

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОГО КОМПРЕССОРА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

К.А. Джусь, инженер-исследователь, И.Г. Штатный, технолог,
С.А. Григорьев, начальник лаборатории

Институт водородной энергетики и плазменных технологий Федерального государственного
учреждения Российский научный центр «Курчатовский институт»

e-mail: NSBikes@yandex.ru

С использованием метода магнетронно-ионного распыления синтезированы высокоэффективные наноструктурные электрокатализаторы на углеродном носителе для водородного компрессора с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). На основе синтезированных каталитических материалов созданы новые мембранно-электродные блоки (МЭБ), позволяющие реализовывать высокие удельные характеристики водородного компрессора. Разработанные электрокатализаторы могут применяться и в других электрохимических системах, в частности, в топливных элементах и электролизерах воды с ТПЭ.

Highly effective, carbon supported nano-structured electrocatalysts for application in hydrogen compressor with solid polymer electrolyte (PEM) are synthesized using a magnetron-ion dispersion method. New membrane electrode assemblies (MEA) are developed, using the synthesized catalytic materials. The MEAs allow for high specific characteristics of the hydrogen compressor. The developed electrocatalysts also can find applications in the other systems such as fuel cells and water electrolyzers with PEMs. also can find applications in the other systems such as fuel cells and water electrolyzers with PEMs.

Ключевые слова: наноструктурный электрокатализатор, платина, углеродный носитель, синтез, магнетрон, твердый полимерный электролит (ТПЭ), водородный компрессор, мембранно-электродный блок (МЭБ).

Key words: nano-structured electro catalyst, platinum, carbon support, synthesis, magnetron, solid polymer electrolyte (PEM), hydrogen compressor, membrane electrode assembly (MEA).

Введение

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). С практической точки зрения, однако, достаточно интересны и так называемые водородные насосы с ТПЭ [1]. Они могут быть использованы, в первую очередь, для выделения водорода из его смесей с другими газами, например, из продуктов конверсии органического топлива. При этом возможно получение чистого водорода под давлением.

Характеристики электрохимических систем с ТПЭ и водородных компрессоров, в частности, в значительной степени определяются эффективностью электрокатализаторов.

Необходимо отметить, что химические методы синтеза электрокатализаторов для систем с ТПЭ, широкомасштабно используемые в настоящее время, обладают рядом недостатков, одним из которых является высокая энергоемкость. Так, синтезированный электрокатализатор должен быть подвергнут многократной отмывке от примесей методом декантации в бидистиллированной воде, на производство которой расходуется значительное количество энергии. Кроме того, требуемое для производства катализатора химическим методом время может достигать нескольких суток:

только на один цикл отмывки катализатора тратится минимум 12 ч. Отрицательным моментом является также автокаталитическое агрегирование частиц в процессе синтеза, снижающее активную поверхность получаемого катализатора. В этой связи определенную перспективу приобретают физические методы синтеза электрокатализаторов, такие, как магнетронное распыление. Преимуществами метода являются:

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

Цель настоящей работы – синтез платиновых нанокатализаторов на углеродном носителе физическим методом магнетронно-ионного распыления и выявление характеристик водородного компрессора с такими электрокатализаторами.

Экспериментальная часть

Синтез наночастиц платины на углеродном носителе проводили на лабораторной магнетронной установке, укомплектованной планарным магнетроном постоянного тока с легкосменной мишенью. С целью равномерного осаждения металла на дисперсные носители лабораторную установку магнетронно-ионного

распыления модернизировали, для чего вмонтировали в нее специальную приставку с чашей, в которую помещали порошок – носитель катализатора (рис. 1). Это позволило повысить

эффективность перемешивания, поскольку в указанном устройстве – перемешивателе – под действием вибрации создается псевдокипящий слой носителя.

