

541
K20

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

КАПИЦА Марина Сергеевна

УДК 541.135.5

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

(специальность 02.00.01 – неорганическая)
ХИМИЯ

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1990

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова и в ИАЭ им.И.В.Курчатова.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор НОВИКОВ Г.И.

кандидат химических наук,
ст.н.с. ФАТЕЕВ В.Н.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор КОРОВИН Н.В.

кандидат химических наук,
доцент МАТВЕЙКО Н.П.

Ведущая организация


НИФХИ им.Л.Я.Карпова

Защита состоится "22" июня 1990 года в 14 часов на заседании специализированного Совета К 056.01.04 при Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова (220050, г.Минск-50, ул.Свердлова, 13а, ауд.204, корп.4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института.

Автореферат разослан " " _____ 1990 года.

Ученый секретарь
специализированного Совета,
кандидат технических наук,
ст. науч. сотр.



С.А.Гайлевич

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Сокращение запасов природных ресурсов, увеличение их стоимости, а также экологические аспекты делают актуальной разработку новых методов получения водорода из воды с минимальными затратами электроэнергии. В настоящее время потребность в водороде составляет десятки миллионов кубометров в час и согласно прогнозам мирового производство к 2000 году возрастет до 90 млн. т, что эквивалентно 288 млн. т нефти.

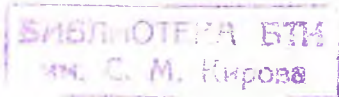
Одним из перспективных методов производства водорода является электролиз воды в системе с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), характеризующийся по сравнению со щелочным электролизом низкими энергозатратами, уменьшенными массогабаритными характеристиками и позволяющий получать водород и кислород высокой чистоты. При этом отсутствие водных растворов электролитов в сочетании с вышеуказанными особенностями позволяют качественно расширить область применения систем с ТПЭ (в частности эффективно использовать их для процессов электросинтеза, в топливных элементах и др.).

Подобные электролизеры можно использовать в комплексе с атомными станциями, где сочетание ядерной реакции, как источника энергии, с энергоносителем – водородом, может считаться наиболее эффективным путем решения многих проблем энергетики.

Энергетическая эффективность, стабильность и экономичность систем с ТПЭ в первую очередь обуславливаются организацией мембранно-электродного блока электрохимического модуля (системы коллектор – электрокатализатор – ТПЭ), возможности создания которого мало изучены.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с программой работ по проблеме "Водородная энергетика" (распоряжение Президиума АН СССР № 10100-161 от 30.01.79), инструктивное письмо Научного Совета по электрохимии при АН СССР "Научно-исследовательские работы по твердым электролитам" и плана научно-исследовательских работ по естественным наукам, проводимых в Белорусской ССР (тема "Энергия - 17", № гос. регистрации 81013316 от 03.03.81 г.).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Синтез наиболее перспективных электрокаталитических композиций для процесса катодного выделения водо-



рода при электрохимическом разложении воды в системах с твердым полимерным электролитом и исследование основных закономерностей работы данной системы; исследование основных кинетических закономерностей синтеза электрокатализаторов в объеме реагентов и на поверхности мембраны методом химического восстановления; установление связи между электрохимическими свойствами системы с ТПЭ и физико-химическими характеристиками электрокаталитических композиций.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Впервые исследован процесс синтеза экономичного платинового электрокаталитического слоя в системе с гидразинбораном методом химического восстановления в условиях встречной диффузии. Определены основные кинетические параметры процесса и предложена его электрохимическая модель, что позволяет регулировать процесс синтеза и прогнозировать поведение аналогичных систем.

Впервые проведено систематическое сравнительное исследование структуры и организации трехфазной границы (электрокатализатор - ТПЭ - реагент) для мембранно-электродных блоков, полученных по трем важнейшим технологиям: термоконтактного нанесения электрокатализатора, химической металлизации и магнетронно-ионного напыления. Установлена связь электрохимических параметров системы со структурой каталитических слоев и их физическими характеристиками (электронной составляющей поверхностной и объемной электропроводности, удельной поверхностью, распределением электрокатализатора в объеме мембраны и др.).

Полученные результаты позволяют углубить и расширить представления о процессах электрокатализа в системе с ТПЭ, образования и функционирования трехфазной границы в этих системах, оптимизировать ее структуру, а также технологию изготовления мембранно-электродных блоков для электролизеров с ТПЭ, что позволяет снизить расход благородных металлов, повысить качество МЭБ и их надежность.

