

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ
МАТРИЦАХ-НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ**

*Яшутлов Н.А., доктор химических наук, профессор,
Лебедева М.В., кандидат химических наук, доцент,
Каплан И.М., аспирант,
Крапивко А.Л., аспирант, инженер,
Дулина О.А., кандидат химических наук, доцент,
МИРЭА – Российский технологический университет*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Для молодых ученых» РТУ МИРЭА

Аннотация: топливные элементы являются перспективными устройствами прямого преобразования химической энергии в электрическую с точки зрения эффективности и низкого уровня выброса загрязняющих веществ. Основным компонентом топливных элементов является твердый полимерный электролит. Мембраны из перфторированных сульфосодержащих сополимеров типа Nafion с различным содержанием сульфогрупп удовлетворяют большинству из условий применения, т.к. имеют достаточно высокую степень протонной проводимости, устойчивости в растворах электролитов и высокую механическую прочность. Принципиальным недостатком таких мембран является их относительно низкая ионная селективность и уменьшение механической прочности при температурах выше 100°C. Для улучшения характеристик мембраны применяют различные способы модификации, в том числе различными добавками и наночастицами металлов. Основным препятствием для широкого крупномасштабного использования топливных элементов является их себестоимость, в которой основную часть составляет стоимость электрокатализаторов на основе платиновых металлов. Поэтому разработка эффективных электродных материалов с пониженным содержанием платиновых металлов является актуальной задачей. В данной работе синтезированы биметаллические наночастицы платина-рутения на комбинированных матрицах-носителях, состоящих из полимерной мембраны Nafion и углеродных нанотрубок. Проведено сравнение размеров наночастиц Pt-Ru при варьировании мольного отношения вода:ПАВ от 1.5 до 8. Обнаружено, что минимальный размер характерен для наночастиц, полученных при максимальном содержании платины в наночастицах (7:1) и степени солюбилизации $\omega = 1.5$. Установлено, что в реакции окисления метанола наибольшую каталитическую активность демонстрируют электродные материалы на основе биметаллических наночастиц Pt-Ru(7:1) при загрузке катализатора 0.2 мг/см² на полимерных подложках с добавкой многостенных углеродных нанотрубок при температуре 60°C.

Ключевые слова: комбинированные матрицы, биметаллические наночастицы, полимерная мембрана, реакция окисления метанола, каталитическая активность

**FORMATION AND RESEARCH OF BIMETALLIC ELECTRODE
MATERIALS ON POLYMER-CARBON CARRIER
MATRICES FOR ENERGY POWER SOURCES**

*Yashtulov N.A., Doctor of Chemical
Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Lebedeva M.V., Candidate of Chemical
Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Kaplan I.M., Postgraduate,
Krapivko A.L., Postgraduate, Engineer,
Dulina O.A., Candidate of Chemical Sciences
(Ph.D.), Associate Professor,
MIREA – Russian Technological University*

Abstract: *fuel cells are promising devices for direct conversion of chemical energy into electrical energy from the point of view of efficiency and low emission of pollutants. The main component of fuel cells is a solid polymer electrolyte. Membranes made of perfluorinated sulfonated copolymers of the Nafion type with different content of sulfogroups satisfy most of the application conditions, because they have a sufficiently high degree of proton conductivity, stability in electrolyte solutions and high mechanical strength. The principal disadvantage of such membranes is their relatively low ion selectivity and a decrease in mechanical strength at temperatures above 100°C. To improve the characteristics of the membrane, various modification methods are used, including various additives and metal nanoparticles. The main obstacle to the widespread large-scale use of fuel cells is their cost, in which the main part is the cost of electrocatalysts based on platinum metals. Therefore, the development of effective electrode materials with a reduced content of platinum metals is an urgent task. In this work, bimetallic platinum-ruthenium nanoparticles were synthesized on combined carrier matrices consisting of a Nafion polymer membrane and carbon nanotubes. The sizes of Pt-Ru nanoparticles were compared with varying the molar ratio of water:surfactant from 1.5 to 8. It was found that the minimum size is characteristic of nanoparticles obtained with a maximum platinum content in nanoparticles (7:1) and the degree of solubilization $\omega = 1.5$. It was found that in the methanol oxidation reaction, electrode materials based on bimetallic Pt-Ru nanoparticles (7:1) demonstrate the greatest catalytic activity when the catalyst is loaded 0.2 mg/cm² on polymer substrates with the addition of multi-walled carbon nanotubes at a temperature of 60°C.*

Keywords: *combined matrices, bimetallic nanoparticles, polymer membrane, methanol oxidation reaction, catalytic activity*

Введение

Все более интенсивное энергопотребление в промышленных, коммерческих и бытовых областях вынуждает искать новые пути её сохранения и преобразования [1, 2]. На данный момент существует ряд проблем, связанных с добычей, преобразованием, хранением и транспортировкой энергетических ресурсов. Актуальным представляется поиск возобновляемых источников энергии, которые будут удовлетворять запросам потребителя.

