

УДК 541.13.136

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ****Григорьев С.А.**, д.т.н., профессор, НИУ «МЭИ», E-mail: sergey.grigoriev@outlook.com**Пушкарев А.С.**, E-mail: pushkarev_as@bk.ru**Марусева И.В.**, E-mail: irina_maruseva@mail.ru**Фатеев В.Н.**, д.х.н., профессор, E-mail: fateev_vn@nrcki.ru

НИЦ «Курчатовский институт, Москва, Россия

Аннотация. Синтезирован и исследован восстановленный оксид графена (ВОГ) с удельной поверхностью около 600 м²/г. Изготовлена и испытана серия мембранно-электродных блоков (МЭБ), в которых в состав электрокаталитических композиций добавлялся ВОГ в количестве 0-15% от массы электрокатализатора Pt/Vulcan XC-72. Показано, что оптимальное содержание ВОГ в активном слое топливного элемента составляет 1-5% масс. и зависит от состава МЭБ и условий его работы. При оптимальном значении концентрации ВОГ повышение удельной мощности топливного элемента составляет до 30% по сравнению с не содержащими ВОГ электрокаталитическими слоями. Создан эффективный метод синтеза электрокатализаторов на основе платины на углеродном носителе, основанный на магнетронно-ионном распылении в импульсном режиме. Синтезированы частицы катализатора со средним размером частиц от 2.7 до 6 нм удельной поверхностью 47-56 м²/г.

Ключевые слова: электрохимическая система; твердый полимерный электролит; электрокаталитический слой; восстановленный оксид графена;

**ELECTROCATALYTIC COMPOSITIONS BASED ON REDUCED GRAPHENE
OXIDE FOR LOW-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYSTEMS****Grigoriev S.A.**, D.ofSci, Nat.Res.University MPEI, E-mail: sergey.grigoriev@outlook.com**Pushkarev A.S.**, E-mail: pushkarev_as@bk.ru**Maruseva I.V.**, E-mail: irina_maruseva@mail.ru**Fateev V.N.**, D.ofSci, E-mail: fateev_vn@nrcki.ru

National Research Centre "Kurchatov Institute", Russia, Moscow

Annotation: Reduced graphene oxide (RGO) with a surface area of *ca.* 600 м²/g was synthesized and investigated. A series of membrane-electrode assemblies (MEA), in which the composition of the electrocatalytic layers added RGO in an amount of 0-15% by weight of the electrocatalyst Pt/Vulcan XC-72, was constructed and tested. It is shown that the optimum content of RGO in the fuel cell active layer is 1-5 wt%. and depends on the composition of the MEA and the conditions of its operation. At optimum value of RGO concentration increasing the power density of the fuel element is up to 30% compared with not containing RGO electrocatalytic layers. An efficient method for synthesis of carbon supported Pt electrocatalysts based on magnetron-ion spraying in a pulsed mode was established. Catalyst particles with an average size of 2.7 to 6 nm and a specific surface area 47-56 м²/g were synthesized.

Keywords: electrochemical system; proton exchange membrane; electrocatalytic layer; reduced graphene oxide

В последние годы происходит масштабное внедрение водородных электрохимических систем (топливных элементов, электролизеров воды и др.) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) в различных областях энергетики, на транспорте, в авиакосмической отрасли и т.д. Энергоустановки на основе топливных элементов различной мощности (от нескольких Вт до сотен кВт) находят свое применение в качестве бесперебойных источников питания телекоммуникационного оборудования, зарядных устройств мобильной электроники и т.д. Немаловажным является применение низкотемпературных электрохимических систем (электролизера воды и топливного элемента) с системой хранения водорода для накопления энергии, получаемой от возобновляемых источников.

