

УДК 544.6.076.34+621.352.6

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛАТИНОВОЙ ДИСПЕРСИИ, ОСАЖДЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ¹

© 2020 г. Д. С. Кудашова^а, И. В. Фалина^{а, *}, Н. А. Кононенко^а

^аФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”

ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 05.04.2019 г.

Принята к публикации 05.08.2019 г.

Исучено влияние природы, концентрации стабилизаторов наночастиц и pH раствора восстановителя на морфологические особенности платины, осажденной на поверхности перфторированной мембраны. Обнаружено, что этиленгликоль и полиэтиленгликоль оказывают стабилизирующее действие на платиновую дисперсию не только в растворе, но и в мембране. Выполнена оценка эффективности применения модифицированных мембран в качестве полимерного электролита в низкотемпературном водородно-воздушном топливном элементе. Показано, что мощностные характеристики мембранно-электродного блока с гибридными мембранами, полученными с использованием в качестве стабилизаторов дисперсии платины этиленгликоля, выше, чем с использованием полиэтиленгликоля.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, этиленгликоль, полиэтиленгликоль, дисперсия платины, морфология, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857020040076

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно ведутся исследования в области разработки новых материалов для водородной энергетики [1–3]. При этом наблюдается устойчивая тенденция к переходу от классических топливных элементов с жидким электролитом к топливным элементам на основе полимерной протонообменной мембраны. Для эффективной работы топливного элемента к мембране предъявляют ряд требований, таких как высокая протонная проводимость, высокая механическая, термическая и химическая стабильность [4]. Для придания этих и других свойств проводят модифицирование поверхности и объема протонообменной мембраны различными органическими и неорганическими компонентами. Одним из перспективных направлений является нанесение каталитического слоя платиновой дисперсии непосредственно на поверхность ионполимера [5–7]. Поскольку наночастицы металлов склонны к агрегации, применяют различные способы их стабилизации. При электрохимическом осаждении наночастиц в процессе изготовления катализаторов для этой цели широко используют различные органические вещества, что позволяет контролировать размер образующихся наноча-

стиц и способствует увеличению активной площади поверхности металла [8–13]. В качестве стабилизаторов используются как простые органические вещества, например этиленгликоль [9, 10], лимонная кислота и ее соли [11], так и растворы полимеров (поливинилиденфторид [11], полиэтиленгликоль [12] и т.д.). В работах [9, 11, 13] авторами показано, что водно-органические среды на основе этиленгликоля могут быть эффективно использованы для получения Pt/C- и (PtMe/C)-катализаторов. При этом этиленгликоль может быть легко удален из (Pt/C)-материала электрохимическим окислением или термообработкой без изменения свойств полученных катализаторов. Исследование возможности использования стабилизаторов платиновой дисперсии в процессе ее нанесения на поверхность перфторированных мембран ранее не проводилось.

Целью данной работы является изучение влияния органических веществ на морфологические особенности платины, осажденной на поверхность перфторированных мембран, и оценка эффективности применения модифицированных мембран в качестве полимерного электролита в низкотемпературном водородно-воздушном топливном элементе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходной мембраны использовали перфторированную сульфокатионитовую мем-

¹ Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

Таблица 1. Условия модификации мембран МФ-4СК платиновой дисперсией

Образец	Раствор восстановителя	Концентрация органического вещества
1	0.05 М NaBH ₄ + 0.5 М NaOH	–
2	0.05 М NaBH ₄ + 0.25 М NaOH	25 об. % ЭГ
3	0.025 М NaBH ₄ + 0.25 М NaOH	50 об. % ЭГ
4	0.05 М NaBH ₄ + 0.5 М NaOH	5 г/л ПЭГ
5	0.05 М NaBH ₄ + 0.5 М NaOH	10 г/л ПЭГ
6	0.05 М NaBH ₄ + NaOH (pH 12)	–
7	0.05 М NaBH ₄ + NaOH (pH 12)	25 об. % ЭГ
8	0.025 М NaBH ₄ + NaOH (pH 12)	50 об. % ЭГ

