подходящих углеродных материалов являются, например, упорядоченный мезопористый углерод, мезопористые пенопласты углерода и обращенные коллоидные кристаллические структуры углерода. Пористость и площадь поверхности матричных углеродных материалов можно регулировать в широком диапазоне: от субнанометров до микрометров, чтобы соответствовать требованиям заявки относительно массового переноса к ним стремятся путем выбора типа матрицы и условий обработки, и атомного упорядочения углерода, которое может варьировать от аморфной до упорядоченной формы под влиянием применяемых предшественников синтеза и используемых условий обработки.

В изобретении закрепленные электрокаталитически активные центры, состоящие из комплексов металлов, в которых одиночные ионы металла образуют комплексы с лигандами, содержащие мостиковый элемент, такой как азот, связанный, с одной стороны, с ионом металла и, с другой стороны, с углеродной подложкой, могут представлять собой любые электрокаталитически активные центры на основе металлорганических комплексов, включая, но не ограничиваясь, N_4 - или N_2 -хелатные соединения, такие как металлопорфирины, порфирины, фталоцианины и тетраазааннулены, или другие металлорганические комплексы с мостиковыми элементами, состоящими из азота, серы, фосфора, кислорода, бора или кремния или их комбинаций. Тип иона металла может представлять собой любой электрокаталитически активный ион металла, включая, но не ограничиваясь, элементы переходных металлов, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg. Кроме того, возможно одновременно включать более одного из этих типов комплексов ионов металла в электродный материал. Одним дополнительным преимуществом того является достижение повышенной устойчивости катодного электрода по отношению к топливу. Атом.% металла в электрокатализаторе может варьировать в диапазоне от 0 до 40% всего элементарного состава материала.

Изобретение также относится к получению электрокаталитического материала, который можно сделать с использованием в качестве матрицы материала упорядоченный мезопористый кремнезем (OMS) при образовании электродного материала. Путем насыщения OMS смесью предшественников, содержащих металл, комплексный мостиковый элемент и углерод в подходящих соотношениях и подходящих типов, смешанных в подходящем растворителе, и добавления соединения, действующего в качестве катализатора для последующего процесса карбонизации, и последующего высушивания и тепловой обработки насыщенного OMS материала в подходящей атмосфере и при подходящей температуре получают композит OMS и электродный материал. Способ насыщения и карбонизации можно повторять несколько раз для полного заполнения пор OMS материала или для достижения любого другого дополнительного преимущества. OMS материал можно затем селективно удалять из композита, подвергая действию HF кислоты или щелочного раствора, например NaOH, давая таким образом, после промывки и сушки, электродный материал.

Пример подходящего протокола синтеза исходя из данного способа приведен ниже. OMS материал, такой как KIT-6, получают общепринятым путем (см., например, S.H. Choi et al., Chemical Communications, vol. 1, p. 2136-2137, 2003). OMS материал покрывают 0,5 М паратолуолсульфокислотой (PTSA >98% из Merck) в этаноле в течение 1 ч. PTSA действует в качестве катализатора и в качестве источника углерода и серы в последующем процессе карбонизации. Далее смесь OMS-PTSA фильтруют под вакуумом, промывают небольшим количеством этанола и впоследствии сушат в течение 2 ч при 80°C. После этого добавляют насыщенный раствор $CoCl_2$, растворенного в фурфуриламине (>99% из Aldrich), где фурфуриламин действует как в качестве источника углерода, так и азота для конечного материала. Затем проводят пиролиз смеси при 800°C в инертной атмосфере, приводя в результате к полимеризации фурфуриламина и карбонизации. Способ насыщения и пиролиза повторяют три раза для обеспечения высокой степени заполнения пор. На третьей стадии пиролиза температура составляет 950°C. Наконец, пиролизированный материал погружают во фтороводородную кислоту (40%) в течение 24 ч для удаления OMS матрицы и оставшийся упорядоченный мезопористый электрокатализатор на основе углерода промывают этанолом и водой и сушат перед использованием.

