



НАНОСТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННО-ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Глухов А.С, Джусь К.А., Сафонов А.Г.



Среди электрохимических систем на основе твердого полимерного электролита (ТПЭ) наибольшее развитие получили топливные элементы (производство электричества и тепла) и электролизеры воды (производство водорода и кислорода). Характеристики электрохимических систем с ТПЭ, в значительной степени определяются эффективностью электрокатализаторов. В данной работе рассмотрен физический метод синтеза платиновых наноструктурных электрокатализаторов на углеродном носителе – магнетронно-ионное распыление, а также характеристики полученных каталитических материалов.

Системы с ТПЭ в водородной энергетике



Целью данной работы являлись:

Синтез наноструктурных электрокатализаторов на углеродном носителе для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом с использованием метода магнетронно-ионного распыления.

С этой целью были синтезированы наноструктурные электрокатализаторы – Pt37/Vulcan XC-72 и Pt52/Vulcan XC-72. Структура синтезированных катализаторов была исследована методами рентгенофазовой спектроскопии и электронной микроскопии, а также были проведены потенциодинамические исследования синтезированных катализаторов.

2. Оценка электрокаталитической активности синтезированных катализаторов.

С этой целью были изготовлены и испытаны МЭБ. Испытания МЭБ проводились в составе электролизера воды и топливного элемента с ТПЭ.

Химические методы синтеза электрокатализаторов для систем с ТПЭ, широкомасштабно используемые в настоящее время, обладают рядом недостатков:

- *Высокая энергоемкость процесса* (многократная отмывка катализатора от примесей методом декантации в би-дистиллированной воде, на производство которой необходимы значительные затраты энергии).
- *Значительное время на производство катализатора*, достигающее до нескольких суток (например, один цикл отмывки катализатора составляет, как правило, минимум 12 часов).
- *Автокаталитическое агрегирование частиц в процессе синтеза*, снижающее активную поверхность получаемого катализатора.

В этой связи определенную перспективу имеют **физические методы синтеза** электрокатализаторов, такие как магнетронное распыление. Преимуществами такого метода являются:

- *высокая производительность*;
- *отсутствие компонентов, отравляющих катализатор*;
- *отсутствие автокаталитического роста размеров синтезируемых частиц* (формируются частицы с требуемым узким распределением по размеру).

В рамках данной работы был применен физический метод синтеза электрокатализаторов на углеродном носителе. Синтез металлических нано-частиц Pt на углеродном носителе проводился на лабораторной магнетронной установке, укомплектованной планарным магнетроном постоянного тока с легкосменной мишенью (Рис. 1).