Ключевым компонентом электрохимических систем с ТПЭ являются электрокатализаторы и электрокаталитические слои на их основе. Применение различных наночастиц углерода в качестве носителей электрокатализаторов в электрохимических системах с ТПЭ направлено на снижение содержания платиновых металлов и повышение активности [1]. В настоящее время в качестве носителей электрокатализаторов широко используются различные сажи (марок Vulcan XC-72, Ketjen Black и др.). Для того, чтобы разработать высокоэффективные электроды с низким содержанием металлов платиновой группы, высокой каталитической активностью и длительным сроком службы необходим поиск новых материалов с лучшими свойствами взамен используемых в настоящее время саж. Последние годы графен привлекает огромное внимание со стороны научного сообщества в силу своих уникальных свойств, например таких, как хорошая электропроводность, большая площадь поверхности, стабильность, стойкость в агрессивных средах и др. [2-4]. Указанные свойства делают материалы на основе графена перспективными в качестве компонентов электрокатализаторов для электрохимических систем с ТПЭ [5]. В рамках данной работы синтезирован восстановленный оксид графена (ВОГ), проведены его структурные исследования. Изучено влияние концентрации ВОГ в электрокаталитических слоях на основе Pt/Vulcan XC-72 на эффективность их работы в составе топливного элемента с ТПЭ.

Другим аспектом данной работы является применение магнетронно-ионного распыления с импульсной подачей напряжения смещения для синтеза электрокатализаторов на основе платины на углеродном носителе. Следует отметить, что химические методы синтеза электрокатализаторов для систем с ТПЭ, широкомасштабно используемые в настоящее время, обладают рядом недостатков. В частности, синтезированный электрокатализатор должен быть подвергнут

многократной отмывке от примесей методом декантации в би-дистиллированной воде, на производство которой необходимы значительные затраты энергии. Кроме того, для производства катализатора химическим методом требуется значительное время, которое может составлять несколько суток (например, один цикл отмывки катализатора составляет, как правило, минимум 12 часов). Отрицательным моментом является также автокаталитическое агрегирование частиц в процессе синтеза, снижающее активную поверхность получаемого катализатора. В этой связи определенную перспективу имеют физические методы синтеза электрокатализаторов, такие как магнетронное распыление.

Экспериментальная часть

Синтез оксида графита проводили по модифицированному методу Хаммерса [6]. Отмытую от серной кислоты взвесь окиси графита центрифугировали или отстаивали 24 часа, отделяли от верхнего прозрачного слоя, наливали на стеклянные пластины и сушили при температуре 60°C в вытяжном шкафу. Полученную таким образом фольгу оксида графита снимали со стекла и нарезали тонкими полосками. Полоски сухого оксида графита поштучно опускали в заполненную аргоном вертикальную трубчатую печь с внутренней кварцевой трубой диаметром 4 см и длиной не менее 100 см, прогретую до 700°C в центральной зоне шириной не менее 30 см. Термически восстановленный оксид графена собирали в нижнем приемнике объемом 5 л.

Изучение состава и структурные исследования ВОГ проводились с использованием аналитического комплекса на базе растрового электронно-ионного микроскопа (РЭИМ) Helios NanoLab 600i (FEI, США) с установленной приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМА) (EDAX, США) с чувствительностью элементов от В до U и энергетическим разрешением на уровне 128 эВ. Для возбуждения рентгеновских квантов используется электронный пучок с энергией электронов от 2 до 30 кэВ.

Синтез наночастиц платины на углеродном носителе Vulcan XC-72 проводился в установке магнетронно-ионного распыления (рис. 1) в импульсном режиме. Углеродный носитель Vulcan XC-72 с удельной площадью поверхности 250-280 м²/г после взвешивания загружался в съемную чашу. Равномерность нанесения металлов обеспечивалась специальным перемешивающим устройством [7] за счет сочетания вращения, механического перемешивания и вибрации чаши в процессе распыления.

