

06

Каталитические свойства химически осажденной платины в топливных элементах

© О.С. Ельцина, Д.Н. Горячев, А.А. Нечитайлов, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 декабря 2008 г.

Описана методика нанесения платины на макропористый кремниевый электрод, позволяющая в несколько раз улучшить каталитические свойства платины в топливных элементах. Эффект достигается химическим осаждением платины на кремний при пониженных температурах.

PACS: 82.65.+г

В настоящее время топливные элементы (ТЭ) рассматриваются в качестве одного из основных технологических направлений энергетики будущего. Наиболее быстрорастущим рынком ТЭ является рынок микротопливных элементов (МТЭ), работающих в диапазоне малых мощностей — от сотен милливатт до десятков ватт. В разработках МТЭ в качестве основного варианта рассматриваются элементы с твердополимерной протонпроводящей мембраной, которая разделяет анодную и катодную области элемента. В топливном элементе на аноде происходит реакция окисления топлива, либо газообразного (водород, метан), либо жидкого (метанол, этанол, этиленгликоль и др.). Одновременно на катоде идет реакция восстановления окислителя (кислорода воздуха, азотной кислоты и др.). Обе реакции протекают с участием катализаторов, в качестве которых чаще всего используется платина или ее сплавы. Во многих разработках МТЭ функции газораспределения и электродов выполняет макропористый кремний [1,2]. При этом эффективность работы МТЭ в первую очередь определяется методом нанесения и диспергирования катализатора (платины) на поверхности кремниевого электрода.

Простейший метод нанесения платины на кремний — это химическое осаждение из растворов ее соединений с использованием

Масса осажденной Pt (m_{Pt}), напряжение холостого хода (U_{oc}), максимальная мощность (W_{max}) и относительная каталитическая активность катализатора в МТЭ в зависимости от температуры осаждения Pt

| № | Температура, К | m_{Pt} , μg | U_{oc} , mV | | W_{max} , mW/cm ² | | Относительная каталитическая активность, mW/ μg | |
|---|-------------------|-----------------------|------------------|-------|-----------------------------------|-------|---|-------|
| | | | Анод | Катод | Анод | Катод | Анод | Катод |
| 1 | 299 | 260 | 830 | 361 | 13.0 | 7.0 | 0.20 | 0.11 |
| 2 | 283 | 100 | 903 | 371 | 13.5 | 7.5 | 0.54 | 0.30 |
| 3 | 263 | 19 | 732 | 571 | 8.1 | 9.8 | 1.71 | 2.06 |

реакции восстановления платины кремнием. Достоинства химического осаждения Pt состоят не только в технологической простоте процесса, но и в возможности внедрения катализатора в макропоры кремниевого электрода.

В данном сообщении описана методика нанесения Pt на макропористый кремниевый электрод, позволяющая улучшить одну из основных характеристик ТЭ — каталитическую активность Pt. Относительная величина каталитической активности Pt оценивалась величиной мощности, отдаваемой ТЭ, на единицу веса используемой платины (mW/ μg), при сохранении других параметров ТЭ.

В этих целях использовался воздушно-водородный МТЭ, в котором рабочим электродом служил макропористый кремний, изготовленный по технологии, описанной в [3], с нанесенной на него платиной, а вспомогательным — стандартный углерод-платиновый электрод на основе композитного материала Е-ТЕК. При этом рабочий электрод использовали и как анод, и как катод.

Химическое платинирование осуществлялось погружением кремниевого образца в водный раствор, содержащий 0.1 mol. $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ (0.3 ml), C_2H_5OH (15 ml) и 49% HF (5 ml). Отсутствие истощения раствора по платине обеспечивалось достаточным содержанием ее в растворе ($\sim 300 \mu g/ml$) и относительно большим объемом раствора. Для определения количества осажденной платины она растворялась, и ее содержание в растворе определялось спектрофотометрически по

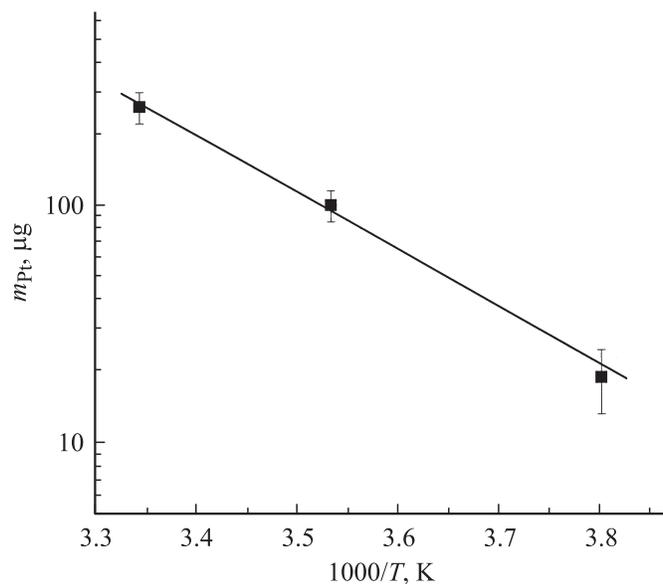


Рис. 1. Зависимость количества платины, осажденной на кремниевый электрод, от температуры осаждения.

