

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПЛАТИНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

М.В. Лебедева^{1*}, аспирант, Н.А. Яштулов², профессор,

Н.Е. Минина¹, доцент, Б.А. Беляев¹, доцент

¹кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250 Россия

*Автор для переписки, e-mail: lebedevamv221087@mail.ru

Для синтеза полимерных пленок Нафион, содержащих Pt-наноконкомпозиты, было использовано воздействие гамма-излучения ⁶⁰Со. Созданные металлополимерные нанокатализаторы проявили высокую каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и окисления водорода.

Ключевые слова: металлополимерные пленки Нафион, платиновые наноконкомпозиты, гамма-облучение, конверсия водородсодержащих топлив, оптимальная доза облучения, электрокаталитическая активность.

Введение

Актуальность исследований в области совершенствования низкотемпературных химических источников тока (ХИТ) на базе конверсии топлив в значительной степени обусловлена выяснением взаимосвязи методов синтеза катализаторов, размеров наночастиц катализаторов, особенностями их структуры и электрокаталитической активности платиновых материалов [1]. В качестве электрокатализаторов в таких ХИТ обычно используются наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов [1], нанесенные на микрочастицы углеродных материалов с развитой поверхностью. Коммерческое производство низкотемпературных ХИТ предполагает продление срока их службы и снижение содержания драгоценных металлов в каталитическом слое.

Направления, связанные с модификацией твердых полимерных мембран типа Нафион неорганическими добавками в низкотемпературных топливных элементах (ТЭ) в качестве химических источников тока, интенсивно развиваются в последнее время. Такие системы называются гибридными или металлополимерными системами. Введение неорганических компонентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики твердых полимерных мембран [2, 3]. Модификация наночастицами металлов катализаторов не только поверхности, но и объема твердых полимерных мембран, стимулирует дополнительное каталитическое окисление водородсодержащего топлива (H₂, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOH и др.) и восстановление окислителя (молекулярный кислород).

В целях снижения стоимости катализаторов и увеличения эффективности топливных элементов и во избежание кроссовер-эффекта этанола, было проведено модифицирование

мембран типа Нафион наночастицами Pt и Pt-Ru [1–3]. Обнаружено, что конверсия этанола в топливном элементе при температуре 90°C на 56% больше по плотности мощности для мембраны Нафион с наночастицами платины, по сравнению с немодифицированными мембранами. Это может быть отнесено на счет синергетического эффекта между дополнительным количеством активных каталитических слоев внутри пористой структуры мембраны в результате реакции электрохимического окисления этанола и высоких миграционных свойств протонов, которые характерны для микроструктуры пор пленок Нафион [1, 3]. Была показана перспективность использования гамма-излучения ⁶⁰Со для формирования тонкопленочных каталитически активных полимерных пленок [3–7]. Важным моментом является определение оптимальных условий процесса гамма-излучения. Для изучения [8] возможности создания биметаллических наночастиц Pt/Ru в качестве электрокатализаторов для топливных элементов, осажденных на углеродные носители, было использовано гамма-облучение растворов вода/изопропанол, содержащих ионы Pt(IV) и Ru(III). При формировании наночастиц Pt-Ru образцы подвергались воздействию гамма-излучения ⁶⁰Со при различных дозах и при мощности дозы 29.4 Гр/мин. Оптимальная доза составляла 30–40 кГр [8].

Целью данной работы является определение оптимальных условий синтеза наночастиц платины под воздействием гамма-облучения ⁶⁰Со с последующим формированием металлополимерных наноконкомпозитов платины в качестве высоко активных электрокатализаторов для конверсии водородсодержащих топлив.

Методическая часть

Исходные растворы наночастиц платины были синтезированы при помощи радиационно-химического восстановления ионов Pt(IV) в растворах обратных мицелл [6, 7, 9, 10]. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли водного раствора соли (пулы), стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (изооктан). Наночастицы металлов формируются в мицеллярных водных пулах под воздействием гамма-облучения ^{60}Co в интервале доз от 5 до 30 кГр. После вскрытия ампул металлические наночастицы, изготовленные в анаэробных условиях, могут храниться в растворе в присутствии атмосферного кислорода в течение длительного периода времени.

Для формирования обратной мицеллы был использован 0.15 М раствор ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) (99%, «Sigma») в изооктане, в который вводили 0.02 М раствор соли H_2PtCl_6 (ОАО «Аурат», Москва) в соответствии со значением коэффициента сольubilизации $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$. Степень сольubilизации составляла 1.5, 3 и 5.

