Глухов Антон Сергеевич. Разработка и исследование нано-структурных катализаторов для водородных электрохимических систем с твердым полимерным электролитом: диссертация ... кандидата Технических наук: 02.00.05 / Глухов Антон Сергеевич;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»], 2017

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования «Национальный исследовательский университет

«МЭИ»

На правах рукописи

ГЛУХОВ АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНО СТРУКТУРНЫХ

КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ

СИСТЕМ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Специальность: 02.00.05 - «Электрохимия»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент Григорьев С.А.

Москва 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1.1. Синтез электрокатализаторов 11

1.2. Традиционные методы формирования электрокаталитического слоя 22

1.3. Альтернативные методы формирования электрокаталитического слоя 28

1.4. Формирование мембранно-электродного блока 35

1.5. Сбор и анализ подходов к синтезу электрокатализаторов и формированию

мембранно-электродных блоков 38

1.5.1. Метод неэлектролитического осаждения 39

1.5.2. Осаждение на сонохимически обработанные УНТ 42

1.5.3. Полиольный метод 43

1.5.4. Метод электроосаждения 46

1.5.5. Метод распыления 48

1.5.6. Метод обработки гамма-излучением 50

1.5.7. Микроэмульсионный метод 52

1.5.8. Метод осаждения из аэрозоля 53

1.5.9. Метод сверхкритического осаждения 56

1.5.10. Коллоидный метод 58

1.6. Выводы по разделу 58

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ... 60

2.1. Методика синтеза электрокатализаторов 61

2.2. Структурные исследования синтезированных электрокатализаторов 64

2.2.1. Рентгенофазовый анализ 64

2.2.2. Электронная микроскопия 64

2.2.3. Термогравиметрический анализ 65

2.3. Электрохимические исследования синтезированных катализаторов 65

2.4. Изготовление и испытания мембранно-электродных блоков для топливных

элементов с ТПЭ 66

2.4.1. Подготовка протонно-обменной мембраны 68

2.4.2. Формирование электрокаталитических слоёв 69

2.4.3. Сборка МЭБ в составе рабочей ячейки 71

2.4.4. Методика исследования работы МЭБ 72

2.5. Результаты исследований катализаторов 78

2.5.1. Оценка качества наноструктурных катализаторов 78

2.5.1.1. Данные рентгенофазовой спектроскопии 78

2.5.1.2. Данные электронной микроскопии 79

2.5.1.3. Результаты термогравиметрии 80

2.5.1.4. Результаты электрохимических исследований 81

2.5.2. Испытания МЭБ 83

2.6. Выводы по разделу 85

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКОГО МЕТОДА СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ .... 86

3.1. Методика синтеза электрокатализаторов 86

3.2. Потенциодинамические исследования синтезированных катализаторов 88

3.3. Исследование образца платинового покрытия методом фотоэлектронной

спектроскопии 90

3.4. Рентгенофазовый анализ образцов 92

3.5. Испытания МЭБ 93

3.6. Разработка конструкции виброперемешивателя для магнетрона 94

3.7. Изготовление и исследования экспериментальных образцов катализатора 101

3.8. Выводы по разделу 108

4. РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ УСТАНОВКИ НА ВОДОРОДНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ 110

4.1. Технология изготовления МЭБ ТЭ 113

4.2. Испытания единичных ячеек батареи ТЭ 115

4.3. Изготовление и испытания лабораторного образца батареи водородного топливного

элемента и ЭСУ 118

4.4. Выводы по разделу 124

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 126

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 128

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 129

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующие основные результаты работы и выводы:

1. Проведено исследование методов синтеза катализаторов, методов получения высокоэффективных наноразмерных каталитических систем со сниженным расходом платины, технологий формирования мембранно­электродных блоков.
2. Разработан метод синтеза электрокатализаторов, основанный на одновременной сорбции-восстановлении металлов платиновой группы из солей-прекурсоров с использованием этиленгликоля в качестве среды- восстановителя с добавкой формальдегида и додецилсульфата натрия в качестве стабилизирующего агента. Модернизация метода позволила синтезировать электрокатализаторы с удельной поверхностью 65 м2/г.
3. Разработан физический метод синтеза электрохимических катализаторов. Проведена модернизация установки магнетронного распыления материалов применительно к задачам получения наноразмерных электрохимических катализаторов на высокодисперсном углеродном носителе методом магнетронного напыления. Показано, что разработанная методика магнетронно-ионного напыления имеет ряд преимущества по сравнению с традиционными химическими методами синтеза.
4. Разработана экспериментальная электросиловая установка на основе топливного элемента, изготовленного с использованием синтезированных образцов электрокатализаторов, проведено сравнение характеристик ее работы с существующими коммерчески доступными аналогами.

Анализ результатов проведенных исследований показывает эффективность использования методов физического синтеза для получения наноструктурных электрокатализаторов и мембранно-каталитических систем с малым расходом платины для установок водородной энергетики. В частности, разработанная при проведении данной работы методика магнетронно-ионного напыления (практически реализованная на модернизированной установке магнетронно-ионного распыления) имеет следующие преимущества по сравнению с традиционными химическими методами:

* высокая производительность;
* отсутствие компонентов, отравляющих катализатор;
* отсутствие автокаталитического роста размеров синтезируемых частиц (формируются частицы с требуемым узким распределением по размеру);
* экологичность;
* меньший расход электроэнергии (с учетом необходимости промывки химически полученного материала в большом количестве бидистиллированной воды, производство которой весьма энергозатратно);
* распространенность процесса распыления на производствах (для создания пленок);
* простота масштабирования (соответственно, возможность запуска в массовое производство).

Проведенные работы и полученные результаты являются научно­техническим заделом по новым физическим технологиям синтеза высокоэффективных наноструктурных каталитических систем для установок водородной энергетики.