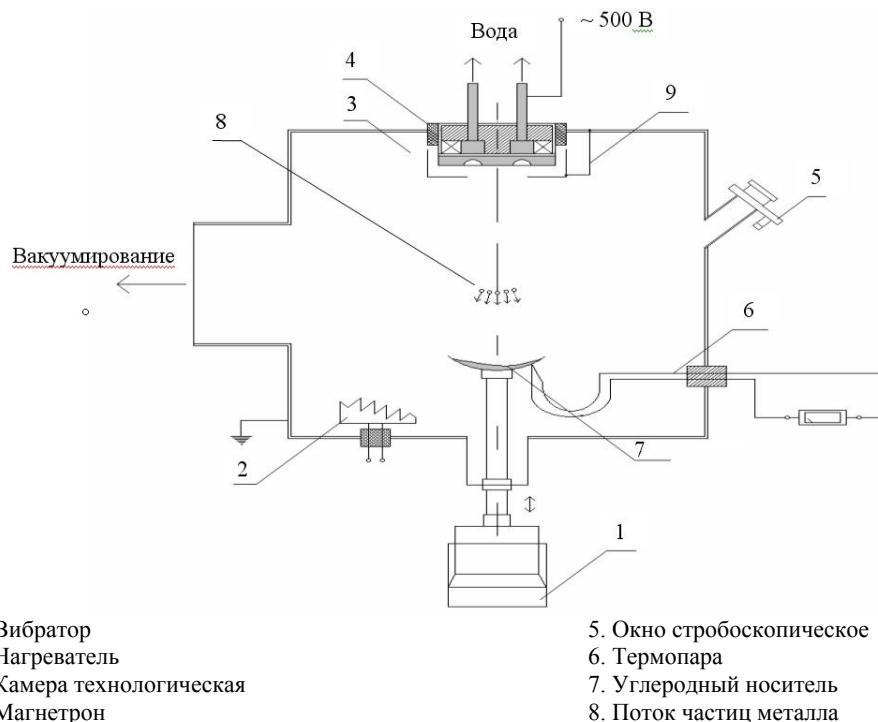


Рис. 1. Установка для нанесения частиц металла на углеродный носитель методом магнетронно-ионного распыления.

Процесс проводили при следующих параметрах:

- давление технологического газа Ar $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (~ 0.4 Па);
- ток магнетронного разряда 0.6 А;
- напряжение 450 В;
- напряжение смещения на чаше с порошком 35 В;
- расстояние между платиновой мишенью и поверхностью углеродного порошка – 60 – 65 мм.

В чашу загружали ~ 1.2 г порошка Vulcan XC-72. Напыление проводили при вибрации чаши по вертикальной оси с частотой $\sim 2 - 3$ Гц и амплитудой порядка 0.5 – 1.0 мм с одновременным ее вращением вокруг оси со скоростью порядка 10 об/мин.

По указанной методике мы синтезировали образцы электрокатализатора на носителе Vulcan XC-72 с содержанием металла 40 масс. % (содержание металла контролировали по приросту массы синтезируемого каталитического нанопорошка).

Катализаторы исследовали путем снятия потенциодинамических кривых, они же IE – кривые или циклические вольтамперограммы (ЦВА), которые позволяют оценить строение поверхностного слоя платиновых металлов и значение удельной электрохимически-активной поверхности наночастиц, а также методом рентгенофазового анализа.

Потенциодинамические исследования проводили при 25 °С в трехэлектродной ячейке в 1 М H_2SO_4 , насыщенной аргонem, при

интенсивном перемешивании. Рабочий электрод представлял собой подложку из полированного стеклоуглерода площадью 1 см² с нанесенной электрокаталитической композицией (электрокатализатор и 5% масс. ионно-обменного полимера Nafion) в количестве 0.7 мг/см². Электрод сравнения – насыщенный KCl каломельный электрод, вспомогательный электрод – платиновая проволока.

Программирование и проведение измерений осуществляли потенциостатом Solartron 1285. Программа измерений включала очистку поверхности электрода путем его анодно-катодной активации в диапазоне потенциала E от -0 до +1.3 В (все значения потенциалов приводятся относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) в течение 10 мин и дальнейшую съемку ЦВА с циклированием потенциала в указанном интервале. Активация заканчивалась по достижении постоянства площади и формы ЦВА. Измерение $I-E$ -кривых проводили при скорости развертки потенциала 20 мВ/с (это оптимальная скорость, при которой хорошо прорисовываются пики десорбции и адсорбции водорода).

