ПЛАТИНА-РУТЕНИЙ ДЛЯ МЕТАНОЛЬНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лебедева М.В., кандидат химических наук, доцент,
Головачева В.А., старший преподаватель,
Ленский М.С., старший преподаватель,
Еськова Е.В., старший преподаватель,
Яштулов Н.А., доктор химических наук, профессор,
МИРЭА – Российский технологический университет

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

Аннотация: *создание эффективных материалов для функционирования новых химических источников тока к настоящему времени является актуальной задачей. В топливных элементах могут быть использованы экологически чистые и энергетические ресурсы, такие как водород и углеродное биотопливо (метанол и этанол), которые имеют широкий спектр потенциальных применений от портативных устройств до электростанций. Внимание исследователей привлекает разработка метанольных топливных элементов, благодаря их компактной конструкции, жидкому топливу, низкой рабочей температуре и высокой удельной мощности. Однако коммерциализация подобных источников энергии по-прежнему является сложной задачей из-за высокого содержания платины на электродах, высокой стоимости благородных металлов, малой долговечности и замедленной кинетике как анодных, так и катодных реакций. Повышение активности и снижение загрузки Pt являются двумя основными задачами в развитии технологии метанольных топливных элементов. В работе химическим восстановлением в обращенных микроэмульсиях были синтезированы биметаллические наночастицы Pt-Ru для оценки параметров метанольных топливных элементов. В качестве матрицы-носителя был использован пористый никель, который формировался темплатным синтезом в размеро-задающей маске металлического алюминия. В результате проведенных экспериментальных исследований метанольных мембранно-электродных блоков топливных элементов на основе пористого никеля с наночастицами Pt и Pt-Ru установлено, что максимальные показатели напряжения и плотности тока достигаются при использовании электродов на основе наночастиц платина-рутений с размером частиц не более 3 нм, содержанием катализатора 0.2 мг/см^2 и температуре 60^{o}C.*

Ключевые слова: *нанокомпозитные электроды, биметаллические наночастицы, пористый никель, реакция окисления метанола, вольтамперные характеристики*

DEVELOPMENT OF ELECTRODE MATERIALS BASED ON PLATINUM-RUTHENIUM NANOPARTICLES FOR METHANOL FUEL CELLS

Lebedeva M.V., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Golovacheva V.A., Senior Lecturer,
Lenskyi M.S., Senior Lecturer,
Eskova E.V., Senior Lecturer,
Yashtulov N.A., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
MIREA – Russian Technological University

Abstract: *the creation of effective materials for the functioning of new chemical power sources is currently an urgent task. Fuel cells can use environmentally friendly and energy resources, such as hydrogen and carbon biofuels (methanol and ethanol), which have a wide range of potential applications from portable devices to power plants. The researcher's attention is attracted by the development of methanol fuel cells, due to their compact design, liquid fuel, low operating temperature and high specific power. However, commercialization of such energy sources is still a difficult task due to the high platinum content on the electrodes, the high cost of precious metals, low durability and delayed kinetics of both anode and cathode reactions. Increasing the activity and reducing the Pt load are two main tasks in the development of methanol fuel cell technology. In the work, bimetallic Pt-Ru nanoparticles were synthesized by chemical reduction in reversed microemulsions to evaluate the parameters of methanol fuel cells. A porous nickel was used as a carrier matrix, which was formed by template synthesis in a dimensional mask of metallic aluminum. As a result of experimental studies of methanol membrane-electrode assemblies of fuel cells based on porous nickel with Pt and Pt-Ru nanoparticles, it was concluded that the maximum voltage and current density are achieved when using electrodes based on platinum-ruthenium nanoparticles with a particle size of no more than 3 nm, a catalyst content of 0.2 mg/cm^2 and a process temperature of 60^{o}C.*

Keywords: *nanocomposite electrodes, bimetallic nanoparticles, porous nickel, methanol oxidation reaction, voltage characteristics*