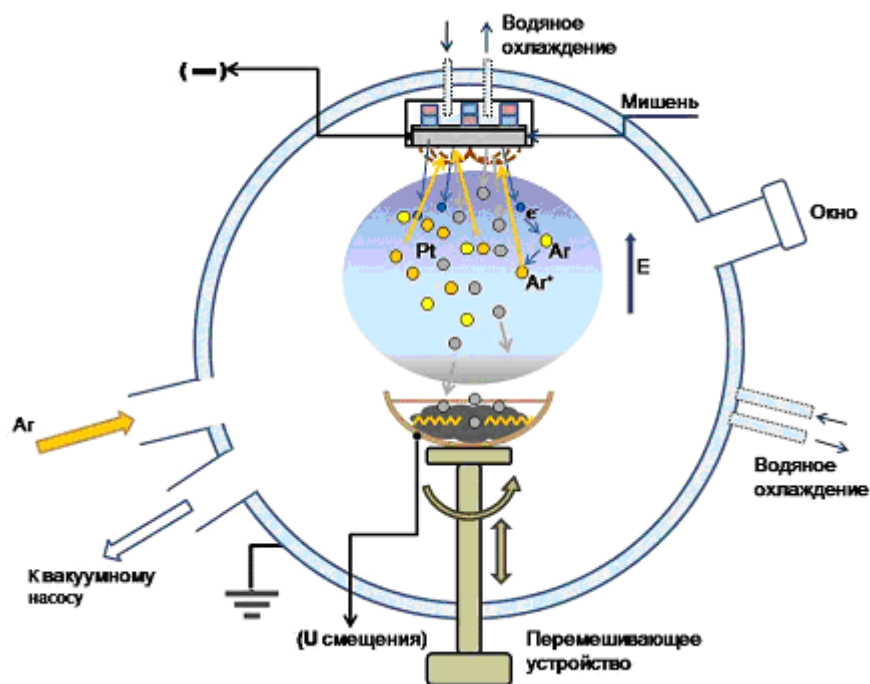


Рис. 1. Схема установки магнетронного распыления.

Частота вибрации чаши составляет 2–3 Гц, амплитуда вибрации – около 1 мм, скорость вращения чаши – порядка 10 об./мин. На один процесс загружается около 0,5 г углеродного носителя. Он помещается на дно чаши слоем толщиной около 2 мм; диаметр чаши – 115 мм, высота стенок – 25 мм, расстояние между распыляемой мишенью и поверхностью порошка составляет 65 мм. При напылении катализатора давление аргона в камере составляет $6,7 \times 10^{-3}$ Па. Напряжение смещения до 200 В подается на дно чаши в частотой импульсов 10-20/мин для обеспечения повышения адгезии, повышения однородности и измельчения частиц катализатора. Это позволило получить частицы катализатора со средним размером от 2,7 до 6 нм.

Образцы для исследования на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Titan™ 80-300 S/ТЕМ (FEI, США) (80-300 кВ, пространственное разрешение по точкам 0.07-0.08 нм) готовились путем ультразвукового диспергирования проб ВОГ и Pt/Vulcan XC-72 в этаноле в течение 10 минут с последующим нанесением с помощью пипетки на перфорированную медную сетку типа Laseu, покрытую тонким рентгено-аморфным слоем углерода.

На основании потенциодинамических данных измеряли удельную активную поверхность катализаторов. Потенциодинамические исследования Pt/Vulcan XC-72 проводили в соответствии с методикой, подробно описанной в работах [8-10] (скорость развертки 20 мВ/с, площадь электрода 0.4 см^2 , потенциал измеряется относительно хлоридсеребряного электрода сравнения).

В качестве ТПЭ в мембранно-электродных блоках (МЭБ) использовались мембраны Nafion®-212 и Nafion®-115 (Du Pont). МЭБ имели круглую форму с рабочей площадью поверхности 1.13 см^2 . Катализатор Pt/Vulcan XC-72, раствор протонообменного полимера Nafion® (5% масс. в виде дисперсии марки D521 (DuPont)) и ВОГ (0-10% масс.) гомогенизируются в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне с частотой 22-25 кГц в течение 20 мин. Содержание иономера по сухому остатку составляет 15% масс. Полученные каталитические чернила распылялись с промежуточной сушкой слоев на газодиффузионные электроды, в качестве которых использовалась углеродная бумага марки Sigracet 10BB с микропористым подслоем (толщина 0.4 мм, пористость 84%), полученная от SGL CARBON GmbH. Плотность нанесения катализатора составляла 1.0 мг/см^2 .

Испытания МЭБ проводились в составе топливного элемента с ТПЭ. МЭБ, предназначенный для испытаний, зажимался в титановую термостатируемую ячейку. Температура ячейки составляла 60°C . В качестве реагентов использовались водород и кислород. Перед подачей в ячейку водород увлажнялся при температуре 90°C .