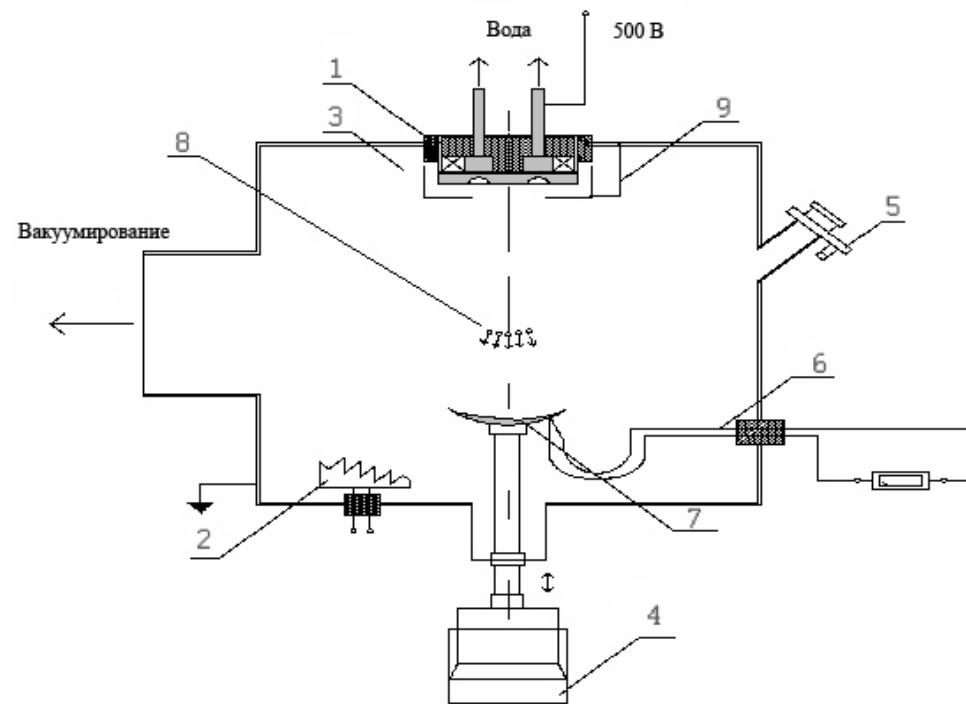


Рисунок 1. Установка для нанесения частиц металла на углеродный носитель методом магнетронно-ионного распыления: 1 - магнетрон, 2 - нагреватель, 3 - камера технологическая, 4 - виброперемешиватель, 5 - окно стробоскопическое, 6 - термopapa, 7 - углеродный носитель, 8 - поток частиц металла.

Таблица 1. Характеристики электрокатализаторов, синтезированных методом магнетронно-ионного распыления.

№	Vulcan XC-72 (гидрофильный)	Vulcan XC-72 +10%F4 (гидрофобный)	Масса катализатора, г	Содержание Pt, % *	Энергия разряда магнетрона, Вт	Напряжение смещения, В	Время нанесения, мин.
1	+		1,4	58	140	- 60	90
2	+		1,1	52	140	- 55	45
3	+		1,0	37	140	- 70	45
4		+	0,9	16	140	- 60	21
5		+	2,2	32	140	- 60	60

Расстояние между платиновой мишенью и поверхностью углеродного порошка 60-65 мм. В чашу было загружено ~ 1,2 г порошка Vulcan XC-72. Напыление проводилось при вибрации чаши по вертикальной оси с частотой ~ 2-3 Гц и амплитудой порядка 0,5-1,0 мм с одновременным ее вращением вокруг этой оси со скоростью, примерно, 10 об./мин. С использованием данной методики были синтезированы электрокатализаторы на носителе Vulcan XC-72 с содержанием металла 32-58 масс. % (см. табл. 1).

* содержание металла контролировалось по приросту массы обрабатываемого нано-порошка.

Рентгенофазовый анализ

С целью контроля фазового состава полученного электрокатализатора были измерены рентгенограммы. Съемку рентгенограмм проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-3М. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda=0.15406$ нм при ускоряющем напряжении 36 кВ и токе 30 мА в интервале 2θ от 30 до 130° с шагом 0.2° и выдержкой 50с. В качестве эталонов сравнения использовали данные из картотеки JCPDS.

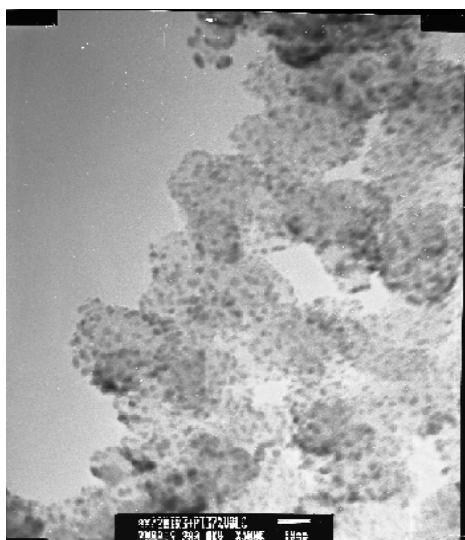


Рис. 3. Микрофотография наночастиц платины на углеродном носителе Vulcan XC-72.

Данные электронной микроскопии

Анализ микрофотографий катализатора Pt37/Vulcan XC-72 позволяет сделать вывод о том, что наночастицы платины имеют мономодальное распределение размеров в диапазоне 6-7 нм. Из рис. 3 видно, что все платиновые частицы находятся на поверхности носителя, ее заполнение произошло достаточно равномерно.

