

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ПЛАТИНЫ

Н.А. Яштулов, доцент, А.Н. Большакова, аспирант,
В.Р. Флид, заведующий кафедрой, * А.А. Ревина, ведущий научный сотрудник
кафедры Физической химии им. Я.К. Сыркина, МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина
e-mail: YashtulovNA@rambler.ru

Полученные металлополимерные наноконпозиты платина/Нафион показали высокую электрокаталитическую активность и стабильность.
The obtained metal-polymer platinum/Nafion nanocomposite films exhibit high electrochemically active area and good catalyst utilization.

Ключевые слова: наночастицы платины, полимерная пленка Нафион, радиационное восстановление, электрокатализаторы, ЦВА, РЭМ.

Key words: platinum nanoparticles, polymeric film, radiation reduction, electrocatalysts, CVA, SEM.

ВВЕДЕНИЕ

Твердополимерные мембраны (ТПМ) служат базовой частью мембранно-электродных блоков для химических источников тока (ХИТ). В качестве ТПМ широко используются протон-обменные перфторированные полимеры с ионогенными сульфогруппами ($-\text{SO}_3\text{H}$) типа Нафион (Nf). К главным требованиям, предъявляемым к ТПМ, относятся: толерантность к катализаторам, низкая проницаемость топлива, высокая униполярная проводимость. Основная проблема применения ТПМ – это явление кроссовер: проницаемость через мембрану топлива-восстановителя (особенно H_2 и CH_3OH). Проницаемость мембран резко понижает выходные параметры ХИТ и, в некоторых случаях, может приводить к разрыву мембраны вследствие локальных взрывов (кислородно-водородные элементы).

В последнее время стало интенсивно развиваться направление, связанное с модифицированием ТПМ неорганическими добавками [1–3]. Такие системы называют гибридными или металлополимерными при модифицировании металлами. Введение неорганических компонентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики ТПМ [1]. Модифицирование наночастицами металлов – катализаторов, не только поверхности, но и объема ТПМ стимулирует каталитическое окисление как топлива (H_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH и т.д.), так и восстановления окислителя – молекулярного кислорода.

Особенность ТПМ типа Нафион – нанометровый размер пор при толщине мембраны менее 0.2 мм. Транспорт гидратированных протонов осуществляется по каналам мембраны шириной 1–2 нм, которые связывают сульфосодержащие наноразмерные полые кластеры со средним диаметром 6 нм [2]. Активность электрокатализаторов определяется не только природой металлической фазы, но и спецификой взаимодействия с полимерной матрицей. По этой причине наночастицы платины, нанесенные на полимерную пленку Нафион, можно рассматривать

как единый наноконпозит платина-Нафион (Pt/Nf).

Сообщается о гибридных системах поливольфрамов с углеродными нанотрубками и платиной, которые проявляют лучшие электрохимические параметры относительно коммерческих образцов в каталитической реакции окисления H_2 [3]. Разработанные композитные каталитические мембраны полипиролл-Нафион с Pt обладают повышенной электрокаталитической активностью в кислородно-воздушных ХИТ на основе пористого кремния [4]. Отмечается [1, 2, 5, 6], что неорганические добавки к протонпроводящим ТПМ могут как генерировать дополнительное количество протонов, так и улучшать их транспорт по каналам мембраны.

Таким образом, использование ТПМ в качестве матрицы-носителя наночастиц каталитически активных металлов является перспективным подходом создания тонкопленочных катализаторов для ХИТ. Такой подход позволяет разрабатывать ХИТ нового поколения. Однако при этом остается принципиальным вопрос о стабильности металлополимерных нанокатализаторов.

Цель работы состояла в оценке электрокаталитической активности и стабильности работы нанокатализаторов платины на ТПМ типа Нафион и выборе оптимальных условий формирования нанокатализаторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные растворы наночастиц Pt были получены путем радиационно-химического синтеза в обратном-мицеллярных растворах в лаборатории наноконпозитных материалов «ЛАНКОМ» по методике, подробно описанной ранее [7–9]. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли водного раствора соли – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (изооктан). Наночастицы металлов образуются в пуле мицеллы при γ -облучении ^{60}Co в интервале доз 5–30 кГр при мощности дозы 5.2

Гр/с. Для формирования обратных мицелл применяли 0.15 М раствор ПАВ-бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) (99%, «Sigma») в изооктане, в который вводили раствор 0.02 М H_2PtCl_6 (ОАО «Аурат») в соответствии со значением степени солюбилизации $\omega_0 = [H_2O]/[АОТ]$. Значение степени солюбилизации ω_0 изменяли в пределах от 1.5 до 5. С помощью варьирования условий синтеза можно управлять размерами, содержанием и свойствами формирующихся наночастиц. АОТ предварительно сушили в вакууме (10^{-3} мм.рт.ст) при $30^\circ C$ до постоянного веса, вода была дважды дистиллированная, использовали хроматографически чистые углеводороды. Для формирования пленок металлополимеров применяли мембрану Нафион 115 («Aldrich») толщиной 0.127мм.

