

МАГНЕТРОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ¹

© 2024 г. С. И. Нефедкин^a, *, А. В. Рябухин^a, В. Е. Елецких^a,

Р. Г. Болдин^a, В. Д. Михневич^a, М. А. Климова^a

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”,
ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250, Россия

*e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 17.09.2023 г.

Принята к публикации 19.10.2023 г.

Представлены результаты разработки и исследования катализаторов анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной. Для нанесения каталитических слоев на титановый носитель использован магнетронный метод распыления композитных мишеней в вакууме. В качестве основного катализатора использовался иридий и рутений, а в качестве функциональных добавок молибден, хром, титан. Изучены электрохимические и структурные характеристики каталитических покрытий. Методами вольт-амперометрии получены циклические вольт-амперные и анодные характеристики каталитических композиций, в том числе при различных температурах последующей термообработки на воздухе, а также различных температур измерений. Определены тафелевские наклоны вольт-амперных характеристик композитных анодов, а также токи при потенциале 1.55 В (ОВЭ). Показано, что минимальные наклоны получены для каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti ($b = 40\text{--}63$ мВ/дек), а максимальные токи для каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($i = 100\text{--}110$ мА/см² при $E = 1.55$ В (ОВЭ)). Показано, что величина адсорбционных токов ЦВА в анодной области потенциалов коррелирует с коэффициентом b уравнения Тафеля $E\text{--}lg i$ и определяет количество каталитических центров для стадии депротонизации реакции выделения кислорода (РВК). Однако активность катализатора в РВК определяется не только количеством таких центров, а в основном функциональными особенностями самого катализатора, т.е. составом катализатора и условиями его получения (в том числе температурой последующей термообработки катализатора на воздухе). Более высокую активность в РВК имеют каталитические композиции на основе иридия с добавками молибдена и хрома. Структурные исследования показали, что при магнетронном распылении композитных мишеней даже при небольших закладках катализатора формируются дисперсные структуры, которые на реальных пористых титановых анодах должны формироваться на фронтальной поверхности с более высоким содержанием катализатора.

Ключевые слова: электролизер разложения воды, протонообменная мембрана, анод, функциональная добавка, магнетрон, композитная мишень

DOI: 10.31857/S0424857024030071, **EDN:** RBHFV1

¹Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

MAGNETRON TECHNOLOGY FOR MANUFACTURING ELECTRODES OF ELECTROLYSERS WITH A PROTON-EXCHANGE MEMBRANE

© 2024 S. I. Nefedkin^a, *, A. V. Ryabukhin^a, V. E. Eletsikh^a, R. G. Boldin^a,

V. D. Mikhnevich^a, M. A. Klimova^a

^a National Research University "Moscow Power Engineering Institute",
Krasnokazarmennaya St. 14, Moscow, 111250, Russia

*e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

Received on November 8, 2022

Revised on September 17, 2023

Accepted on October 19, 2023

The results of the development and study of catalysts for the anode of water decomposition electrolyzers with a proton exchange membrane are presented. To deposit catalytic layers on a titanium carrier, the magnetron method of sputtering composite targets in a vacuum was used. Iridium and ruthenium were used as the main catalyst, and molybdenum, chromium, and titanium were used as functional additives. The electrochemical and structural characteristics of catalytic coatings have been studied. Using voltammetry methods, cyclic current-voltage and anodic characteristics of catalytic compositions were obtained, including at different temperatures of subsequent heat treatment in air, as well as at different measurement temperatures. The Tafel slopes of the current-voltage characteristics of the composite anodes, as well as the currents at a potential of 1.55 V (RHE), were determined. It has been shown that the minimum slopes were obtained for the Ir–Ru–Mo–Ti catalytic composition ($b = 40\text{--}63$ mV/dec), and the maximum currents for the Ir–Mo–Cr catalytic composition ($i = 100\text{--}110$ mA/cm² at $E = 1.55$ V (RHE)). It has been shown that the magnitude of CV adsorption currents in the anodic potential region correlates with the coefficient b of the Tafel equation $E\text{--}lgi$ and determines the number of catalytic centers for the deprotonization stage of the oxygen evolution reaction. However, the activity of the catalyst in the OER is determined not only by the number of such centers, but mainly by the functional features of the catalyst itself, i.e., the composition of the catalyst and the conditions for its preparation (including the temperature of subsequent heat treatment of the catalyst in air). Catalytic compositions based on iridium with additions of molybdenum and chromium have higher activity in OER. Structural studies have shown that during magnetron sputtering of composite targets, even with small catalyst loadings, dispersed structures are formed, which on real porous titanium anodes should form on the front surface with a higher catalyst content.

