

Годовой отчет по конкурсу МПП-2009

Разработка Pt и Pt-Ru- электрокатализаторов и их изучение в условиях реального метанольного топливного элемента

Воропаев И. Н. Кривобоков И. М.

Метанольные топливные элементы (МТЭ) являются перспективным источником электрической энергии для различной портативной цифровой техники благодаря низкотемпературному режиму работы и высокой энергоёмкости топлива, лёгкости его хранения и транспортировки. Но существует ряд проблем, которые снижают эффективность работы МТЭ. Основная проблема – низкая активность используемых электрокатализаторов и их высокая стоимость. Вторая проблема – кроссовер метанола через протонопроводящую мембрану к катоду, что приводит к потере топлива и понижению мощности МТЭ из-за окисления метанола на катоде. Для преодоления таких негативных аспектов МТЭ требуется не только использование мембран, обладающих более высокой по сравнению с Nafion селективностью (отношение протонной проводимости к проницаемости по метанолу), но и повышение содержания благородного металла в каталитическом слое. Приготовление высокопроцентных катализаторов для МТЭ до сих пор остаётся весьма актуальной задачей: так при нанесении металлов на углеродную подложку традиционными пропиточными методами наблюдается низкая дисперсность активного компонента и неоднородность распределения его частиц по размерам.

Традиционно в качестве носителя для электрокатализаторов низкотемпературных топливных элементов используют сажу Vulcan XC-72. Несмотря на широкое распространение этого носителя, он обладает рядом недостатков: наличие микропор (обладают существенной поверхностью, однако частицы активного компонента, локализованные на них, не участвуют в химической реакции из-за невозможности проникновения связующего в поры, что приводит к снижению степени использования активного компонента), хрупкость агрегатов сажевых частиц (приводит к чрезмерному уплотнению каталитического слоя и, в конечном итоге, затрудняет доступ реагентов к частицам активного компонента, и отвод продуктов из зоны реакции), низкая коррозионная стойкость (обусловлена низкой степенью графитизации, снижает срок службы мембранно-электродных блоков). В этой связи, в последнее десятилетие все

больше внимания уделяется альтернативным углеродным носителям, характеризующимся высокой удельной поверхностью, коррозионной стойкостью и электронной проводимостью [1, 2]. При этом предпочтение отдается мезопористым носителям с высокой долей пор размера 20-40 нм, обеспечивающих контакт трех фаз: активного компонента, протонопроводящего связующего Nafion и реагентов.

Цель проекта: разработка Pt и Pt-Ru- электрокатализаторов и их изучение в условиях реального метанольного топливного элемента.

Основные задачи на I полугодие: подбор и исследование носителей для катодных катализаторов; разработка и исследование 20-60 вес.% Pt/C катализаторов методами импульсной хемосорбции CO, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ); испытание наиболее подходящих катализаторов в реальном МТЭ, и исследование методом циклической вольтамперометрии их электрохимически активной поверхности; тестирование альтернативных углеводородных мембран с высокой селективностью в МТЭ при различных концентрациях метанола.

Основные задачи на II полугодие: подбор и исследование носителей для анодного катализатора; разработка и исследование 40-50 вес.% Pt-Ru/C катализаторов методами импульсной хемосорбции CO, катализаторы с лучшими характеристиками предполагается испытать в реальном МТЭ.

Носители семейства Сибунит относятся к классу мезопористых носителей, отличаются широким интервалом удельных поверхностей (5-800 м²/г), высокой проводимостью и коррозионной стойкостью. В ходе выполнения проекта для катода МТЭ из хранилища носителей группы ГКОБМ была отобрана серия перспективных углей с удельной поверхностью сравнимой или превышающей удельную поверхность традиционно используемой сажи Vulcan XC-72. Для анодного катализатора были подобраны носители с поверхностью 20-90 м²/г, содержащие крупные мезо- макропоры (облегчают отвод CO₂ из каталитического слоя) и обеспечивающие более высокую электропроводность и коррозионную стойкость по сравнению с традиционными углями.