Для формирования металлополимерных пленок использовали мембрану Нафион 117 («Aldrich») толщиной 0.127 мм. Сольubilизацию растворов осуществляли на ультразвуковом диспергаторе «Ultrasonis Cleaner UD 150SH-6L» («Eumax», Германия) в течение 15 мин при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион помещали в кюветы с раствором наночастиц.

Основным показателем каталитической активности металлополимерных электродов является плотность тока ($j = I/S$, A/m^2), пропорциональная скорости электродной реакции [6, 7]. Зная величину удельной активной поверхности катализатора, можно определить размер d наночастиц катализатора [6, 7]. Каталитическую активность (ESA , $\text{m}^2/\text{г}$) и стабильность металлополимерных электродов оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на приборе IPC PRO M («Техноприбор», Россия). Скорость сканирования изменяли от 5 до 100 мВ/с. Данные ЦВА фиксировали после стабилизации параметров вольтамперограмм в течение первых 5–20 минут циклирования. Погрешность измерения плотности тока не превышала 2–3%. Точность определения размера наночастиц составляла $\pm 7\text{--}10\%$. Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-7401F («Jeol», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия).

Результаты и их обсуждение

В наших предыдущих публикациях [6,7,9,10] мы показали принципиальную возможность модификации полимерной пленки Нафион

наночастицами платиновых металлов, полученных в результате радиационно-химического восстановления соответствующих ионов в обратно-мицеллярных растворах. Было продемонстрировано влияние концентрации металлических компонентов, степени сольubilизации и размеров мицеллы на параметры нанокомпозитов. Установлено, что свойства электрокатализатора определяются природой металлической фазы, а также особенностями его взаимодействия с матрицей (подложкой) [7]. По этой причине исследуемые наночастицы платины в составе полимерной пленки Нафион можно рассматривать как единый нанокомпозит платина/Нафион (Pt/Nf).

В данной работе наночастицы платины были синтезированы путем восстановления ионов Pt(IV) в водных пулах обратных мицелл. В качестве восстановительных агентов выступают гидратированные электроны, генерируемые в результате радиолиза воды, под воздействием гамма-излучения ^{60}Co . Синтезированные наночастицы Pt стабилизируются в водных пулах обратных мицелл, что предотвращает процесс их дальнейшей агрегации. При последующем контакте с ионогенными группами твердополимерной пленки Нафион как при воздействии, так и без воздействия ультразвуковой обработки происходит формирование нанокомпозитов Pt/Nf.

На рис. 1 показан пример РЭМ-микрофотографии наночастиц платины с коэффициентом $\omega = 5$ на поверхности мембраны Нафион. На поверхности преобладают наночастицы с размерами менее 10 нм, но присутствуют редкие агрегаты наночастиц, имеющих большие размеры. Эти данные хорошо согласуются с результатами циклической вольтамперометрии и данными оптических спектров поглощения металлополимерных пленок (рис. 2, табл. 1) [7]. Ранее было показано, что наночастицы Pt с размерами менее 8 нм, которые характеризуются длиной волны $\lambda = 210\text{--}230$ нм, могут быть внедрены в объем полимерной пленки [7].

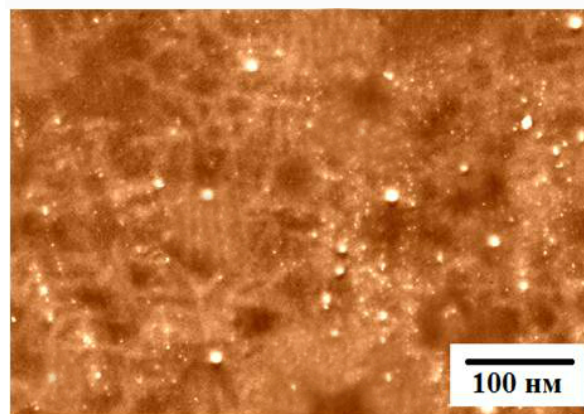


Рис. 1. РЭМ изображение наночастиц Pt, полученных из растворов при $\omega = 5$, на поверхности мембраны Нафион.

Рис. 2 демонстрирует примеры циклических вольтамперограмм (ЦВА) металлополимерных наноконпозитов Pt/Nf в 0.5 М растворах H_2SO_4 , используемых при стандартной оценке электрокаталитической активности, при различных дозах облучения с ультразвуковой обработкой и без нее. На циклических вольтамперограммах присутствуют характерные пики, относящиеся к окислению водорода (0–0.3 В) и восстановлению кислорода (0.7–0.8 В).