брану МФ-4СК производства ОАО “Пластполимер”, г. Санкт-Петербург (статическая обменная емкость 0.9 ммоль/г_{сух.}, влагосодержание 25%, толщина мембраны 230 мкм). Мембраны МФ-4СК предварительно подвергались кипячению в дистиллированной воде в течение 3 ч с последующим выдерживанием в 0.5 М растворе H₂SO₄ в течение суток для перевода в H⁺-форму.

Модифицирование мембран платиной проводили в двухкамерной ячейке методом встречной диффузии растворов восстановителя и окислителя [5]. Перед началом синтеза мембрану МФ-4СК помещали между двумя полукамерами ячейки, заполненными рабочими растворами 0.005 М H₂[PtCl₆] и NaBH₄, при этом использовали 10-кратный избыток восстановителя для осаждения платины на поверхности, обращенной к раствору окислителя, а не в объеме мембраны. Для замедления гидролиза боргидрида натрия в водном растворе готовили смешанный раствор NaBH₄ + 0.5 М NaOH или доводили раствор NaBH₄ до pH 12 путем добавления по каплям 3 М раствора NaOH при перемешивании. Растворы в процессе осаждения интенсивно перемешивали для удаления пузырьков водорода с поверхности мембраны, который выделяется в ходе реакции. Осаждение платины происходило только на поверхности, обращенной к раствору окислителя в процессе модифицирования. В качестве стабилизаторов наночастиц платины были выбраны этиленгликоль (ЭГ) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) различной концентрации, которые добавляли к раствору окислителя. Время осаждения платины составляло 1 ч. Модифицированию подвергали только одну поверхность мембраны. После модифицирования мембраны отмывали дистиллированной водой от сорбированных компонентов раствора с контролем сопротивления воды над мембраной. Условия получения образцов представлены в табл. 1.

Исследование морфологии гибридных мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-7500 с приставкой для энергодисперсионного анализа. Получение срезов гибридной мембраны осуществляли путем замораживания воздушно-сухой мембраны в жидком азоте с последующим ее раскалыванием.

Перед испытанием композитных мембран в составе мембранно-электродного блока топливного элемента проводили их подготовку, которая заключалась в приготовлении каталитических чернил, нанесении их на углеродную бумагу, которая служит электродами, прессовании воздушно-сухих образцов между электродами с нанесенными на них каталитическими слоями. Каталитическая смесь для нанесения на электроды состояла из рассчитанного количества катализатора E-ТЕК С1-40 на саже Vulkan XC-72 (40% Pt), 10%-ной водной дисперсии Nafion (содержание Nafion 12.5% от массы катализатора), дистиллированной воды и изопропанола. Полученную смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 60 мин. Для изготовления мембранно-электродного блока (МЭБ) использовали углеродную гидрофобизованную бумагу Toray (толщина 280 мкм), на которую на одну сторону равномерно наносили каталитические чернила. Далее проводили сборку МЭБ таким образом, чтобы электроды с нанесенным на него катализатором были обращены к мембране. Коммерческий катализатор наносили на оба электрода в количестве 0.4 мг/см² в расчете на платину. После сборки МЭБ помещали в предварительно обезжиренную пресс-форму и проводили прессование при температуре 120°C в течение 3 мин и усилию поджатия 80 кгс/см².