Результаты и их обсуждение

Был синтезирован ВОГ (см. рис. 2-3) с площадью удельной поверхности около $600 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ), состоящий из отдельных соединенных между собой нанопластинок ВОГ, содержащих в среднем от 4 до 6 монослоев углерода. Энергодисперсионный спектр и элементный состав ВОГ приведены на рис. 4 и в табл. 1, соответственно.

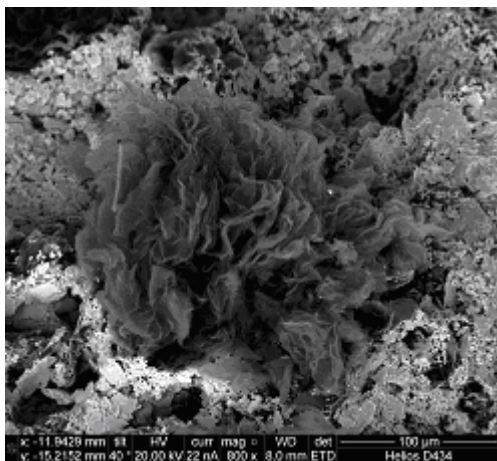


Рис. 2. Микрофотография ВОГ, полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа.

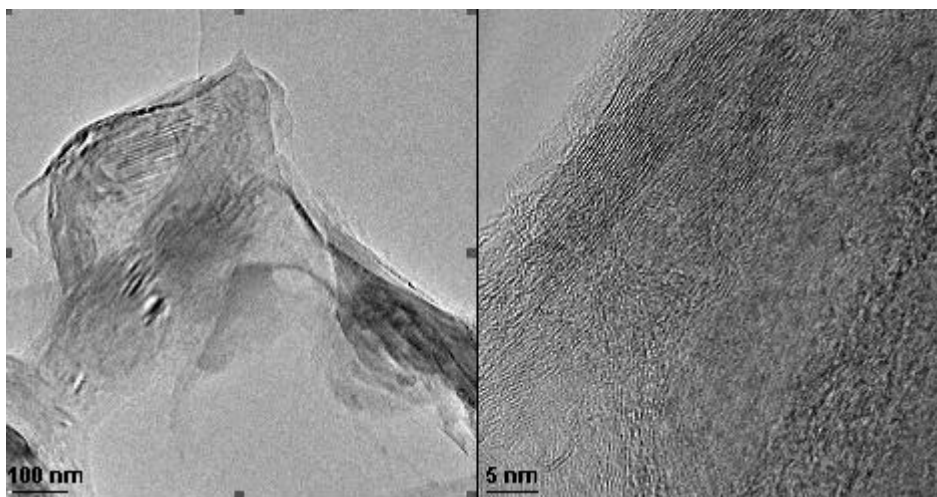


Рис. 3. Микрофотографии ВОГ, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

На рис. 2 видна углеродная масса, состоящая из отдельных соединенных между собой наноллистов ВОГ. Можно полагать, что при эксфолиации графеновый материал стремился занять максимальную поверхность при минимальном объеме, в результате чего полученный ВОГ имеет форму «нанорозочек».

На рис. 3 представлен отдельный фрагмент электронопрозрачного участка ВОГ с различным увеличением. На микрофотографиях отчетливо видны как однослойные, так и многослойные наноллисты, о чем свидетельствует прямое изображение атомных плоскостей кристаллической решетки. Результаты ЭДРМА подтвердили отсутствие примесей в ВОГ.

На носителе Vulcan XC-72 были синтезированы ряд катализаторов с содержанием платины 40 масс. %. Площадь электрохимически-активной поверхности полученных катализаторов Pt/Vulcan XC-72, оцененная по площади пика десорбции водорода на ЦВА, составила 47-56 м²/г. Наночастицы платины имеют мономодальное распределение размеров в диапазоне от 2.7 до 6 нм. Типичная микрофотография Pt/Vulcan XC-72, полученная с использованием просвечивающего электронного микроскопа, приведена на рис. 4. Анализ микрофотографии катализатора Pt/Vulcan XC-72 (рис. 5) позволяет сделать вывод о том, что все платиновые наночастицы находятся на поверхности носителя, ее заполнение произошло достаточно равномерно.

Зависимости напряжения топливного элемента от содержания ВОГ в анодном и катодном электрокаталитических слоях (в % от массы катализатора) приводятся на рис. 6-7.