Синтезированный катализатор имеет размер частиц платины несколько больший, чем размер частиц коммерчески доступных (E-Tek, Johnson-Matthey) электрокатализаторов с содержанием Pt 40% масс. (3,5-3,9 нм [3]). Следовательно, необходимо проведение оптимизации методики синтеза катализатора с целью получения частиц меньшего размера.

Потенциодинамические исследования

Проведены потенциодинамические исследования синтезированного катализатора Pt37/Vulcan XC-72 (см. рис. 4). На основе данных потенциодинамики в соответствии с методикой, подробно описанной в [2], рассчитано значения удельной активной поверхности катализатора, которое составило 44 м²/г. Размер частиц электрокатализатора-металла, рассчитанный исходя из значения его удельной поверхности, составил $6,5 \pm 0,6$ нм (границы диапазона размеров частиц, соответствуют сферической и квадратной форме нано-частиц).

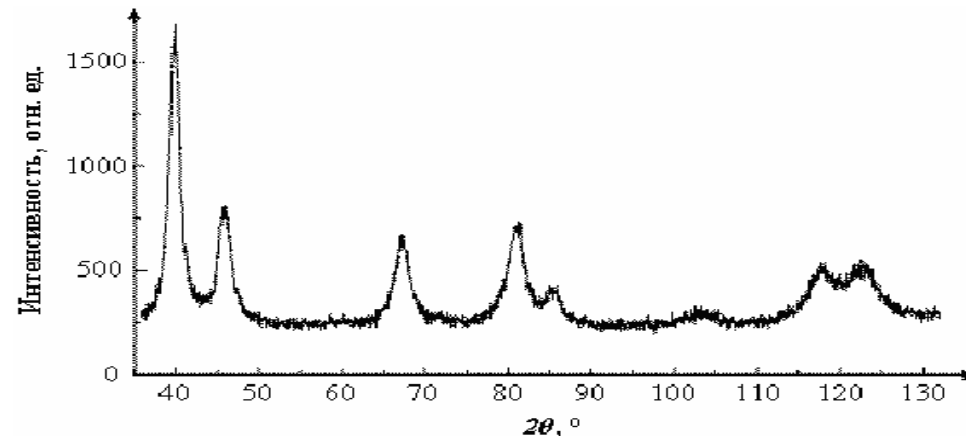


Рис. 2. Дифрактограмма электрокатализатора Pt37/Vulcan XC-72.

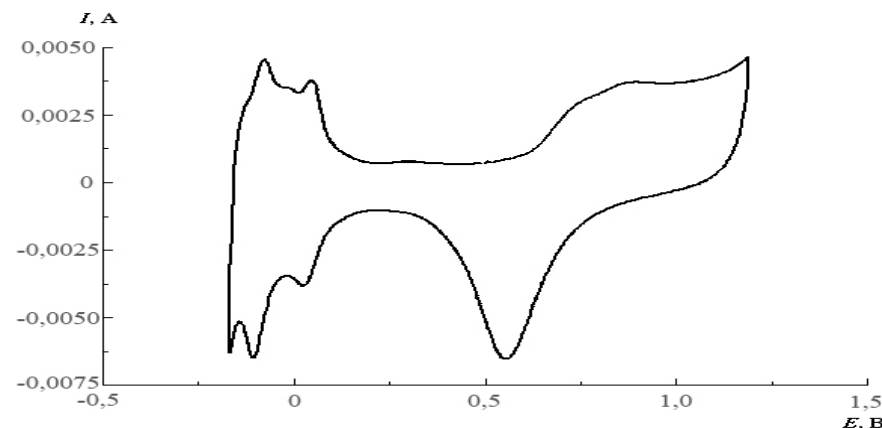


Рис. 4. Потенциодинамические кривые для электродов на основе электрокатализатора Pt37/Vulcan XC-72 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Площадь электрода 0,4 см². Значения потенциала указаны относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Изготовление МЭБ:

- Формирование МЭБ осуществлялось методом горячего прессования ТПЭ-мембраны с нанесенными на обе ее стороны каталитическими композициями и газодиффузионных электродов при температуре 120°C и давлении 50 кг/см² в течение 5 мин.
- Анодная и катодная каталитические композиции наносились на мембрану методом распыления.