Измерение мощностных характеристик МЭБ водородно-воздушного топливного элемента площадью 5 см² с полученными с мембранами проводили при температуре 25°C. Скорость подачи газов составляла 20 и 300 л/ч для водорода и воздуха соответственно, газы пропускали через воду для их дополнительного увлажнения. Измерение нагрузочных вольт-амперных характеристик мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента выполняли в потенциостатическом режиме в интервале напряжений 50–900 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что поверхностно-активные органические вещества сорбируются ионообменными мембранами, что приводит к существенному ухудшению их транспортных свойств. Для того

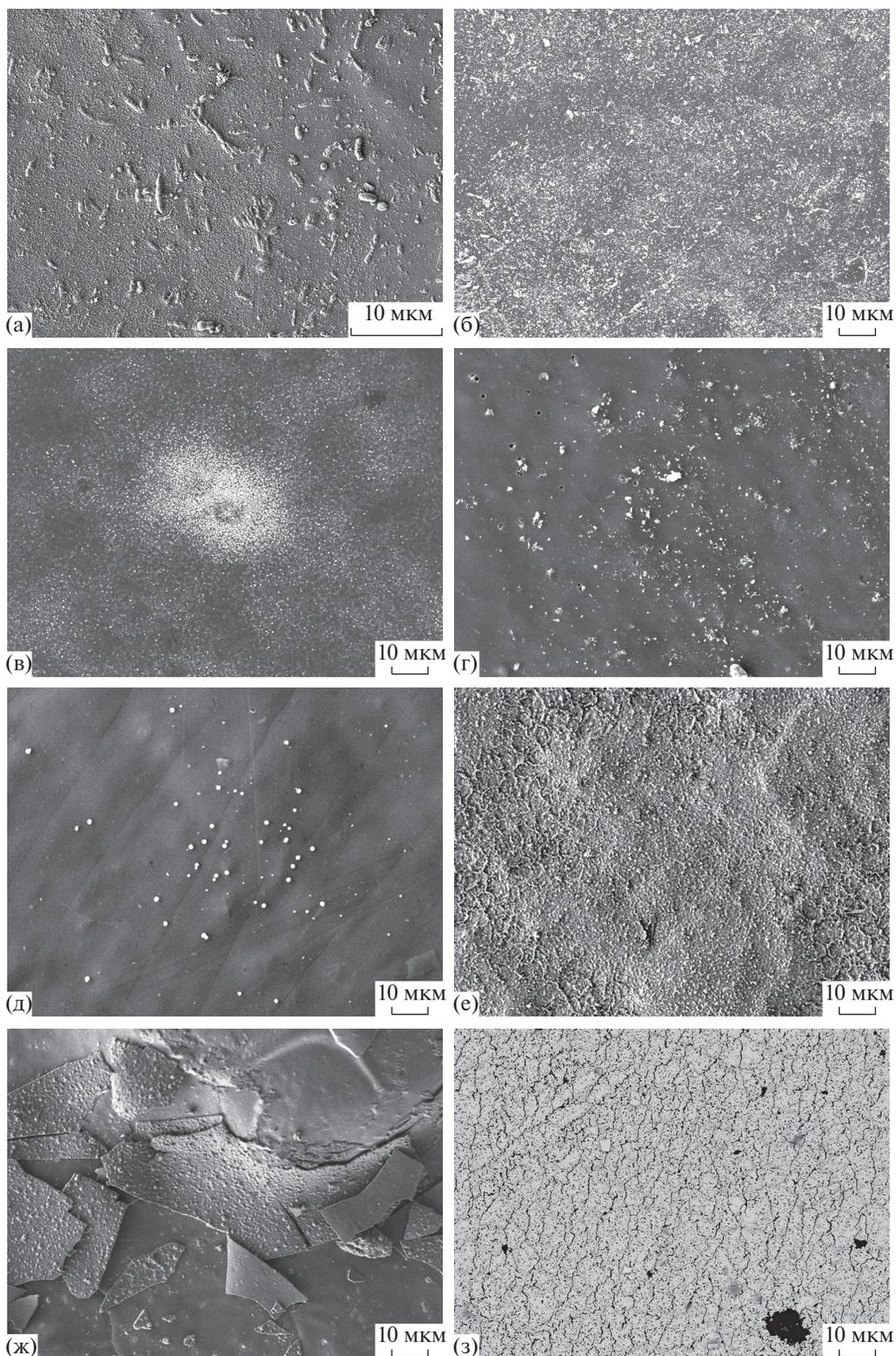


Рис. 1. Микрофотографии поверхности гибридных мембран МФ-4СК/Рt: а–з — образцы 1–8 в табл. 1.

