

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА, ПРИГОТОВЛЯЕМЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
vasily.poplav@tut.by*

Перспективы развития альтернативной водородной энергетики предполагают производство водорода и его использование для получения энергии с применением топливных элементов. В топливном элементе энергия, получаемая при электрохимическом окислении топлива, преобразуется непосредственно в электрическую энергию. Топливные элементы характеризуются высоким коэффициентом полезного действия и малым количеством вредных выбросов в сравнении с традиционными технологиями. Наиболее разработаны водород-кислородные (или водород-воздушные) топливные элементы. Интенсивные исследования ведутся по разработке топливных элементов прямого окисления метанола и этанола (DMFC – direct methanol fuel cells, as well as DEFC – direct ethanol fuel cells). В процессе работы топливных элементов прямого окисления спиртов метанол или этанол непосредственно преобразуется в водород. Это позволяет снять проблемы получения, хранения и распределения водорода.

Для эффективной работы топливного элемента требуется наличие катализатора. Прогрессу в развитии топливных элементов препятствует их высокая стоимость, обусловленная, прежде всего, стоимостью катализаторов. Поэтому одной из основных задач является разработка эффективных катализаторов окисления топлива с минимальным содержанием дорогостоящих металлов платиновой группы. С другой стороны, наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование материалов, свойства которых определяются составом поверхности. К таким материалам относятся катализаторы химических реакций, и в частности электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств (электролизеров и топливных элементов) [1, 2].

Нами разработан метод приготовления катализаторов окисления метанола и этанола путем вакуумного осаждения активных металлов. Активные слои электрокатализаторов приготовлены путем ионно-ассистируемого осаждения (IBAD) каталитических металлов на носители из углеродной бумаги (AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 (Ballard Material Products Inc.)) и вентильных металлов (Al, Ti, Ta) [3–7]. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки осуществляется ускоренными ионами осаждаемого металла в экспериментальной установке из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника соответственно. Ионы осаждаемого металла используются в качестве ассистирующих процессу осаждения. Напряжение, ускоряющее ионы, составляет 10–20 кВ; давление в рабочей камере – 10^{-2} Па.

Активностьготавливаемых электрокатализаторов в процессах электрохимического окисления метанола и этанола исследована методом циклической вольтамперометрии [8]. Измерения проводились в растворах метанола, этанола и серной кислоты (1М CH₃OH + 0.5М H₂SO₄ and 1М C₂H₅OH + 0.5М H₂SO₄) при 20°C. Растворы готовились из реактивов высокой чистоты и дистиллированной воды. В качестве рабочего электрода выступал исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод; электродом сравнения являлся

насыщенный хлорсеребряный электрод. Для сравнения в аналогичных условиях измерялись вольтамперометрические характеристики платинового электрода.

Циклические вольтамперограммы, характеризующие активность в процессах окисления метанола и этанола электрокатализаторов, приготовленных на подложках из металла (тантал) и углеродной бумаги, представлены на рис. 1, 2. Электрохимическое окисление спирта в сернокислом растворе проявляется на циклических вольтамперограммах в виде характерных пиков тока при изменении потенциала электрода в обоих, анодном и катодном, направлениях. На анодной ветви вольтамперограммы имеются пики тока, которые обусловлены многостадийным процессом окисления метанола или этанола, включающем стадии электрохимической адсорбции и разложения молекул спирта, образования адсорбированных молекул монооксида углерода CO_{ads} и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами $\text{OH}_{\text{адс}}$ с образованием ионов водорода и CO_2 . Последующее уменьшение тока можно объяснить снижением скорости процесса электрохимической адсорбции метанола вследствие блокирования поверхности платины продуктами электрохимической адсорбции воды. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме наблюдается пик тока, который обусловлен возобновлением окисления спирта. Реакция окисления становится возможной при восстановлении поверхности катализатора, образовании свободных от адсорбата атомов платины, на которых возобновляется процесс электрохимического окисления спирта.

Сравнение циклических вольтамперограмм исследуемых электрокатализаторов и платинового электрода позволяет сделать заключение о сходстве механизма электрохимического окисления спиртов на всех электродах. Однако значения плотности тока окисления спиртов на электродах с осажденными металлами значительно превышают плотности тока, характерные для платинового электрода, что свидетельствует о более высокой активности приготовленных слоев.