Keywords: water decomposition electrolyzer, proton exchange membrane, anode, functional additive, magnetron, composite target

ВВЕДЕНИЕ

Крупномасштабное производство “зеленого водорода” связывают с технологией электролиза воды и масштабным использованием электрической энергии возобновляемых источников энергии (ВИЭ), в первую очередь крупных ветровых и солнечных электростанций [1–3]. Доля “зеленого” электролизного водорода будет зависеть не только от развития ВИЭ, но и от доступности и эффективности электролизного оборудования. Проблема использования ВИЭ, в частности ветрогенераторов, заключается в неравномерности поступления ветра и, следовательно, неравномерности графика вырабатываемой электроэнергии. Как правило, парки ветрогенераторов сегодня работают в энергосистеме с электрическими сетями, в которых идет перераспределение нагрузки среди сетевых потребителей.

Однако и в этом случае возникает конфликт между генерацией электроэнергии и ее потребностью из-за высоких перепадов мощности в типичном графике ветрогенерации. В связи с этим использование избытка электрической энергии для получения экологичного и емкого энергоносителя в электролизерах позволяет реализовывать проекты использования “зеленого” водорода на транспорте, в коммунальном хозяйстве и других традиционных областях применения водорода. В применении с ветрогенератором электролизное оборудование выступает в качестве зависимого потребителя электрической энергии и его коэффициент использования установленной мощности (КИУМ) зависит и совпадает с КИУМ самого ветрогенератора. Требования к электролизному оборудованию в таком приложении должны включать возможность его работы в широком диапазоне подводимых

мощностей (0–150% от номинальной мощности) и, кроме того, иметь высокую приемистость при изменении нагрузки. Важно также правильное управление парком электролизеров с учетом того, что при снижении нагрузки КПД самого электролизера (как и любого электрохимического преобразователя) повышается. Безусловно, важной задачей является правильный выбор типа электролизера. Высокотемпературный паровой электролиз (ВТЭ, HTSE) имеет термодинамические преимущества перед низкотемпературным электролизом воды, особенно при наличии внешнего источника теплоты, что в перспективе делает их экономичными устройствами для получения доступного зеленого водорода. Однако сегодня они еще не достигли уровня промышленного использования, также не отвечают требованиям для работы в режимах переменных нагрузок и в режиме “остановка”. В перспективе ВТЭ рассчитан для крупномасштабного стационарного применения. Щелочные электролизеры (ЩЭ, AWE) сегодня – это промышленные устройства мегаваттного класса (до 400 кг H_2 /ч) [1, 2]. Они имеют ряд преимуществ, например меньшую стоимость, использование раствора электролита, устойчивого при отрицательных температурах. Однако по таким важным параметрам как удельные энергозатраты на производство водорода, материалоемкость, компактность, безопасность, приемистость они уступают электролизерам с протонообменной полимерной мембраной (ЭППМ, PEM WE). Технология PEM WE быстро развивается и также имеет промышленную реализацию в электролизных установках (до 50 кг H_2 /ч), которые хорошо поддаются регулированию при изменении подводимой электрической мощности. Однако использование протонообменной мембраны требуют применения катализаторов на основе металлов группы платины [2]. На катоде это прежде всего платина и палладий. На аноде это иридий, рутений. Закладка катализатора в случае приложений PEM WE выше, чем в PEM FC и на аноде составляет 5–10 мг/см² для обеспечения ресурса. Стоимость катализатора в энергоустановке PEM FC составляет около 30%, а в PEM WE еще выше. Реальной альтернативы иридию пока не найдено. В работе [4] показано, что перенапряжение η реакции выделения кислорода (РВК) связано с величиной энтальпии перехода низшего оксида металла в высшие оксиды (ΔH) экстремальной зависимостью для различных оксидов металлов. Причем минимальное перенапряжение η соответствует

значениям ΔH -перехода оксидов для иридия и рутения. Иридий сегодня имеет очень высокую стоимость (примерно в 4 раза дороже платины), поэтому актуальной задачей является снижение стоимости анода PEM WE без изменения каталитических и эксплуатационных свойств за счет применения функциональных добавок. Например, молибден в примерно 2000 раз, а титан примерно в 3000 раз дешевле иридия.