Совокупность исследований катодного элемента с платиновым электрокатализатором может служить методической основой для исследования других электрохимических систем с ТПЭ.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Проведенные исследования позволили разработать технологию химической металлизации мембран, предложенную к внедрению в промышленности (в диссертации:

имеется акт испытаний), а также катодный узел для малогабаритных ячеек на основе промышленно выпускаемого графита МГ-1 (ос.ч.) и платинового катализатора.

Дана оценка возможностей метода магнетронно-ионного напыления для синтеза электродов и показана перспективность метода для синтеза электрокаталитических композиций на носителях.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты диссертации докладывались на Всесоюзной конференции "Перспективы развития исследований в области структуры и свойств углерода и материалов на их основе", (1985 г., Киржач), на Всесоюзном межотраслевом семинаре по водородной энергетике (1986 г., 1988 г., Москва), на 37 съезде Международного электрохимического общества (1986 г., Вильнюс), УП Всесоюзной конференции по электрохимии (1988 г., Чернобыль), III Всесоюзной конференции молодых ученых-химиков (1988 г., Баку), на 3 Всесоюзной научно-технической конференции по электрохимической энергетике (1989 г., Москва), на научно-технической конференции Белорусского технологического института (1984 г., 1988 г., Минск).

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, трех глав и списка литературы, включающего 117 наименований. Работа изложена на 90 страницах машинописного текста и содержит 42 рисунка и таблицы. Общий объем диссертации - 130 страниц.

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулирована цель работы, отмечена научная новизна и практическая ценность полученных результатов. В первой главе дан обзор литературы современного состояния проблемы электролиза с твердым полимерным электролитом, рассмотрены электрокатализаторы, используемые для анодного и катодного процесса, приведены известные методы формирования мембранно-электродных блоков. Во второй главе описаны используемые в работе экспериментальные методы. В третьей главе приводятся результаты исследований по выбору коллектора тока, электрокатализаторов для процессов выделения кислорода и водорода, проведен сравнительный анализ мембранно-электрод-

ных блоков, синтезированных наиболее перспективными методами. Приведены основные электрохимические закономерности синтеза МЭБ методом химического восстановления, а также установлены связи между физико-химическими свойствами электрокаталитических слоев и электрохимическими характеристиками системы и сделаны выводы по результатам работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Объектами исследований в настоящей работе являлись мембранно-электродные блоки с твердым полимерным электролитом — мембраной МФ-4СК, синтезированные различными методами. Для формирования МЭБ использовались методы термоконтактный, магнетронно-ионного напыления и химической металлизации.

Основными методами изучения электрокаталитических свойств МЭБ служили поляризационные и потенциодинамические измерения. Измерения проводились в специальной титановой ячейке с ТПЭ, а также в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке с ртутно-сульфатным электродом сравнения с использованием потенциостата ПИ-50-1 и регистрацией на двухкоординатном самописце ЛКЦ4-003. Для проведения этих измерений использовались также стабилизированный источник тока Б5-46 и вольтметры и амперметры типа В-723.

Исследования электрокатализатора и каталитических слоев мембранно-электродных блоков проводили с помощью электронного УЭМВ-100К и оптического ЛОМО-60 микроскопов, как в отраженном, так и в проходящем свете с поляризацией и без нее. Срезы мембран готовили с помощью микротомы

Спектральные исследования проводились при помощи спектрофотометра СФ-18.

Измерение удельного сопротивления мембран проводилось четырехзондовым методом на постоянном и переменном токе с использованием моста переменного тока Р-5021.

Для определения пористости электрокаталитических слоев использовался метод эталонной порометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве катодных элементов МЭБ исследованы пористые графиты марок ПГ-50 (хч, ос.ч.), МГ-1 (ч, хч, ос.ч.), МПГ-6 (ос.ч.), которые обладают химической и электрохимической стабильностью, сравнительно высокой электропроводностью, имеют

развитую поверхность.

При изучении образцов графита одной квалификации, но отличающихся структурными характеристиками, было показано, что с увеличением пористости напряжение на электролизере уменьшается. Очевидно, это обусловлено улучшением отвода газообразных продуктов. Установлено также, что с повышением степени чистоты материала происходит увеличение объема пор (примерно на 20 м кг^{-1}). Кроме этого, у МГ-1 ос.ч. увеличивается и максимальный радиус преобладающих пор - от $r_{\text{max}} = 2,82 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ (МГ-1 ч) до $r_{\text{max}} = 3,55 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ (МГ-1 ос.ч.). Таким образом выделить в чистом виде влияние химического состава графита на его электрохимические характеристики в системе с ТПЭ довольно затруднительно, но тем не менее можно полагать, что уменьшение содержания примесей, которые могут переходить в ТПЭ и увеличивать его сопротивление, также способствует улучшению электрохимического поведения графитовых электродов. На основании проведенных исследований можно рекомендовать к использованию графит марки МГ-1 ос.ч. или МПГ-6 ос.ч., близкие по своим характеристикам.