Текстурные характеристики углей исследовались методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1). Сибуниты для катодных катализаторов характеризуются высокой удельной поверхностью (270-450 м²/г), развитой пористой структурой (объем пор варьируется от 0,416 до 0,860 см³/г), отсутствием микропор. Не сложно заметить, что для

исследованных Сибунитов распределение пор по размерам бимодально, наблюдается два пика в области малых и крупных мезопор, макропор рис. 1. Сибуниты для анодных катализаторов характеризуются сравнительно небольшой удельной поверхностью, но большим по сравнению с остальными средним диаметром пор. Пористая структура этих углей очень близка, в обоих случаях наблюдается пик в области крупных мезопор.

Таблица 1. Текстульные характеристики углей семейства Сибунит в сравнение с традиционной сажей Vulcan XC-72.

Текстульные характеристики	Сибунит П 619	Сибунит П 146	Сибунит П 1519	Сибунит П 1562	Vulcan XC-72	Сибунит 19П	Сибунит 2677П
Удельная поверхность, м²/г							
$S_{БЭТ}$	415	368	273	449	252	72.3	21.9
Объем пор, см³/г							
$V_{общий}$	0.593	0.682	0.416	0.860	0.630	0.154	0.117
$V_{микропор}$ (Т-метод)	-0.019	-0.094	-0.005	-0.035	0.037	0.004	-0.0004
Средний размер пор, Å							
$D_{(4V/A по БЭТ)}$	57.2	74	61.0	76.6	75.2	85.22	214

В качестве носителя для катодного катализатора был выбран Сибунит П 1562 благодаря наивысшей удельной поверхности, обеспечивающей высокую дисперсность синтезируемых на нем катализаторов и высокой доли крупных мезопор и макропор. Для синтеза анодных катализаторов были использованы оба рассмотренных носителя.

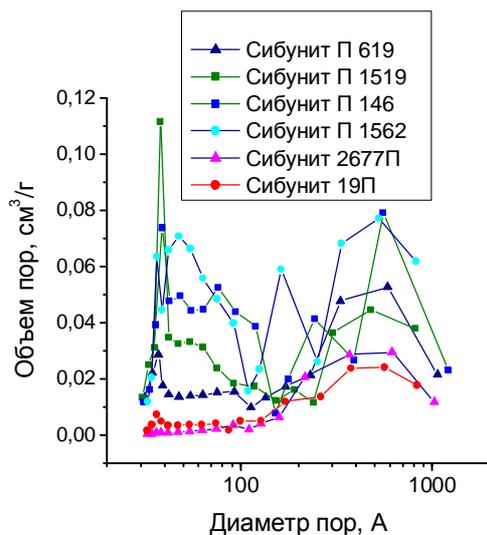


Рис. 1. Распределение пор по размерам, рассчитанное из десорбционной ветви изотермы адсорбции в соответствии с моделью *VJH*.

Катодные электрокатализаторы 20-60% Pt/C синтезировали методом осаждения оксидов платины на поверхность углей путем гидролиза хлоридных комплексов Pt^{IV} в присутствии восстановителя. В качестве восстановителя использовали формиат натрия, с применением которого удалось получить 20% Pt/C катализатор, характеризующийся однородным распределением частиц платины по размерам. Синтез 40% Pt/C осуществляли в

две стадии, при нанесении в одну стадию наблюдалось снижение дисперсности катализатора и бимодальное распределение частиц платины по размерам. Нанесение 60 вес. % платины на Сибунит осуществляли в три стадии.

В ходе выполнения проекта нам пришлось отказаться от идеи синтеза 5-20% PtRu/C катализаторов из-за их низких мощностных характеристик. Анодные электрокатализаторы 40-50% Pt₁Ru₁/C синтезировали методом совместного осаждения оксидов платины и рутения на поверхность углей, путем гидролиза их хлоридных предшественников в присутствии восстановителя.