Актуальной задачей является разработка катализаторов с уменьшенным содержанием платиновых металлов, которые в течение длительного времени обеспечивали бы высокие плотности тока и низкие энергозатраты при электролизе. Этого можно достигнуть с помощью синтеза новых наноструктурированных катализаторов с развитой поверхностью, которые, кроме иридия и рутения, содержат менее дорогие компоненты, сохраняют высокую каталитическую активность, обладают высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью. В качестве таких компонентов-разбавителей для анодного катализатора были предложены SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_5 , Co_3O_4 , MnO_2 , CeO_2 в составе двух- и трехкомпонентных каталитических композиций с IrO_2 . Обзоры катализаторов для анодов ЭППМ даны в [5–7].

Существует целый спектр методов электрохимического синтеза наноструктурированных катализаторов [8]. Электроосаждение в комплексе с последующей электрохимической обработкой используется и для приготовления катализаторов РВК [9, 10]. Широкое распространение получили оксидные катализаторы РВК, синтезируемые упомянутым выше методом Адамса, в том числе с некоторыми модификациями [11–13], термическим разложением соответствующих солей металлов [14–16], золь–гель [17] и полиольным [18, 19] методами, а также методом с использованием сульфитных комплексов [20].

В работе [21] химический синтез анодных катализаторов РВК на основе аморфных наночастиц $Ir_{0.7}Sn_{0.3}H_2O$ размером 10–20 нм проводился путем послойного нанесения из раствора солей и последующей термообработки в аргоне при 300°C (метод SILD). Для этих пленок перенапряжение РВК при плотности тока 10 мА/см² составило 288 мВ, а значение коэффициента b уравнения Тафеля – 56 мВ/дек.

Вместе с тем хорошие перспективы имеют физические методы нанесения катализатора,

в частности магнетронное напыление в вакууме [22]. Для дальнейшего развития этого подхода представляет интерес использование составных мишеней магнетрона для нанесения тонких пленок катализатора на основе драгоценного металла и более доступного функционального разбавителя.

Термин “функциональный разбавитель” введен в статье [23] и объясняется следующими основными факторами:

– Каталитическая группа “катализатор–разбавитель” (основная массивная мишень магнетрона – подложка) формируется в результате совместного распыления компонентов и позволяет не только сохранять каталитическую активность электрода, но и снизить загрузку драгметалла в электрод, придавая при этом ему новые качества. Катализатор формируется на поверхности носителя за счет конденсации потоков атомного пара, образующегося за счет распыления композитной мишени в среде плазмообразующего и реакционного газа.

– Взаимодействие металлов происходит на атомном уровне, таким образом, предполагается получение в результате такого взаимодействия сплавов и композиций, электрохимические и каталитические свойства которых, а также и структурные характеристики требуют всестороннего изучения.

В данной работе представлены результаты исследований катализаторов Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной, приготовленных методом магнетронного распыления композитных мишеней на титановую подложку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление электродов

Приготовление наноструктурированных композитных катализаторов анода ЭППМ (WE PEM) осуществлялась на магнетронной установке Краудион-М1 (ООО “ИОНОТЕК-сервис”). В качестве подложек использовали титановую фольгу ВТ 1-0 (99.24–99.7%, по ГОСТ 19807-91). Для удаления оксида с поверхности титановой фольги ее обрабатывали в 50%-ной H_2SO_4 при температуре 100°C до момента появления газовыделений с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой на воздухе. Составная мишень для синтеза катализаторов Ir–Mo–Cr состояла из диска молибдена (ООО “Гирмет”, Россия) диаметром 100 мм и толщиной 6 мм

и сегментированных вставок иридия (4 пластинки шириной 1 см) и/или хрома (4 пластинки шириной 1 см). Составная мишень для синтеза катализаторов Ir–Ru–Mo–Ti состояла из диска молибдена, оксид рутения титанового катализатора в виде сеток и вставок иридия (4 пластинки шириной 1 см). Расстояние от мишени до подложки 100 мм обеспечивало равномерность нанесения осадка смешанного катализатора по поверхности подложки.