В способе по изобретению можно применять разные OMS материалы, и разные растворимые соли металлов разных желательных ионов металлов можно было бы применять по отдельности или в комбинации. Фурфуриламином может быть любое подходящее содержащее азот соединение, которое можно включать в углеродную матрицу посредством обработки пиролизом. PTSA может быть любой подходящий содержащий серу катализатор, подходящий для полимеризации органических соединений. Соль металла можно смешивать с PTSA и включать в OMS с PTSA вместо смешивания с фурфуриламином и включения в OMS-PTSA. Используемым растворителем может быть любой подходящий растворитель, который может растворять используемые предшественники при получении. Используемые температурные обработки можно регулировать в широком диапазоне, охватывающем по меньшей мере от 100 до

2000°C, в зависимости от того, какие применяют предшественники. Итоговое удаление OMS можно было бы выполнять с использованием концентрированного водного раствора NaOH. Желаемый металлсодержащий и электрокаталитически активный комплекс можно добавлять при синтезе, предварительно подготовленным и готовым, с подходящими мостиковыми группами при насыщении OMS или OMS-PTSA. Указанные выше варианты можно комбинировать различными способами.

Для более эффективного получения электрокаталитического материала можно применять способ, основанный на свойствах совместной сборки поверхностно-активной молекулы, смешанной с одним или более чем одним предшественником для желательного электрокаталитически активного центра в отсутствии необходимости в матрице из диоксида кремния. Эффективный электрокаталитический материал получают смешиванием три-блок-сополимера полиэтилен-оксида-полипропилен оксида-полиэтилен оксида (PEO-PPO-PEO) с раствором, содержащим резорцин, формальдегид и фурфуриламин, насыщенным хлоридом железа, в подходящих массовых отношениях, например полимер:резорцин:формальдегид:фурфуриламин = 0,6:1:0,3:0,1, и затем термообработкой и карбонизацией смеси. Смесь можно растворять в растворителе, таком как этанол, для улучшения полимеризации углеродного предшественника. Подходящей температурой для этой стадии является 95-105°C. Также полезно использовать катализатор, такой как триэтилортоацетат, или вспомогательное средство для ускорения реакции карбонизации между поверхностно-активным веществом и углеродным предшественником и для реакций, протекающих при образовании материала. После стадии полимеризации смесь термообработывают при 400°C в течение 3 ч и затем 800°C в течение 6 ч в инертной атмосфере для карбонизации образованного полимера и для удаления поверхностно-активного триблоксополимера, получая таким образом целевой материал. Тип вводимого комплекса иона металла может включать любой электрокаталитически активный ион металла, включая, но не ограничиваясь, элементы переходных металлов, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg. Особенно подходящими металлами являются Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ce, Eu, Gd, W, Re, Ir, Pt, и Au. Особый интерес представляют V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ce и W. Кроме того, в электродный материал можно одновременно вводить более одного из этих типов комплексов ионов металла. Одним дополнительным преимуществом этого является достижение повышенной устойчивости катодного электрода к топливу. Атом.% металла, загружаемого в электрокатализатор, может варьировать в диапазоне от 0 до 40% общего элементарного состава материала. Резорцин можно заменить любым углеродным предшественником, который может полимеризоваться в присутствии поверхностно-активного вещества, и другие примеры включают соединения с бензольными кольцами, имеющие на них по меньшей мере одну OH группу, включают фенолы и катехины или амины резорцина в комбинации с органическими соединениями, которые имеют СО группу, включают альдегиды, такие как формальдегид или ацетальдегид. Температуру и продолжительность, используемые для температурной обработки, можно регулировать для приготовления конкретной смеси предшественников и поверхностно-активных соединений и для придания конечному материалу улучшенных свойств. Поверхностно-активным соединением может быть любое поверхностно-активное соединение, которое обладает способностью совместной сборки с предшественниками желательного материала, и могут выдерживать температуру, необходимую для полимеризации углеродсодержащего предшественника. Используемые предшественники могут включать соединения, которые содержат азот, серу, фосфор, кислород или кремний, предоставляя необходимый мостиковый элемент между углеродом и электрокаталитически активным центром. Массовые отношения, используемые при получении смеси, можно менять для получения более хорошего материала, и будут зависеть от типа применяемого поверхностно-активного соединения и предшественников. Используемый растворитель можно менять для соответствия выбору предшественников и используемой температуры. Применяемый металлический предшественник можно включать на другой стадии при образовании материала, но перед процессом карбонизации материала. Процесс можно проводить в любых щелочных и кислотных условиях.