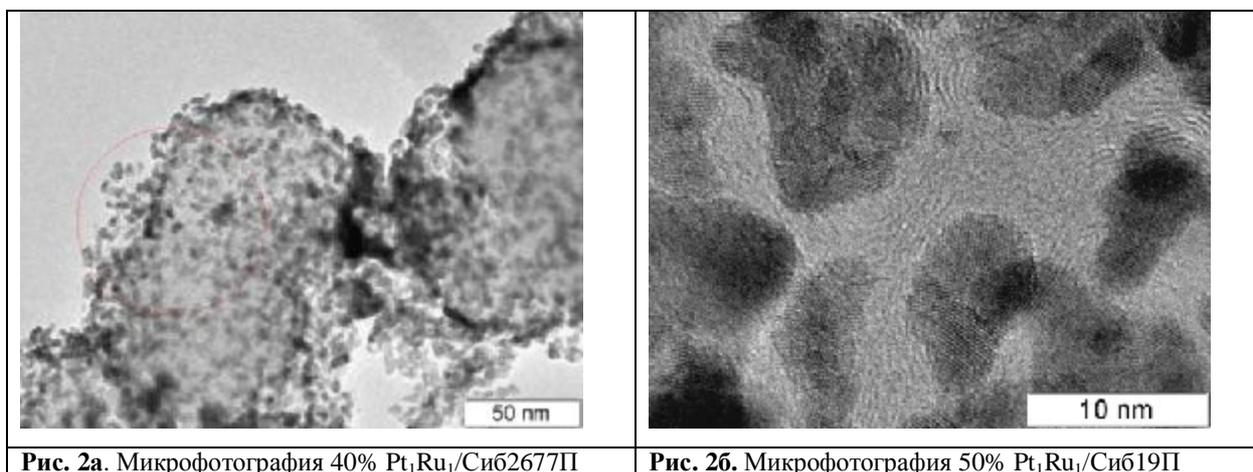
Полученные катодные катализаторы были исследованы методами ПЭМ, РФА, хемосорбции СО и ЦВА. Как видно из табл. 2, все методы хорошо согласуются, исходя из этого, можно заключить, что 20 и 40% Pt/C катализаторы характеризуются однородным распределением активного компонента по размерам. Методом РФА было показано, что у 60% Pt/C катализатора наблюдается небольшая бимодальность распределения частиц по размерам в области 3,3-10 нм. Анодные катализаторы исследовали методами ПЭМ, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, хемосорбции СО и ЦВА. Микрофотография катализатора 40% Pt₁Ru₁/Сиб2677П приведена на рис. 2а; при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии (область исследования выделена кругом) показано, что активный компонент нанесен равномерно (соотношение Pt:Ru=1:1). Частицы достаточно однородны по размерам, однако встречаются и их крупные агломераты. Катализатор 50% Pt₁Ru₁/Сиб19П характеризуется более грубой дисперсностью, при этом наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам, крупная фракция зачастую состоит из более мелкой (рис.2б).

Таблица 2. Средний диаметр частиц платины на катодных катализаторах Pt/C.

Катализатор	Хемосорбция СО, нм	РФА, нм	ПЭМ, нм	ЦВА, нм
20%Pt/ Сиб1562П	2,07	1,8	2,18	4,8
40%Pt/ Сиб1562П	3,4	3,3	2,86	5,1
60%Pt/Сиб1562П	5,7	3,3-10		7,3
70%Pt/C комм.				8,3
40%Pt ₁ Ru ₁ /Сиб2677П	6,6			
50%Pt ₁ Ru ₁ /Сиб19П	9,1			

Для испытания полученных катализаторов в условиях реального МТЭ были приготовлены две серии мембранно-электродных блоков

(МЭБ), отличавшихся либо катодными, либо анодными катализаторами. В качестве анодного катализатора сравнения применяли коммерческий катализатор 75% Pt-Ru(1:1)/C (J. Matthey), в качестве катодного – 70% Pt/C (J. Matthey). Для приготовления каталитического слоя использовали смесь водного 10% раствора Nafion, изопропилового спирта или ацетона, воды и катализатора. Смесь наносили непосредственно на мембрану Nafion-117 путем напыления или размазывания с последующим термическим прессованием при 150-300 атм. Все испытания в МТЭ проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Содержание драг. металла было постоянным, 3 мг/см² на аноде и 2 мг/см² на катоде, если не оговорено иначе, скорость развёртки потенциала 20 мВ/с. Содержание связующего в каталитическом слое подбиралось для каждого катализатора индивидуально.