Однако параметры процесса, реализуемого в исследуемых условиях ($U = 2,4 \text{ В}$ при $i = 1 \text{ А/см}^2$) близки к параметрам, полученным при использовании в качестве катода пористого титана.

Для получения более развитой трехфазной границы контакта мембрана - электрод - вода используются растворы МФ-4СК, которые методом полива наносились на коллектор перед его установкой в электролизную ячейку. Однако максимальное уменьшение значения напряжения в этом случае не превышало 10 мВ и, учитывая данные по исследованию ячеек с порошкообразным катодом из пористого графита, можно полагать, что в первую очередь к недостаткам исследуемых материалов относится их низкая электрокаталитическая активность в реакциях выделения водорода в системах с ТПЭ, что не позволяет их использовать непосредственно в качестве электродов.

Для повышения электрокаталитической активности графита на его поверхность методом магнетронно-ионного напыления наносился слой платинового катализатора с толщиной $0,005$; $0,01$; $0,1 \text{ мкм}$. По полученным результатам сделан вывод, что платине уже в микроколичествах - $0,036 \text{ мг/см}^2$ - позволяет

значительно повысить электрокаталитическую активность пористого графита, а нанос платины $0,22 \text{ мг/см}^2$ позволяет реализовать активность сопоставимую с активностью платиновой черни (при расходе $2-4 \text{ мг/см}^2$). При этом напряжение на ячейке с платинированным графитом существенно ниже напряжения на ячейке с платинированным титаном ($2,0 \text{ В}$) при сопоставимых значениях толщины напыленного слоя платины. Последнее, на наш взгляд, связано с тем, что пористый графит обладает более высокой удельной поверхностью и кроме того его большая хрупкость обеспечивает более эффективный контакт электрода с мембраной и скол микрочастиц платинированного графита дополнительно способствует увеличению протяженности трехфазной границы. Все это позволяет рекомендовать графит в качестве коллектора тока для ячеек с малым диаметром $50-100 \text{ мм}$, которые могут найти применение в газовой хроматографии. При использовании ячеек большего диаметра негативную роль начинает играть хрупкость пористого графита, ведущая к разрушению электродов, что затрудняет сборку электролизных модулей. Таким образом пористый графит, даже активированный платиной, не может рассматриваться как универсальный материал для систем с ТЭ, в связи с чем дальнейшие усилия были направлены на поиск альтернативных электрокатализаторов и способов организации МЭБ.

Наряду с графитом были исследованы дисперсные катодные электрокатализаторы на основе Ni , Pd , полученные методом химического восстановления солей данных металлов в растворе, а также WC МРТУ 6-09-5715-68. Для всех электрокатализаторов экспериментальным путем был определен расход, обеспечивающий минимальное напряжение на ячейке и все опыты проводились при оптимальном расходе электрокатализатора (4 мг/см^2). Из полученных данных следует, что все рассмотренные материалы, кроме палладия, существенно уступают платине по своей активности. Кроме того никель, даже в условиях катодной поляризации, растворяется с весьма опутимой скоростью порядка десятка мкм/год . Что же касается палладия, то характеристики ячейки с Pd катодом недостаточно стабильны. Таким образом, традиционные катодные неплатиновые материалы оказываются малоэффективны в ячейках с ТЭ и поиски альтернативных платине материалов представляет собой весьма сложную и, по-видимому,

мало перспективную задачу.

Совокупность выполненных исследований показала, что платина как высокоэффективный, селективный и стабильный электрокатализатор настолько превосходит исследованные электрокатализаторы неплатиновой группы, что вопрос о ее замене в системах с ТПЭ вряд ли будет решен в ближайшее время. Одновременно становится очевидным, что организация мембранно-электродных блоков во многом определяет эффективность использования платинового катализатора, в связи с чем этот вопрос приобретает особое значение.

Более детальное изучение влияния организации МЭБ на электрохимические характеристики электролизных ячеек с ТПЭ и эффективности использования платинового электрокатализатора было проведено при сравнении трех методов формирования МЭБ: метода термоконтактного прессования, при котором происходит внедрение материала электрокатализатора в материал мембраны при нагревании системы и под давлением; высокотехнологичного и скоростного метода магнетронно-ионного напыления, позволяющего наносить малые количества электрокатализатора при высокой равномерности слоя ЭК; метода химической металлизации. Поскольку этот метод был использован и для синтеза частиц ЭК для термоконтактного способа, тем более, что в настоящее время этот метод все более интенсивно развивается, то основным направлением исследований явилось изучение общих закономерностей процессов химического восстановления и, в частности, химической металлизации мембран.