Введение

Одной из глобальных проблем современного техногенного общества представляется существенное повышение спроса на электроэнергию при сокращении запасов ископаемого топлива [1]. В этой связи одной из главных целей исследователей является замена традиционных источников энергии эффективным топливом с пониженным выбросом отравляющих веществ. Данная технология может быть реализована при использовании химических преобразователей энергии – топливных элементов (ТЭ). Топливные элементы с прямым окислением метанолом (ТЭПОМ) [2-12] привлекательны в качестве важного портативного источника энергии, причем скорость реакции окисления метанола (РОМ) может быть увеличена за счет повышения активности и стабильности платиновых катализаторов при легировании другими металлами и оксидами металлов.

Схема работы ТЭПОМ [2-12] сходна с принципом действия ТЭ, работающих на водородном топливе. Принципиальная разница в типе подаваемого топлива на анод – в данном случае, метанола, который окисляется по следующей реакции:

$$CH_3OH - 6\bar{e} + H_2O = CO_2 + 6H^+$$

Установлена, что платина не проявляет необходимую каталитическую активность в реакции окисления спиртов [2-5, 7-9, 12], поэтому в данной работе были сформированы биметаллические наночастица платина-рутений Pt-Ru. Добавка рутения в катализаторе способствует быстрой адсорбции кислородсодержащих частиц, а также обладает необходимой стабильностью и не подвергается разрушению входе электрокаталитической реакции. Одним из перспективных направлений повышения каталитической активности при снижении загрузки платиновых металлов является применение в качестве матриц-носителей пористого никеля (ПН) [13, 14], который характеризуется высокими показателями площади удельной поверхности, электронной проводимости, стабильности и относительно низкой стоимостью. В данной работе пористый никель формировался темплатным синтезом в размеро-задающей маске металлического алюминия. Цель данной работы состояла в формировании наноструктурированных макетов топливных ячеек на основе биметаллических наночастиц платина-рутений и в оценке их функциональных свойств в процессе работы метанольных топливных элементов.

Экспериментальная часть

В работе с целью формирования электродов для ТЭПОМ были синтезированы биметаллические нанокомпозиты платина-рутений (Pt-Ru) на матричной подложке из пористого никеля (ПН). 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 солюбилизации (ω), равное мольному соотношению вода:ПАВ, варьировали от 1.5 до 8.

В качестве матрицы композитных электродов использовали пористый никель (толщина 2 мм, размер пор – 10-50 мкм), синтезированный на основе реплики металлического алюминия [13, 14].

Для получения нанокомпозитов образцы ПН помещали в колбу с водно-органическим раствором биметаллических наночастиц платиновых металлов при УЗ-воздействии в течение 7 мин с дальнейшей отмывкой от следов ПАВ и растворителя этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Оценка вольтамперных характеристик макетов топливных ячеек проводилась на приборе Fuel cell test system 850C (Scribner Associates Inc., США).

Результаты и обсуждение

Для оценки размеров наночастиц в работе был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). В табл. 1 представлены данные по оценке размеров наночастиц платина-рутений в составе комбинированных матриц-носителей, полученные методом РЭМ.

Таблица 1

Размеры нанокомпозитов с ПН, модифицированном наночастицами Pt-Ru

Соотношение Pt:Ru	d, нм		
	ω = 1.5	ω = 5	ω = 8
7:1	**2.4-3.1**	**3.0-4.3**	**3.7-4.9**
1:1	3.3-4.4	4.2-5.6	5.0-6.7
1:7	3.8-4.7	4.4-5.9	5.6-7.3

Как видно из табл. 1, наименьшими размерами обладают композиты с наночастицами при соотношении металлов 7:1 и минимальном коэффициенте солюбилизации ω = 1.5. Дополнительная стабилизация наночастиц обеспечивается фиксацией в порах матрицы-носителя – пористого никеля.