Одним из способов решения этих проблем является применение новых технологий водородной энергетики [1, 2]. К настоящему времени, топливные элементы (ТЭ), в особенности на твердых полимерных электролитах, являются ключевыми компонентами водородной энергетики. Главной ролью топливных элементов является запасание и доставка энергии к потребителю [3-9].

Наиболее эффективными катализаторами в топливных элементах являются наночастицы металлов платиновой группы. Так как использование платины значительно увеличивает стоимость всего мембранно-электродного блока, исследователи подбирают пути ее снижения, например, создавая биметаллические наночастицы. Помимо катализаторов выбор матрицы-носителя так же играет существенную роль для повышения энергетических характеристик источника энергии. В этой связи часто используются комбинированные полимер-углеродсодержащие композиты [7-12]. Цель данной работы состояла в формировании и исследовании каталитической активности биметаллических катализаторов на комбинированных матрицах носителях для метанольных топливных элементов.

Экспериментальная часть

В работе с целью формирования электродов для ТЭПОМ были синтезированы биметаллические наноккомпозиты платина-рутений (Pt-Ru). Синтез заключается в восстановлении солей платины (K_2PtCl_4 , Sigma Aldrich, США) и рутения ($RuCl_3$, Sigma Aldrich, США) в водных пулах обращенных микроэмульсий с раствором Тритон X-100 (Merk, США), который представляет собой неионный ПАВ. Раствор $NaBH_4$ использовался в качестве восстановителя. Мольное соотношение биметаллических частиц варьировали от 7:1 до 1:7. Значение коэффициента солубилизации (ω), равное мольному соотношению вода:ПАВ, варьировали от 1.5 до 8.

Металлополимерные пленки мембран Nafion (Nf) с наночастицами платина-рутений (Pt-Ru) были получены при погружении пленок в микроэмульсионный раствор с металлами-наночастицами. Для отмывки полученного металлополимера от следов поверхностно-активного вещества и растворителя проводилась отмывка водой и этанолом.

Для создания двухкомпонентной матрицы-носителя, состоящий из полимерной основы и углеродного наполнителя, использовались одно- (ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) (Sigma Aldrich, США) с диаметром 2-3 и 120-180 нм, соответственно. Металлополимерную пленку помещали в водный раствор с УНТ с добавлением н-гексанола-2 и глицерола. Полученный наноккомпозит высушивался при 80°C в атмосфере аргона в течение 30-40 минут.

Исследования структуры и размеров наночастиц в данной работе проводили на атомно-силовом микроскопе NTegra Prima («NT-MDT»),

Россия). Структура поверхности композитов и размеры наночастиц в их составе изучалась методом растровой электронной микроскопии на приборе JSM-7401F («Jeol», Япония). Потенциодинамические кривые были получены методом циклической вольтамперометрии на потенциостате IPC-PRO MF («Техноприбор», Россия).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография биметаллических наночастиц платина-рутений при

соотношении металлов 7:1, сформированных методом химического восстановления при коэффициенте солюбилизации $\omega = 1.5$. Обнаружено, что повышение коэффициента солюбилизации ω способствует увеличению размера (рис. 2). Наименьшим диаметром обладают частицы, синтезированные при коэффициенте солюбилизации $\omega = 1.5$ и избытке платины (7:1).