Измерение электрохимически активной поверхности Pt катализаторов проводили в МТЭ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), для этого на катод подавали воду, а через анод пропускали водород. На рис. 3 показаны кривые ЦВА для 4 разных катодных катализаторов. Интегрируя пик десорбции водорода с катализатора (нижняя ветвь от 0 до ~400 мВ), можно найти поверхностный заряд и вычислить площадь. С уменьшением содержания платины растёт площадь электрохимически активной поверхности. Для коммерческого катализатора 70% Pt/C она составляет 36 м²/г, для полученных нами - 60%, 40% и 20% Pt/C 41 м²/г, 59м²/г и 63м²/г, соответственно. Из полученных данных оценили диаметр частиц (табл. 2).

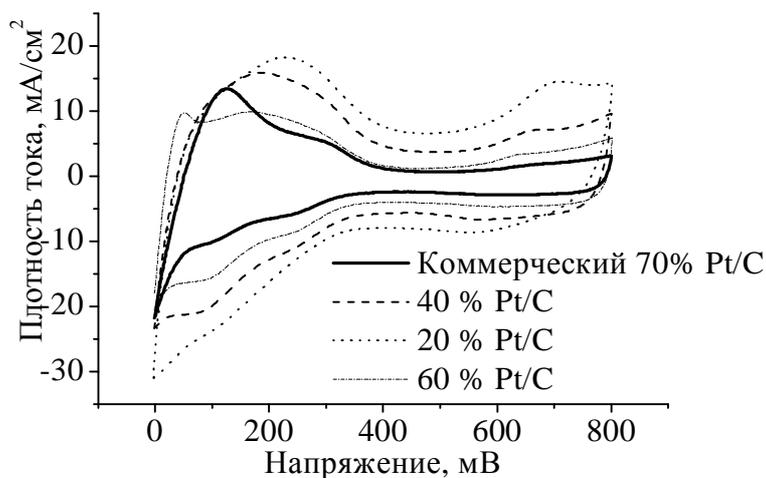


Рис. 3 Зависимость кривых ЦВА от вида анодного катализатора.

Вольтамперные кривые и мощностные характеристики 20% и 40% катодных катализаторов приведены на рис. 4. Видно, что мощности, достигнутые на наших катодных катализаторах (9 и 10 мВт/см²), сопоставимы с показателями, коммерческого катализатора (11 мВт/см²) при одинаковых условиях.

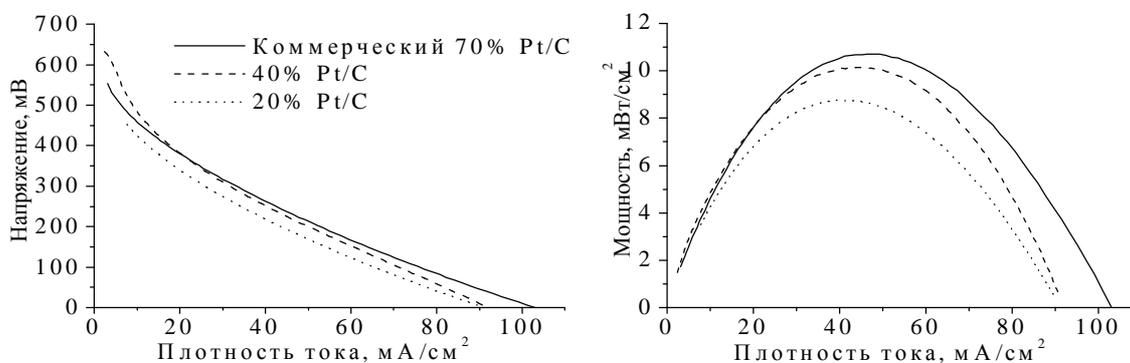


Рис. 4. Зависимости вольтамперных (слева) и мощностных (справа) кривых от вида катодного катализатора.