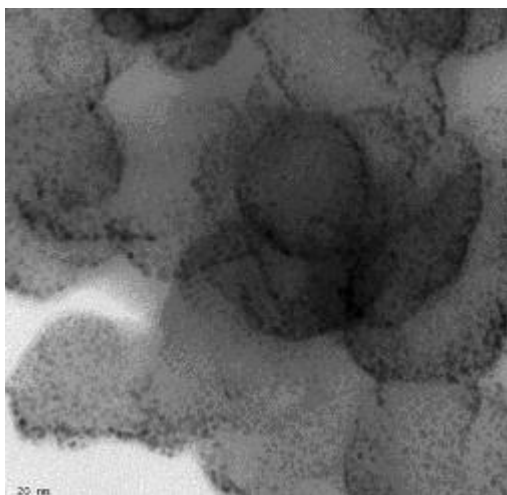


Рис. 4. Микрофотография Pt/Vulcan XC-72, полученная с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

Как можно видеть на рис. 5 и 6, напряжение топливного элемента в зависимости от содержания ВОГ в анодном и катодном активном слое растет в обоих случаях, и проходит через максимум, соответствующий содержанию ВОГ 5% в случае Nafion 115 и 1% в случае Nafion 212. Наблюдаемый ход зависимостей возможно объяснить следующим образом. Можно полагать, что наноллисты ВОГ в электрокаталитическом слое выступают в качестве спейсеров между активированными платиной частицами Vulcan XC-72. При этом, благодаря высокому аспектному числу (отношение длины к толщине) наноллистов ВОГ, перколяционный предел в активном слое снижается по электронной проводимости частиц носителя с катализатором [15]. В частности, благодаря пространственно-развитой структуре и высокой электропроводности, ВОГ образует высокопроводящую сеть (матрицу) в структуре каталитического слоя, что подтверждается импедансометрическими исследованиями [16]. Можно также предположить, что при распределении ионообменного полимера вдоль удлиненных частиц ВОГ уменьшается и перколяционный предел по протонной проводимости. В результате, с ростом содержания ВОГ в активном слое его производительность увеличивается.

Можно полагать, что увеличение содержания ВОГ свыше оптимального значения ведет к снижению протонной проводимости каталитического слоя, уменьшению относительного содержания платины, увеличению омических потерь в слое и соответствующему снижению его активности. Согласно [16], с увеличением содержания ВОГ происходит нарушение трехфазной границы в активном слое, в результате чего производительность топливного элемента падает.

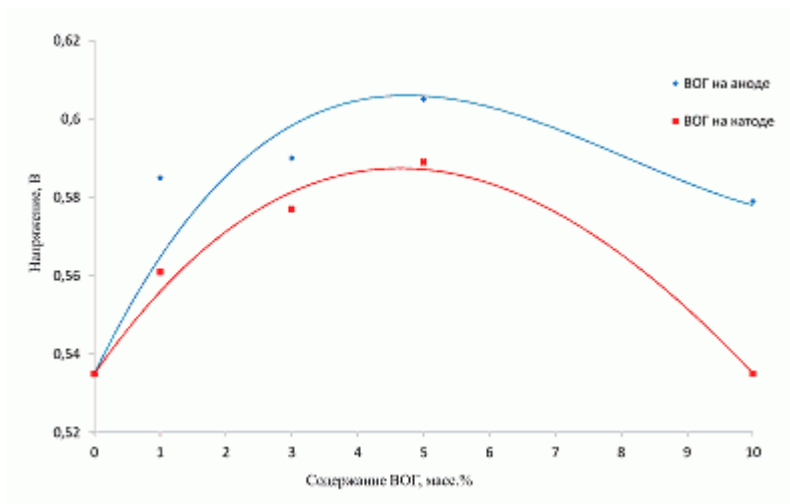


Рис. 5. Зависимость напряжения топливного элемента при плотности тока 0.5 А/см^2 от содержания ВОГ в анодном и катодном активном слое, мембрана – Nafion 115.