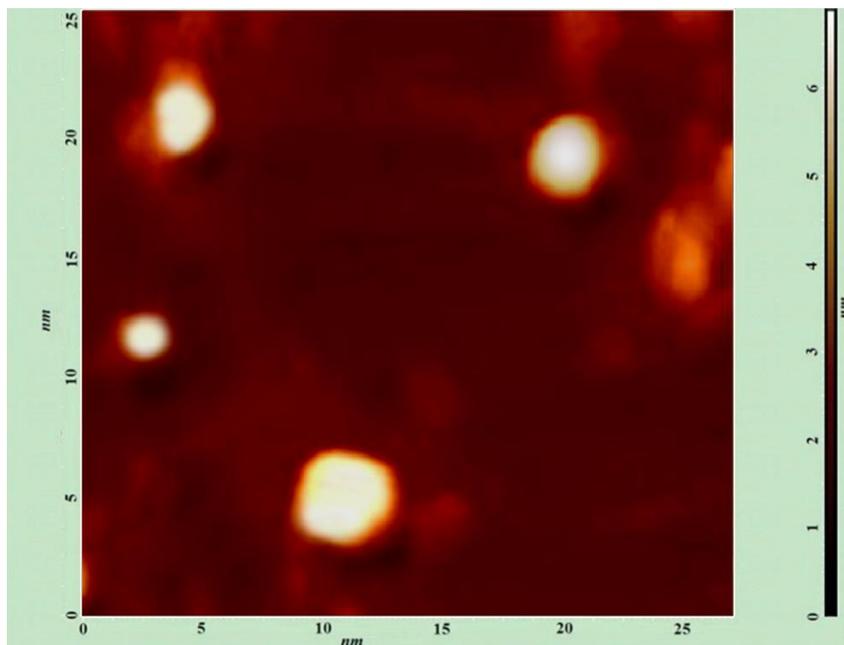


Рис. 1. Изображение АСМ наночастиц Pt-Ru ($\omega = 1.5$)

Из гистограммы на рис. 2 можно сделать вывод о том, что использованный в работе метод восстановления в микроэмульсиях с неионным ПАВ –

Тритон X-100 позволяет сформировать частицы с узким распределением по размерам.

Таблица 1

Распределение наночастиц Pt-Ru по размерам по данным АСМ

Соотношение Pt:Ru	d, нм		
	$\omega = 1.5$	$\omega = 5$	$\omega = 8$
7 : 1	2.1-3.2	3.4-4.5	4.2-5.7
1 : 1	2.9-3.6	3.9-5.1	7.2-8.5
1 : 7	3.8-5.4	4.4-5.9	8.1-9.6

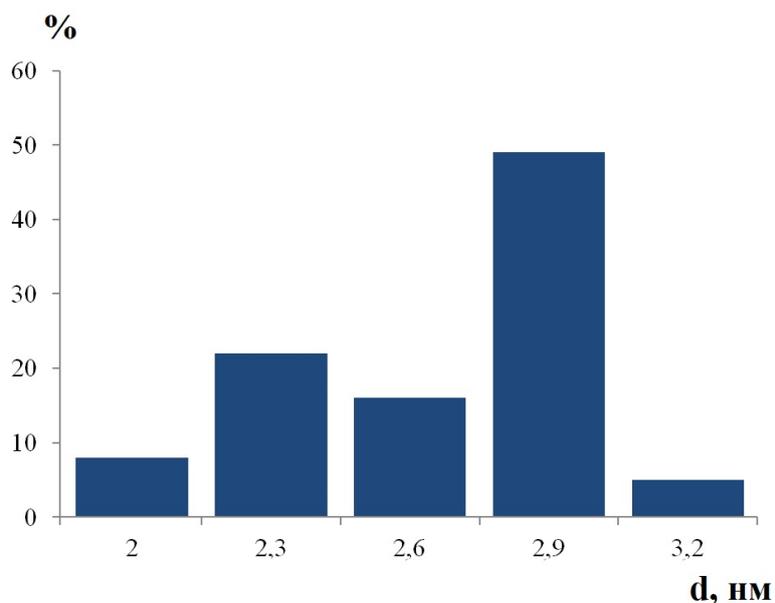


Рис. 2. Гистограмма распределения наночастиц Pt:Ru (7:1) по размерам при $\omega = 1.5$

В данной работе при формировании нанокон-
позитов платина-рутений на комбинированных
матрицах-носителях происходит процесс адсорб-
ции наночастиц на подложке. Углеродная состав-
ляющая в виде одно- и многостенных углеродных

нанотрубок способствует дополнительной стаби-
лизации частиц в порах матрицы, благодаря чему
снижается вероятность образования наночастиц
более крупных размеров на матрице-носителе
(рис. 3).