В работе проведено исследование влияния содержания и соотношения катализаторов на энергетические характеристики мембранно-электродных блоков метанольных топливных элементов. В экспериментах в качестве топлива и электролита использовали водные растворы 1 М H_2SO_4 и 0.5 М CH_3OH. Содержание катализаторов на электродах для экспериментов варьировали от 0.2 до 0.5 мг/см^2. Измерения проводили при температурах 25 и 60^{o}C. Для получения наночастиц различного размера соотношение Pt-Ru в катализаторе составило 1:7 и 7:1. Для исследований было разработано 4 варианта ячеек:

Макет 1: содержание биметаллического катализатора при соотношении металлов 7:1 (m_s) = 0.2 мг/см^2, ω = 1.5;

Макет 2: содержание биметаллического катализатора при соотношении металлов 7:1 (m_s) = 0.5 мг/см^2, ω = 8;

Макет 3: содержание платины m_s = 0.5 мг/см^2, ω = 1.5;

Макет 4: содержание платины m_s = 0.5 мг/см^2, ω = 8.

На рис. 1 и 2 приведены вольтамперные характеристики, полученные в топливной ячейке для макетов при 25 и 60^{o}C, соответственно.

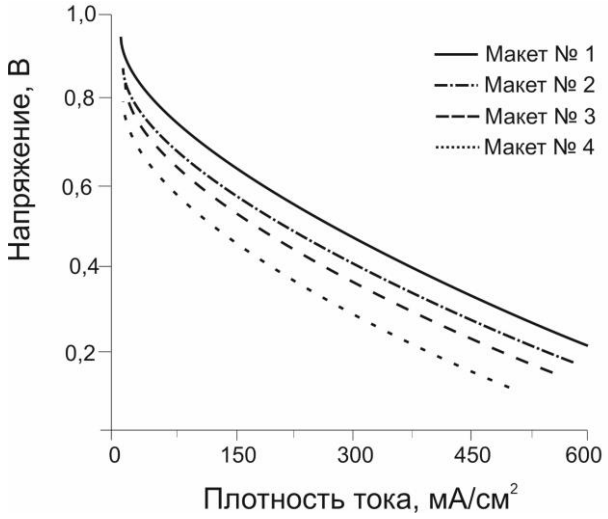

Рис. 1. Вольтамперные характеристики лабораторных *макетов №1 - №4* метанольных топливных элементов (температура 25°С)

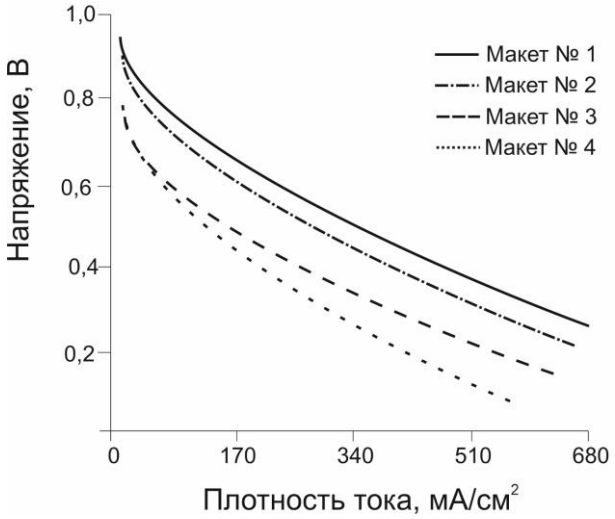

Рис. 2. Вольтамперные характеристики лабораторных *макетов №1 - №4* метанольных топливных элементов (температура 60°С)

Из анализа рис. 1 и 2 можно сделать вывод о том, что величина напряжения ячейки и тока пропорциональна увеличению температуры процесса.