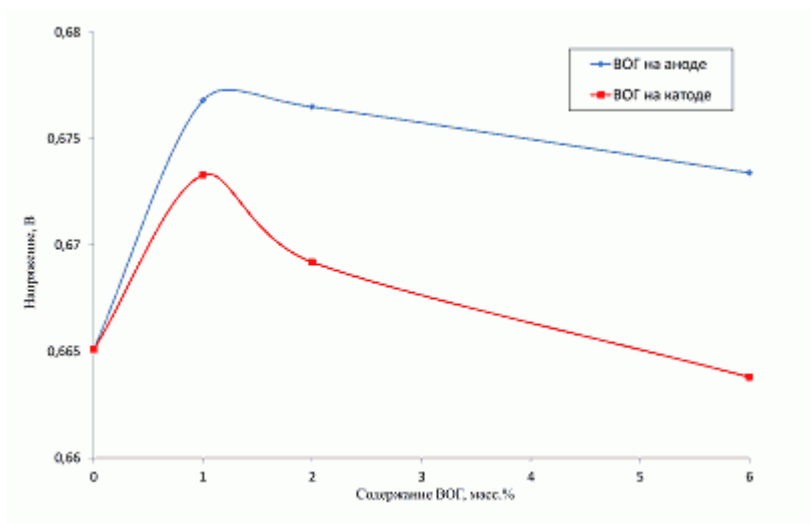


Рис. 6. Зависимость напряжения топливного элемента при плотности тока 2 А/см^2 от содержания ВОГ в анодном и катодном активном слое, мембрана – Nafion 212.

Вольт-амперные и ватт-амперные характеристики (ВАХ) топливного элемента приводятся на рис. 7 и 8. В случае использования достаточно толстой мембраны (Nafion 115, 127 мкм) при атмосферном давлении газов максимальная плотность мощности выросла на 32%. При работе с более тонкой мембраной (Nafion 212, 51 мкм) и давлении газов 2.5 атм. максимальная плотность мощности выросла лишь на 8.5%.

Вид ВАХ позволяет говорить о снижении омического падения напряжения и возможном частичном снижении транспортной поляризации с ростом содержания ВОГ в электрокаталитических слоях в интервале от 0 до оптимальной концентрации. Видно, что снижение поляризации (рост напряжения) элемента прямо пропорционально плотности тока. Это подтверждает предположение об основном вкладе снижения

омической составляющей в активных слоях с добавкой ВОГ в улучшение ВАХ. По всей видимости, этот эффект обусловлен высокой электропроводностью графена. Из [14] известно, что добавка 1% масс. ВОГ в составе композитной биполярной пластины значительно улучшает ее электропроводность, а производительность топливного элемента с такими пластинами повышается приблизительно на 10%. Подобный эффект может иметь место и в данном случае. Кроме того, благодаря добавке ВОГ достигается увеличение пористости активного слоя и его проницаемости для реагентов (водорода и кислорода) и продукта электрохимической реакции (воды), что, помимо снижения транспортных ограничений, способствует увеличению степени использования платины.

Также из рис. 5 видно, что МЭБ с ВОГ, добавленным в анодный слой, работает несколько лучше, чем с ВОГ, добавленным в катодный слой. Поскольку эффективность работы топливного элемента в значительной степени определяется водным режимом ТПЭ-мембраны [17], это можно объяснить улучшенным транспортом воды в каталитическом слое, содержащем ВОГ. Как уже упоминалось выше, добавка ВОГ в электрокаталитический слой позволяет повысить его пористость и, по всей видимости, создать в нем систему каналов, по которым эффективно осуществляется транспорт воды в паровой и жидкой фазе.