чтобы избежать данного эффекта, при выборе стабилизаторов дисперсии учитывали отсутствие ионогенных групп в их структуре и растворимость в воде с целью удаления сорбированного

неэлектролита из мембраны отмыжкой дистиллированной водой. Ранее нами было показано [14], что модифицирование перфторированных мембран платиновой дисперсией в подобных услови-

ях не оказывает существенного влияния на такие транспортные свойства как диффузионная проницаемость и удельная электропроводность.

На рис. 1 представлены изображения поверхностей образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что добавление 25 об. % ЭГ к раствору окислителя приводит к получению равномерного покрытия поверхности мембраны катализатором (рис. 1б), при этом происходит снижение степени агрегации частиц по сравнению с образцом 1 (рис. 1а), что указывает на стабилизирующее действие ЭГ. При увеличении содержания ЭГ до 50% в водно-органической смеси неоднородность слоя возрастает (рис. 1в). По данным энергодисперсионного анализа, результаты которого представлены на рис. 2, увеличение концентрации ЭГ приводит к уменьшению содержания платины на поверхности мембраны. Кроме того, использование большего количества ЭГ приводит к выпадению платины в растворе из-за ее плохой адгезии к поверхности полимерной мембраны.

Аналогичные результаты наблюдаются в случае добавления ПЭГ к раствору окислителя: при концентрации ПЭГ 5 г/л (рис. 1г) слой платины состоит из отдельных небольших агломератов. При увеличении концентрации ПЭГ до 10 г/л (рис. 1д) количество отдельных агломератов на поверхности мембраны уменьшается.

Для подавления гидролиза боргидрида натрия в водном растворе в него добавляют щелочь. При получении катализаторов с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия оптимальным является рН 11 [13], однако в условиях встречной диффузии растворов кислоты и щелочи происходит быстрое снижение рН раствора восстановителя, что сопровождается последующим его гидролизом. С целью исследования влияния рН на морфологию платиновой дисперсии были получены образцы, раствор восстановителя при получении которых содержал избыток щелочи (рН 13.5) или имел рН 12. Как видно из рис. 1е, в случае использования раствора с более низким значением рН образуется однородное плотное покрытие с металлическим блеском по сравнению с образцом, полученным с избытком щелочи (рис. 1а). Анализ СЭМ-изображений показал, что при рН 12 осаждается большее количество платины на поверхности мембраны, однако размер агломератов наночастиц для данного образца составляет 100–220 нм. В то же время для образца, полученного с избытком щелочи, максимум распределения соответствует 70–80 нм. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что избыток щелочи приводит к подавлению потока боргидрида натрия в условиях трансмембранного переноса и, как следствие, снижению количества платиновой дисперсии на поверхности мембраны.

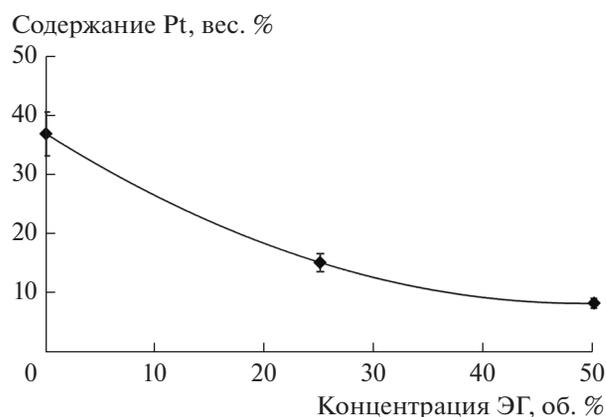


Рис. 2. Зависимость содержания платины на поверхности мембраны МФ-4СК/Pt от концентрации ЭГ в растворе окислителя для образцов 1–3 в табл. 1.