Методом магнетронно-ионного напыления были получены мембраны с толщиной платинового слоя 0,01; 0,05; 0,5; 1; 3; 9 мкм. Необходимо сразу отметить плохую адгезию между слоем катализатора и мембраной. При набухании мембраны в воде после обработки часть покрытия осыпается. При этом оказывается, что при увеличении количества платины общее напряжение на ячейке соответственно уменьшается и достигает затем практически постоянного значения, однако существенно превышает величину 1,8 В, характерную для платиновой черни.

Другим способом нанесения электрокатализатора на поверхность мембраны является метод термоконтактного прессования, который заключается, как уже отмечалось выше, во внедрении поровкообразного материала электрокатализатора в поверхность

ний слой мембраны при нагревании и давлении. Для получения пористообразной платины используется процесс химического восстановления, в основе которого лежит реакция взаимодействия ионов металла с растворенным восстановителем.

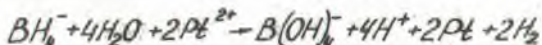
Разница скоростей автокаталитического (поверхностного) и некаталитического (объемного) восстановления определяет степень дисперсности полученного платинового порошка. Размер критического зародыша, выше которого он способен к автокаталитическому росту, оценивается на основании уравнения Гиббса-Томпсона (Кельвина)

$$r^* = 2\sigma V / [nF(E_{mc} - E_{red})]$$

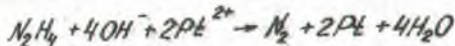
Из него следует, что критический радиус зависит от разности потенциалов, т.е. от силы восстановителя. Для того, чтобы обеспечить наиболее широкое варьирование параметров процесса химического восстановления и, следовательно, структуры и поверхностных свойств электрокатализатора, целесообразно было использовать наиболее активные восстановители ионов платины: гидразинборан, гидразин, борогидрид натрия и др.

В растворах с этими восстановителями протекают следующие реакции:

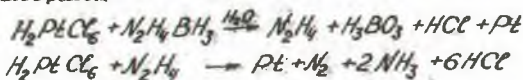
с борогидридом натрия



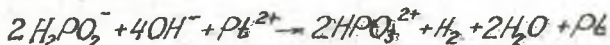
с гидразином



с гидразинбораном



с гипофосфитом натрия



Восстанавливающая способность водородсодержащих соединений увеличивается с повышением pH раствора. В основном по этой причине большинство растворов, используемых для металлизации, имеют щелочную среду. Для такого восстановителя, как гипофосфит, необходимы специальные катализаторы, ускоряющие процесс его окисления. Борогидрид натрия является наименее

устойчивым восстановителем, а гидразин обладает недостаточной активностью в этом процессе. Поэтому выбор гидразинборана как основного объекта исследований был связан с его наибольшей активностью и достаточной стабильностью в растворе. При использовании его в качестве восстановителя $r^* = 1.7$ нм, т.е. активность данного восстановителя достаточна для получения высокодисперсного катализатора.

При синтезе платинового катализатора было установлено методом электронной микроскопии, что частицы получают сферической формы, характерной для автокаталитического процесса химического восстановления. При этом размер частиц, как и следовало ожидать, существенно зависит как от концентрации реагентов, т.е. $E_{\text{ок}} - E_{\text{ред}}$, так и от общего количества платины в растворе и их средний диаметр в основном лежат в интервале 0,1-1,0 мкм. Однако при хранении таких электрокатализаторов наблюдается рост частиц, а также на стадии синтеза определенные флуктуации ведут к получению частиц с $d \sim 10$ мкм, что снижает эффект их использования. Для подавления роста частиц могут быть использованы добавки ПАВ, в нашем случае выбран поливиниловый спирт (ПВС), обладающий химической инертностью и высокой водорастворимостью, позволяющий уменьшить время роста и размеры (до 0,1 мкм) частиц.

Поскольку синтез с ПВС обеспечивал получение высокодисперсного и высокоактивного платинового катализатора, а также хорошую адгезию электрокатализатора к коллектору тока (по-видимому, за счет остатка микроколичеств ПВС, удалявшихся в процессе напрессовки электрокатализатора), то для дальнейшей работы был выбран катализатор, синтезируемый с ПВС.

Для нанесения платинового катализатора непосредственно на ПЭ использовался метод, во многом отличающийся от традиционных вариантов химической металлизации поверхности полимеров в растворе. Для его реализации мембрана располагается в специальной ячейке так, чтобы с одной стороны находился восстановитель, а с другой - раствор соединения платины.