Лучший результат при использовании катодного 60% катализатора (~6мВт/см²) был получен при уменьшении содержания связующего до 15% (рис.5). Дальнейшее его уменьшение привело к хрупкости каталитического слоя и невозможности его использования, при оптимальном содержании Nafion результаты оказались хуже, чем для других катодных катализаторов.

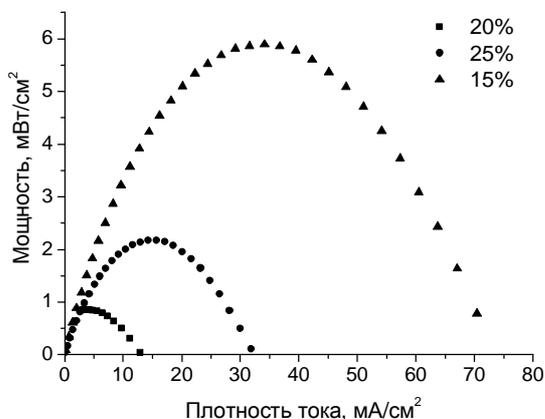


Рис. 5. Зависимость мощностных характеристик от содержания протонопроводящего связующего. Анод – коммерческий катализатор, катод 60% Pt/C.

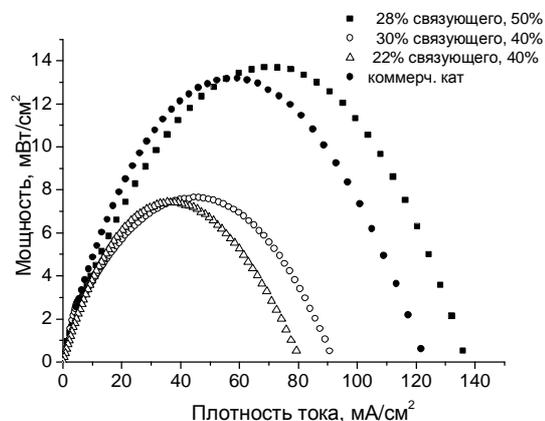


Рис. 6. Зависимость мощностных характеристик от типа анодного катализатора и содержания протонопроводящего связующего. Анод 50% и 40% Pt-Ru/C, катод – коммерческий катализатор.

Испытания анодных катализаторов в МТЭ (рис. 6) показали превосходство 50% Pt-Ru катализатора (достигнута мощность порядка 14 мВт/см^2) над коммерческим 75% Pt-Ru (13 мВт/см^2) и 40% Pt-Ru катализатором ($7\text{-}8 \text{ мВт/см}^2$). Варьирование содержания связующего не привело к значительным изменениям мощности.

Таким образом, по результатам испытаний были определены наиболее активные анодный и катодный катализаторы. Для дальнейших испытаний мы модифицировали методику приготовления МЭБ: нанесение каталитического слоя проводили методом напыления, а в качестве растворителя использовали ацетон – с его применением достигалась более высокая гомогенность и устойчивость к осаждению каталитических чернил. Из рис. 7 видно, что мощность МТЭ возрастает более чем на 30% при использовании ацетона как растворителя. Варьирование содержания связующего показало, что для анодного 50% Pt-Ru/C катализатора наилучшее содержание Nafion составляет 15%, для катодного 40% Pt/C – 20%. На рис. 8 представлено сравнение наилучшего МЭБ на основе разработанных нами катализаторов с блоком, в состав которого входили коммерческие катализаторы, при этом последний имеет более высокую мощность. По всей видимости, это связано с тем, что используемый катодный 40% Pt/C катализатор для МТЭ

имеет недостаточно высокое содержание активного компонента. Низкая доля платины приводит к увеличению толщины каталитического слоя, а, следовательно, и к ухудшению диффузии реагентов и увеличению протонного и электронного сопротивлений. При этом 60% Pt/C не может пока конкурировать с коммерческим 70% катализатором в силу большой неоднородности и низкой дисперсности.