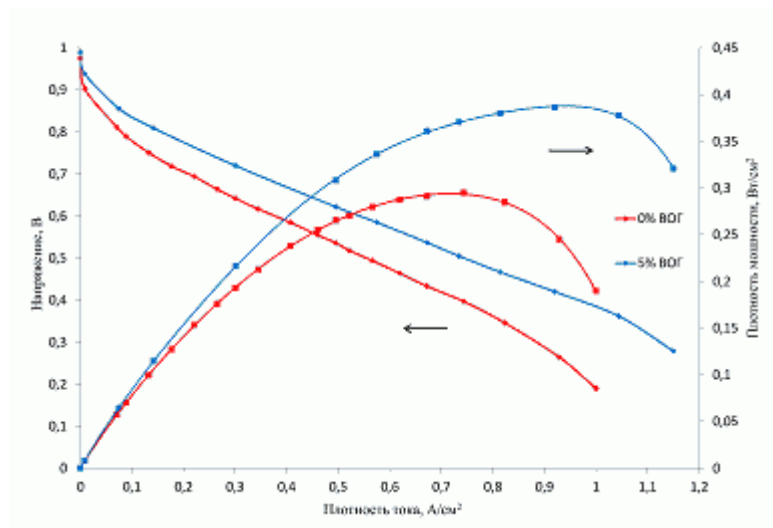


Рис. 7. ВАХ и ВаттАХ топливного элемента с оптимальным содержанием ВОГ и без ВОГ в обоих каталитических слоях, Nafion 115.

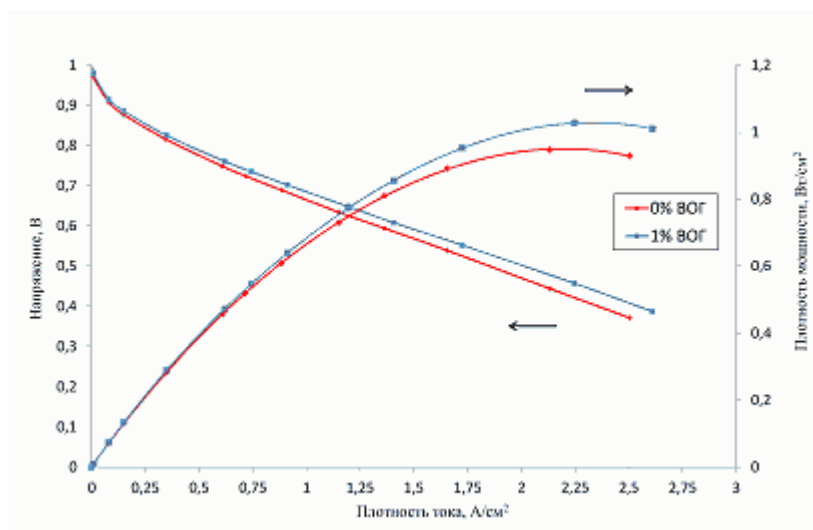


Рис. 8. ВАХ и ВаттАХ топливного элемента с оптимальным содержанием ВОГ и без ВОГ в обоих каталитических слоях, Nafion 212.

Количественную оценку влияния добавки ВОГ в активный слой на производительность топливного элемента можно провести, посчитав отношение напряжения топливного элемента с Nafion 115 при 5%-ом содержании ВОГ в активных слоях к напряжению топливного элемента, не содержащего ВОГ в активном слое. При плотности тока 0.5 А/см^2 экспериментально достигнуто напряжение 620 мВ, что на 16% выше чем для МЭБ без добавки ВОГ. При этом максимальная плотность мощности достигается при 950 мА/см^2 и составляет 390 мВт/см^2 , тогда как для топливного элемента, не содержащего ВОГ в активных слоях максимальная плотность мощности составляет 295 мВт/см^2 при 740 мА/см^2 . Таким образом, рост максимальной плотности мощности составил около 30%.

Для топливного элемента на основе мембраны Nafion 212 (толщина 51 мкм) добавка ВОГ с оптимальной концентрацией в состав активного слоя также позволила достигнуть определенного улучшения характеристик. Согласно данным рис. 9 напряжение увеличилось на 3% при плотности тока 1 А/см^2 (0.684 В против 0.665 В), а максимальная плотность мощности составила 1.03 Вт/см^2 , что на 8.5% больше максимальной плотности мощности топливного элемента без ВОГ.

Таким образом, разработан эффективный метод синтеза ВОГ с высокими значениями удельной поверхности. Показано, что добавление ВОГ в активные слои топливного элемента в количестве 1-5% масс. позволяет улучшить его ВАХ. В частности, максимальная удельная мощность возрастает более чем на 30%. Оптимальное содержание ВОГ в активном слое зависит от состава МЭБ и условий его работы (в частности, от толщины мембраны, рабочего давления реагентов). Можно

полагать, что чем ниже характеристики МЭБ, тем большая добавка ВОГ требуется для достижения максимальных характеристик и тем выше эффект от добавки ВОГ.