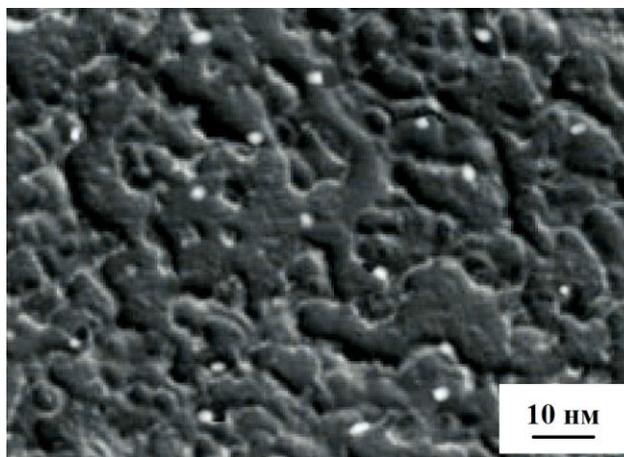


Рис. 3. РЭМ-изображение наноконпозитов Pt-Ru(7:1)/Nafion-МУНТ

На рис. 4 представлен график по влиянию зна-
чения коэффициента сольубилизации ω на средний

диаметр частиц Pt-Ru в составе одно- и много-
стенных УНТ.

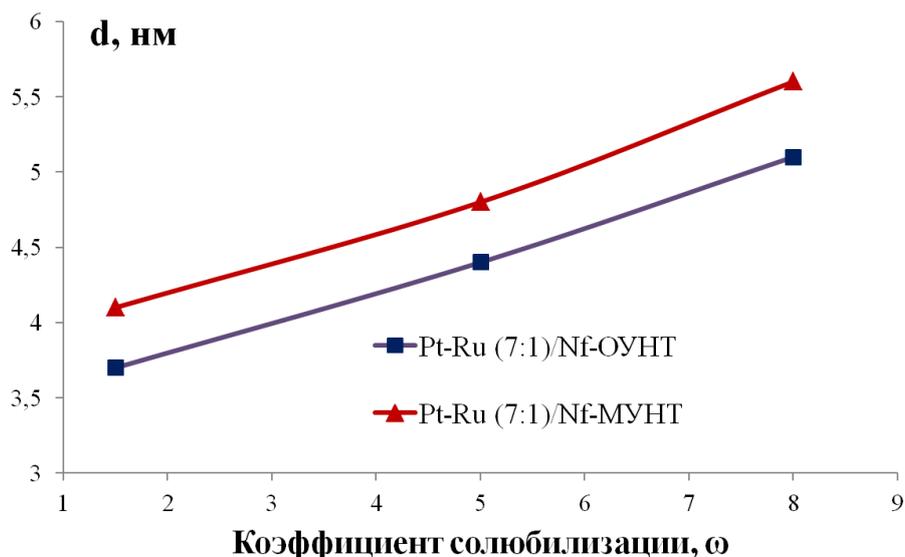


Рис. 4. График влияния ω на средний диаметр НЧ Pt-Ru в составе комбинированных матриц-носителей.

В табл. 2 представлены данные по оценке размеров наночастиц платина-рутений в составе комбинированных матриц-носителей, полученные ме-

тодом растровой электронной микроскопии (рис. 3).

Таблица 2

Размеры нанокompозитов на основе полимер-углеродных носителей, модифицированных наночастицами Pt-Ru с различным соотношением

Подложка	Соотношение Pt:Ru	d, нм		
		$\omega = 1.5$	$\omega = 5$	$\omega = 8$
Nf-МУНТ	7:1	3.1-4.3	3.8-4.9	4.4-5.7
	1:1	3.7-4.9	5.1-6.0	5.9-7.3
	1:7	4.2-5.4	5.1-6.7	6.6-8.1
Nf-ОУНТ	7:1	3.5-4.7	4.1-5.4	5.0-6.2
	1:1	4.0-5.3	5.4-6.6	6.5-7.9
	1:7	4.7-6.0	5.8-7.9	7.4-9.6

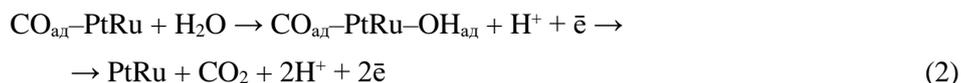
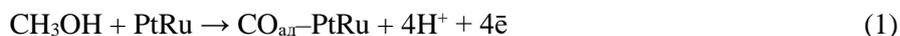
Таким образом, результаты табл. 2 и рис. 4 позволяют сделать вывод, что размер наночастиц платина-рутений в составе комбинированных матриц-носителей будет минимальный, если использовать многостенные нанотрубки, со степенью сольбилизации $\omega = 1.5$ и соотношением металлов 7:1. Лучшей стабилизации нанокompозитов на базе

МУНТ способствует структура данного углеродного носителя за счет нескольких углеродных слоев.