Солюбилизацию растворов проводили на ультразвуковой установке УЗДН-2Т (Россия) в течение 15 минут при температуре $25 \pm 1^\circ C$. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион размером 1x2 см помещались в кюветы с раствором наночастиц. Пленки с раствором хранились в темноте при комнатной температуре.

Электрохимически активная поверхность (ESA, m^2/g) и плотность тока ($i = I/S$, A/m^2), которая пропорциональна скорости электродной реакции, являются основными показателями активности электродов [10]. Зная величину ESA, можно оценить размеры (d) наночастиц катализатора [6,10]. Электрокаталитическую активность и стабильность электродов оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) – прибор IPC-PRO M («Техноприбор», Россия). Скорость сканирования изменяли от 5 до 100 мВ. Данные ЦВА фиксировали после стабилизации воспроизведения параметров вольтамперограмм в течение первых 5-20 минут циклирования. Многократное циклирование (ЦВА) металлополимерных наноконпозитов осуществляли в течение более 70 часов. Погрешность в измерении величин тока не превышала 2-3%. Точность расчета размеров наночастиц составляла $\pm 7-10\%$. Морфология поверхности полимерных пленок была исследована методом РЭМ на приборе JSM-7401F («Jeol», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены вольтамперограммы металлополимерных наноконпозитов Pt/Nf при содержании платины (m_s) равном 0.014 мг/см^2 (а) и при содержании платины (m_s) равном 0.11 мг/см^2 (б). Наноконпозиты Pt/Nf были получены из растворов обратных мицелл с $\omega_0 = 1.5$ и 5. Из рис. 1 видно, что при содержании Pt, равном 0.014 мг/см^2 (а), характерные пики, относящиеся к адсорбции/десорбции водорода (0-0.3В) и

кислорода (более 0.7В), слабо выражены. Это, вероятно, связано с относительно невысоким содержанием платины в исследуемых образцах.

При содержании платины более 0.1 мг/см^2 (рис. 1б) на ЦВА наблюдаются типичные для Pt пики адсорбции/десорбции водорода и область восстановления молекулярного кислорода (0.7-0.75В).

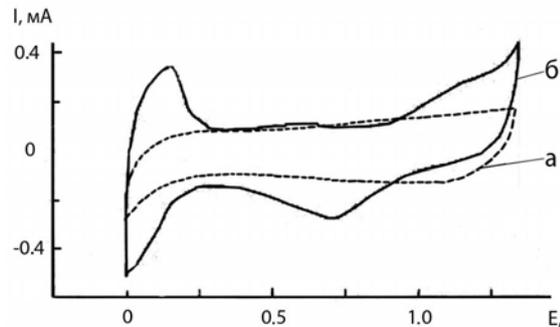


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы металлополимерных наноконпозитов платина/Нафион при содержании платины: а – 0.014 мг/см^2 и б – 0.11 мг/см^2 , полученных из растворов с $\omega_0 = 1.5$.

Таблица 1. Результаты оценки электрокаталитической активности наноконпозитов Pt/Нафион.

τ , час	ω_0	$m_s(Pt)_2$, мг/см^2	ESA, $\text{м}^2/\text{г}$	$i = I/S_2$, А/м^2	d, нм
0.5	1.5	0.12	71.4	2.8	3.9
80	1.5	0.12	53.5	11.3	5.2
0.5	1.5	0.31	37.5	13.6	7.5
80	1.5	0.31	-	<1	<10*
0.5	5	0.10	38.7	10.2	7.2
80	5	0.10	16	4.5	<10*
0.5	5	0.32	23.4	8.0	5-30*
80	5	0.32	-	<1	<10*
Коммерческий образец, сажа			206	-	1.4

*) по данным РЭМ.