Для дальнейших исследований так же было разработано 4 варианта макетов с другим содержанием и соотношением катализаторов:

Макет 5: содержание биметаллического катализатора при соотношении металлов 1:7 (m_s) = 0.2 мг/см^2, ω = 1.5;

Макет 6: содержание биметаллического катализатора при соотношении металлов 1:7 (m_s) = 0.5 мг/см^2, ω = 8;

Макет 7: содержание платины m_s = 0.2 мг/см^2, ω = 1.5;

Макет 8: содержание платины m_s = 0.2 мг/см^2, ω = 8;

На рис. 3 и 4 приведены вольтамперные характеристики, полученные в топливной ячейке при электроокислении метанола для *макетов №5-№8* при 25 и 60°С, соответственно.

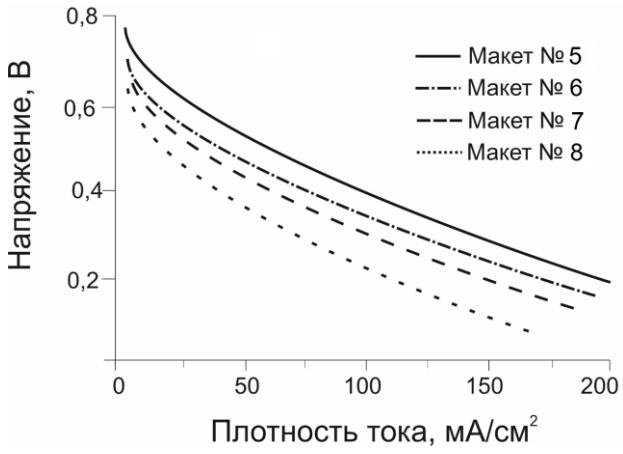

Рис. 3. Вольтамперные характеристики лабораторных *макетов №5 - №8* метанольных топливных элементов (температура 25ºС)

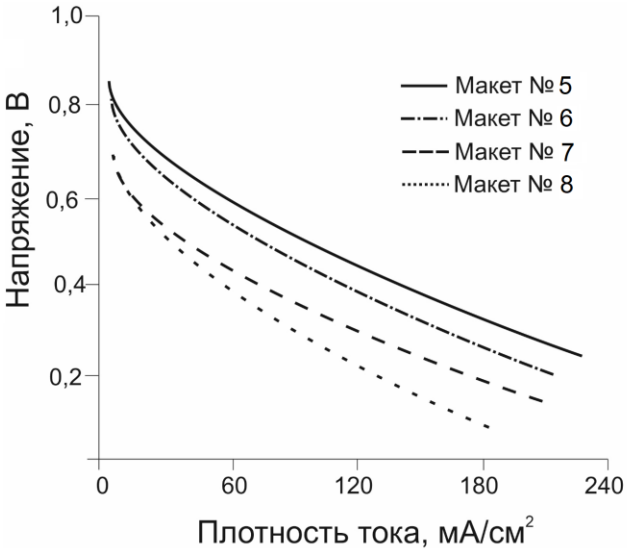

Рис. 4. Вольтамперные характеристики лабораторных *макетов №5 - №8* метанольных топливных элементов (температура 60 ºС)

Из полученных вольтамперных характеристик (рис. 1-4) можно сделать вывод, что на параметры плотности тока и напряжения существенное влияние оказывают содержание и соотношение металлов, размер наночастиц и температура процесса. Макеты с монометаллической платиной показали наименьшие значения всех показателей при всех температурах, что объясняется малой активностью платины и ее быстрым отравлением монооксидом углерода, CO – основным продуктом реакции электроокисления метанола. Повышение размера частиц и увеличенная загрузка катализатора так же отрицательно сказываются на функциональных параметрах топливного элемента, поскольку в этом случае велика вероятность агрегации наночастиц и выделения их с поверхности электрода.

Выводы

В результате проведенных экспериментальных исследований метанольных мембранно-электродных блоков топливных элементов на основе пористого никеля с наночастицами Pt и Pt-Ru можно сделать заключение о том, что максималь-

ные показатели напряжения и плотности тока достигаются при использовании электродов на основе наночастиц платина-рутений при размере частиц не более 3 нм, содержанием катализатора 0.2 мг/см^2 и температуре процесса 60^{o}C. Пористый никель, используемый в качестве матрицы-носителя, благодаря структуре с развитой системой пор способствовал увеличению скорости переноса заряда и улучшению параметров электродных материалов. Полученные в данной работе результаты подтверждают возможность конструирования макетов топливных ячеек на основе сформированных эффективных наноструктурированных материалов.