В качестве анодного катализатора для электролизера использовался Ir (2,5 мг/см²), на катоде электролизера –

Pt37/Vulcan XC-72. В топливном элементе на аноде и катоде был

применен электрокатализатор Pt52/Vulcan XC-72 (однако катодный катализатор не был гидрофобизирован фторопластом)

- В случае применения металлических черней в каталитической композиции входило 5% масс. протонно-обменного полимера, при нанесении композиции на основе Pt/Vulcan XC-72 в нее добавлялось 15% масс. полимера.
- Каталитические композиции подвергали ультразвуковой гомогенизации с частотой 22-25 кГц в течение 2-3 мин. и распыляли с промежуточной сушкой слоев.

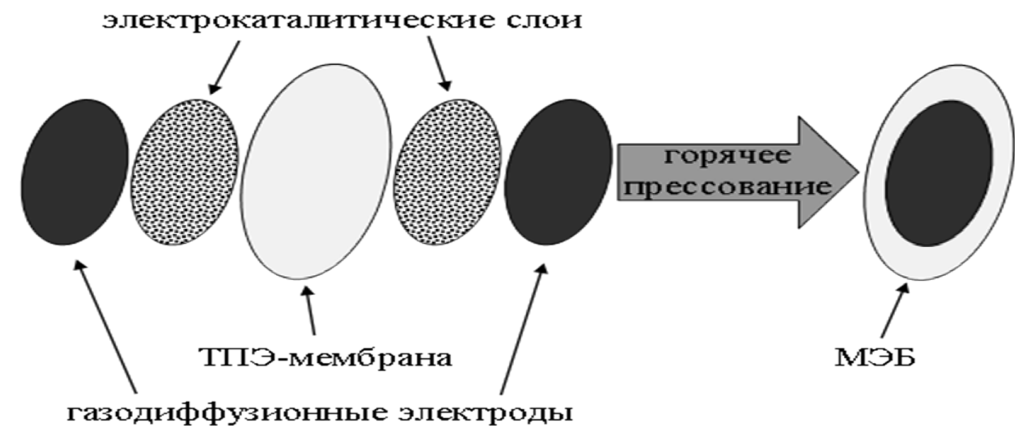


Рисунок 5. Схема приготовления МЭБ для систем с ТПЭ.

Сравнение данных испытаний МЭБ проводилось с данными испытаний МЭБ, изготовленных на основе катализаторов, синтезированных химическими методами и максимально близких по составу к полученным нами катализаторам.

В целом, полученные вольт-амперные характеристики систем с ТПЭ (рис. 5 и 6) сравнимы с полученными ранее данными, для систем на основе электрокатализаторов, синтезированных химическими методами. Например, характеристики электролиза воды близки к данным, полученным для катализатора Pt40/Vulcan XC-72, синтезированного химическим методом.

Для оценки электрокаталитической активности синтезированных катализаторов были изготовлены и испытаны МЭБ. Испытания МЭБ проводились в составе электролизера воды и топливного элемента с ТПЭ.