Изобретение также относится к применению электродного материала в качестве катода в топливных элементах на водороде. Путем смешивания электродного материала в подходящем соотношении (в диапазоне 1-99 мас.%) с протон-проводящим материалом, таким как протон-проводящий полимер Nafion™, в присутствии растворителя, такого как смесь этанола и пропанола, и нанесения пасты-смеси, полученной таким образом, на протон-проводящую мембрану Nafion™. Для получения мембраноэлектродной сборки анодный катализатор аналогично прикрепляют на другой стороне мембраны, создавая таким образом мембраноэлектродную сборку (МЕА). Число МЕА слоев укладывают вместе с газодиффузионными слоями и биполярными пластинами с образованием топливного элемента согласно общепринятой и нестандартной методике. Протон-проводящим материалом может быть любой материал, который может проводить протоны при температуре функционирования и обеспечивать электрокатализатор-протонами. Применение электродного материала может также представлять собой применение в качестве анода в топливных элементах на водороде. Топливный элемент на водороде может также заправляться метанолом или диметилловым эфиром. Растворителем для нафiona может являться любой растворитель, который подходит для растворения нафiona. На катод можно подавать кислород, или воздух, или любой

другой подходящий окислитель. Применение описанного электрокатализатора может представлять собой любое другое каталитическое, электрокаталитическое, фотокаталитическое или фотоэлектрическое применение, в котором окислительно-восстановительный катализ является составляющей частью. Получение МЕА может быть выполнено с использованием любого другого способа, который дает хороший выход МЕА, такого как нанесение пасты-смеси, содержащей электродный материал, на газодиффузионный слой, и затем прессование этого вместе с протон-проводящей мембраной.

Тип электрокатализатора по изобретению отличается от обычного электрокатализатора на основе комплексов металла, так как он дает возможность комбинации таких высокоактивных и селективных электрокаталитических активных центров для предпочтительной реакции (высокие частоты оборота) с электропроводящей подложкой, обладающей свойствами, такими как большая площадь поверхности на границе трех фаз, между газовой фазой, жидкой фазой и твердыми фазами, присутствующими в устройстве топливного элемента, которая создает возможность для эффективного переноса реагентов и продуктов к электрокаталитическим активным центрам, посредством которых облегчен эффективный перенос ионов и электронов между реагентами. Это различие обусловлено иерархической структурой электрокатализатора по изобретению, который имеет структуру на атомном уровне, что обеспечивает высокую частоту оборота для желаемой реакции, в то время как он также имеет структуру на атомном уровне, что эффективно связывает электрически активный центр с электропроводящей подложкой, в то время как он также имеет структуру на атомном уровне подложки, такую, что электрическая проводимость подложки является высокой, в то время как он также имеет структуру в нанометровом и микрометровом линейном диапазоне, что обеспечивает пористость в диапазоне от субнанометров до десятков микрометров, что эффективно обеспечивает большую площадь поверхности на границе трех фаз, между газовой, жидкой и твердой фазами, а также свойства эффективного массового переноса газа, жидкости, реагентов и продуктов реакции, и электронов к данной межфазной границе.