Образцы, полученные при одновременном добавлении органических стабилизаторов дисперсии к раствору окислителя и корректировки рН раствора восстановителя (рис. 1ж, 1з) содержат существенно большее количество платины на поверхности мембраны по сравнению с другими образцами, однако происходит ее интенсивное отслаивание и выпадение в раствор.

На рис. 3 представлены изображения сколов мембран. Видно, что для образца, полученного с использованием этиленгликоля концентрацией 25 об. %, слой платины образуется как на поверхности мембраны, так и в приповерхностном слое. Толщина модифицированного слоя мембраны составляет 1.5 мкм, увеличение содержания этиленгликоля в растворе окислителя до 50% приводит к снижению толщины до 200 нм. При использовании ПЭГ осаждение платины происходит только на поверхности мембраны, и при увеличении концентрации ПЭГ в растворе от 5 до 10 г/л толщина слоя уменьшается от 430 до 280 соответственно. Это может быть обусловлено влиянием адсорбции молекул органического компонента на поверхности и его сорбции в приповерхностном слое мембраны на перенос реагентов и, как результат, на количество осажденной платины и толщину слоя.

Таким образом, изменяя концентрацию органического стабилизатора можно регулировать толщину модифицированного слоя платины на поверхности полимерной мембраны, однако негативным эффектом при этом является осаждение частиц платины в объеме раствора.

Полученные образцы были испытаны в качестве полимерных электролитов с каталитической функцией в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента. Для выявления влияния слоя платины, нанесенной химическим осаждением, на электро-