Напыление проводилось в режиме постоянного тока со следующими параметрами: ток 0.15 А, напряжение составляло 392–421 В, давление плазмообразующего газа аргона устанавливали $p = 3.60$ Па. Удельное содержание катализатора определяли взвешиванием на аналитических весах ATL-8014-1 (A&D, Япония).

Ряд процессов нанесения катализатора проводили при введении в плазму реактивного газа – кислорода. Доля кислорода в аргоне устанавливалась с помощью датчика давления и изменялась от 0 до 0.75 (от 0 до 75% O_2 в плазме аргона). Таким образом, получали катализаторы Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti с различным содержанием благородного металла и степенью его окисления. Время напыления составляло 24 мин.

Для ряда образцов катализаторов проводили их последующую термообработку на воздухе при различной температуре от 250 до 500°C в течение 1 ч.

Физико-химическая характеристика синтезированных материалов

Исследование структуры образцов Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 (TESCAN).

Электрохимические измерения

Для электрохимической характеристики каталитических композиций Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti использовали образцы на подложке из гладкой титановой фольги. Исследуемый электрод имел размеры 1×1 см. Тыльная сторона и торцы электрода экранировались. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной термостатированной ячейке из кварцевого стекла в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Для поляризации исследуемого электрода использовали потенциостат Solartron 1287a. Потенциалы измеряли

с помощью хлорсеребряного электрода сравнения (3 М KCl) и приводили к потенциалу обратимого водородного электрода (ОВЭ). В качестве вспомогательного электрода использовалась фольга из платинированного титана.

Для определения свойств каталитических композиций анода в реакции выделения кислорода для каждого образца измерялись электрохимические характеристики:

1. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА). Снималась в диапазоне потенциалов 0.05–1.2 В (ОВЭ) при скорости развертки 0.05 В/с и состояла из трех циклов (приведены кривые последнего цикла после стабилизации ЦВА).

2. Анодная вольтамперограмма (АВА). Снималась после стабилизации поверхности электрода (после снятия ЦВАХ) при скорости развертки 25 мВ/с от потенциала 1.2 В (ОВЭ) до анодного тока 50 мА/см². Полученные анодные вольтамперограммы также перестраивались в координатах $E-\lg i$, по которым определялись тафелевские наклоны и активность при токе $i = 50$ мА/см², по которым судили о каталитической активности в реакции выделения кислорода при различных температурах.

3. Гальваностатические измерения. Снимались при токе 20 мА/см² в течение 400 с при температуре 90°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Каталитическая композиция Ir–Mo–Cr

На первом этапе исследования катализатора было определено содержание кислорода в плазме аргона при магнетронном распылении композитной мишени, при котором обеспечивается максимальная активность анода в реакции выделения кислорода. Для данного катализатора это значение было 25% O₂ в плазме Ar. На следующем этапе исследовано влияние температуры последующей термообработки образцов на воздухе на активность анодов. Методика таких электрохимических измерений описана выше. На рис. 1 представлены ЦВА каталитической композиции Ir–Mo–Cr на титановой подложке при различных температурах последующей термообработки образцов анодов на воздухе $T_{\text{то}}$ в течение 1 ч. Показано также влияние температуры измерений (рис. 1а–1в).

Циклическая вольтамперная характеристика отражает процесс адсорбции–десорбции водорода в катодной области потенциалов

