

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

Воропаев И. Н. Кривобоков И. М.

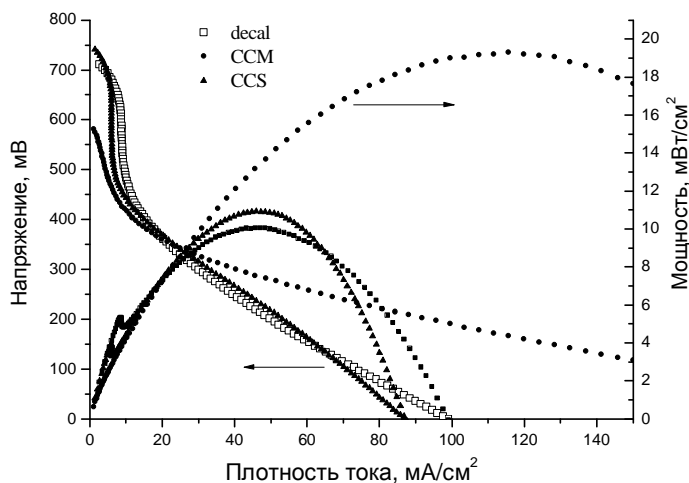
Метанольные топливные элементы (МТЭ) являются перспективным источником электрической энергии для различной портативной цифровой техники благодаря низкотемпературному режиму работы и высокой энергоёмкости топлива, лёгкости его хранения и транспортировки. Но существует ряд проблем, которые снижают эффективность 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 [1,2]. Для преодоления таких негативных аспектов МТЭ требуется как увеличение толщины каталитического слоя на мембране, так и повышение содержания благородного металла в нём. Приготовление таких катализаторов 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. Кроме того, требуется подобрать такое соотношение протонопроводящего связующего и катализатора, которое позволит обеспечить оптимальное соотношение между протонной и электронной проводимостями в каталитическом слое. Для решения второй проблемы – кроссовера метанола – следует подобрать мембрану с низкой проницаемостью по метанолу и удовлетворительной протонной проводимостью, при этом она должна обладать высокой химической и механической стабильностью и приемлемой стоимостью.

К настоящему времени, в рамках международного проекта "International Partnership for a Hydrogen Economy for GENeration of New Ionomer membranEs", в Институте катализа были разработаны катодные катализаторы для низкотемпературных водородных топливных элементов (НВТЭ). Показано, что катализатор 40 вес.% Pt/Сибунит не уступает по своим физико-химическим характеристикам лучшим коммерческим аналогам (Hispec 4000, 40 вес.% Pt/VulcanXC-72, J. Matthey) разработанным для данных систем [3]. Тестирование катализатора 40 вес.% Pt/Сибунит в составе катода НВТЭ выполнено

партнерами из The Energy research Centre of the Netherlands в рамках проекта. Обнаружено, что удельная активность катализатора 40 вес.% Pt/Сибунит в 2 раза выше активности катализатора Hispec 4000 (40 вес.% Pt/Vulcan XC-72).

К катодным электрокатализаторам в МТЭ и в НВТЭ выдвигаются единые требования к структуре, морфологии и распределению частиц металла по размерам, так как оба участвуют в активации кислорода. Для полноценного исследования синтезированных катализаторов и их сравнения с коммерческими аналогами необходимо провести их испытания в МТЭ.

На рис. 1 представлены некоторые предварительные результаты испытаний МТЭ с мембранно-электродными сборками (МЭС), приготовленными тремя различными способами, а именно: «decal», «ССМ», «ССС».



**Рис. 1.** Влияние метода приготовления МЭС на характеристики МТЭ. Условия эксперимента: комнатная температура, воздух, метанол 2 М, анод - PtRu чернь ~5 mg/cm<sup>2</sup>, катод Pt чернь ~3 mg/cm<sup>2</sup>.

мембрану. Способ «ССС» заключается в нанесении катализатора непосредственно на углеродную бумагу, служащую газо-диффузионным слоем в МТЭ.

