

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТВЁРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.С. Глухов, инженер-исследователь, С.А. Григорьев, начальник лаборатории

Лаборатория электролиза

Институт водородной энергетики и плазменных технологий

Федерального государственного учреждения Российский научный центр

«Курчатовский институт»

e-mail: glukhovanton85@gmail.com

Описан метод синтеза высокоэффективных наноструктурных электрокатализаторов на углеродном носителе для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), исследованы их структурные и электрохимические свойства. Получены вольт-амперные характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) на основе синтезированных электрокатализаторов в составе топливного элемента, электролизера воды и обратимого элемента с ТПЭ.

Ключевые слова: водородная энергетика, электрохимические системы с твердым полимерным электролитом, платиновые электрокатализаторы на углеродном носителе.

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегодня человечество все чаще сталкивается с проблемой недостатка энергетических ресурсов, которая связана с постоянно возрастающей потребностью в них, с одной стороны, и с исчерпанием запасов энергоемких полезных ископаемых, с другой. Низкие КПД преобразования видов энергии (например, КПД большинства двигателей внутреннего сгорания составляет менее 40%) являются также одной из основных причин ухудшения экологической обстановки.

Выходом из сложившейся ситуации является переход к энергетике, использующей водород — универсальное топливо, которое можно эффективно накапливать, передавать и применять, не усугубляя экологических проблем. При этом возникает вопрос получения водорода. В настоящее время известно несколько способов получения водорода, однако, наиболее подходящим с точки зрения чистоты получаемого водорода и экологичности процесса является электролиз воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). Водородная энергетика предполагает широкомасштабное использование топливных элементов с ТПЭ*, электрический КПД которых превышает 50% [1]. Кроме того, целесообразным представляется объединение топливного элемента и электролизера в обратимый элемент — электрохимическое устройство, попеременно работающее в режиме электролизера (вырабатывает водород и кислород) и в режиме топливного элемента (вырабатывает электрическую энергию и тепло). Обратимые элементы с ТПЭ удачно komponуются с фотобатареями или ветрогенераторами [2, 3].

Одним из основных компонентов электрохимических систем с ТПЭ, определяющим эффективность их работы, являются электрокатализаторы. Прогресс в области разработки электрохимических устройств с ТПЭ в значительной мере определяется работами по созданию высокоактивных и стабильных каталитических наноматериалов.

В рамках данной работы оптимизирована методика синтеза наноструктурных платиновых электрокатализаторов на углеродном носителе, получены образцы катализаторов, выполнены их структурные и электрохимические исследования. Катализаторы испытаны в составе реальных систем с ТПЭ.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродный носитель марки Vulcan XC-72 в количестве 170 мг подвергали гомогенизации в 20 мл этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ГОСТ 19710-83), используя ультразвуковой диспергатор Ultrasonic Processor, добавляли 5.8 мл 0.1 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2612-034-00205067-2003) и вновь диспергировали до получения устойчивой суспензии. Далее 2 М раствором КОН (ГОСТ 9285-78) корректировали pH смеси до 9, еще раз диспергировали в течение 2 мин, после чего вносили в суспензию предварительно нагретый до 75°C этиленгликоль в количестве 75 мл. Затем при постоянном перемешивании и нагревании добавляли по каплям (в течение 15 мин) 58 мл 37% — ного раствора формальдегида (ГОСТ 1625-89).

* В англоязычной литературе используется аббревиатура PEM (Proton Exchange Membrane) или SPE (Solid Polymer Electrolyte)

Полученную реакционную смесь выдерживали 3 ч при температуре 90 – 100°C, затем нагрев отключали, а содержимое реакционного сосуда перемешивали еще 2 ч. Полученный платиновый катализатор на углеродном носителе (40% масс.) отфильтровывали, промывали методом декантации в бидистиллированной воде (4 – 5 раз), центрифугировали и сушили при 60 – 70°C.

Синтезированные электрокатализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и термогравиметрии.

Съемку рентгенограмм проводили 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 использовали данные из картотеки JCPDS. Определение параметров решетки проводили по дифракционному пику с hkl (311).