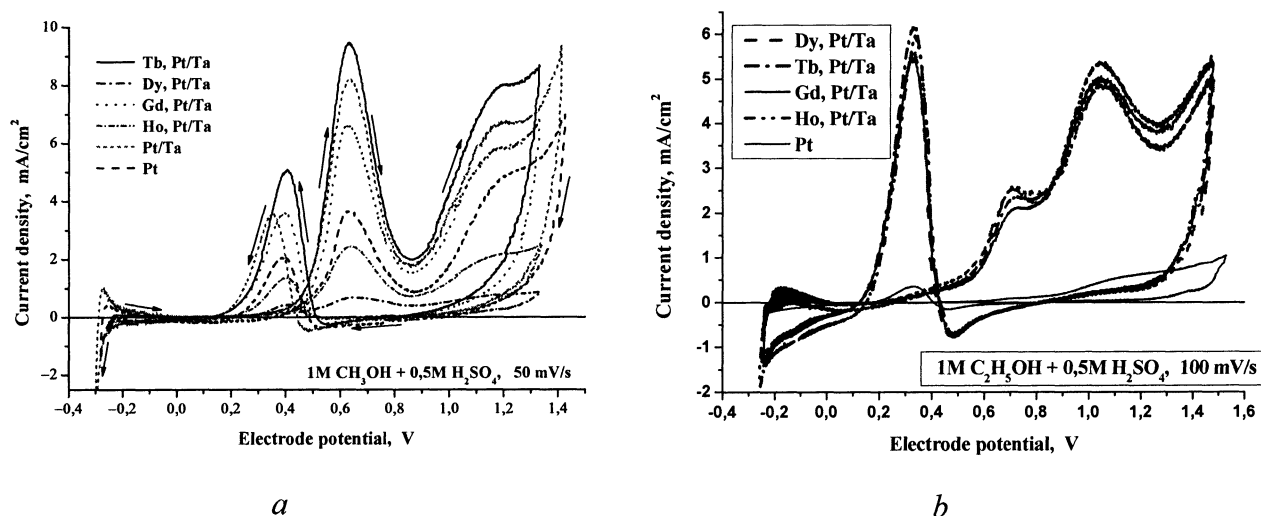


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов на основе тантала, приготовленных осаждением редкоземельных металлов и платины в растворах, содержащих метанол (а) и этанол (b) ($1\text{M CH}_3\text{OH} + 0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$; $1\text{M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$) (в сравнении с Pt-электродом) [5]