Восстановление платины может происходить как на поверхности мембраны со стороны металла, так и со стороны восстановителя в зависимости от различий в скоростях диффузии этих соединений.

При химическом восстановлении платины скорость этого процесса складывается из скорости зародышеобразования (V_3) и скорости автокаталитического процесса ($V_{авт.}$):

$$V = V_3 + V_{авт.},$$

$$V_3 = K' [PtCl_6^{2-}]^n [ГБ]^m,$$

$$V_{авт.} = K'' \Sigma n_3 \cdot S_3 \cdot [PtCl_6^{2-}]^l [ГБ]^r.$$

где n_3 и S_3 - концентрация и поверхность платинового зародыша, причем в отсутствие ингибирования процесса $S_3 \sim t^2$, а общая поверхность $\sim t^a$, где t - время и $2 < a \leq 3$.

Необходимо отметить, что наряду с вышеперечисленными реакциями имеет место также каталитическое разложение гидразинборана:

$$V_{раз} = K''' n_3 \cdot S_3 \cdot [ГБ]^a.$$

Поскольку скорость этой реакции не зависит от концентрации $PtCl_6^{2-}$, то она обеспечивает эффективное удаление гидразинборана даже в областях с низкой концентрацией $PtCl_6^{2-}$ и может создать возможность диффузионного проскока $PtCl_6^{2-}$ через слой зародышей.

Кинетика металлизации мембраны определяет, в частности, зависимость глубины металлизации от времени (рис. I).

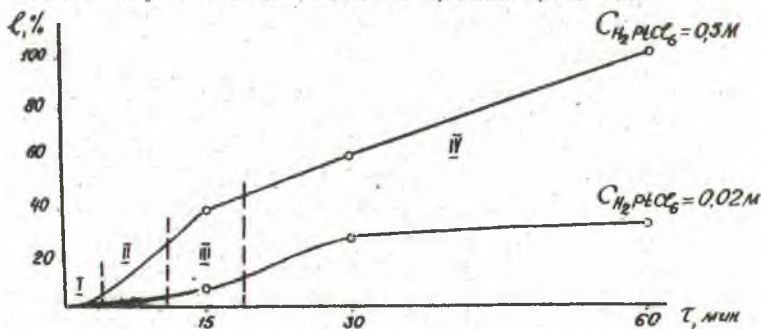


Рис. I. Зависимость глубины металлизации от времени.

На кривой I четко прослеживаются 4 участка:

I - связан со временем диффузии реагентов через мембрану и процесс зародышеобразования;

II - $V_3 \gg V_{авт.}$, процесс интенсивного зародышеобра-

зования;

III - $V_{обт} \gg V_3$, процесс зародышеобразования и автокаталитического роста частиц;

IV - $V_{роз} \approx V_{обт}$, на этом участке продолжается дальнейший рост слоя платины в глубь мембраны, т.к. количество H_2PtCl_6 находится в избытке по сравнению с гидразинбораном. Скорость автокаталитического роста слоя платины и скорость разложения гидразинборана находятся в прямой зависимости с удельной поверхностью восстановленной платины: чем больше количество платины, тем выше скорости этих процессов и тем меньше оставшаяся концентрация гидразинборана, расходуемого на эти процессы. В этом случае идет интенсивное образование зародышей по всему объему мембраны и смещение границы металлизации в сторону гидразинборана. На кривой 2 участка IV нет, т.к. гидразинборан находится в избытке по отношению к H_2PtCl_6 и процесс вытесняется на поверхность мембраны со стороны H_2PtCl_6 . В этом случае идет интенсивный рост зародышей и их слияние при выходе на поверхность. Использование двух различных концентраций H_2PtCl_6 дает возможность получить два вида электрокаталитического слоя: платиновую чернь, при процессе, протекающем по типу I, и платину, имеющую металлический блеск, - при процессе, протекающем по типу II, отличающихся по своим электрокаталитическим свойствам (рис. 2, 3).

На рис. 2 представлена зависимость перенапряжения на катоде от количества нанесенного катализатора. Как следует из данных, с увеличением массы электрокатализатора первоначально происходит снижение перенапряжения реакции выделения водорода, а затем после участка стационарных значений может наблюдаться некоторый рост, что прослеживается на кривой I. В случае химической металлизации восстановление платиновых частиц происходит и в объеме мембраны, что несколько повышает сопротивление МЭБ, т.к. такие частицы не имеют электрического контакта между собой и способны препятствовать ионному переносу в мембране.