В работе была проведена оценка каталитической активности нанокompозитов платина-рутений на комбинированных матрицах-носителях в реакции окисления метанола (ПОМ) методом ЦВА.

На рис. 5 продемонстрированы кривые ЦВА нанокompозитов состава Pt-Ru (7:1)/Nf-МУНТ при различной температуре процесса (25°C, 60°C и 80°C) в реакции окисления метанола при степени сольubilизации $\omega = 1.5$.

На платине происходит процесс адсорбции и



дегидрирования метанола, на рутении идет образование активных кислородсодержащих частиц, которые необходимы для доокисления $\text{CO}_{\text{ад}}$ в CO_2 . Механизм реакции окисления метанола на платина-рутениевом катализаторе включает следующие стадии [3-7].

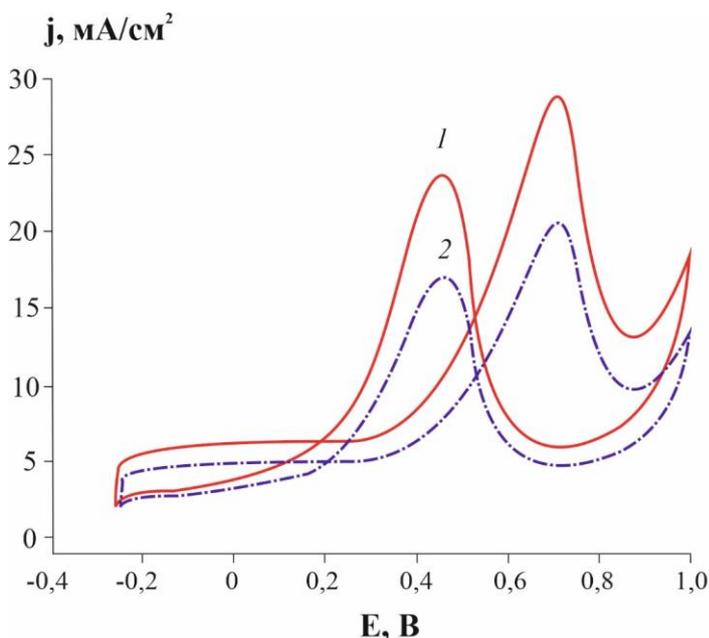


Рис. 5. Потенциодинамические кривые Pt-Ru(7:1)/Nf-МУНТ в 0.5 М H_2SO_4 + 1 М CH_3OH при $\omega = 1.5$ при различной температуре процесса (25°C – 2, 60°C – 1)

Исходя из рис. 5 можно сделать вывод о том, что максимальную плотность тока демонстрируют нанокompозиты с наночастицами Pt-Ru при пониженном содержании рутения, загрузке катализатора 0.2 мг/см² и температуре процесса 60°C. При других соотношениях и содержании катализаторов не удалось добиться увеличения плотности тока. Так что обнаружено, что наилучшие характеристики наблюдаются у композитов, имеющих в составе многостенные углеродные нанотрубки, которые проявляют повышенные каталитические свойства, по сравнению с одностенными.

Выводы

Установлено, что в реакции окисления метанола наибольшую каталитическую активность демонстрируют электродные материалы на основе биметаллических наночастиц Pt-Ru(7:1) при загрузке катализатора 0.2 мг/см² на полимерных подложках с добавкой многостенных углеродных нанотрубок при температуре 60°C. Приведенные результаты подтверждают перспективность формирования нанокатализаторов платина-рутений на комбинированных матрица-подложках в реакции окисления метанола для химических источников тока.