Тип электрокатализатора по изобретению отличается от электрокатализаторов на основе упорядоченных мезопористых углеродов, содержащих частицы металла в диапазоне 1-50 нм, поскольку частицы металла проявляют электрохимические свойства, отличные от активных центров, состоящих из комплексов металла, в которых обычно присутствует один ион металла (и иногда, возможно, небольшой кластер примерно 2-3 ионов металла) на активный центр, как в настоящем изобретении. Также количество металла меньше и может в некоторых случаях находиться на пределе обнаружения доступных приборов в желательном электрокатализаторе, что ниже, чем количество металла электрокатализаторов на основе упорядоченных мезопористых углеродов, содержащих металлические частицы. Кроме того, материалы, раскрытые здесь, демонстрируют прекрасную реакцию четырехэлектронного переноса при реакции восстановления кислорода, как ожидалось для описанного типа комплексов металла, и отличаются от большинства недорогих металлических частиц. Также показали, что материал по изобретению работает при реальном приложении топливного элемента, и его не только испытывали на установке с вращающимся дисковым электродом (RDE) или вращающимся дисковым электродом с кольцом (RRDE), что происходит в очень разных и частично нереалистичных условиях для работы топливного элемента.

Способы получения электрокатализатора по изобретению на основе способа с матрицей из кремнезема отличаются от других способов, используемых для получения электрокатализаторов на основе упорядоченных мезопористых углеродов, содержащих металлические частицы, с использованием способа с матрицей из кремнезема, так как применяемый азотсодержащий источник углерода в данном случае представляет собой предпочтительно фурфуриламмин или подобное соединение, которое скорее создает возможность для образования желательных комплексов металла и их объединения с углеродной матрицей, чем одно из следующих: хиноксалин, пропилендиамин, 4,4-дипиридил и фенантролин, которые стимулируют образование металлических наночастиц вместо металлокомплексов.

Способы получения электрокатализатора по изобретению на основе способа без матрицы из кремнезема отличаются от других способов, применяемых для получения электрокатализаторов на основе упорядоченных мезопористых углеродов, содержащих металлические частицы, с использованием способа без матрицы из кремнезема, так как в них вводят металлические частицы после образования упорядоченного мезопористого углерода путем насыщения соли с последующей тепловой обработкой или путем введения коллоидной суспензии металлической частицы, в связи с этим получая материал, отличный от материалов, описанных здесь. Такие способы приводят к получению закрепленного металла или закрепленных наночастиц оксида металла вместо характерных металлических комплексов электрокатализатора по изобретению.

В итоге, изобретение относится к электрокатализатору для электрохимических реакций, который содержит высокую удельную поверхность, пористый матричный углеродный материал подложки, такой как упорядоченный мезопористый углерод (ОМС), мезопористые пенопласты углерода и обращенные коллоидные кристаллические структуры углерода, и каталитический материал в форме по меньшей мере одного типа металла. Электрокатализатор дополнительно содержит макроциклические соединения, способные образовывать комплексы с одиночными ионами металла или металлов, применяемых в качестве каталитического материала. Примерами таких соединений являются N_4 -хелатные соединения, такие как металлопорфирины, порфирины, фталоцианины, тетразааннулены, так называемые комплексы "висель-