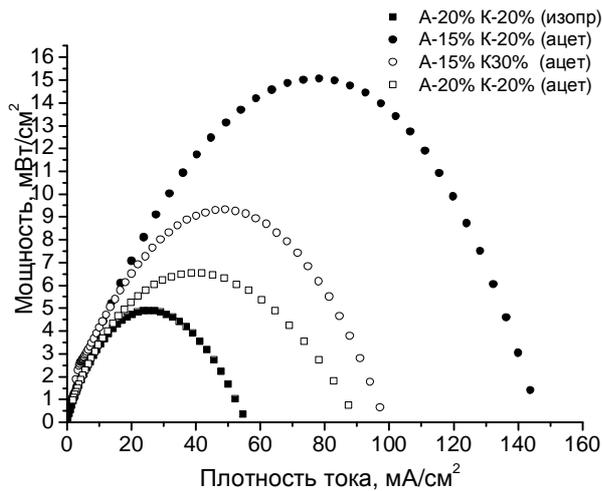


Рис. 7. Зависимость мощностных характеристик от условий приготовления и содержания нафiona (%) на электродах. Анод 50% Pt-Ru/C, катод – 40% Pt/C.

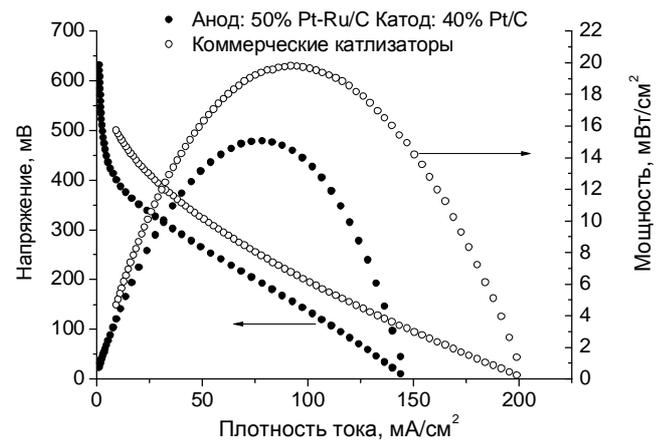


Рис. 8. Сравнение зависимостей вольтамперных и мощностных характеристик для наших и коммерчесуких катализаторов.

Также в МТЭ был испытан ряд альтернативных мембран с целью уменьшения кроссовера метанола на катод. Их использование обусловлено высокой селективностью (отношение протонной проводимости к проницаемости по метанолу) и низкой рыночной стоимостью. Условия приготовления и испытания МЭБ в МТЭ аналогичны выше описанным, за исключением используемых в качестве катализаторов коммерческих черней (J. Matthey). Несмотря на то, что углеводородные мембраны имеют значительно более высокую селективность, они показывают более низкую мощность по сравнению с мембраной Nafion-117. Это можно объяснить либо неоптимизированным способом приготовления МЭБ, либо отсутствием корреляции между протонной проводимостью измеренной импедансным методом при переменном токе с проводимостью в МТЭ, который работает при постоянном токе для перфторированных (Nafion) и углеводородных мембран. В последнем случае такой широкоизвестный в литературе параметр как

селективность протоннопроводящих мембран по отношению к метанолу теряет смысл если в расчет селективности входит проводимость измеренная импедансным методом. Тем ни менее, для испытания совместно с нашими катализаторами была выбрана полисульфоновая мембрана, показавшая наивысшую мощность среди других углеводородных мембран (рис.9). Из рис. 10 видно, что использование в МЭБ коммерческих черней дает более высокую удельную мощность на квадратный сантиметр по сравнению с нашими катализаторами. Но загрузки нанесенного катализатора в пересчете на драг. металл в три раза меньше, чем черни. Таким образом, мощность МЭБ на основе полисульфоновой мембраны и наших нанесенных катализаторов, отнесенная к загрузке драгоценных металлов, составляет 3,1 мВт/мг против 1,5 мВт/мг для коммерческих черней.