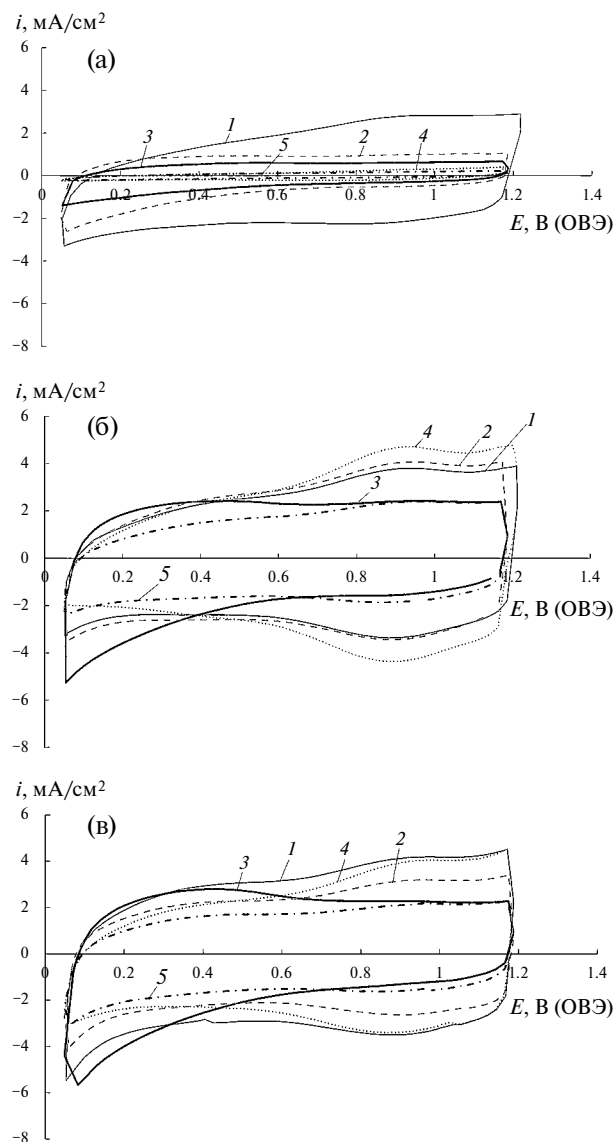


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($m_s = 0.321$ мг/см²). 25% O₂ в плазме Ar. $T_{\text{то}}$, °C: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350. Раствор электролита 0.5 М H₂SO₄. $T_{\text{изм}}$, °C: а – 25, б – 50; в – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

и адсорбции–десорбции кислорода в анодной области потенциалов. Как видно из рис. 1, адсорбционные токи увеличиваются с ростом температуры, как в катодной, так и в анодной области потенциалов. Это подтверждает кинетический характер процессов адсорбции–десорбции. Однако следует отметить, что при $T_{\text{изм}} > 50^\circ\text{C}$ влияние на величину адсорбционных токов является незначительным. Для кинетики РВК на аноде электролизера эти адсорбционные

токи в анодной области потенциалов указывают на количество каталитических центров, которые могут быть задействованы при образовании молекулярного кислорода уже при более положительных потенциалах. Как видно, температура последующей термообработки образцов на воздухе оказывает существенно влияние на ЦВА. Наибольшие адсорбционные токи в анодной области потенциалов

наблюдаются при температуре термообработки $T_{\text{то}} = 250^\circ\text{C}$ и при $T_{\text{то}} = 350^\circ\text{C}$, а при больших значениях $T_{\text{то}}$ адсорбционные токи в анодной области ЦВА снижаются. На рис. 2 показана АВА этого же образца композиции Ir–Mo–Cr в координатах $E-i$ и $\lg i-E$. В табл. 1 представлены результаты обработки $\lg i-E$ кривых для определения параметров активности анодов – коэффициента b уравнения Тафеля,