ник" и их аналоги, и другие макроциклические соединения, содержащие азот, серу, кислород, кремний, бор или фосфор, способные к связыванию с каталитическим(ми) металлом(ами) с образованием металлсодержащего комплекса. Эти макроциклические соединения называют металлсодержащими макроциклическими соединениями, когда они образовали комплекс с ионом металла. В электрокатализаторе по изобретению металлсодержащие макроциклические соединения включают в и объединяют с матричным углеродным материалом подложки. Таким образом, комплексы металлов, в которых ионы металлов образуют комплексы с лигандами, содержащими мостиковый элемент, такой как азот, сера, кислород, бор или фосфор, связанный, с одной стороны, с ионом металла и, с другой стороны, с углеродной подложкой, включены в и объединены с матричным углеродным материалом подложки. Главным образом, каждый одиночный ион металла, распространенный таким образом, образует активный центр катализатора по изобретению. Изобретение также относится к способам получения электрокатализатора по изобретению. Изобретение также относится к применению электрокатализатора по изобретению в любом каталитическом, электрокаталитическом, фотокаталитическом или фотоэлектрическом применении, которое основано окислительно-восстановительном катализе. Примером такого применения является топливный элемент, имеющий первый и второй электроды, где по меньшей мере один из указанных электродов содержит электрокатализатор по изобретению. Изобретение также относится к созданию мембраноэлектродной сборки с газодиффузионными слоями для применения в топливных элементах.

Матрицу не нужно обязательно полностью удалять, вместо этого по меньшей мере часть матрицы может образовывать составную часть материала электрокатализатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения электрокатализатора, содержащего пористый матричный углеродный материал-подложку и каталитический материал комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанный с углеродной подложкой, причем указанный способ включает стадии:

i) приготовление смеси матрицы, способной действовать в качестве агента, образующего пористую структуру при образовании высокопористой электропроводящей матричной углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений и по меньшей мере с одной солью металла или растворенной солью металла в растворителе, где по меньшей мере один предшественник углеродной подложки и по меньшей мере одно вещество-предшественник N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений являются одинаковыми или различными; и

ii) подвергание смеси матрицы и веществ(а)-предшественник(ов) процессу карбонизации, при котором предшественники реагируют и превращают смесь в карбонизированный матричный композит, в котором углеродная часть композита химически связана с N_4 - или N_2 -хелатными макроциклическими соединениями, находящимися в комплексе с металлом или металлами.

2. Способ по п.1, где матрицу выбирают из группы, состоящей из пористых твердых веществ и молекул поверхностно-активного вещества.

3. Способ по п.2, где матрицу выбирают из группы, состоящей из упорядоченного мезопористого диоксида кремния (OMS), материала металлоорганической структуры (MOF), ковалентной органической структуры (COF), цеолитовой структуры имидазолата (ZIF) или их смесей.

4. Способ по п.2, где молекула поверхностно-активного вещества представляет собой блок-сополимер.

5. Способ по любому из пп.1-4, где способ дополнительно включает стадию удаления матрицы из карбонизированного матричного композита.

6. Способ по любому из пп.1-5, где стадии i) и ii) повторяют несколько раз.

7. Способ по любому из пп.1-6, где вещество(а)-предшественник(и) полимеризуют в проводящий полимер перед стадией ii).

8. Способ по любому из пп.1-7, где металл(ы) выбирают из группы, состоящей из переходных металлов.

9. Способ по п.8, где металл(ы) выбирают из группы состоящей из V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ce и W.

10. Способ по любому из пп.1-9, где вещество-предшественник N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений включает амин, который может реагировать и образовывать N_4 - или N_2 -хелатные макроциклические соединения, которые становятся химически связанными с углеродной подложкой и способными образовывать комплексы с одиночными ионами металла или металлов.

11. Способ по п.10, где амин действует в качестве источника как углерода, так и азота для конечного материала.

12. Способ по п.10 или 11, где амином является фурфуриламмин.

13. Способ по любому из пп.1-12, где на стадии ii) дополнительно добавляют катализатор для облегчения процесса карбонизации.

14. Способ по п.13, где катализатор представляет собой паратолуолсульфокислоту (PTSA).