Образцы катализатора Pt40/Vulcan XC-72 для просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп CM30 Philips 360 кВ, разрешение 0.35 нм, оборудован автоэлектронной пушкой) готовили с применением ультразвукового диспергатора в виде суспензии в этаноле, которую наносили пипеткой на перфорированную углеродно-медную сетку.

Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе TA Instruments SDT2960 в интервале температур 25 – 800 °C со скоростью повышения температуры 5°C/мин и скоростью потока воздуха 50 мл/мин.

Потенциодинамические исследования проводили при 25 °C в трехэлектродной ячейке в 1 М H_2SO_4 , насыщенной аргонном, при интенсивном перемешивании. Рабочий электрод представлял собой подложку из полированного стеклогуглерода площадью 1 см² с нанесенной электрокаталитической композицией (электрокатализатор и 5% масс. ионообменного полимера Nafion) в количестве 0.7 мг/см². Электрод сравнения – насыщенный KCl каломельный электрод, вспомогательный электрод – платиновая проволока.

Программирование и проведение измерений осуществляли потенциостатом/гальваностатом Gamry (Gamry Instruments, Inc). 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 циклических вольт-амперограмм (ЦВА) с циклированием потенциала в указанном интервале. Активацию заканчивали 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).

Для оценки электрокаталитической активности синтезированных катализаторов изготавливали и испытывали мембранно-электродные блоки (МЭБ). Испытания МЭБ проводили в составе электролизера воды, топливного элемента, а также обратимого элемента с ТПЭ. В силу особенностей каждой из этих электрохимических систем в данной работе использовали те или иные каталитические и электродные материалы, описание которых дано на рис. 1.

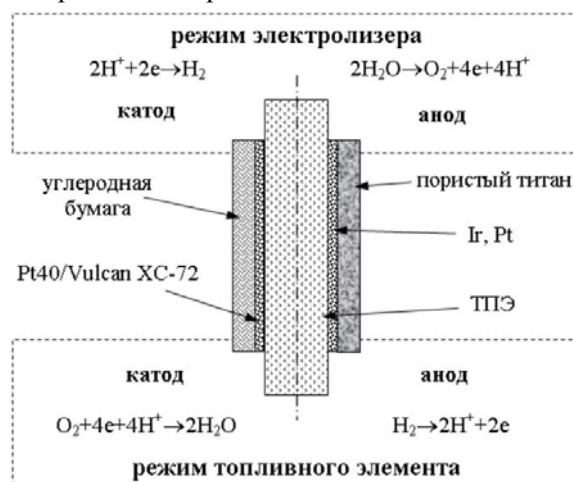


Рис. 1. Принципиальная схема организации обратимого элемента с ТПЭ с электродами, не меняющими своей окислительно-восстановительной функции при переключении режима работы элемента.

Анодную и катодную каталитические композиции наносили на мембрану методом распыления. Перед нанесением каталитической композиции проводили предварительную обработку мембран с использованием 5% – ной HNO_3 и бидистиллированной воды для удаления различных примесей. Анодным катализатором для электролизера служил Ir (1 мг/см²), на катоде – Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см² платины). В топливном элементе на аноде и катоде применяли электрокатализатор Pt40/Vulcan XC-72, однако катодный катализатор предварительно гидрофобизировали фторопластом Ф4-МД (10% масс.); расход платины в обоих случаях 0.35 мг/см². На анод обратимого элемента наносили послойно Ir и Pt с расходом 1 мг/см² каждого металла, причем слой Ir располагался вблизи ТПЭ – мембраны. На катоде обратимого элемента применяли катализатор Pt40/Vulcan XC-72, гидрофобизированный 10% масс. фторопласта (0.35 мг/см² платины). В случае использования металлических черней в состав каталитической композиции входило 5%

масс. протоннообменного полимера, при нанесении композиции на основе Pt40/Vulcan XC-72 – в нее вводили 15% масс. полимера. Каталитические композиции подвергали ультразвуковой гомогенизации с частотой 22 – 25 кГц в течение 2 – 3 мин и распыляли с промежуточной сушкой слоев.