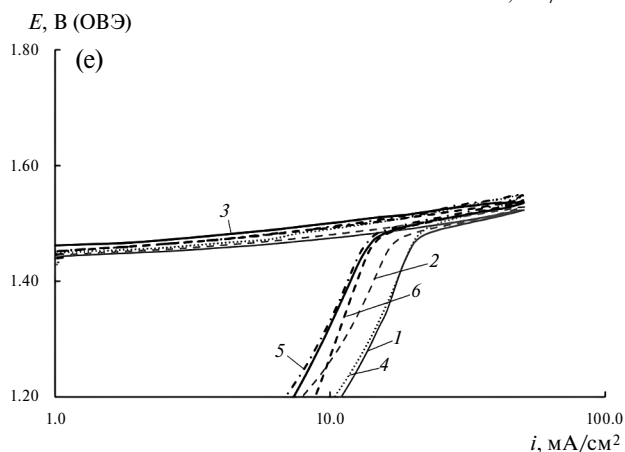
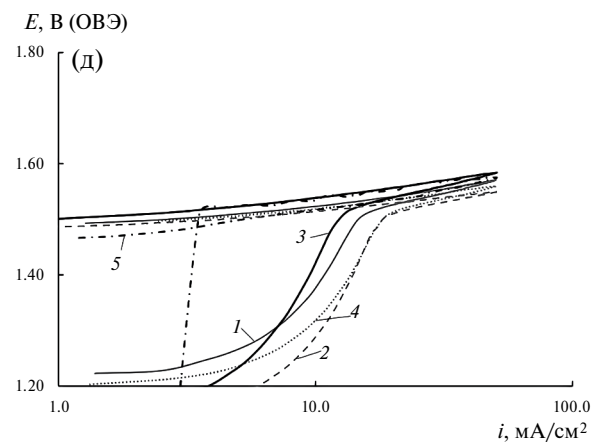
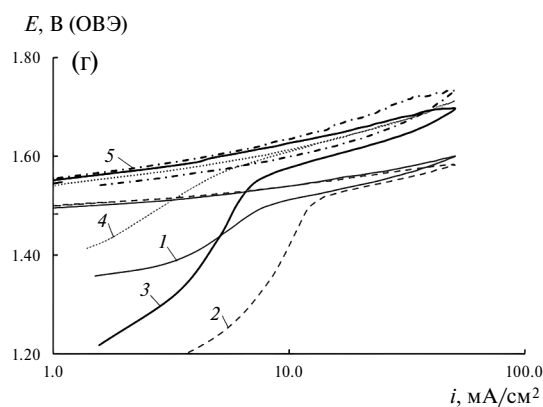
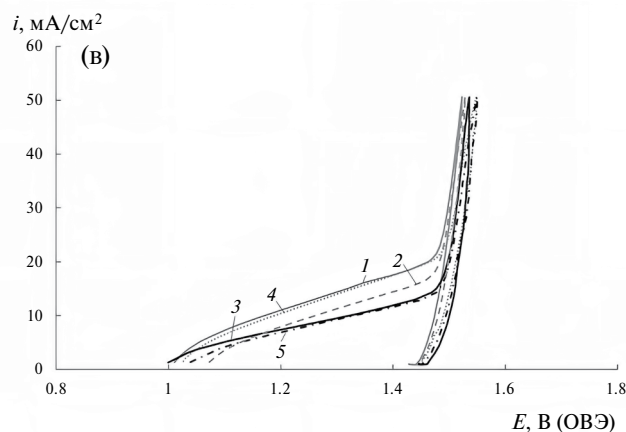
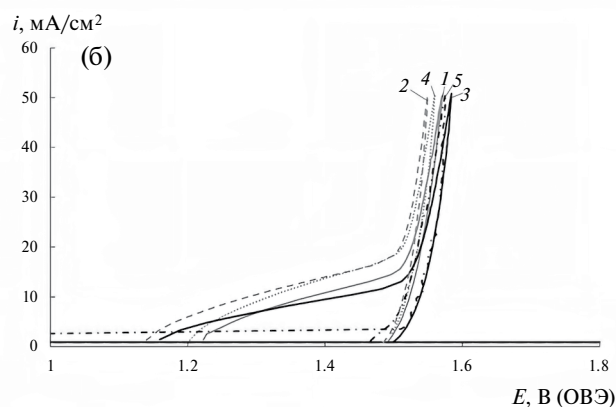
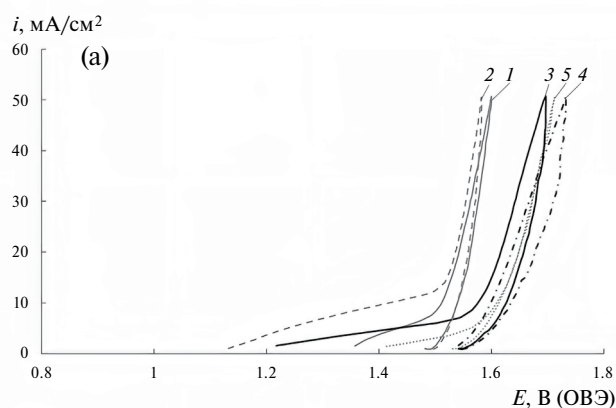


Рис. 2. Вольтамперограмма Ir–Mo–Cr анодов ($m_s = 0.321 \text{ мг/см}^2$). 25% O_2 в плазме Ar. $T_{\text{то}}$, °C: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 400; 5 – 500. Раствор электролита 0.5 М H_2SO_4 . $T_{\text{изм}}$, °C: а – 25, б – 50; в – 90, г – 25, д – 50, е – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

Таблица 1. Параметры активности анодов Ir–Mo–Cr-катализатора на титановой фольге при различных температурах термообработки и температурах измерений

$T_{\text{изм}}, ^\circ\text{C}$	25		50		90	
$T_{\text{то}}, ^\circ\text{C}$	b, мВ/дек	$i (E = 1.55 \text{ В})$	b, мВ/дек	$i (E = 1.55 \text{ В})$	b, мВ/дек	$i (E = 1.55 \text{ В})$
без	125	1.1	60	12	75	11
250	80	13	65	12	75	110
350	150	0.9	65	1.1	77	15
400	115	7.3	70	13	83	87
500	63	10.5	50	14	67	110
500	62	1.5	53	12	67	100

а также плотности тока при потенциале $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ). Данные приведены для различных температур термообработки $T_{\text{то}}$ и температуры раствора электролита.