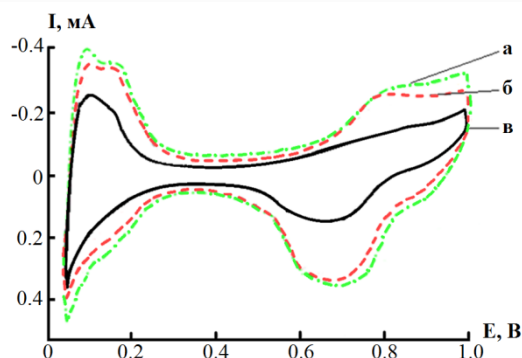


Рис. 2. ЦВА наноконпозитов Pt/Nf (содержание Pt (m_s) равно 0.3–0.33 мг/см², степень соллобулизацион $\omega = 1.5$) при различных дозах облучения: 19 кГр (а, в) и 25 кГр (б), с УЗ-обработкой (а, б) и без нее (в).

Из рис. 2 видно, что максимальные значения по току относятся к наноконпозитам, полученным при дозе облучения 19 кГр (кривая а) при воздействии ультразвуковой обработки. При содержании Pt менее 0.05 мг/см² характерные пики, относящиеся к адсорбции/десорбции водорода (0–0.3 В) и кислорода (> 0.7 В), слабо выражены. Это, скорее всего, связано с относительно низким содержанием платины в исследуемых образцах. При содержании платины более 0.1 мг/см² на кривых ЦВА наблюдаются типичные для Pt пики адсорбции/десорбции водорода и область восстановления молекулярного кислорода.

В табл. 1 показаны результаты и оценка влияния дозы облучения и содержания платины на функциональные характеристики наноконпозитов: электрокаталитическую площадь поверхности (ESA), плотность тока (j) и средний диаметр (d) наночастиц платины в составе металлополимерного наноконпозита. Анализ результатов табл. 1 позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, повышенная каталитическая активность характерна для наночастиц платины при дозе, равной 19 кГр, содержании металла 0.32 мг/см² и ультразвуковой обработке. Во-вторых, ультразвуковое воздействие стимулирует равномерное распределение наночастиц платины с меньшим диаметром по поверхности пленки, что приводит к увеличению активности. В-третьих, максимальные значения ESA и j достигаются при минимальных размерах наночастиц ($d \leq 3.5$ нм).

Использование дозы облучения менее 10–15 кГр приводит к частичному восстановлению ионов Pt(IV). В этом случае на кривых ЦВА может наблюдаться резкое уменьшение пика ($Pt^{4+} + 4e \rightarrow Pt$). Использование радиационного воздействия при дозах более 20 кГр не приводит к повышению активности наноконпозитов. Таким образом, оптимальная доза облучения для формирования наноконпозитов Pt/Nf в растворах обратных мицелл составляет 19 кГр.

Увеличение содержания платины до 0.4 мг/см² не приводит к увеличению функциональных показателей наноконпозитов. При проведении ресурсных испытаний (многократном циклировании более 50 ч) наблюдается выделение наночастиц платины из состава металлополимера и их последующая агломерация в растворе, в результате чего каталитическая активность наноконпозитов Pt/Nf снижается.

Таблица 1. Результаты оценки каталитической активности наноконпозитов Pt/Nf ($\omega = 1.5$)

Доза облучения, кГр	$m_s(Pt)$, мг/см ²	УЗ-обработка	ESA, м ² /г	$j = I/S$, А/м ²	d , нм
19	0.20	–	60.4	14.2	4.7
19	0.19	+	75.6	16.9	3.7
25	0.19	+	75.0	16.7	3.8
19	0.32	–	37.7	12.6	7.5
19	0.32	+	86.9	21.2	3.2
25	0.32	+	83.4	19.8	3.4
19	0.44	+	80.5	18.5	3.5
25	0.43	+	79.1	17.4	3.5

В табл. 2 представлены результаты оценки влияния доз облучения на электрокаталитическую активность наноконпозитов Pt/Nf, полученных при $\omega = 5$. Отметим, что основные выводы, сформулированные на основе данных табл. 1, полностью подтверждаются данными табл. 2. Основное различие между данными для наноконпозитов, полученных при $\omega = 1.5$ (табл. 1) и $\omega = 5$ (табл. 2) заключается в меньших значениях активности металлополимеров и больших размерах наночастиц платины при $\omega = 5$. При проведении ресурсных испытаний активность металлополимеров, полученных из растворов при $\omega = 5$, намного меньше, чем для образцов при $\omega = 1.5$. Аналогичные результаты были зафиксированы для наноконпозитных образцов Pt/Nf, полученных при $\omega = 3$ относительно образцов Pt/Nf, полученных при $\omega = 1.5$. Анализ данных табл. 1 и табл. 2 согласуется с результатами наших предыдущих работ [6, 7]. Было показано, что в объеме мицеллярного раствора доля наночастиц платины с крупными размерами возрастает в диапазоне 2–10 нм при увеличении степени

солюбилизации от 1.5 до 5. Рис. 3а, б демонстрируют тенденцию увеличения показателей каталитической активности (ESA и j) при уменьшении размеров наночастиц платины.