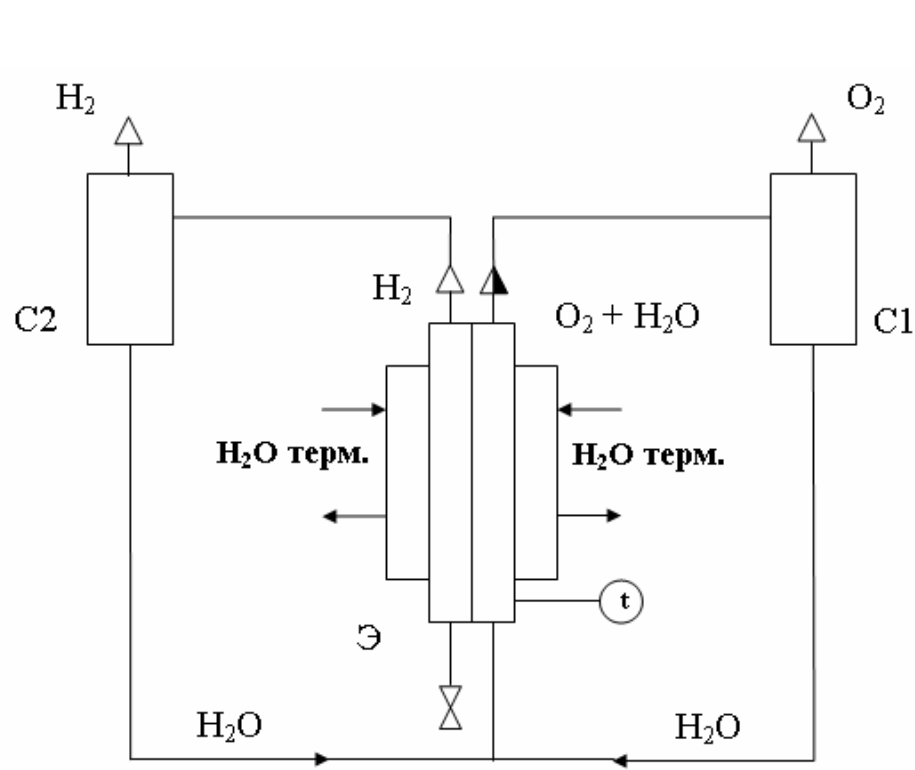


Рисунок 6. Принципиальная схема лабораторной установки для исследования электролиза с ТПЭ.

Условные обозначения:

- Э – электролизер;
- C1 – сепаратор кислорода;
- C2 – сепаратор водорода;
- H₂O терм. – контур термостатирования электролизера;
- t – датчик температуры;

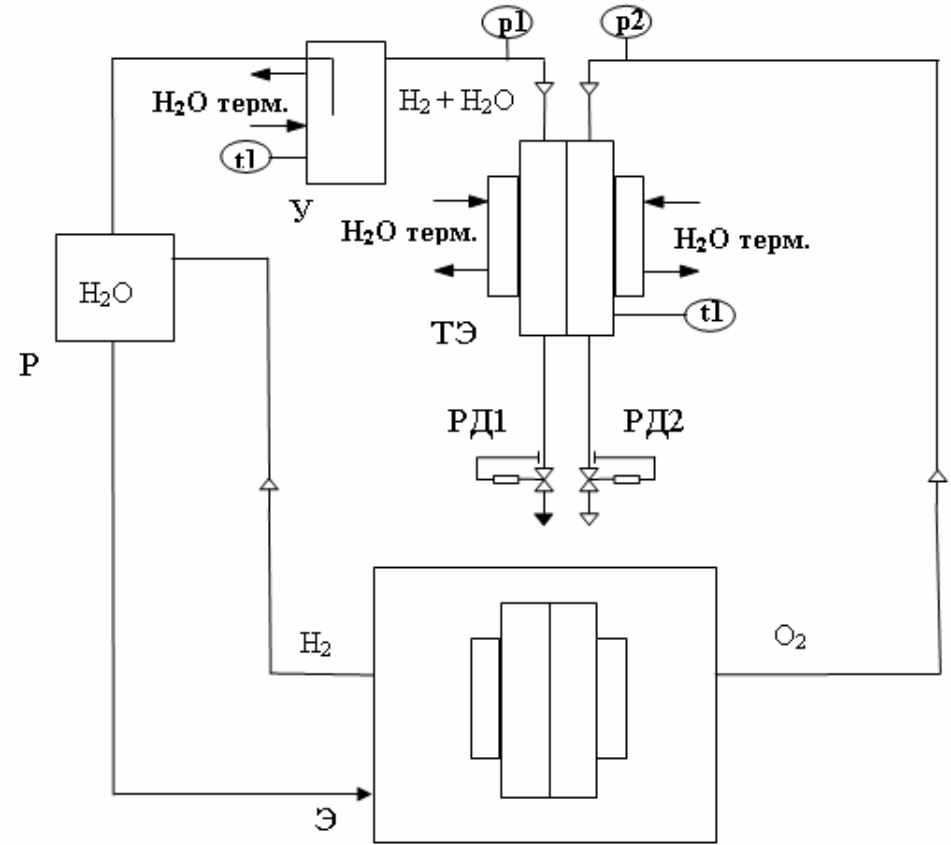


Рисунок 7. Принципиальная схема лабораторной установки для исследования топливного элемента с ТПЭ.