15. Способ по п.1, где
стадия i) включает следующие стадии:
1) покрытие OMS материала 0,5 М PTSA в этаноле в течение 1 ч;
2) фильтрация смеси OMS-PTSA под вакуумом;
3) промывка отфильтрованной смеси OMS-PTSA этанолом;
4) сушка промытой смеси OMS-PTSA в течение 2 ч при 80°C;
5) насыщение просушенной смеси OMS-PTSA насыщенным раствором CoCl_2 , растворенным в фурфуриламине;
стадия ii) состоит из:
6) пиролиза насыщенной смеси OMS-PTSA при 800°C в инертной атмосфере;
стадии 5) и 6) повторяют три раза, причем температура на третьей стадии пиролиза составляет 950°C;
и который дополнительно включает следующие стадии, выполняемые после того, как стадии 5) и 6) повторили три раза:
7) погружение пиролизованного материала во фтороводородную кислоту (40%) в течение 24 ч и
8) промывание полученного таким образом упорядоченного мезопористого электрокатализатора на основе углерода этанолом и водой.
16. Способ по любому из пп.1-15, где комплексы N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений представляют собой металлоорганические комплексы, выбранные из группы, состоящей из N_4 -хелатных соединений, где хелатные соединения выбраны из группы, состоящей из металлопорфиринов, порфиринов, фталоцианинов и тетразааннуленов.
17. Способ получения электрокатализатора, содержащего пористый матричный углеродный материал-подложку и каталитический материал комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанный с углеродной подложкой, где указанный способ включает стадии:
А) обеспечение смеси соединения, выбранного из резорцина, фенолов, катехинов и аминов резорцина, в комбинации с альдегидом, выбранным из группы, состоящей из формальдегида и ацетальдегида, фурфуриламином, молекулой поверхностно-активного вещества и ионами металлов;
Б) полимеризация смеси стадии А) и
В) термообработка и карбонизация полимера, полученного на стадии Б).
18. Способ по п.17, где смесь стадии А) растворяют в растворителе.
19. Способ по п.17 или 18, где на стадии А) используют катализатор.
20. Способ по любому из пп.17-19, где металлы выбирают из группы, состоящей из переходных металлов.
21. Способ по п.20, где переходный металл выбирают из группы, состоящей из V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Se и W.
22. Способ по п.17, где указанный способ включает стадии:
а) смешивание молекулы поверхностно-активного вещества, представляющей собой три-блок-сополимер полиэтилен оксида-полипропилен оксида-полиэтилен оксида (PEO-PPO-PEO), с насыщенным раствором хлорида железа в резорцине, формальдегиде и фурфуриламине;
б) полимеризация смеси при температуре от 95 до 105°C и
в) термообработка и карбонизация полимеризованной смеси при 400°C в течение 3 ч и затем при 800°C в течение 6 ч в инертной атмосфере.
23. Способ по п.22, где массовое соотношение три-блок-сополимер (PEO-PPO-PEO):резорцин:формальдегид:фурфуриламин составляет 0,6:1:0,3:0,1.
24. Способ по п.22 или 23, где смесь растворяют в растворителе на стадии а).
25. Способ по п.24, где растворителем является этанол.
26. Способ по любому из пп.22-25, где на стадии а) используют катализатор.
27. Способ по п.26, где катализатором является триэтилортоацетат.
28. Способ по любому из пп.17-27, где комплексы N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений представляют собой металлоорганические комплексы, выбранные из группы, состоящей из N_4 -хелатных соединений, где хелатные соединения выбраны из группы, состоящей из металлопорфиринов, порфиринов, фталоцианинов и тетразааннуленов.
29. Электрокатализатор для электрохимических реакций, содержащий пористый матричный углеродный материал-подложку и каталитический материал комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанный с углеродной подложкой, где каталитически активные центры указанного каталитического материала состоят из комплексов металлов N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений, химически связанных с углеродной подложкой таким образом, что указанные комплексы включены и интегрированы в указанный углеродный материал-подложку, где электрокатализатор получен с использованием стадий:
i) приготовление матрицы, способной действовать в качестве агента, образующего пористую структуру при образовании высокопористой электропроводящей матричной углеродной подложки;