Рентгенограммы полученного электрокатализатора измерены на порошковом дифрактометре ДРОН-3М. Использовали излучение CuK_{α} 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 50 с. В качестве эталонов сравнения служили данные из картотеки JCPDS.

Полученный катализатор испытывали в работе водородного насоса.

Водородный насос предполагает две основных области применения [2, 3]. Первая – это водородный насос разделения, который работает с целью селективно выделить только водород. Это поможет уменьшить количество водорода, выбрасываемого из топливного элемента или других устройств. Кроме того, восстановленный водород можно заново использовать в топливном элементе, повысив тем самым процент использования топлива. Вторая область применения водородного насоса – это водородный насос сжатия, который помогает повысить давление водорода низкого давления.

Если подать на анод водород (вместо воды) и включить электрический ток из внешней сети (как и в электролизере), то реализуется так называемый водородный насос (рис. 2), в котором водород селективно переносится на катод через ТПЭ – мембрану. Из водорода образуются протоны на аноде мембранно-

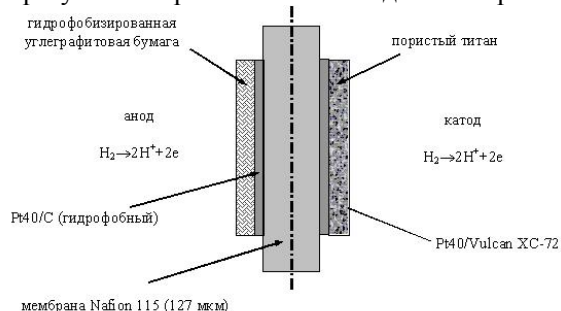
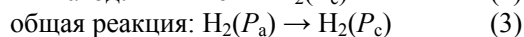
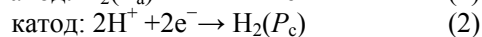
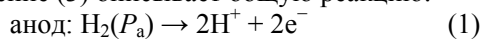


Рис. 2. Принципиальная схема водородного компрессора с твердым полимерным электролитом (ТПЭ).

электродного блока (МЭБ), протоны двигаются через ТПЭ на катод, где нет кислорода, затем протоны посредством соединения с электронами из внешнего источника электричества восстанавливаются до водорода с более высоким давлением, чем на аноде. На катоде и аноде МЭБ в месте, где осуществляется контакт ТПЭ с катализатором, идут электрохимические реакции, описываемые уравнениями (1) и (2), а уравнение (3) описывает общую реакцию:



Напряжение на ячейке, V_{cell} , в которой водород сжимается от парциального давления P_a до парциального давления P_c , описывается уравнением (4), с более глубокой зависимостью от температуры [4]:

$$V_{cell} = E_{Nernst} + ir + \eta, \quad (4)$$

$$\text{где } E_{Nernst} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_c}{P_a}.$$

Первое слагаемое, E_{Nernst} , называют потен-

циалом Нернста и, поскольку в реальной ячейке существует также активационное перенапряжение (η) и омические (ir) потери, связанные с сопротивлением мембраны и электронных проводников при прохождении тока, то общее напряжение, V_{cell} , будет больше, чем идеальное, E_{Nernst} . В водородном насосе разделения общее давление на аноде равно общему давлению на катоде, но парциальное давление водорода на аноде, P_a , меньше, чем парциальное давление на катоде, P_c . В водородном насосе сжатия давление на катоде больше, чем на аноде $P_a < P_c$ [5].

Для проведения экспериментальных исследований процесса был изготовлен лабораторный водородный компрессор на основе ионообменной полимерной мембраны с системой питания и управления ее работой, а также отдельная ячейка мембранно-электродного блока. Конструкция электрохимического водородного компрессора представлена на рис. 3.