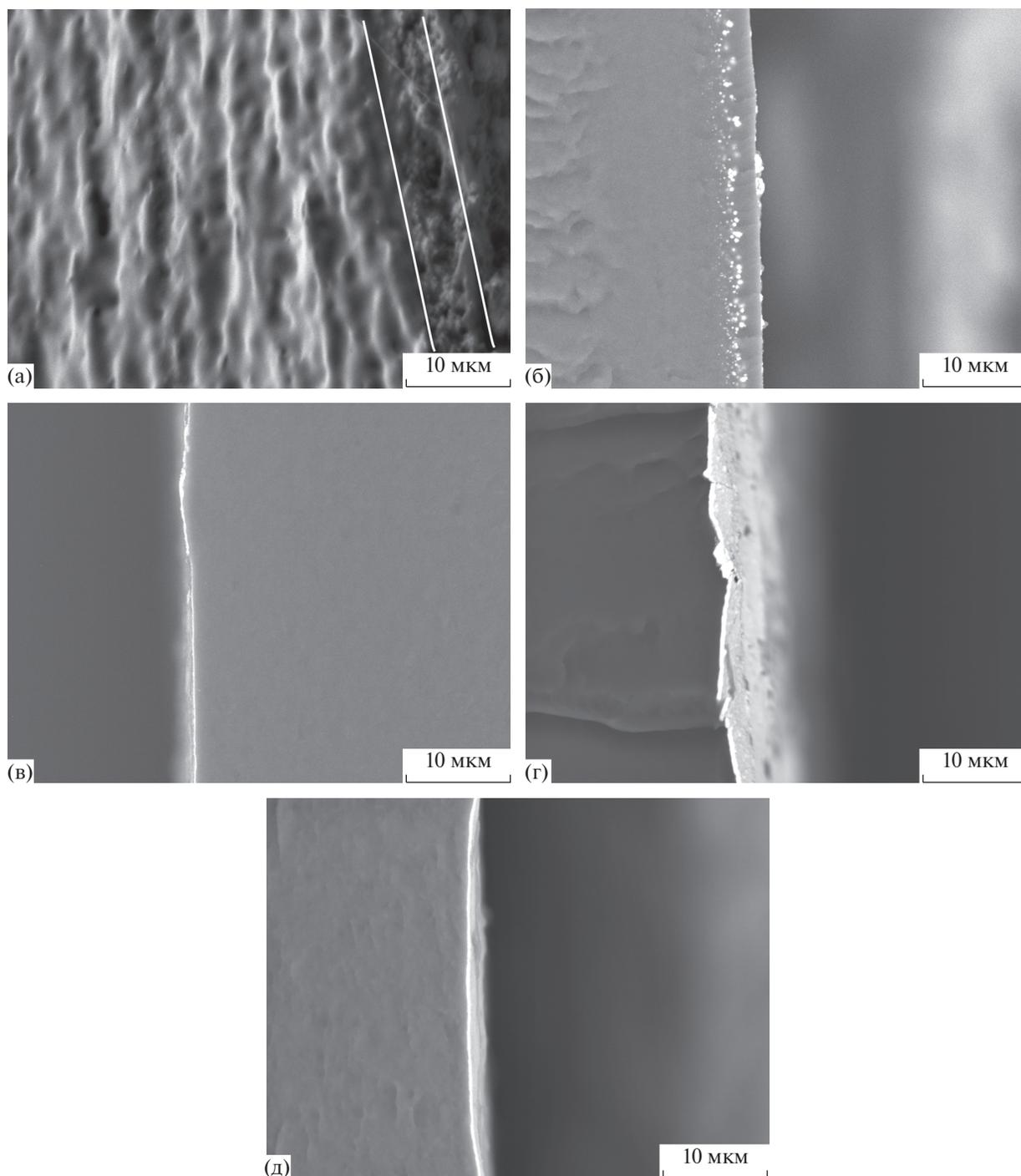


Рис. 3. СЭМ-изображения срезов гибридных мембран МФ-4СК/Pt: а–д – образцы 1–5 в табл. 1.

катализ реакции восстановления кислорода, меняли ориентацию мембраны по отношению к потокам воздуха и водорода. В случае, когда мембрана была обращена модифицированным слоем к потоку водорода, удельная мощность топливного элемента была такая же, как для исходной мембраны. Это указывает на тот факт, что нанесение дополнительного слоя платины не оказывает бло-

кирующего действия на подвод газов и перенос протона с мембраны на катализатор.

Вольт-амперные и мощностные характеристики МЭБ для случая, когда модифицированная поверхность обращена к потоку воздуха, приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что для образца, полученного с добавлением 25 об. % ЭГ в раствор окислителя, максимальная удельная мощность

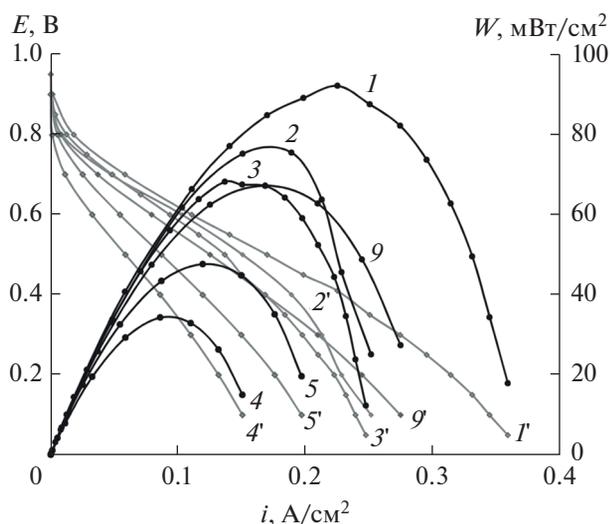


Рис. 4. Вольт-амперные и мощностные характеристики МЭБ с исходной и гибридными мембранами: кривые 1–5 соответствуют номерам образцов в табл. 1, 9 – исходная МФ-4СК.