Условные обозначения:

- ТЭ – топливный элемент;
- Э – электролизер;
- P – резервуар с водой для электролизера;
- У – увлажнитель водорода;
- H₂O терм. – контур термостатирования топливного элемента и увлажнителя;
- t – датчик температуры;
- РД1, РД2 – регуляторы давления;

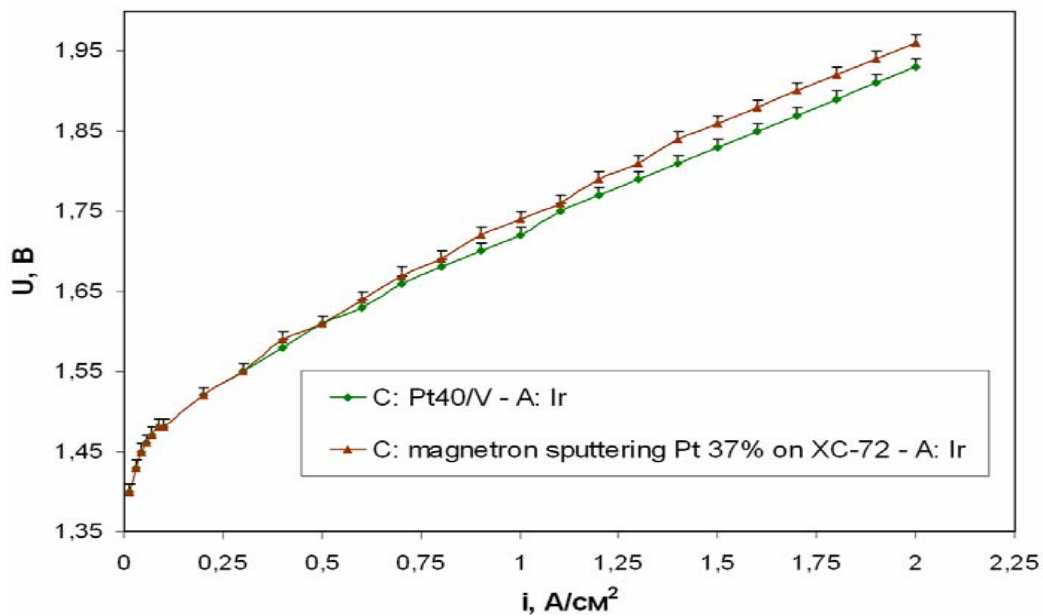


Рисунок 8. Вольт-амперные характеристики МЭБ в составе электролизера воды.

Характеристики электролиза воды близки к данным, полученным для катализатора Pt40/Vulcan XC-72, синтезированного химическим методом.

Из графика видно, что в нашем случае ВАХ немного хуже, это можно объяснить меньшей массовой долей платины в полученном катализаторе и почти в 2 раза большим размером частиц платины на носителе. Последующее проведение оптимизации нового метода синтеза катализаторов позволит добиться уменьшения размера частиц платины и как следствие улучшить характеристики работы электрохимических систем с ТПЭ.