Создан эффективный метод синтеза электрокатализаторов на основе платины на углеродном носителе, основанный на магнетронно-ионном распылении в импульсном режиме. Синтезированы частицы катализатора со средним размером частиц от 2.7 до 6 нм удельной поверхностью 47-56 м²/г. При этом продемонстрированы следующие преимущества магнетронно-ионного метода синтеза:

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

Разработка метода синтеза восстановленного оксида графена и его структурные исследования были осуществлены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-29-04071 офи_м. Синтез наноструктурных электрокатализаторов методом магнетронно-ионного распыления и их структурное и электрохимическое исследования выполнены с помощью гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00111). Испытания мембранно-электродных блоков в составе топливного элемента выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания № 2014/123 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.

Список литературы

1. Dai L. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage / L. Dai, D.W. Chang, J.-B. Baek, W. Lu // *Small*. — 2012. Vol. 8, № 8. — P. 1130-1166.
2. Geim A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Materials*. — 2007. Vol. 6. — P. 183-191.
3. Geim A.K. Graphene: Status and Prospects // *Science*. — 2009. Vol. 324, № 5934. — P. 1530-1534.
4. Губин С.П. Графен и родственные наноформы углерода / С.П. Губин, С.В. Ткачев. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012. — 104 с.
5. Antolini E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2012. Vol. 123-124. — P. 52-68.
6. Hummers W.S., Offman R.E. Preparation of Graphitic Oxide / W.S. Hummers, R.E. Offman // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1958. Vol. 80. — P. 1339.

7. Федотов А.А. Метод синтеза наноструктурных электрокатализаторов, основанный на магнетронно-ионном распылении / А.А. Федотов, С.А. Григорьев, А.С. Глухов, К.А. Джусь, В.Н. Фатеев // *Кинетика и катализ*. — 2012. Т. 53, № 6. — С. 803.
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, № 2. — P. 281-285.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. С. 344.
10. Григорьев С.А. Разработка и исследования наноструктурных анодных электрокатализаторов на основе палладия для водородных топливных элементов с твердым полимерным электролитом / С.А. Григорьев, Е.К. Лютикова, Е.Г. Притуленко, Д.П. Самсонов, В.Н. Фатеев // *Электрохимия*. — 2006. Т. 42, № 11. — С. 1393-1396.
11. Григорьев С.А. Получение наноструктурных электрокаталитических материалов на различных углеродных носителях методом ионно-плазменного распыления платиновых металлов / С.А. Григорьев, А.А. Федотов, С.А. Мартемьянов, В.Н. Фатеев // *Электрохимия*. — 2014. Т. 50, № 7. — С. 714.
12. Fedotov A.A. Plasma-assisted Pt and Pt-Pd nano-particles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells / A.A. Fedotov, S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2013. Vol. 38, № 20. — P. 8568-8574.
13. Fedotov A.A. Characterization of carbon-supported platinum nano-particles synthesized using magnetron sputtering for application in PEM electrochemical systems / A.A. Fedotov, S.A. Grigoriev, E.K. Lyutikova, P. Millet, V.N. Fateev // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2013. Vol. 38, № 1. — P. 426-430.
14. Kakati B.K. Efficient composite bipolar plate reinforced with carbon fiber and graphene for proton exchange membrane fuel cell / B.K. Kakati, A. Ghosh, A. Verma // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2013. Vol. 38, № 22. — P. 9362-9369.
15. Baranov I.E. Transfer processes in PEM fuel cell: Influence of electrode structure / I.E. Baranov, S.A. Grigoriev, D. Ylitalo, V.N. Fateev, I.I. Nikolaev // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2006. Vol. 31, № 2. — P. 203-210.
16. Sung C.C. Durability improvement at high current density by graphene networks on PEM fuel cell / C.C. Sung, C.Y. Liu, C. Cheng // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2014. Vol. 39, № 22. — P. 11706-11712.
17. Григорьев С.А. Оптимизация процессов массопереноса в зоне воздушного электрода топливного элемента с твердым полимерным электролитом / С.А. Григорьев, А.А. Калинин, В.И. Порембский, И.Е. Баранов, Е.В. Борисова, В.Н. Фатеев // *Электрохимия*. — 2004. Т. 40, № 11. — С. 1384.