В табл. 1 приведены результаты оценки каталитической активности и размеров (d) наночастиц Pt в составе металлополимера в зависимости от степени солюбилизации ω_0 , содержания Pt (m_s) и времени циклирования (τ). Сопоставление результатов табл. 1 позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, повышенная каталитическая активность характерна для наночастиц Pt с минимальными размерами (d) в составе металлополимера, полученных из растворов при $\omega_0 = 1.5$ с максимальным содержанием низкоразмерной фракции наночастиц в составе прекурсора [9]. Во-вторых, при увеличении содержания Pt в составе металлополимера (m_s) до величины 0.35 мг/см^2 каталитическая активность возрастает. При увеличении загрузки Pt более 0.4 мг/см^2 происходит выделение наночастиц платины из состава металлополимера, их агломерация в растворе и резкое уменьшение электрокаталитической

активности. В-третьих, при многократном ЦИК-лировании (80 час.) наиболее стабильны наноконпозиты Pt/Nf с наименьшими размерами наночастиц, получены из растворов при $\omega_0=1.5$ с содержанием платины 0.1 мг/см^2

На рис. 2 показана микрофотография РЭМ наночастиц Pt, полученных из раствора с $\omega_0=1.5$, на поверхности мембраны Нафион. Из рисунка видно, что на поверхности преобладают наночастицы с размерами менее 10 нм, наблюдаются редкие агрегаты наночастиц с размерами до 30 нм, что согласуется с данными табл. 1.

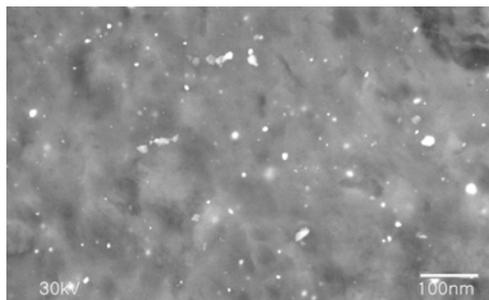


Рис. 2. РЭМ-изображение наночастиц Pt при $\omega_0=1.5$ на поверхности мембраны Нафион.

Вышеприведенные результаты позволяют предполагать, что на поверхности мембраны фрагменты внутренней полости полимерной цепи размером не более 6 нм стимулируют адсорбцию низкоразмерных наночастиц (менее 10 нм), ограничивают их агрегацию, способствуют равномерному распределению наночастиц-катализаторов в пленке. Выбор величины ω_0 позволяет контролировать размеры и количество формирующихся наночастиц.

Очевидно, что небольшое количество адсорбированных наночастиц Pt с размерами превышающими размеры полости мембраны (6 нм)

слабо связаны с поверхностью и при циклировании переходят в раствор. По этой причине наноконпозиты Pt/Nf, полученные из растворов с более крупными наночастицами – $\omega_0=3$ и 5 – проявляют меньшую каталитическую активность как в начальный период циклирования так и, особенно, при многократном циклировании. Действительно, по данным табл. 1 электрохимически активная область (ESA) и плотность тока (i) существенно уменьшаются для наночастиц со средним диаметром, превышающим 10 нм.

Электрохимически активная область наночастиц Pt в составе композита Pt/Nf более чем в 2,5 раза меньше ESA коммерческого образца на саже. Дальнейшее совершенствование технологии формирования, возможно, позволит увеличить ESA металлополимеров Pt/Nf. Однако необходимо отметить сам факт получения тонкопленочных полимеров для ХИТ с электронным типом проводимости и их достаточно высокую каталитическую активность при малом расходе Pt (менее 0.3 мг/см^2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами получены полифункциональные металлополимерные тонкопленочные наноконпозитные электрокатализаторы Pt для ХИТ. Варьируя условия синтеза, можно получать как слои полимера с электронным типом проводимости и высокой каталитической активностью, так и слои с униполярной проводимостью по ионам водорода, содержащие наночастицы катализатора и предотвращающие проникновение реагентов через твердополимерную мембрану.

Работа выполнена при содействии РФФИ (проект №09-08-00547).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдушин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 67–99.
2. Иванчев С.С. Фторированные протонпроводящие мембраны типа Нафион – прошлое и настоящее // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 529–545.
3. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффинг Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515–527.
4. Feng C., Chan P.C.H., Hsing I.-M. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrol/Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 89–93.
5. Астафьев Е.А., Добровольский Ю.А. Поведение мембранно-электродных блоков полимерных топливных элементов: электрохимические методы исследований каталитической активности коррозионной устойчивости электродов // Альтернат. энергетика и экология. 2007. № 12. С. 21–27.
6. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. 592 с.
7. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубенчук В.Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. № 4. С. 55–60.
8. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Лабунов В.А., Ревина А.А. Пористый кремний как каталитическая наноматрица для микромощных источников тока // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 20–23.
9. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Бондаренко В.П., Холостов К.И., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование наноконпозитных катализаторов платины на пористом кремнии // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 3. С. 425–430.
10. Loster M., Friedrich K.A., Scherson D.A. Assembly and electrochemical characterization of nano-meter scale electrode/solid electrolyte interfaces // J. Phys. Chemistry B. 2006. V. 110. № 37. P. 1881–1887.