Анализ анодных кривых показывает, что значение коэффициента b уравнения Тафеля при температурах измерений более 50°C в зависимости от параметров термообработки образцов находится в диапазоне $b = 50\text{--}83 \text{ мВ/дек}$, а при температуре измерений 25°C находится в диапазоне $b = 60\text{--}150 \text{ мВ/дек}$. Причем, если влияние температуры измерений на параметр b при переходе от $T_{\text{изм}} = 50^\circ\text{C}$ до $T_{\text{изм}} = 90^\circ\text{C}$ незначителен, то другой параметр активности анода плотность тока при $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ) при таком переходе увеличивается почти на порядок. Таким образом можно предположить, что адсорбционные токи ЦВА больше связаны с влиянием на коэффициент b в РВК, а плотность тока при $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ) определяется дополнительно еще и другими факторами, например температурой термообработки.

Каталитическая композиция Ir–Ru–Mo–Ti

На первом этапе исследования катализатора было определено содержание кислорода в плазме аргона при магнетронном распылении композитной мишени, при котором обеспечивается максимальная активность анода в реакции выделения кислорода. Для данного катализатора это значение было 50% O_2 в плазме Ar. На следующем этапе исследовано влияние температуры последующей термообработки образцов на воздухе на активность анодов. Методика таких электрохимических измерений описана выше. На рис. 3 представлены циклическая вольтамперограмма (ЦВА)

каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti на титановой подложке при различных температурах термообработки образцов анодов на воздухе $T_{\text{то}}$ в течение 1 ч. Показано также влияние температуры измерений (рис. 1а–1в). Каталитическая композиция Ir–Ru–Mo–Ti ($m_s = 0.324 \text{ мг/см}^2$) получена путем распыления окисно-рутений-титанового анода (ОРТА) с включением вставок Ir и Mo для его модификации. При этом доля кислорода в плазмообразующем газе составляла 50%.

Анализ ЦАВ показывает, что адсорбционные токи в пересчете на массу катализатора также зависят от температуры последующей термообработки на воздухе, однако также мало изменяются после повышения температуры измерений $T_{\text{изм}} > 50^\circ\text{C}$. Однако они почти в 1.5 раза превосходят аналогичные адсорбционные токи для каталитической композиции Ir–Mo–Cr.

На рис. 4 показана АВА этого же образца композиции Ir–Ru–Mo–Ti в координатах E – i и $\lg i$ – E . В табл. 2 представлены результаты обработки кривых $\lg i$ – E для определения параметров активности анодов – коэффициент b уравнения Тафеля, а также плотности тока при потенциале $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ). Данные приведены для различных температур термообработки $T_{\text{то}}$ и температуры раствора электролита. Сравнение показывает, что повышение адсорбционных токов (рис. 3) приводит к снижению наклона b до значений $b = 40\text{--}60 \text{ мВ/дек}$, что ниже по сравнению катализатором Ir–Mo–Cr. Однако это не приводит к повышению активности Ir–Ru–Mo–Ti-катализатора в РВК при $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ). Эти токи при $T_{\text{изм}} = 90^\circ\text{C}$ почти на порядок ниже, чем для каталитической композиции Ir–Mo–Cr. Таким образом, можно