МЭБ выше, чем с исходной мембраной, однако ниже, чем для образца, полученного без добавления стабилизаторов к раствору окислителя. Необходимо отметить, что при увеличении содержания ЭГ удельная мощность топливного элемента снижается, что может быть связано с меньшим количеством платины, иммобилизованной на поверхности мембраны. Оценивая эффективность катализатора как отношение увеличения максимальной удельной мощности МЭБ к количеству Pt на поверхности мембраны, можно заключить, что образец, полученный с добавлением 25 об. % ЭГ к раствору окислителя не уступает по своим характеристикам мембране, полученной без добавления стабилизатора.

Удельная мощность МЭБ с образцами 4–5, полученными с использованием ПЭГ, меньше, чем с исходной мембраной МФ-4СК. Вероятной причиной может быть блокирование стабилизатором не только каталитического слоя платиновой дисперсии, но и транспортных каналов мембраны. Таким образом, для стабилизации наночастиц на поверхности ионполимеров предпочтительнее применять низкомолекулярные неэлектролиты. Для оптимизации каталитических свойств платины на поверхности перфторированной мембраны необходим поиск состава рабочих растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние природы и концентрации стабилизаторов наночастиц, а также pH раствора восстановителя на морфологию платиновой дисперсии, иммобилизованной на поверхности перфторированной мембраны. Обнаружено,

что добавление как этиленгликоля, так и полиэтиленгликоля в раствор окислителя приводит к снижению содержания металла на поверхности мембраны, что обусловлено его частичным осаждением в объеме раствора. Испытания мембран в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного топливного элемента показали, что их модификация со стороны кислородного электрода наночастицами платины позволяет повысить мощностные характеристики мембранно-электродного блока. Наибольший позитивный эффект достигнут в случае модификации мембраны в водном растворе, не содержащем органических добавок. Максимальная удельная мощность мембранно-электродного блока с образцами, полученными с использованием в качестве стабилизатора этиленгликоля, также возрастает по сравнению с удельной мощностью мембранно-электродного блока с немодифицированной мембраной, в то время как использование полиэтиленгликоля в качестве стабилизатора неэффективно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00771), Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе “У.М.Н.И.К” (проект № 11075ГУ/2016).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева, О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов. *Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнология*. 2016, № 1 (6). С. 7. [Lebedeva, O.V., Proton conducting membranes for hydrogen-air fuel elements, *Proc. universities. Appl. chem. and biotechnology*, 2016, vol. 6, no 1, p. 7.]
2. Багоцкий, В.С., Осетрова, Н.В., Скундин, А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы/ *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 1027. [Bagotzky, V.S., Osetrova, N.V., and Skundin, A.M., Fuel Cells: State-of-the-art and major scientific and engineering problems, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 919.]
3. Козлов, С.И., Фатеев В.Н. Топливные элементы – перспективные химические источники электриче-