окраске образующегося в солянокислой среде комплекса с SnCl_2 при длине волны $\lambda = 403 \text{ nm}$ [4].

Микроскопические исследования поверхности кремниевого макропористого электрода с нанесенной при комнатной температуре платиной показали, что металл осаждается неоднородно, в виде довольно крупных островков. Увеличение концентрации используемых растворов приводит главным образом к увеличению размеров островков. В то же время известно, что каталитическая активность гетерогенного катализатора при прочих равных условиях сильно зависит от удельной площади поверхности, доступной реагентам.

С целью увеличения удельной площади поверхности, осаждаемой Pt, было использовано ее осаждение при пониженных температурах. Предполагалось, что при понижении температуры помимо замедления скорости восстановления платины будут замедляться диффузия атомов платины по поверхности и коагуляция частиц платины.

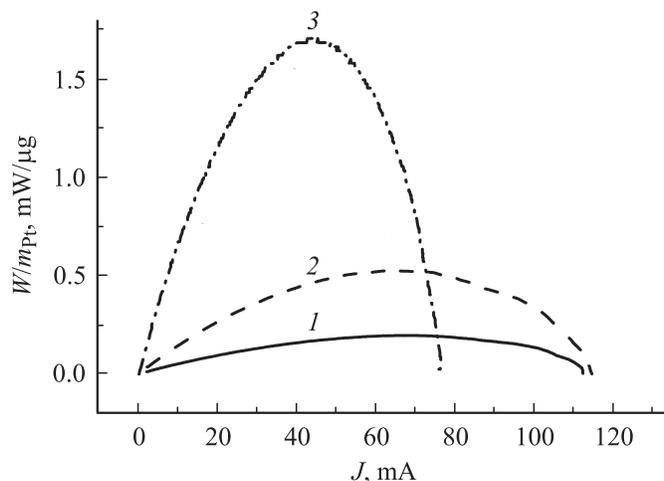


Рис. 2. Мощностные характеристики ТЭ с Pt катализатором, нанесенным на кремниевый электрод химическим способом при разных температурах: 1 — $+26^\circ\text{C}$; 2 — $+10^\circ\text{C}$; 3 — -10°C (характеристики нормированы на массу Pt).

Платина осаждалась из растворов одной концентрации в течение одного и того же времени (20 min), но при разных температурах раствора — при -10°C , $+10^\circ\text{C}$ и $+26^\circ\text{C}$. Платинированные электроды помещались в воздушно-водородный МТЭ. Измерялись нагрузочные (плотность тока — напряжение) и мощностные (плотность тока — мощность) характеристики ТЭ. После измерений характеристик определялось общее количество платины на макропористом электроде.

Как и ожидалось, с понижением температуры количество осажденной Pt резко уменьшается (см. таблицу). Зависимость количества осажденной Pt от температуры (рис. 1) спрямляется в координатах $\ln(m_{Pt}) = f(1/T)$, что естественно для химической реакции.

В то же время характеристики ТЭ с катализатором, нанесенным на электрод при пониженной температуре, практически не ухудшились, а при работе электрода на катодной стороне даже улучшились (см. таблицу). Эффективность работы Pt на анодной стороне возросла в несколько раз, а на катодной — на порядок. На рис. 2 приведены мощностные характеристики ТЭ, построенные в координатах плотность тока — относительная каталитическая активность Pt.

Увеличение каталитической активности платины мы связываем с увеличением площади ее поверхности — уменьшением размеров частиц Pt и увеличением их количества благодаря замедлению процессов восстановления платины, диффузии атомов платины по поверхности кремния и коагуляции частиц.

Полученные значения максимальной мощности ТЭ невелики, но нами на данном этапе не ставилась задача оптимизации параметров нанесения Pt. В дальнейшем предстоит для каждого конкретного вида топлива выбрать как концентрации растворов, так и температуры нанесения платины.

Таким образом, в работе показано, что химическое нанесение Pt на кремниевые электроды при пониженных температурах приводит к значительному улучшению каталитических свойств Pt.

Авторы благодарны проф. Д. Ковалеву за инициацию этой работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной инновационной компании „Новые энергетические проекты“, гранта президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-5920-2006-2, программы РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] *Yu.J. Cheng P., Ma Z., Yu B.* // J. Power Sources. 2003. V. 124. N 1. P. 40.
- [2] *Астрова Е.В., Бобыль А.В., Горячев Д.Н., Жарова Ю.А., Забродский А.Г., Каменева С.Ю., Нечитайлов А.А., Ременюк А.Д., Сресели О.М., Улин В.П.* // Тез. докл. Международного форума „Водородные технологии для производства энергии“. М.: Русдем-Энергоэффект, 2006. С. 188.
- [3] *Вяткин А.Ф., Гринько В.В., Кусаев Ю.И., Лапин Н.В., Старков В.В.* // Там же. С. 181.
- [4] *Справочник химика.* Т. 4. М.; Л.: Химия, 1965. С. 450.