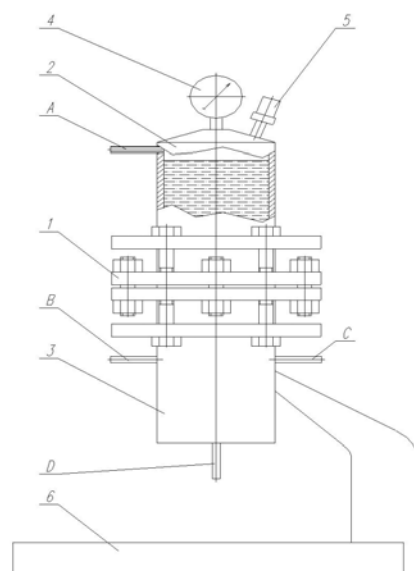


Рис. 3. Конструкция электрохимического водородного компрессора:

1 – электрохимическая ячейка; 2 – верхний кожух; 3 – нижний кожух; 4 – манометр; 5 – датчик давления; 6 – подставка, A...D – патрубки.

На рис. 4 приведена схема испытательной установки водородного компрессора. Перед началом работы в емкость под верхний кожух заливали деионизированную воду, полости водородного компрессора продували азотом через патрубки A и B. Затем через патрубков C подавали увлажненный водород, а на электрохимическую ячейку – напряжение. Водород подается на анод. Под действием тока молекулы водорода разлагаются на атомы и переносятся через мембрану к катоду. На катоде водород восстанавливается до молекулярного состояния. Давление под верхним кожухом начинает расти. Давление контролировали при помощи датчика давления, а также визуально по манометру. Рост давления ограничивали

регулятором давления «до себя». Избыток подаваемого водорода сбрасывали через патрубок *D*.

В качестве источника чистого водорода для питания водородного компрессора *E2* использовали электролизер с ТПЭ *E1*, подключенный к источнику постоянного тока *ИП1*. Генерируемые электролизером кислород и водород поступали, соответственно, в сепараторы *C1* и *C2*, где газы освобождались от капельной воды. Кислород выбрасывали в атмосферу, а водород через вентиль *V3* поступал во входной патрубок водородного компрессора. Избыток водорода выходил через вентиль *V4*. Источник питания *ИП2* подает ток на электрохимическую ячейку водородного компрессора. Баллон *Б* с азотом и регулятор давления *РД* служили для продувки водородного компрессора перед пуском и после окончания работ.

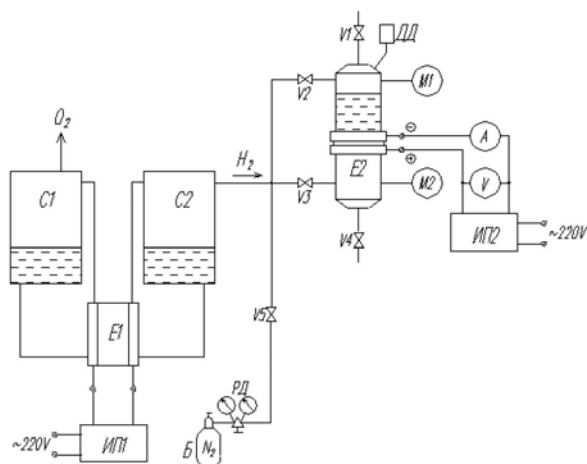


Рис. 4. Схема испытательной установки водородного компрессора:

E1 – электролизер; *E2* – водородный компрессор; *C1* – кислородный сепаратор; *C2* – водородный сепаратор; *ИП1* – блок питания электролизного модуля; *ИП2* – блок питания водородного компрессора; *V1...V5* – вентили; *M1, M2* – манометры; *Б* – баллон с инертным газом (азотом); *РД* – регулятор давления; *ДД* – датчик давления; *А* – амперметр; *V* – вольтметр.