- ской энергии. *Транспорт на альтернативном топливе*. 2014. № 2 (38). С. 7. [Kozlov, S.I. and Fateev, V.N., Fuel cells – promising chemical sources of electrical energy, *Transport on Alternative Fuel*, 2014, vol. 38, no. 2, p. 7.]
4. Добровольский, Ю.А., Волков, Е.В., Писарева, А.В., Федотов, Ю.А., Лихачев, Д.Ю., Русанов, А.Л. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов. *Рос. хим. журн.* 2006. № 6 (L). С. 95. [Dobrovol'skii, Yu.A., Volkov, E.V., Pisareva, A.V., Fedotov, Yu.A., Likhachev, D.Yu., and Rusanov, A.L., Proton-exchange membranes for hydrogen-air fuel cells, *Russ. J. General Chem.*, 2007, vol. 77, no. 4, p. 766.]
 5. Березина, Н.П., Черняева, М.А., Кононенко, Н.А., Долгополов, С.В. Гибридные материалы на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и платины. *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. № 1 (1). С. 37. [Berezina, N.P., Chernyaeva M.A., Kononenko, N.A., and Dolgoplov S.V., Hybrid materials based on MF-4SK perfluorinated, sulfonated cation-exchange membranes and platinum, *Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, no. 7, p. 502.]
 6. Sheppard, S.-A., Campbell, S.A., Smith, J.R., Lloyd, G.W., Ralph, T. R., and Walsh, F.C., Electrochemical and microscopic characterisation of platinum-coated perfluorosulfonic acid (Nafion 117) materials, *Analyst*, 1998, vol. 123, p. 1923.
 7. Sode, A., Ingle, N.J.C., McCormick, M., Bizzotto, D., Gyenge, E., Ye, S., Knights, S., and Wilkinson, D.P., Controlling the deposition of Pt nanoparticles within the surface region of Nafion, *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 376, p. 162.
 8. Lee, W.-D., Lim, D.-H., Chun, H.-J., and Lee, H.-I., Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 12629.
 9. Беленов, С.В., Гебретсадик, В.Й., Гутерман, В.Е., Скибина, Л.М., Лянгузов, Н.В. Влияние добавки этиленгликоля на морфологические особенности электролитических осадков платины. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. № 1 (17). С. 37. [Belenov, S.V. Gebretsadik, V.Y., Guterman, V.E., Skibina, L.M., and Lyanguzov, N.V., Influence of the solvent ethylene glycol on the properties of Pt/C catalysts, *Condensed Matter and Interfaces*, 2015, vol. 17, no. 1, p. 37.]
 10. Гутерман, В.Е., Беленов, С.В., Дымникова, О.В., Ластовина, Т.А., Константинова, Я.Б., Пруцакова, Н.В. Боргидридный синтез Pt/C и Pt_xNi/C электрокатализаторов: влияние состава водно-органического растворителя на состав и структуру материалов. *Неорган. материалы*. 2009. № 5 (45). С. 552. [Guterman, V.E., Belenov, S.V., Dymnikova, O.V., Lastovina, T.A., Konstantinova, Y.B., and Prutsakova, N.V., Influence of water-organic solvent composition on composition and structure of Pt/C and Pt_xNi/C electrocatalysts in borohydride synthesis, *Inorgan. Materials*, 2009, vol. 45, no. 5, p. 498.]
 11. Беленов, С.В., Гебретсадик, В.Й., Гутерман, В.Е., Волочаев, В.А., Скибина, Л.М., Лянгузов, Н.В. Влияние ПАВ на морфологию и каталитическую активность электролитических осадков платины. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. № 1 (18). С. 28. [Belenov S.V., Gebretsadik, V.Y., Guterman, V.E., Volochaev, V.A., Skibina, L.M., and Lyanguzov, N.V., Effect of surfactants on the morphology and catalytic activity of platinum electrolytic precipitation, *Condensed Matter and Interfaces*, 2016, vol. 18, no. 1, p.28.]
 12. Jiménez-Pérez, R., Sevilla, J.M., Pineda, T., Blázquez, M., and Gonzalez-Rodriguez, J., Electrocatalytic performance enhanced of the electrooxidation of gamma-hydroxybutyric acid (GHB) and ethanol on platinum nanoparticles surface. A contribution to the analytical determination of GHB in the presence of ethanol, *Sensors and Actuators B*, 2018, vol. 256, p. 553.
 13. Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., and Volochaev, V.A., Microstructure optimization of Pt/C catalysts for PEMFC, *Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications Springer Proceedings in Physics*, 2016, vol. 175, p. 37.
 14. Фалина, И.В., Попова, Д.С., Кононенко, Н.А. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран, полианилина и платины. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 11. С. 936. [Falina, I.V., Popova, D.S., and Kononenko, N.A., Morphology and transport properties of hybrid materials based on perfluorinated membranes, polyaniline and platinum, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 956.]