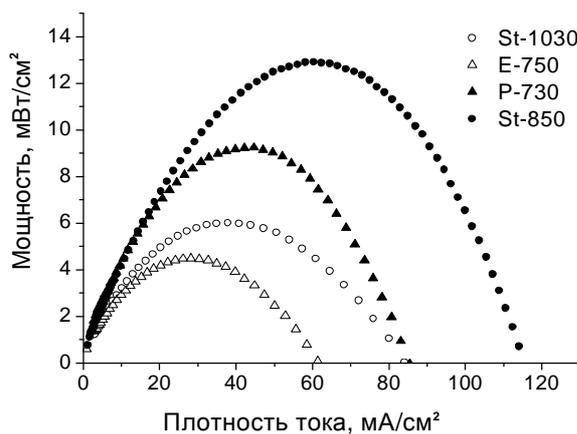


Рис. 9. Зависимость мощностных характеристик МЭЭ от типа мембраны. Содержание катализатора, анод: 5,5 мг/см², катод 3,5 мг/см²

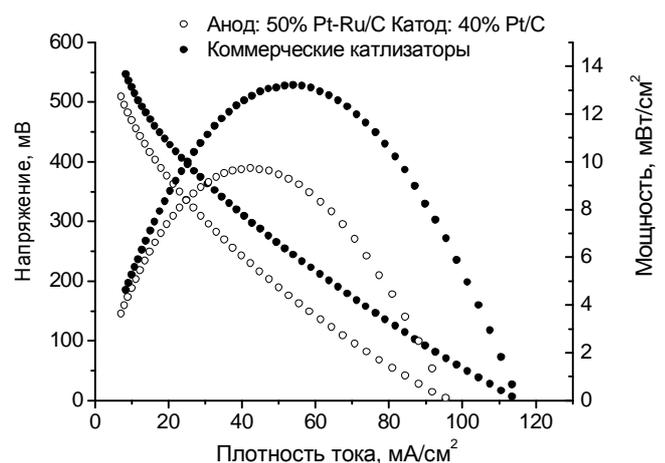


Рис. 10. Сравнение зависимостей вольтамперных и мощностных характеристик для наших и коммерческих катализаторов с использованием полисульфоновой мембраны.

В ходе проекта нами была приготовлена серия анодных и катодных катализаторов, лучшие из них были испытаны в МЭЭ при использовании как классической протоннопроводящей мембраны Nafion, так и альтернативной полисульфоновой мембраны. Испытания выявили наиболее удачные катализаторы: 40% Pt/Си61562П катодный и 50% PtRu/Си619П анодный. Первый демонстрирует сравнимые мощностные характеристики по сравнению с коммерческими аналогами, а анодный превосходит их. В завершении работы удалось приготовить МЭБ на основе недорогих углеводородных

мембран и своих катализаторов, полученный блок имел мощность в два раза ниже, чем блок с использованием мембраны Nafion и коммерческих катализаторов. При этом с экономической точки зрения, которая играет определяющую роль в области исследования МТЭ, блок на основе наших катализаторов и углеводородной мембраны оказался намного более приемлемым применительно к МТЭ.

Заявленный план работ выполнен на 90%. В дальнейшем планируется оптимизировать методику приготовления 60% Pt/C катализатора с целью получения однородного высокодисперсного образца. Также необходима дальнейшая оптимизация способов изготовления МЭБ особенно на основе углеводородных мембран.

По результатам работы планируется опубликовать статью в российском журнале «Электрохимия».

Список цитируемой литературы

1. Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // Applied Catalysis B: Environmental N 88. -2009. - P.1–24
2. Dicks A. L. The role of carbon in fuel cells // Journal of Power Sources N. 156. -2006. –P. 128–141