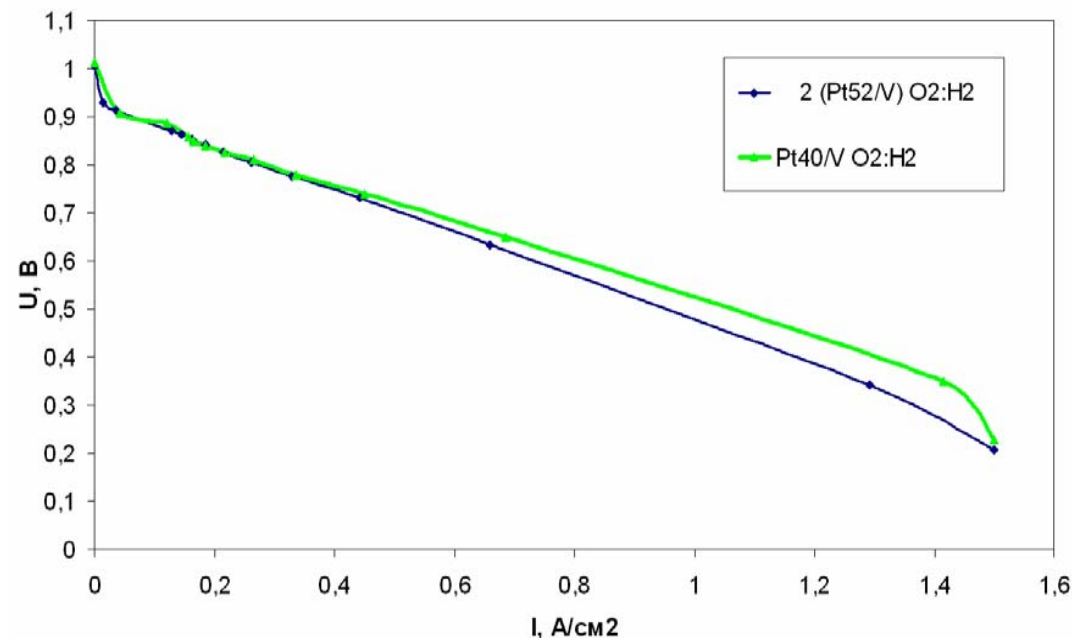


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики МЭБ в составе топливного элемента.

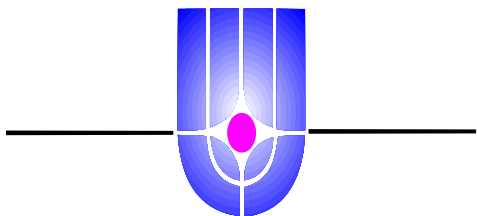
В режиме топливного элемента данные, представленные на рис. 8, сравнивались с данными для аналогичной мембраны и катализатора Pt40/Vulcan XC-72, гидрофобизированного фторопластом.

Различия в ВАХ, приведенных на рис. 8, связаны, в первую очередь, с отсутствием гидрофобизирующей добавки фторопласта в полученном нами катализаторе, что в значительной степени повлияло на ВАХ работы топливного элемента.

В целом, полученные вольт-амперные характеристики систем с ТПЭ (рис. 8 и 9) сравнимы с полученными ранее данными, для систем на основе электрокатализаторов, синтезированных химическими методами.

Выводы :

- 1) Показана (обоснована) целесообразность применения физического метода синтеза наноструктурных электрокатализаторов на углеродном носителе.
- 2) Совокупность результатов микроструктурных и электрохимических исследований синтезированных нанокатализаторов, а также исследований вольт-амперных характеристик МЭБ на их основе в составе систем с ТПЭ позволяет говорить о перспективности примененного в данной работе физического метода синтеза электрокатализаторов. Характеристики полученных наноструктурных электрокатализаторов немного уступают характеристикам катализаторов (в частности, коммерчески доступных) с аналогичным содержанием платины. В ходе дальнейшей оптимизации методики синтеза катализатора будут получены образцы с более развитой активной поверхностью и меньшим размером частиц.
- 3) Испытаны мембранно-электродные блоки с различными наноструктурными электрокатализаторами на углеродном носителе, полученные физическим методом.
- 4) В целом, полученные вольт-амперные характеристики систем с ТПЭ сравнимы с полученными ранее данными, для систем на основе электрокатализаторов, синтезированных химическими методами.



Спасибо за внимание

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТВЕРДЫМ
ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ
МЕТОДОМ МАГНЕТРОННО-ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Глухов А.С, Джусь К.А., Сафонов А.Г.

- **Институт Водородной Энергетики и Плазменных Технологий Российского Научного Центра “Курчатовский институт”,
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1**
- **Московский Энергетический Институт (Технический Университет),
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.14**