Формирование МЭБ осуществляли 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. В качестве газодиффузионных электродов (рис. 1) использовали пластины из пористого титана (толщина около 1 мм, пористость 37%) и углеродную бумагу марки Sigracet 10bb с микропористым подслоем (толщина 0.42 мм, пористость 84%).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, активность наночастиц платины на углеродном носителе зависит от их дисперсности – снижение размера частиц позволяет увеличить удельную активную поверхность электрокатализатора. Однако минимальный размер частиц ограничен их стабильностью. В частности, ранее проведенные исследования [4, 5] позволяют рекомендовать размер частиц порядка 1 – 5 нм. Следовательно, методика синтеза электрокатализаторов на носителе должна обеспечивать получение высокодисперсных, равномерно распределенных на поверхности носителя наноразмерных частиц.

Среди различных способов синтеза металлических катализаторов на углеродном носителе чаще всего используют методы химического восстановления, когда на поверхность носителя осаждают металлсодержащий прекурсор, который затем восстанавливают до металлических наночастиц. В этом случае необходимо оптимизировать ряд параметров, таких, как тип прекурсора, восстановителя, добавок, а также условия синтеза.

Наиболее эффективными и перспективными способами синтеза электрокатализаторов в водной фазе нам представляются методы, в которых сорбция и восстановление каталитических частиц на углероде протекают одновременно, в частности, так называемый «полиол» – метод (восстановление этиленгликолем) [6–8]. Этот метод предполагает приготовление эмульсии, состоящей из этиленгликоля, прекурсора и углеродного носителя, которая вначале выдерживается при комнатной температуре, а затем нагревается и выдерживается при повышенной температуре определенное время. При таких условиях происходит частичная сорбция прекурсора с последующим восстановлением как сорбированного, так и находящегося в растворе прекурсора (с последующей сорбцией частиц катализатора на носителе). Важно подчеркнуть, что этиленгликоль является довольно слабым восстановителем, в то же время он обладает высокой вязкостью и поверхностной активностью. Поэтому его можно использовать не только как восстановитель, но и в качестве среды, в которой идет восстановление, т.е. растворителя, что позволяет исключить автокаталитический рост и агрегацию синтезируемых наночастиц. Указанные свойства мы применили для разработки модифицированного метода синтеза, изложенного в настоящей работе. Однако в качестве основного восстановителя брали не этиленгликоль, а более сильный восстановитель – формальдегид [8]. Взяв за основу «полиол» – метод, мы усовершенствовали методику синтеза, которая изложена выше, с целью получения платиновых электрокатализаторов оптимального состава и структуры. Установлено, что все синтезированные электрокатализаторы имеют однофазный состав (примесных фаз не выявлено). В частности, для Pt40/Vulcan XC-72 получено значение $\alpha=3.9280$, что близко к параметрам, приводимым в литературе (3.9231) (рис. 2).

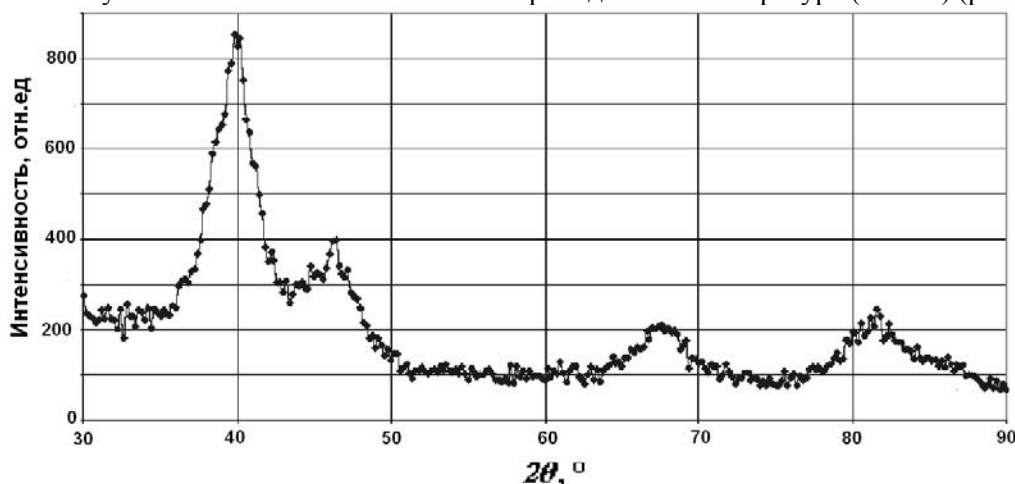


Рис. 2. Дифрактограмма электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72.