Исследуемый в данной работе мембранно-электродный блок (МЭБ) состоит (от анода к катоду) из:

- углеродной бумаги Sigraset 10 bb,
- электрокаталитического слоя на основе катализатора Pt40/Vulcan-XC72 с расходом Pt 0.7 мг/см²;
- мембраны Nafion-117;
- электрокаталитического слоя на основе катализатора Pt40/Vulcan-XC72 с расходом Pt 1.0 мг/см²;
- коллектора тока из пористого титана.

Углеродный носитель для анодного катализатора дополнительно гидрофобизовали с целью предотвратить возможный «залив» каталитического слоя. В состав электро-

каталитических слоев входил раствор Nafion, количество которого было выбрано так, чтобы содержание полимера составило 5 масс. % на катод и 15 масс. % на аноде.

В ходе эксперимента с помощью источника питания, стабилизированного по току, изменяли значение силы тока в интервале от 0.5 до 10 А с шагом 0.5 А и фиксировали показания вольтметра, соединенного параллельно с токоподводами водородного насоса. Показания напряжения снимали при достижении системой равновесного состояния. Истинность равновесного состояния при оптимальных контролируемых параметрах подтверждали воспроизводимостью показаний вольтметра в течение 0.5 ч.

Обсуждение результатов

Результаты проведенных потенциодинамических исследований синтезированного катализатора Pt40/Vulcan XC-72 представлены на рис. 5. ЦВА имеет вид, характерный для соответствующего металла. Рассчитано значение удельной активной поверхности катализатора, которое составило 44 м²/г. Размер частиц электрокатализатора, вычисленный, исходя из значения его удельной поверхности, составил 6.5 ± 0.6 нм (границы диапазона размеров частиц, соответствуют сферической и квадратной форме наночастиц).

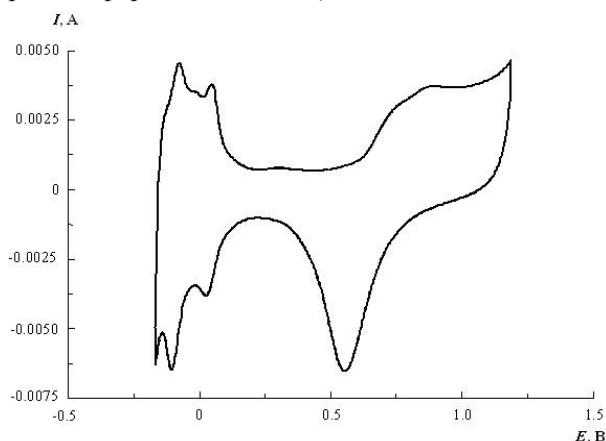


Рис. 5. Потенциодинамические кривые для электродов на основе электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Площадь электрода 0.4 см². Значения потенциала указаны относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что катализатор – металлическая платина – имеет однофазный состав (примесных фаз не выявлено) (рис. 6). Значительное уширение пиков на дифрактограмме, по-видимому, указывает на образование наноразмерных частиц платины.

Установлено, что как для ячейки, так и для увлажнителя оптимальная температура составляет 70°C. При атмосферном давлении полученные напряжения составили 0.160 и 0.390 В при плотностях тока 0.5 и 1.3 А/см², соответственно

(рис. 7). Никаких ограничений по кинетике не выявлено вплоть до плотности тока 1.3 A/cm^2 .

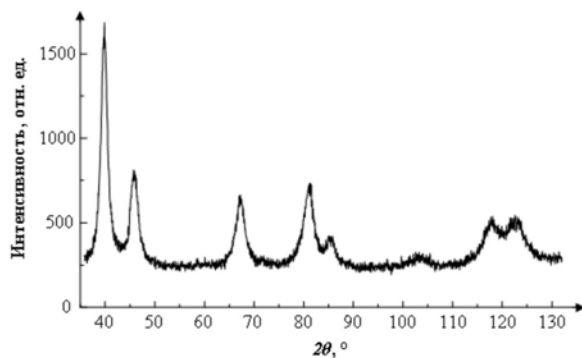


Рис. 6. Дифрактограмма электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72.