Из результатов, представленных в тафельских осях координат (рис. 3), видно, что при высоких плотностях тока наблюдается отклонение от тафельской зависимости, что, по-ви-

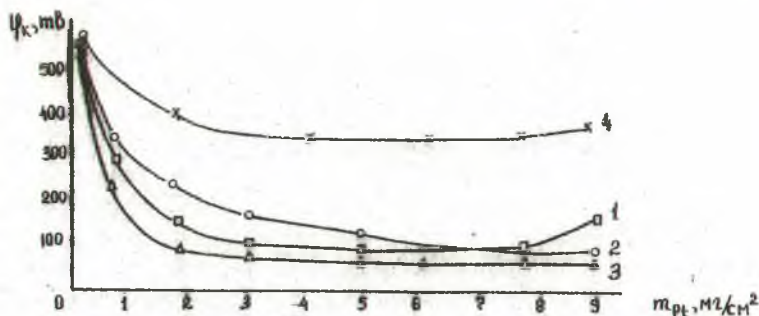


Рис. 2. Зависимость перенапряжения на катоде от количества катализатора;

- 1 - катализатор нанесен методом химической металлизации, $C_{H_2O_2} = 0,02$ моль/л; $C_{T_2S} = 0,5$ моль/л.
 2 - катализатор нанесен методом магнетронно-ионного напыления;
 3 - катализатор нанесен методом термодатного прессования;
 4 - катализатор нанесен методом химической металлизации $C_{H_2O_2} = 0,5$ моль/л, $C_{T_2S} = 0,5$ моль/л.



Рис. 3. Катодные поляризационные кривые для МЭБ, сформированных различными методами. Обозначения аналогичны рис. 2. Количество нанесенного катализатора 2 мг/см^2 . 3' - катализатор нанесен методом термодатного прессования, 4 мг/см^2 .

димому, связано с диффузионными ограничениями процесса выделения водорода. При этом для напыленных образцов, характеризующихся наименьшей пористостью, отклонение от тафелевской зависимости наблюдается несколько раньше при $\varphi = 110 \text{ мВ}$, а тафелевские коэффициенты имеют несколько большие значения ($\alpha = 0,168$, $\beta = 0,64$) по сравнению с $\alpha = 0,056$, $\beta = 0,024 \text{ В}$ - метод термоконтактного прессования, $\alpha = 0,92$, $\beta = 0,043$ - метод химической металлизации. В целом можно полагать, что механизм восстановления H^+ в системе с ТПЭ на Pt -электроде аналогичен механизму восстановления в H_2SO_4 и лимитирующей стадией является стадия рекомбинации:



Как показали исследования, только в случае химической металлизации вопросы адгезии решаются сравнительно легко и электрокатализатор, который формируется непосредственно в поверхностном слое мембраны не отслаивается ни при хранении, ни при эксплуатации. В случае напыленных электродов при набухании мембраны в воде происходит растрескивание каталитического слоя, что сопровождается изменением поверхностного сопротивления МЭБ (рис. 4).

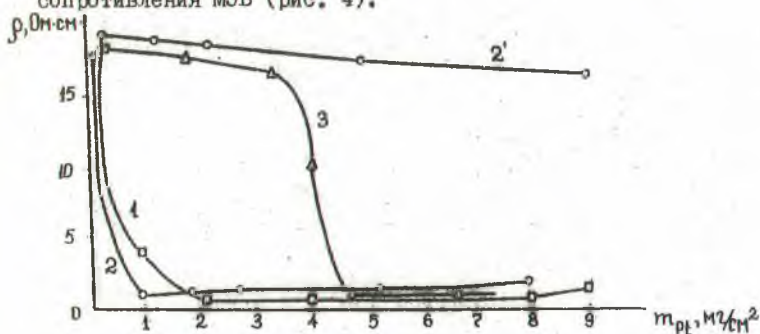


Рис. 4. Поверхностное сопротивление МЭБ:

- 2 - сопротивление сухого напыленного образца,
- 2' - сопротивление влажного образца.

Здесь четко прослеживается резкое ухудшение характеристик влажного образца, сопротивление которого близко по значениям сопротивлению чистой мембраны. Хорошую электрическую проводимость по поверхности электрокаталитического слоя, необхо-

димую для эффективного использования электрокатализатора, имеют образцы, сформированные методом химической металлизации по типу II, МЭБ, синтезированные методом термоконтактного прессования, имеют металлическую проводимость по поверхности только после нанесения определенного количества платины, обеспечивающего хороший электрический контакт между отдельными частицами (кривая 3).

Сопротивление МЭБ в направлении перпендикулярном плоскости ТПЭ было практически идентично для всех трех типов МЭБ, хотя в случае химической металлизации в ряде случаев значения были выше, что может быть связано с сорбцией продуктов реакции восстановления материалом мембраны.