Значительное уширение пиков на дифрактограмме говорит о малом (нанометровом) размере и аморфной структуре частиц. Анализ основных дифракционных пиков позволяет сделать вывод о гранецентрированной кубической кристаллической решетке, что подтверждает результативное восстановление прекурсора до металлической платины.

Анализ микрофотографий катализатора Pt40/Vulcan XC-72 указывает на то, что наночастицы платины имеют мономодальное распределение размеров в диапазоне 2.5 – 3.5 нм.

Из рис. 3 видно, что все платиновые частицы находятся на поверхности носителя, ее заполнение происходит в процессе синтеза достаточно равномерно.

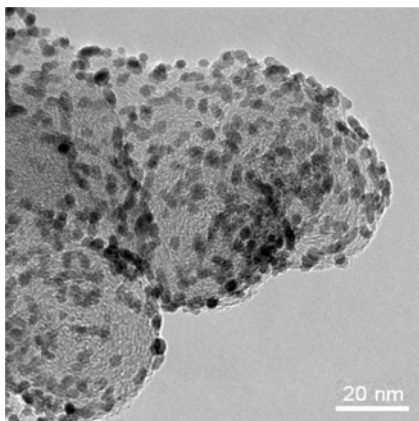


Рис. 3. Микрофотография наночастиц платины на углеродном носителе Vulcan XC-72, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

Синтезированный катализатор имеет размер частиц платины, несколько меньший, чем размер частиц коммерчески доступных (E-Tek, Johnson-Matthey) электрокатализаторов с содержанием Pt 40% масс. (3.5 – 3.9 нм [9]). Таким образом, можно полагать, что в нашем случае катализатор имеет большую удельную активность.

Согласно данным термогравиметрии, состав катализатора Pt40/Vulcan XC-72 соответствует предполагаемому (рис. 4).

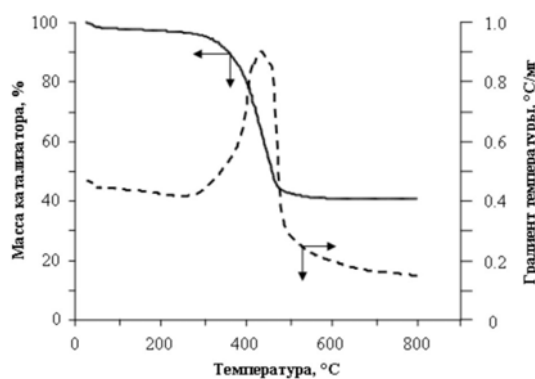


Рис. 4. Термогравиграмма катализатора Pt40/Vulcan XC-72.

Показано, что при температуре 550°C имеет место полное каталитическое сгорание углеродного носителя (рис. 4), причем, согласно данным рентгенофазового анализа, установлено, что во время сгорания углеродного носителя не происходит никаких побочных реакций. Массовая доля платины в полученном катализаторе, найденная по массе остатка, составляет 40%, что соответствует расчетным данным.

На рис. 5 приведены данные потенциодинамических исследований синтезированных катализаторов и коммерчески доступных катализаторов E-Tek с аналогичным содержанием платины. Разница в площадях ЦВА действительно свидетельствует о более высокой удельной активной поверхности синтезированного нами катализатора. Снятие ЦВА проводили после активации поверхности катализатора путём последовательного циклирования потенциала электрода в диапазоне от 0 до 1.3 В относительно ОВЭ. Это приводит к изменению формы ЦВА: увеличивается площадь под частью кривой, относящейся к адсорбции/десорбции водорода, лучше прорисовываются водородные пики, увеличивается пик восстановления адсорбированного кислорода на катодной ветви кривой. Относительная стабилизация поверхности наблюдается после ~10-кратного циклирования потенциала электрода. Потенциал, соответствующий максимумам пиков десорбции водорода, составляет 0.15 В, что коррелирует с литературными данными [10]. ЦВА имеют вид, характерный для соответствующих металлов.