Таблица 2. Результаты оценки каталитической активности нанокмпозитов Pt/Nf ($\omega = 5$)

Доза облучения, кГр	$m_s(\text{Pt})$, мг/см ²	УЗ-обработка	ESA , м ² /г	$j = I/S$, А/м ²	d , нм
19	0.20	–	38.8	10.2	7.2
19	0.19	+	43.2	11.9	6.5
25	0.20	+	43.1	11.3	6.6
19	0.33	–	33.1	9.4	8.5
19	0.32	+	51.9	15.6	5.4
25	0.32	+	48.6	15.0	5.8
19	0.41	+	49.2	14.2	5.7
25	0.43	+	41.8	12.5	6.7

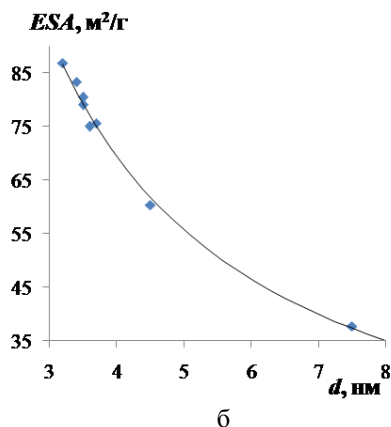
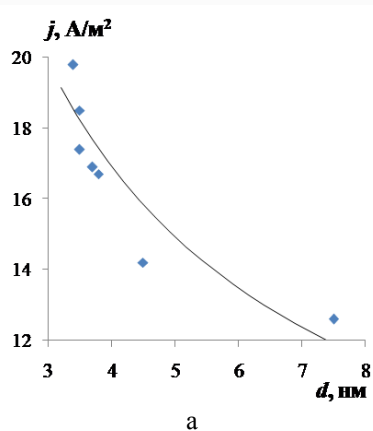


Рис. 3 Зависимость плотности тока (j) (а) и электрокаталитической активности (ESA) (б) от размера наночастиц (d) при $\omega = 1.5$.

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что на поверхности мембраны фрагменты внутренних полостей полимерной цепи размером не более 6 нм стимулируют адсорбцию наночастиц с малыми размерами (менее 8 нм), ограничивают их агломерацию, обеспечивают равномерное распределение наночастиц катализаторов в пленке. Ранее было установлено [5,7], что наночастицы платины формируются не

только на поверхности мембраны, но и занимают внутренние полости в металлополимерной пленке. В растворах Pt/Nf средние размеры наночастиц Pt составляли менее 4 нм, в нанокмпозитах Pt/Nf с использованием коммерческих пленок Нафион, они составляли 5–6 нм [5, 7, 11–16]. Изменяя дозу облучения и величину ω , мы можем контролировать размер и количество полученных наночастиц как на поверхности, так и в объеме полимерной пленки. Очевидно, что небольшое количество адсорбированных Pt наночастиц, размеры которых превышают размер полости мембраны (6 нм), слабо связано с поверхностью и при циклировании переходит в раствор. По этой причине нанокмпозиты Pt/Nf, полученные из растворов с более крупными наночастицами ($\omega = 3, 5$), проявляют меньшую каталитическую активность как в начальный период циклирования, так и, особенно, при многократном циклировании. Согласно данным табл. 1, 2 электрохимически активная площадь поверхности (ESA) и плотность тока (j) уменьшаются для наночастиц со средним диаметром более 5 нм.

Электрохимически активная площадь поверхности наночастиц платины в составе Pt/Nf более чем в 2 раза меньше, чем ESA коммерческих образцов на саже XC-72 [14]. Дальнейшее совершенствование технологии формирования, вероятно, позволит увеличить ESA металлополимеров Pt/Nf. Следует отметить факт получения тонкопленочных металлополимерных пленок для портативных источников питания для медицинской аппаратуры и электронных устройств с достаточно высокой функциональной активностью, малом расходе платины, миниатюрностью, возможностью создания электродных материалов различных размеров и формы.