При использовании метода потенциодинамических кривых был определен фактор шероховатости электрокаталитических слоев, полученных различными способами. Значения $S_{\text{сум}}/S_{\text{геом}}$ близки между собой для МЭБ, синтезированных методом термоконтактного прессования и химической металлизации. Электрокаталитический слой, нанесенный магнетронно-ионным напылением, имеет низкую удельную поверхность, что может тоже служить причиной высоких значений напряжений (рис. 5).

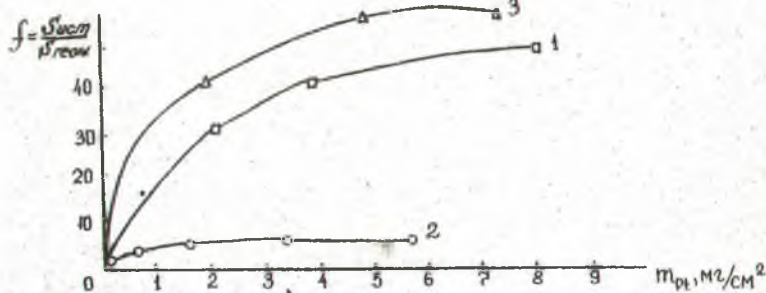


Рис. 5. Зависимость $\frac{S_{\text{сум}}}{S_{\text{геом}}}$ от количества платины, нанесенной различными способами. Обозначения аналогичны рис. 2.

Проведенные выше исследования позволяют сделать некоторые выводы о возможности применения описанных методов синтеза МЭБ.

Метод термоконтактного прессования, хорошо известный

ранее, дает возможность получать хорошо развитую трехфазную границу в МЭБ, обеспечивающую низкие значения напряжения на электролизере при нанесении Pt 4 мг/см². Применение платины на носителе (WC, C) позволяет снизить ее расход, но это ведет к усложнению технологии. На данном этапе при использовании этого метода пока не удается добиться хорошей адгезии слоя электрокатализатора к поверхности мембраны, в связи с чем требуется лишь дальнейшая разработка процесса нанесения электрокатализатора.

С целью уменьшения количества платинового катализатора нами был использован другой метод – магнетронно-ионного напыления, дающий возможность наносить тончайшие слои электрокатализатора непосредственно на поверхность мембраны и избежать предварительно стадия синтеза электрокатализатора. С практической точки зрения МЭБ, полученные этим методом, могут быть рекомендованы для использования, но в основном для малогабаритных систем с низким удельным расходом электроэнергии, поскольку его физико-техническая особенность такова, что невозможно наносить слой электрокатализатора на влажную мембрану, что в дальнейшем ведет к растрескиванию нанесенного слоя.

Предложенный и разработанный нами метод химической металлизации мембраны позволяет обеспечить хорошую адгезию слоя электрокатализатора и получить развитую трехфазную границу в МЭБ. Для получения компактного слоя на поверхности мембраны рекомендуем следующие концентрации реагентов: $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 0,015–0,02 моль/л; $NH_4 \cdot VH_2$ – 0,5 моль/л при комнатной температуре. Как было показано выше, улучшению характеристик способствует хорошая локализация слоя катализатора на поверхности мембраны. В этом случае обеспечивается более эффективное использование платинового катализатора при его меньшем расходе (2–3 мг/см²) за счет обеспечения хорошего электрического контакта между частицами электрокатализатора и получение на поверхности слоя металлической проводимости. Данный метод рекомендуется к внедрению в промышленность, что подтверждено актом промышленных испытаний, проведенных в Д.Ф.ЛенНИИхиммаш с МЭБ, синтезированными этим методом.

ВЫВОДЫ

1. Методом химического восстановления в объеме синтезированы и исследованы катализаторы на основе Pt , Pd , Ni , C , WC на электрохимическую активность в реакции выделения водорода для систем с сульфированным фторсодержащим полимером. Установлено, что по своей электрохимической активности исследуемые материалы располагаются в следующий ряд:



Кроме того никель обладает самой низкой коррозионной стойкостью.

2. Методом магнетронно-ионного напыления осуществлен синтез и исследованы электрохимические свойства платиновых электрокатализаторов на носителях из графита и карбида вольфрама. Показана перспективность использования технологии синтеза электрокатализаторов на носителях с низким содержанием платины ($0,06-0,3 \text{ мг/см}^2$) для систем с твердым полимерным электролитом.

3. Проведены сравнительные электрохимические исследования пористого графита различных марок и квалификации, чистого и активированного платиной. Разработан катодный узел мембранно-электродного блока (МЭБ) на основе пористого графита МГ-I ос.ч., активированного напыленной платиной, характеризующийся высокой надежностью в работе и уменьшенным расходом платины ($0,22 \text{ мг/см}^2$).