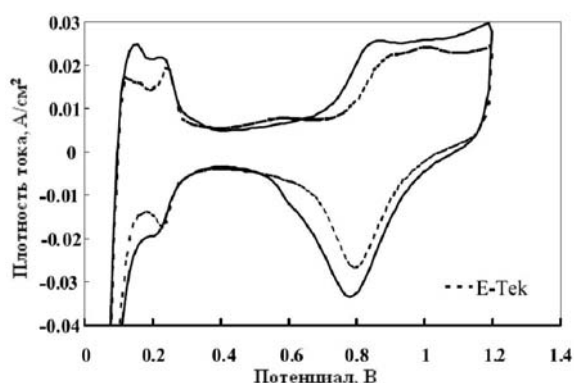


Рис. 5. ЦВА, полученная для электрода на основе синтезированного катализатора Pt40/Vulcan XC-72 в 1 М H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

На основе данных потенциодинамики (рис. 5) рассчитано значение удельной активной поверхности катализатора Pt40/Vulcan XC-72, которое определяется зарядом, соответствующим десорбции водорода с поверх-

ности металла. В расчете принимали, что на десорбцию монослоя водорода с поверхности платины расходуется 0.21 мКл/см^2 . Расчет проводили посредством интегрирования водородного участка ЦВА с поправкой на заряд, связанный с зарядением углеродной подложки (емкостной компонент) [8]. По результатам расчётов значение удельной активной поверхности электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72 составило $70 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как отмечалось выше, далее изготавливали МЭБ, которые испытывали в составе электролизера воды, топливного элемента, а также обратимого элемента с ТПЭ.

Найдено, что в целом, полученные вольт-амперные характеристики систем с ТПЭ (рис. 6) сравнимы с литературными данными. Например, характеристики электролиза воды близки к обобщенным в работе [11] для мембраны Nafion®-115. Сообщается [11] о напряжении электролиза около 1.82 В при 1 А/см^2 с более тонкой мембраной (50 мкм), однако в нашем случае даже для мембраны толщиной 127 мкм реализуются значительно меньшие напряжения (1.68 В). В режиме топливного элемента данные, представленные на рис. 6, сравнивали с результатами для аналогичных мембраны и катализаторов [12]. Стоит упомянуть, что в нашем случае при 1 А/см^2 напряжение составило около 0.6 В , что превосходит данные для аналогичных по составу катализаторов на 40 мВ [12]. Вольт-амперные характеристики обратимого элемента также близки к известным данным [3, 13]. В нашем случае есть положительное отличие в режиме электролиза воды, когда при 0.5 А/см^2 напряжение электролиза составляет около 1.58 В (рис. 6), а в [3, 13] указывается $1.62 - 1.72 \text{ В}$.

Рабочие условия:

1а, 2а: $t_{\text{эл.}}=80^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=2.8 \text{ атм}$ и $P_{\text{O}_2}=0.3 \text{ МПа}$, температура увлажнения H_2 85°C , расходы H_2 и O_2 – 160 мл/мин. ;

1б, 2б: $t_{\text{эл.}}=90^\circ\text{C}$ и атмосферное давление газов.

Параметры МЭБ:

1а: катодный и анодный катализатор Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см^2 платины);

1б: катодный катализатор Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см^2 платины), анодный катализатор Ir (1.0 мг/см^2);

2а, 2б: катодный катализатор Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см^2 платины), анодный катализатор Ir (1.0 мг/см^2) + Pt (1.0 мг/см^2).

Как видно из рис. 6, вольт-амперные характеристики обратимого элемента достаточно близки к характеристикам электро-

лизера и топливного элемента, не ориентированных на бифункциональную работу. Например, при плотностях тока 1 А/см^2 напряжение электролиза на обратимом элементе и электролизере составило 1.70 и 1.68 В , соответственно. В режиме топливного элемента напряжение обратимого элемента и топливного элемента при вышеуказанной плотности тока отличаются не более, чем на 50 мВ . Это говорит о том, что примененные газодиффузионные электроды и каталитические материалы достаточно хорошо отвечают требованиям бифункциональной работы, в том числе, при высоких плотностях тока (до 2 А/см^2). Предварительные ресурсные испытания МЭБ в течение 80 ч показали высокую стабильность электрохимических характеристик.