Литература

1. Rajendran S., Naushad M., Vo D.-V.N., Lichtfouse E. Inorganic Materials for Energy, Medicine and Environmental Remediation. Springer, 2021. 273 p.

2. Jackson C., Conrad O., Levecque P. Systematic Study of Pt-Ru/C Catalysts Prepared by Chemical Deposition for Direct Methanol Fuel Cells // Electrocatalysis. 2017. V. 8. P. 224 – 234.

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. 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.

5. 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

6. Halder A., Sharma S., Hegde M.S., Ravishankar N. Controlled attachment of ultrafine platinum nanoparticles on functionalized carbon nanotubes with high electrocatalytic activity for methanol oxidation // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 4. P. 1466 – 1473.

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. 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.

9. Dong L.F., Gari R.R.S., Li Z., Craig M.M., Hou S. Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation // Carbon. 2010. V. 48. № 3. P. 781 – 787.

10. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells (review) // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 553 – 578.

11. Cao Y., Yang Y., Shan Y., Huang Z. One-Pot and Facile Fabrication of Hierarchical Branched Pt-Cu Nanoparticles as Excellent Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. V. 8. № 9. P. 5998 – 6003.

12. 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.

13. Антропов А.П., Рагуткин А.В., Лебедева М.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А. Разработка мембранно-электродных блоков для энергоэффективных автономных источников энергии // Башкирский химический журнал. 2021. Т. 28. № 3. С. 90 – 96.

14. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А. Разработка электродных наноматериалов для щелочного электролиза воды // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 5. С. 642 – 651.

References

1. Rajendran S., Naushad M., Vo D.-V.N., Lichtfouse E. Inorganic Materials for Energy, Medicine and Environmental Remediation. Springer, 2021. 273 p.

2. Jackson C., Conrad O., Levecque P. Systematic Study of Pt-Ru. C Catalysts Prepared by Chemical Deposition for Direct Methanol Fuel Cells. Electrocatalysis. 2017. V. 8. P. 224 – 234.

3. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Zenchenko V.O., Flid V.R. Formirovanie elektrodnyh materialov s bimetallicheskimi nanochasticami platiny i ruteniya na polimernyh matricah. Izvestiya VU-Zov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2015. T. 58. № 4. S. 54 – 58.

4. 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.

5. 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

6. Halder A., Sharma S., Hegde M.S., Ravishankar N. Controlled attachment of ultrafine platinum nanoparticles on functionalized carbon nanotubes with high electrocatalytic activity for methanol oxidation. J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 4. P. 1466 – 1473.

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. 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.

9. Dong L.F., Gari R.R.S., Li Z., Craig M.M., Hou S. Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. Carbon. 2010. V. 48. № 3. P. 781 – 787.

10. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells (review). Nano Energy. 2013. V. 2. P. 553 – 578.

11. Cao Y., Yang Y., Shan Y., Huang Z. One-Pot and Facile Fabrication of Hierarchical Branched Pt-Cu Nanoparticles as Excellent Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells. ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. V. 8. № 9. R. 5998 – 6003.

12. 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.

13. Antropov A.P., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Zajcev N.K., Yashtulov N.A. Razrabotka membranno-elektrodnyh blokov dlya energoeffektivnyh avtonomnyh istochnikov energii. Bashkirskij himicheskij zhurnal. 2021. T. 28. № 3. S. 90 – 96.

14. Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Zajcev N.K., Yashtulov N.A. Razrabotka elektrodnyh nanomaterialov dlya shchelochnogo elektroliza vody. Teoreticheskie osnovy himicheskoj tekhnologii. 2021. T. 55. № 5. S. 642 – 651.