Максимальная мощность 19 мВт/см<sup>2</sup> была достигнута при использовании метода «ССМ». В этих же условиях было протестировано 2 вида коммерческих катализаторов: 70 вес.% Pt/C и 75 вес.% Pt-Ru (1:1)/C и черни Pt и Pt-Ru(1:1) от J. Matthey. На нанесённых катализаторах удалось достичь мощности 20 мВт/см<sup>2</sup>, что составило 3,14 Вт в пересчёте на грамм металла, а для черней было получено 26 мВт/см<sup>2</sup> и 2,75 Вт/г, соответственно. Полученные мощности согласуются с последними литературными данными [4].

В методе «decal» суспензию катализатора, раствора и связующего наносят на тефлоновую подложку с последующим переносом слоя катализатора на мембрану Нафийон путём совместного термического прессования подложки с мембраной. Способ «ССМ» заключается в прямом нанесении катализатора на

Кроме того, для решения проблемы высокой проницаемости мембраны Нафион по метанолу был проведён ряд исследований альтернативных протонопроводящих мембран (на основе углеводородных сульфокислотных полимеров (Fumatech), таких как полисульфон, поли-(эфир эфир кетон) и поли-(фталазион эфир кетон)). Измерения транспортных свойств показали, что мембраны обладают значительно более низкой проницаемостью по метанолу (в несколько раз ниже, чем у мембраны Нафион-117 (DuPont)) и достаточной протонной проводимостью (около 20 мСм/см) и, при этом, имеют значительно более низкую рыночную стоимость.

В ходе выполнения проекта предлагается подобрать носитель из углей семейства Сибунит, зарекомендовавших себя в качестве катодных катализаторов для НВТЭ. Для катодного катализатора требуется носитель с высокой удельной поверхностью 450-600 м<sup>2</sup>/г и наличием разветвленной сети мезо- и макропор, обеспечивающих подвод кислорода и отвод образовавшейся воды; для анодного катализатора - носитель с поверхностью 20-90 м<sup>2</sup>/г, содержащий крупные мезо- макропоры (что облегчает отвод СО<sub>2</sub> из каталитического слоя) и обеспечивающий более высокую электропроводность и коррозионную стойкость по сравнению с традиционными углями (Vulcan XC-72). На подобранных носителях предполагается синтезировать 20-60 вес.% Pt/C катодный и 5-20 вес. % Pt-Ru/C анодный электрокатализаторы. Предположение о структуре носителя и составе анодного катализатора основано на идее, что содержание благородного металла в анодном катализаторе такого типа можно понизить без потери его активности [5]. Кроме того, предполагается разработать методику синтеза биметаллических анодных Pt-Ru/C катализаторов. Для исследования полученных анодных и катодных катализаторов непосредственно в МТЭ и сравнения их с коммерческими образцами необходимо оптимизировать соотношение протонопроводящего связующего – нафиона – в каталитическом слое для каждого типа катализатора. Помимо снятия с МТЭ вольтамперных кривых планируется адаптировать методику определения электрохимически активной поверхности металлов посредством циклической вольтамперометрии [6]. Для уменьшения влияния кроссовера метанола на мощностные характеристики МТЭ предполагается протестировать МЭС с углеводородными мембранами, по результатам проведенных исследований обладающими более высокими селективностями, чем Нафион.

1. Heinzl, A., Barragan, V.M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells // *J. Power Sources* - N 84. - 1999. - P. 70.
2. Cruickshank, J., Scott, K. The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cells // *J. Power Sources* - N 70. -1998. - P. 40.
3. Booi, A. S., Lebedeva, N. P., Simonov, P. A., Romaenko, A. V., Voropaev, I. N. Sibunit carbon based cathodes for proton-exchange-membrane fuel cells // *Progress Mea* 2008, 21-24 September 2008, La Grande Motte, France
4. Reshetenko, T. V.; Kim, H.-T.; Krewer, U.; Kweon, H.-J. The effect of the anode loading and method of MEA fabrication on DMFC performance // *Fuel Cells* N 3. -2007. – P. 238–245.
5. Савинова Е. Р. Размерные и структурные эффекты в электрокатализе: Дис. доктора хим. наук / ИК СО РАН. – Новосибирск, 2006. -285 с.
6. S.-K. Lee, S.-I. Pyun, S.-J. Lee, K.-N. Jung, Mechanism transition of mixed diffusion and charge transfer-controlled to diffusion-controlled oxygen reduction at Pt-dispersed carbon electrode by Pt loading, Nafion content and temperature, *Electrochim. Acta* N 53. -2007. – P. 740-751.