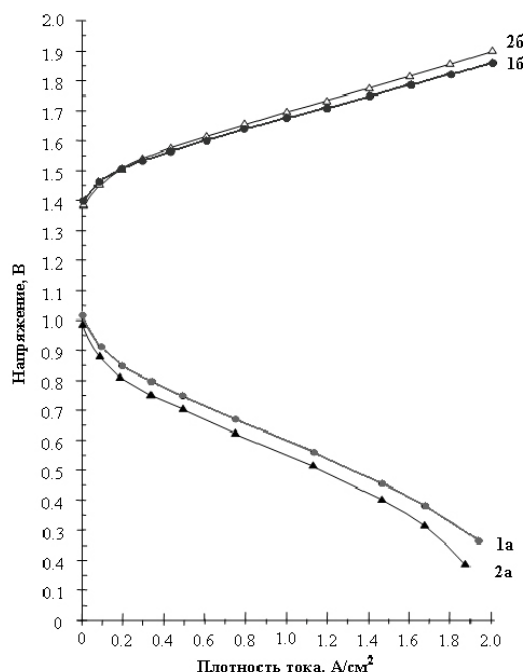


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики МЭБ в составе топливного элемента (1а), электролизера воды (1б) и обратимого элемента (2а и 2б) с ТПЭ. Площадь рабочей поверхности электродов 7 см^2 . Мембрана Nafion®-115.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных результатов микроструктурных и электрохимических исследований синтезированных наноструктурных катализаторов, а также исследований вольт-амперных характеристик МЭБ на их основе в составе систем с ТПЭ подтверждают перспективность разработанного и примененного в данной работе метода синтеза электрокатализаторов, основанного на восстановлении солей – прекурсоров платины с использованием формальдегида и этиленгликоля. Предложенная нами методика поз-

воляет получать эффективные электрокатализаторы на носителе с высокой активностью и удельной поверхностью. По сравнению с известными химическими методами предлагаемая нами – более дешевая и экологически безопасная. Характеристики полученных наноструктурных электрокатализаторов не уступают характеристикам катализаторов (в частности, коммерчески доступных) с аналогичным содержанием плати-

ны, а по ряду параметров превосходят их.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы»), а также фонда «Глобальная энергия» (грант МГ-2008/04/3).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Barbir, F. PEM fuel cells: theory and practice / F. Barbir. – Sri Lanka : Elsevier Academic Press, 2005. – 433 p.
2. Maclay, J. D. Dynamic modeling of hybrid energy storage systems coupled to photovoltaic generation in residential applications / J. D. Maclay, J. Brouwer, G. S. Samuelsen // J. Power Sources. – 2006. – Vol. 163, № 2. – P. 916–925.
3. Korpaasa, M. Operation and sizing of energy storage for wind power plants in a market system / M. Korpaasa, A. T. Holena, R. Hildrum // Electrical Power and Energy Systems. – 2003. – Vol. 25. – P. 599–606.
4. Particle-size effect of nanoscale platinum catalysts in oxygen reduction reaction: an electrochemical and ¹⁹⁵Pt EC-NMR study / H. Yano [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – Vol. 8. – P. 4932–4938.
5. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction / C. W. B. Bezerra [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 173. – P. 891–897.
6. Preparation of highly active 40 wt.% Pt/C cathode electrocatalysts / J. Zhao [et al.] // Catalysis Today. – 2004. – Vol. 93–95. – P. 523–528.
7. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications / H.-S. Oh [et al.] // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 7278–7285.
8. 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. Power Sources. – 2008. – Vol. 177, issue 2. – P. 281–285.
9. Kim, H. Preparation of platinum-based electrode catalysts for low temperature fuel cell / H. Kim, J.-N. Park, W.-H. Lee // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 87. – P. 237–245.
10. Bard, A. J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – N. Y. : John Wiley & Sons, Inc., 1980. – 718 p.
11. Performance of a PEM water electrolysis cell using IrxRuyTazO2 electrocatalysts for the oxygen evolution electrode / A. T. Marshall [et al.] // Intern. J. Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 2320–2324.
12. Effect of platinum amount in carbon supported platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell / Y.-H. Cho [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 172. – P. 89.
13. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC / S.-D. Yim [et al.] // Intern. J. Hydrogen Energy. – 2005. – Vol. 30. – P. 183–188.