4. Проведен кинетический анализ общих закономерностей синтеза платиновых электрокатализаторов на поверхности мембраны типа МФ-4СК методом химической металлизации при встречной диффузии реагентов. Выбраны оптимальные условия синтеза: концентрация реагентов ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O - 0,015-0,020 \text{ моль/л}$, $NH_4OH - 0,5-0,6 \text{ моль/л}$) и время металлизации (30 мин).

Данным методом синтезирован платиновый катодный элемент МЭБ с использованием рассмотренных выше реагентов и изучены электрохимические закономерности синтеза и их влияние на его электрокаталитические свойства. На основании проведенных исследований подана заявка на изобретение.

5. Проведены сравнительные исследования электрохими-

ческих свойств МЭБ, полученных методом термоконтактного прессования, магнетронно-ионного напыления и химической металлизации. Установлено, что электрокаталитические слои, полученные методом магнетронно-ионного напыления характеризуются низким фактором шероховатости (~ 10) и низкой пористостью; в отличие от них, при химической металлизации и термоконтактном методе фактор шероховатости электрокаталитических слоев составляет 100, причем МЭБ, полученные двумя последними методами, характеризуются более высокой составляющей проводимости вдоль плоскости электрокаталитического слоя, обеспечивающий более равномерное распределение тока по поверхности МЭБ. Это обеспечивает реализацию более низких значений потенциалов для МЭБ, полученных методом химической металлизации ($\sim 0,075$ В), и термоконтактным методом (0,060 В) при одинаковом расходе платинового катализатора 4 мг/см^2 , чем для МЭБ, полученных методом магнетронно-ионного напыления ($\sim 0,13$ В) при условиях эксплуатации ($i = 1 \text{ А/см}^2$, 90°C).

6. На основании акта промышленных испытаний МЭБ, синтезированные методом химической металлизации, рекомендуются к промышленному внедрению. МЭБ, сформированные методом термоконтактного прессования, могут быть рекомендованы к промышленному внедрению при условии улучшения адгезии слоя электрокатализатора к поверхности мембраны. МЭБ, полученные магнетронно-ионным напылением электрокатализатора на мембрану, могут быть рекомендованы в основном для малогабаритных систем с низким удельным расходом электроэнергии.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Капица М.С., Новиков Г.И., Гришаева Г.А. Возможность использования графита в качестве катодного материала в системе с твердым полимерным электролитом // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.-1986.-№ 16. - С.115-119.

2. G.I.Novikov, G.A.Grishaeva, M.S.Kapitsa, N.A.Dreyman. Properties of perfluorinated membranes in the electrochemi-

cal systems. // 37-th Meeting International Society of electro-chemistry, Vilnius, USSR, August, 1986, V.2, W03-25.

3. Капица М.С., Лютикова Е.К., Пахомов В.П., Фатеев В.Н. и др. Получение электрокаталитических покрытий методом магнетронно-ионного распыления // Вопросы атомной науки и техники. - 1987. - № 2. - С.45-46.

4. Капица М.С., Гришаева Г.А., Третьяк А.Н., Новиков Г.И. и др. Титановые электроды, модифицированные азотом // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. - 1988. - № 1. - С.101-103.

5. Новиков Г.И., Гришаева Г.А., Капица М.С., Третьяк А.Н., Бутырин Г.М., Южанина А.В. Применение углеродных материалов в электролизерах // В кн.: Разработка и исследование конструктивных углеродных материалов. - М., 1988. - С.120-122.

6. Капица М.С., Лютикова Е.К., Чистов А.Г. Мембранно-электродные блоки с твердым полимерным электролитом // В кн.: Материалы III республиканской конференции молодых ученых-химиков. - Баку, 1988. - С.107.

7. Фатеев В.Н., Капица М.С., Новиков Г.И., Лютикова Е.К. и др. Электрохимические характеристики мембранно-электродных блоков с твердополимерным электролитом // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. - Черновцы, 1988. - Т.Ш. - С.320.

8. Капица М.С., Арчаков О.В., Алексанова Н.М., Макаренко В.Г., Тимонов В.Г. Синтез электрокатализаторов методом химического восстановления для электролизеров с твердым полимерным электролитом // Тез. докладов III Всесоюзной научной конференции. - М., 1989. - С.229.

Капица Марина Сергеевна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

Подписано в печать 06.05.90. АТ 03603. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,2. Усл.кр.-отт.1,2. Уч.изд.л. 1,1.

Тираж 100 экз. Заказ 219. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. С.М.Кирова. 220630, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова.

220630, Минск, Свердлова, 13.