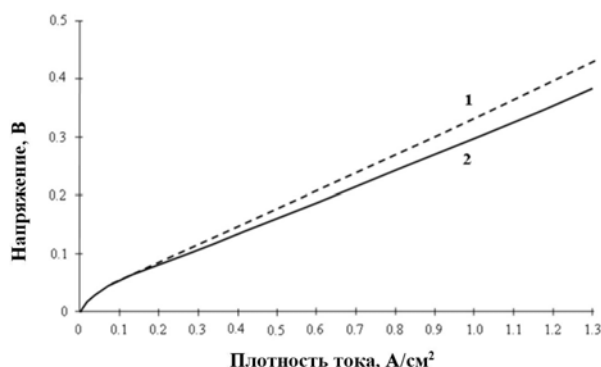


Рис. 7. Вольтамперные характеристики водородного компрессора с оптимизированным МЭБ при $t_{\text{яч}} = t_{\text{увл}} = 60^\circ\text{C}$ (кривая 1) и 69°C (кривая 2): площадь активной поверхности = 7 cm^2 , давление H_2 на входе = 1 атм, давление H_2 на выходе = 1 атм.

В настоящий момент реализованы рабочие плотности тока до 1.3 A/cm^2 (без каких-либо диффузионных ограничений) и давления до 24 атм (рис. 8) и рассматривается возможность создания каскадной системы, позволяющей получать высокочистый (до 99.98 об. % и выше)

водород высокого давления (до 150 атм и выше).

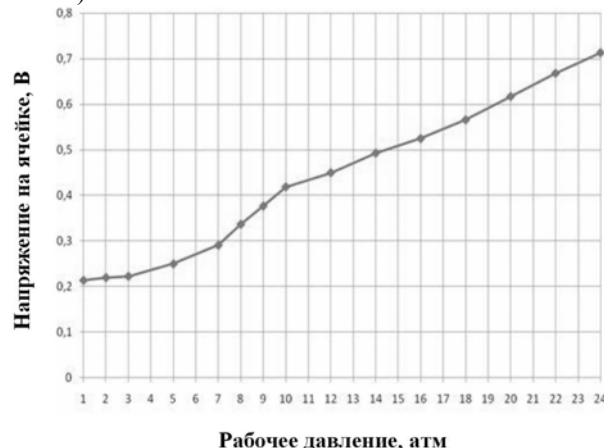


Рис. 8. Изменение напряжения в зависимости от рабочего давления при плотности тока 0.18 A/cm^2 . Площадь активной поверхности = 28.26 cm^2 . Снятие характеристики осуществляли после стабилизации напряжения (изменение напряжения $< 1\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы с использованием метода магнетронно-ионного распыления синтезированы высокоэффективные наноструктурные электрокатализаторы на углеродном носителе для водородного компрессора с ТПЭ. На основе синтезированных каталитических материалов созданы новые МЭБ, позволяющие реализовывать высокие удельные характеристики водородного компрессора. Разработанные электрокатализаторы могут применяться в других электрохимических системах, в частности, в топливных элементах и электролизерах воды с ТПЭ.

Работа выполнена в рамках молодежного проекта ФГУ РНЦ «Курчатовский институт» (грант №115, 2008 г.).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Some fundamental aspects in electrochemical hydrogen purification/compression / C. Casati [et al.] // J. of Power Sources. – 2008. – Vol. 180. – P. 103–113.
2. Separation and compression characteristics of hydrogen by use of proton exchange membrane / Onda Kazuo [et al.] // J. of Power Sources. – 2007. – Vol. 164. – P. 1–8.
3. Hydrogen electrotransport in the solid polymer electrolyte cell / A.V. Morozov [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. A. – 1990. – Vol. 64, № 11. – P. 3075–3080.
4. Коровин, Н. В. Электрохимическая энергетика / Н. В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
5. Grigoriev, S. A. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers / S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev // J. of Power Sources. – 2008. – Vol. 177, issue 2. – P. 281–285.