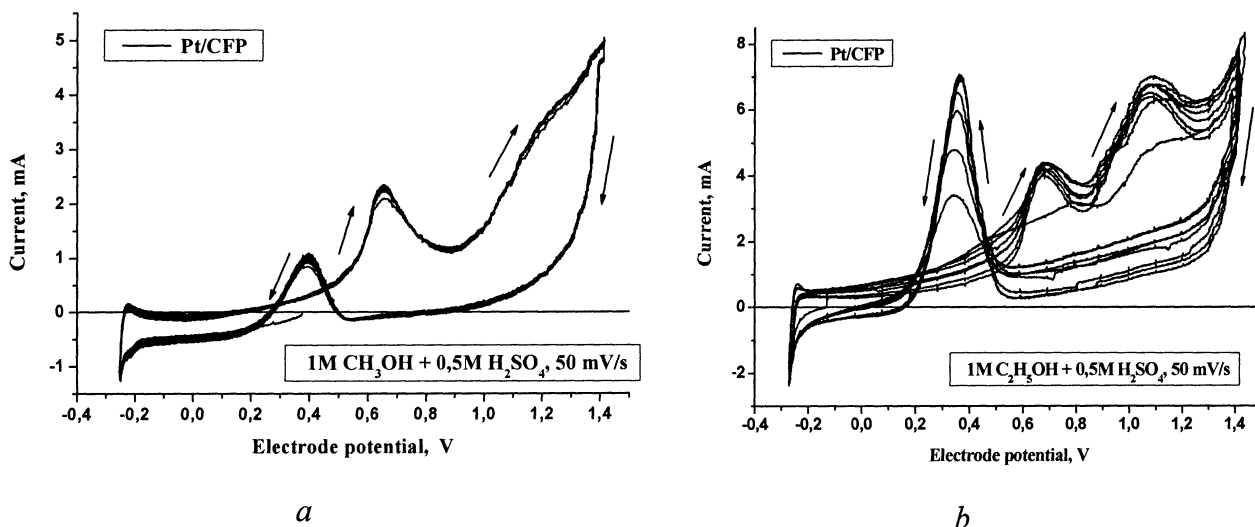


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, приготовленных осаждением платины на углеродную бумагу, полученные в растворах 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄ (a) и 1M C₂H₅OH + 0.5M H₂SO₄ (b)

Исследование состава и микроструктуры слоев проведено методами резерфордовского обратного рассеяния ионов ⁴He, сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и дифракции отраженных электронов.

Установлено, что получаемые каталитические слои характеризуются аморфной атомной структурой и включают атомы осажденных металлов, материала подложки, а также примеси кислорода, углерода и водорода. Толщина слоев достигает ~30–100 нм. Атомы элементов, входящих в состав слоев, распределены равномерно по поверхности. По данным спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (см., например, рис. 3) содержание атомов платины в слоях составляет $\sim(2-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; концентрация атомов платины в максимуме распределения – несколько атомных процентов.

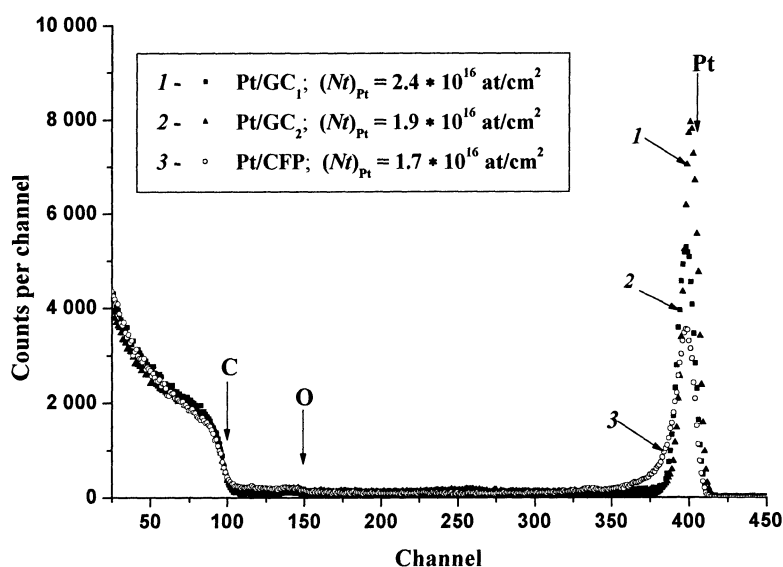


Рис. 3. Спектры обратного рассеяния ионов ⁴He ($E_0 = 1.3 \text{ МэВ}$) от поверхности стеклогуглерода (GC) и углеродной бумаги (CFP) со слоями, полученными ионно-ассистированным осаждением платины.

Активность приготовляемых электрокатализаторов в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов (DMFC и DEFC) значительно превышает активность платинового электрода. Содержание платины в приготовляемых слоях менее $0,01 \text{ мг/см}^2$, в то время как содержание платины в применяемых в настоящее время электрокатализаторах для DMFC и DEFC составляет $1\text{--}5 \text{ мг/см}^2$.

В сравнении с традиционными методами приготовления нанесенных катализаторов предлагаемый одностадийный метод обладает рядом преимуществ. Он обеспечивает введение микроколичеств легирующей примеси в приповерхностный слой носителя в неравновесных условиях и формирование когезионных каталитических слоев при незначительном расходе платины.

Наряду с исследованиями нами начата разработка устройств для тестирования электрокатализаторов. Созданы экспериментальные образцы электрокатализаторов и мембранно-электродных блоков

(Sn, Pt / AVCarb® Carbon Fiber Paper | DuPont™ Nafion® N 115 | Pt / AVCarb® Carbon Fiber Paper),

тестовая ячейка с рабочей площадью 5 см^2 , воздушный термостат и стенд. Получены предварительные результаты исследования свойств мембранно-электродных блоков.