ii) смешивание матрицы по меньшей мере с одним веществом-предшественником углеродной подложки, по меньшей мере с одним веществом-предшественником N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений и по меньшей мере с одной солью металла или растворенной солью металла в растворителе, где по меньшей мере один предшественник углеродной подложки и по меньшей мере одно вещество-предшественник N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений являются одинаковыми или различными; и

iii) подвергание смеси матрицы и веществ(а)-предшественников(а) процессу карбонизации, при котором предшественники реагируют и превращают смесь в карбонизированный матричный композит, в котором углеродная часть композита химически связана с N_4 - или N_2 -хелатными макроциклическими соединениями, находящимися в комплексе с металлом или металлами.

30. Электрокатализатор по п.29, где матрицу удаляют из карбонизированного матричного композита после стадии iii).

31. Электрокатализатор по п.29 или 30, где комплексы N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений представляют собой металлоорганические комплексы, выбранные из группы, состоящей из N_4 -хелатных соединений.

32. Электрокатализатор по п.31, где хелатные соединения выбраны из группы, состоящей из металлопорфиринов, порфиринов, фталоцианинов и тетраазааннуленов.

33. Электрокатализатор по п.29, где вещество-предшественник N_4 - или N_2 -хелатных макроциклических соединений является фурфуриламином.

34. Электрокатализатор по п.29, где соль металла выбирают из группы, состоящей из хлорида кобальта и хлорида железа.

35. Электрокатализатор по п.29, где пористый углеродный материал-подложка представляет собой карбонизированный полимер соединения, выбранного из резорцина, фенолов, катехинов и аминов резорцина, в комбинации с альдегидом, выбранным из группы, состоящей из формальдегида и ацетальдегида, и фурфуриламином, полимеризованный в присутствии молекулы поверхностно-активного вещества и ионов металла.

36. Электрокатализатор по любому из пп.29-35, где металлы выбирают из группы, состоящей из переходных металлов.

37. Электрокатализатор по п.36, где переходный металл выбирают из группы, состоящей из V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Se и W.

38. Электрокатализатор по п.29, полученный способом по любому из пп.1-28.

39. Способ получения мембраноэлектродной сборки (MEA) с газодиффузионными слоями (GDL) для применения в топливном элементе, причем указанный способ включает стадии:

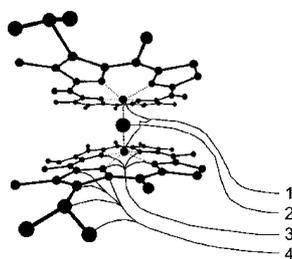
i) смешивание электрокатализатора, полученного способом по любому из пп.1-28, с иономером в присутствии растворителя; и

ii) нанесение пасты-смеси, полученной таким образом, на мембрану иономера или на газодиффузионный слой; и

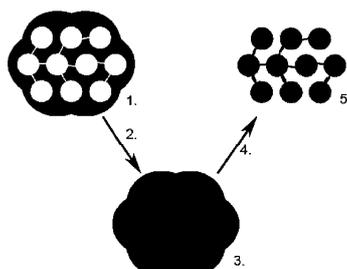
iii) помещение пасты-смеси между мембраной и газодиффузионным слоем, где последний действует для подачи газообразных реагентов на электрод и действует в качестве токоприемника; и

iv) помещение второго электрода с GDL на полученную слоистую структуру с другой стороны мембраны с получением, таким образом, MEA с GDL для применения при сборке топливного элемента.

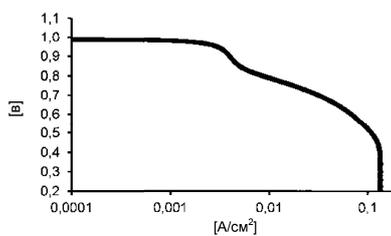
40. Топливный элемент, включающий первый и второй электроды, где по меньшей мере один из указанных электродов содержит электрокатализатор по любому из пп.29-38.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