Выводы

Таким образом, установлены оптимальные условия для синтеза каталитически активных Pt-содержащих полимерных пленок для химических источников тока. Продемонстрировано влияние степени солюбилизации и размеров водных пулов растворов прекурсоров, дозы облучения, УЗ-обработки, поверхностного содержания платины, размеров наночастиц на электрохимические параметры каталитической активности нанокмпозитов.

Выражаем благодарность за помощь в экспериментальной части работы д.х.н., профессору Ревиной А.А. (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12407-офи_м2).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // *Успехи химии*. 2012. Т. 81. № 3. С. 191–220.
2. Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Воздушно-водородные топливные элементы с эффективным электрокатализом // *Альтернативная энергетика и экология*. 2012. № 5-6. С. 17–21.
3. Battistola L.C., Schneider J.F., Torriani I.C.L., Tremiliosi-Filho G. Improvement on direct ethanol fuel cell performance by using doped-Nafion 117 membranes with Pt and Pt-Ru nanoparticles // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 12060–12068.
4. Rojas J.V., Castano C.H. Production of palladium nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes by gamma irradiation // *Rad. Phys. & Chem.* 2012. V. 81. P. 16–21.
5. Liu Z., Tian Z.Q., Jiang S.P. Synthesis and characterization of Nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52. № 3. P. 1213–1220.
6. Яштулов Н.А., Ревина А.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. Каталитическая активность металло-полимерных нанокомпозитов палладия в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 55. № 3. С. 336–339.
7. Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Ревина А.А., Флид В.Р. Металлополимерные нанокомпозиты на основе наночастиц платины для химических источников тока // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2011. Т. 60. № 8. С. 1557–1561.
8. Zhang X., Yea Y., Wang H., Yao S. Deposition of platinum-ruthenium nanoparticles on multi-walled carbon nano-tubes studied by gamma-irradiation // *Rad. Phys. & Chem.* 2010. V. 79. P. 1058–1062.
9. Яштулов Н.А., Флид В.Р. Особенности окисления муравьиной кислоты в присутствии нанокомпозитов пористого кремния с палладием // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2013. Т. 60. № 6. С. 1332–1337.
10. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Танасюк Д.А., Ермаков В.И., Ревина А.А. Синтез и контроль размеров наночастиц палладия в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 2. С. 180–184.
11. Sahu A.K., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A.K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. № 3. P. 285–294.
12. Chahia S., Khairmand M. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on Nafion/platinum/gas diffusion layer electrode for PEM fuel cell // *Appl. Surface Sci.* 2011. V. № 24. P. 10408–10413.
13. Wakizoe M., Velez O.A., Srinivasan S. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes // *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. № 3. P. 335–344.
14. Zhou X.C., Xing W., Liu C.P., Lu T.H. Platinum-macrocyclic co-catalyst for electro-oxidation of formic acid // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 1469–1473.
15. Liu W., Xie Y., Liu J., Jie X., Gu J., Zou Z. Experimental study of proton exchange membrane fuel cells using Nafion 212 and Nafion 211 for portable application at ambient pressure and temperature conditions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 4673–4677.
16. Ahmeda M., Attarda G.A., Wright E., Sharman J. Methanol and formic acid electrooxidation on Nafion modified Pd/Pt{1 1 1}: The role of anion specific adsorption in electrocatalytic activity // *Catalysis Today*. 2013. V. 202. P. 128–134.

METAL-POLYMER PLATINUM NANOCOMPOSITES FOR ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF HYDROGEN FUELS IN CHEMICAL POWER SOURCES

M.V. Lebedeva^{1,*}, N.A. Yashtulov², N.E. Minina¹, B.A. Belyaev¹

¹M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

²National Research University «MPEI», Moscow, 111250 Russia

*Corresponding author e-mail: lebedevamv221087@mail.ru

For polymer Nafion films production containing Pt nanocomposites it was used the influence of gamma radiation ⁶⁰Co. The platinum nanoparticles were synthesized by the method of radiation-chemical reduction of ions in reverse micelle solutions for subsequent Nafion films modification. It was demonstrated the effect of synthesis conditions, the degree of solubilization and nanoparticle sizes on the catalytic activity of Pt/Nafion nanocomposites. It was shown that the catalytic activity of metal-polymer nanocomposites increase with platinum nanoparticle size decreasing. Functional characteristics of nanocomposites were investigated by cyclic voltammetry and scanning electron microscopy methods. Created nano-catalysts showed high catalytic activity in the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions.

Keywords: metal polymer Nafion films, platinum nanocomposites, gamma radiation, conversion of hydrogen-containing fuels, optimal dose, electrocatalytic activity.