Литература

1. Zhang J., Shen S. *Low Platinum Fuel Cell Technologies*. Springer, 2021. 223 p.
2. Elgowainy A. *Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles (Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series)*. Springer, 2021 551 p.
3. Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Зенченко В.О., Флид В.Р. Формирование электродных материалов с биметаллическими наночастицами платины и рутения на полимерных матрицах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 4. С. 54 – 58.
4. Battirola 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 // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. № 27. P. 12060 – 12068.
5. Jeong H.J., Kim J.W., Bae K., Jung H., Shim J.H. Platinum-Ruthenium Heterogeneous Catalytic Anodes Prepared by Atomic Layer Deposition for Use in Direct Methanol Solid Oxide Fuel Cells // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 3. P. 1914 – 1921.
6. Samant P., Fernandes J.B. In situ FTIR studies for the enhanced activity of Pt(HY) and Pt-Ru(HY) zeolite catalysts for electrooxidation of methanol in fuel cells // *Chemical Physics Letters*. 2020. V. 745. P. 137277.
7. Borghei M., Scotti G., Kanninen P., Weckman T., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Franssila S., Kauppinen E.I., Kallio T., Ruiz V. Enhanced performance of a silicon microfabricated direct methanol fuel cell with PtRu catalysts supported on few-walled carbon nanotubes // *Energy*. 2014. V. 65. № 1. P. 612 – 620.
8. Altaf F., Gill R., Batool R., Rehman Z.U., Majeed H., Abbas G., Jacob K. Synthesis and applicability study of novel poly(dopamine)-modified carbon nanotubes based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. V. 8. № 5. P. 104118.
9. Lin C.W., Lu Y.S. Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2013. V. 237. P. 187 – 194.
10. Yin C., Xiong B., Liu Q., Li J., Qian L., Zhou Y., He C. Lateral-aligned sulfonated carbon-nanotubes/Nafion composite membranes with high proton conductivity and improved mechanical properties // *Journal of Membrane Science*. 2019. V. 591. P. 117356.
11. Yashtulov N.A., Zaitcev N.K., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources // *Express Polymer Letters*. 2019. V. 13. № 8. P. 739 – 748.
12. Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Флид В.Р. Нанокатализаторы палладия на комбинированных матрицах-носителях для портативных источников тока // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 2. С. 147 – 151.

References

1. Zhang J., Shen S. *Low Platinum Fuel Cell Technologies*. Springer, 2021. 223 p.
2. Elgowainy A. *Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles (Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series)*. Springer, 2021 551 p.

3. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Zenchenko V.O., Flid V.R. Formirovanie elektrodnyh materialov s bimetallichesкими nanochasticami platiny i ruteniya na polimernyh matricah. *Izvestiya VU-Zov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2015. T. 58. № 4. S. 54 – 58.
4. Battirola 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. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. № 27. P. 12060 – 12068.
5. Jeong H.J., Kim J.W., Bae K., Jung H., Shim J.H. Platinum-Ruthenium Heterogeneous Catalytic Anodes Prepared by Atomic Layer Deposition for Use in Direct Methanol Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 3. R. 1914 – 1921.
6. Samant P., Fernandes J.B. Insitu FTIR studies for the enhanced activity of Pt(HY) and Pt-Ru(HY) zeolite catalysts for electrooxidation of methanol in fuel cells. *Chemical Physics Letters*. 2020. V. 745. P. 137277.
7. Borghei M., Scotti G., Kanninen P., Weckman T., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Franssila S., Kauppinen E.I., Kallio T., Ruiz V. Enhanced performance of a silicon microfabricated direct methanol fuel cell with PtRu catalysts supported on few-walled carbon nanotubes. *Energy*. 2014. V. 65. № 1. P. 612 – 620.
8. Altaf F., Gill R., Batool R., Rehman Z.U., Majeed H., Abbas G., Jacob K. Synthesis and applicability study of novel poly(dopamine)-modified carbon nanotubes based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. V. 8. № 5. R. 104118.
9. Lin C.W., Lu Y.S. Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2013. V. 237. P. 187 – 194.
10. Yin C., Xiong B., Liu Q., Li J., Qian L., Zhou Y., He C. Lateral-aligned sulfonated carbon-nanotubes. Nafion composite membranes with high proton conductivity and improved mechanical properties. *Journal of Membrane Science*. 2019. V. 591. P. 117356.
11. Yashtulov N.A., Zaitcev N.K., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources. *Express Polymer Letters*. 2019. V. 13. № 8. P. 739 – 748.
12. Lebedeva M.V., Yashtulov N.A., Flid V.R. Nanokatalizatory palladiya na kombinirovannyh matricah-nositelyah dlya portativnyh istochnikov toka. *Kinetika i kataliz*. 2019. T. 60. № 2. S. 147 – 151.