**Пушкарев, Артем Сергеевич.**

## Разработка и исследование электрокаталитических материалов для электролизеров воды с твердым полимерным электролитом : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.05 / Пушкарев Артем Сергеевич; [Место защиты: Нац. исслед. ун-т МЭИ]. - Москва, 2019. - 180 с. : ил.

## Введение диссертации (часть автореферата)на тему «Разработка и исследование электрокаталитических материалов для электролизеров воды с твердым полимерным электролитом»

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Водородная энергетика является одним из основных направлений развития устойчивых и экологически чистых энергетических систем в мире, а производство водорода - одним из ее ключевых компонентов.

Электролиз воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) предлагает устойчивое и эффективное решение для производства водорода, которое может интегрироваться с возобновляемыми источниками энергии (например, ветрогенераторами и фотоэлектрическими преобразователями), имеющими периодический характер действия. Ключевыми преимуществами по сравнению с другими видами электролизеров является широкий диапазон рабочих плотностей тока, быстрое время отклика при смене нагрузки (что особенно важно при использовании возобновляемых источников энергии), а также отсутствие необходимости в использовании концентрированных электролитов и низкие рабочие температуры.

Электрокатализаторы являются ключевыми компонентами мембранно-электродного блока электролизера с ТПЭ, определяющими эффективность их работы. Благодаря высокой активности и стабильности в кислой среде металлы платиновой группы, а именно И и !г, получили наибольшее распространение в качестве электрокатализаторов в электролизерах с ТПЭ.

Реакция выделения кислорода протекает в особенно жестких условиях высоких анодных потенциалов, что обуславливает деградацию традиционно используемых электрокатализаторов на основе 1г. Стабильность такого анодного электрокатализатора зачастую является недостаточной для того, чтобы обеспечить высокий ресурс работы электролизера. Кроме того, напряжение процесса электролиза в значительной степени зависит от перенапряжения анодной реакции выделения кислорода, поэтому актуальной задачей является разработка электрокатализаторов, обладающих высокой активностью и стабильностью, содержащих в своем составе существенно сниженное количество благородных металлов. Одним из перспективных путей снижения закладки и, одновременно, повышения степени использования благородного металла является использование носителя, который должен быть доступен, стабилен в вышеуказанных условиях, а также иметь высокую площадь поверхности и электронную проводимость. Нанодисперсные порошки субоксидов титана Т^02п-1 являются многообещающими материалами для использования в качестве носителя электрокатализатора реакции выделения кислорода, которые обладают высокой электронной проводимостью и

коррозионной стойкостью в кислых средах и при высоких анодных потенциалах.

Несмотря на определенные успехи в снижении содержания Pt на катоде электролизера с ТПЭ, полностью отказаться от ее использования до сих пор не удалось и ведется активный поиск новых материалов. За последнее десятилетие некоторые клатрохелаты Со(11) и Fe(П) были предложены в качестве электрокатализаторов и прекатализаторов выделения водорода в кислых растворах. При этом большой научный и практический интерес представляет исследование возможностей использования этих соединений в качестве электрокатализаторов в электрохимической системе с ТПЭ. Разработка катодов на основе указанных соединений позволит конструировать эффективные электролизеры воды с ТПЭ без использования благородных металлов на катоде.

Также в рамках диссертационной работы были проведены исследования процесса электролиза водных растворов этанола. Этанол (его водные растворы), получаемый из возобновляемой биомассы, является привлекательным носителем водорода. В силу низкого равновесного потенциала окисления этанола (около 0,09 В отн. стандартного водородного электрода) можно ожидать, что его анодное окисление в электрохимической системе с ТПЭ позволит существенно снизить энергозатраты на получение водорода по сравнению с электролизом воды. При этом этанол обладает рядом важных преимуществ по сравнению с метанолом, такими как доступность (биоэтанол), безопасность хранения и обращения, экологичность. В данном случае платиновый катализатор способен обеспечить разрыв С-С связи, однако он не обеспечивает в должной степени адсорбцию кислородсодержащих частиц для доокисления промежуточных продуктов реакции, адсорбирующихся на его поверхности и отравляющих его. Применение углеродных носителей, модифицированных оксофильными оксидами (например, SnO2), является перспективным подходом, позволяющим повысить активность катализатора на основе Р при сохранении высокой степени использования этанола.

Таким образом, данная работа направлена на решение целого ряда актуальных задач в области электрокатализа, электрохимической и водородной энергетики.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (№ 16-08-01070), государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 13.2052.2017/4b), стипендии Президента Российской Федерации для обучения за рубежом в 2017-2018 учебном году, а также при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

Целью настоящей работы является разработка и исследование эффективных и стабильных электрокаталитических материалов со сниженным содержанием благородных металлов для электролизера с ТПЭ.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить ряд научно-технических задач:

- Предложить метод синтеза электрокатализатора реакции выделения кислорода на основе 1г на носителе Тц07 и изучить его структурные и морфологические характеристики;

- Изучить электрохимические характеристики синтезированного электрокатализатора на носителе, а также его стабильность в реакции выделения кислорода;

- Изучить характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) электролизера воды с ТПЭ с катодами, модифицированным клатрохелатными комплексами переходных металлов;

- Предложить метод синтеза электрокатализатора окисления этанола на гибридном углеродном носителе, а также исследовать его структурные и электрохимические характеристики.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Предложен оригинальный метод синтеза электрокатализатора реакции выделения кислорода на основе 1г и Тц07 в качестве носителя.

- Впервые исследованы характеристики МЭБ электролизера воды с ТПЭ с катодом, модифицированным клатрохелатными комплексами переходных металлов.

- Исследовано влияние апикальных и терминальных групп клатрохелатных комплексов на характеристики МЭБ электролизера воды с ТПЭ.

- Предложен метод синтеза электрокатализатора окисления этанола на гибридном углеродном носителе, предварительно модифицированном наночастицами SnO2.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

- Применение разработанного электрокатализатора реакции выделения кислорода позволяет в 1,5 - 2,0 раза снизить содержание благородного металла на аноде электролизера с ТПЭ;

- Получены катоды электролизера воды с ТПЭ, модифицированные клатрохелатными комплексами переходных металлов, которые дают возможность создания высокоэффективного электролизера воды с ТПЭ без использования благородных металлов на катоде;

- Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» при подготовке лекций по дисциплинам

«Водородная и электрохимическая энергетика» и «Водородные накопители энергии».

Положения, выносимые на защиту:

- Метод синтеза и результаты исследований структурных и электрохимических характеристик, а также стабильности разработанного электрокатализатора реакции выделения кислорода на носителе в сравнении с доступными аналогами;

- Результаты исследований характеристик МЭБ электролизера воды с ТПЭ с катодами, модифицированными клатрохелатными комплексами;

- Результаты исследований влияния структуры клатр