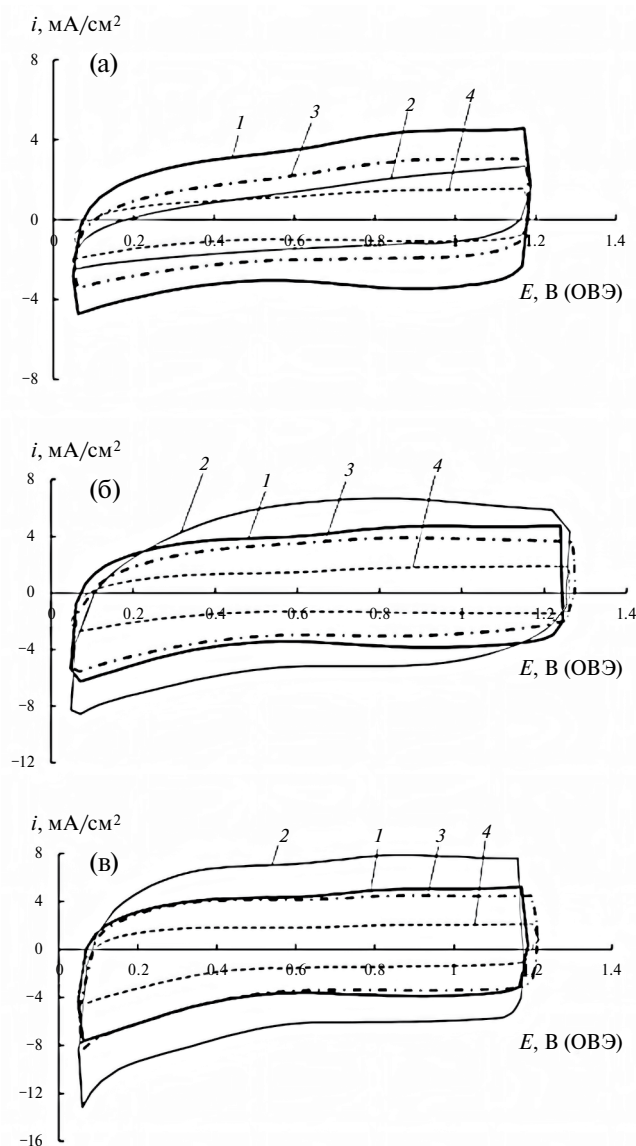


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti ($m_s = 0.324$ мг/см²). 50% O₂ в плазме Ag. $T_{то}$, °C: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350. Раствор электролита 0.5 M H₂SO₄. $T_{изм}$, °C: а – 25, б – 50; в – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

предположить, что адсорбционные токи указывают на количество каталитических центров, которые определяют наклон $\lg i - E$ в области высоких токов. Однако активность катализатора в РВК при высоких анодных токах (ток при $E = 1.55$ В (ОВЭ)) определяется функциональными особенностями самого катализатора, т.е. составом катализатора и условиями получения (в том числе температурой последующей термообработки катализатора на воздухе).

Гальваностатические кривые, снятые при анодной плотности тока $i = 20$ мА/см², показывают, что потенциал анодной поляризации мало изменяется, а анод на основе Ir–Mo–Cr имеет большую активность.

Следует учитывать, что распыление металлов из композитных мишеней имеет свои особенности, связанные с различными значениями индивидуальных скоростей распыления материалов V_i составной мишени (приведенной к атомному весу А). Например, для некоторых материалов их значения V_i представлены в табл. 3. Для оценки удельного содержания компонентов m_s в каталитической композиции при распылении составной мишени использовали параметр α – доля площади компонента в зоне распыления составной мишени.

Как видно из таблицы, иридий имеет самую высокую скорость распыления и даже при незначительной доле его в площади сегмента зоны распыления α_{Ir} его массовая доля в составе каталитической композиции m_s^{Ir} будет больше, чем его доля в площади поверхности α . Например, оценка удельного содержания иридия m_s^{Ir} в исследуемом катализаторе Ir–Mo–Cr показала, что при общем его содержании 0.321 мг/см² содержание иридия составило $m_s^{Ir} = 0.109$ мг/см², содержание молибдена $m_s^{Mo} = 0.16$ мг/см², содержание хрома $m_s^{Cr} = 0.051$ мг/см².

Данные энерго-дисперсионного анализа композиции Ir–Mo–Cr показали, что массовая доля иридия составляет 27%.

На рис. 5 показаны увеличенные изображения каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($m_s = 0.321$ мг/см²).

Как видно, формируется наноструктурированный каталитический слой на микронразмерной структуре Ti-подложки. Толщина самого каталитического слоя в данном случае составляет около 0.3 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активность катализаторов анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной зависит, прежде всего, от характеристик каталитического покрытия. Биметаллические катализаторы, которые часто обладают электронными и химическими свойствами, отличными от свойств их исходных металлов, могут демонстрировать улучшенные характеристики. Известна высокая активность рутения и иридия

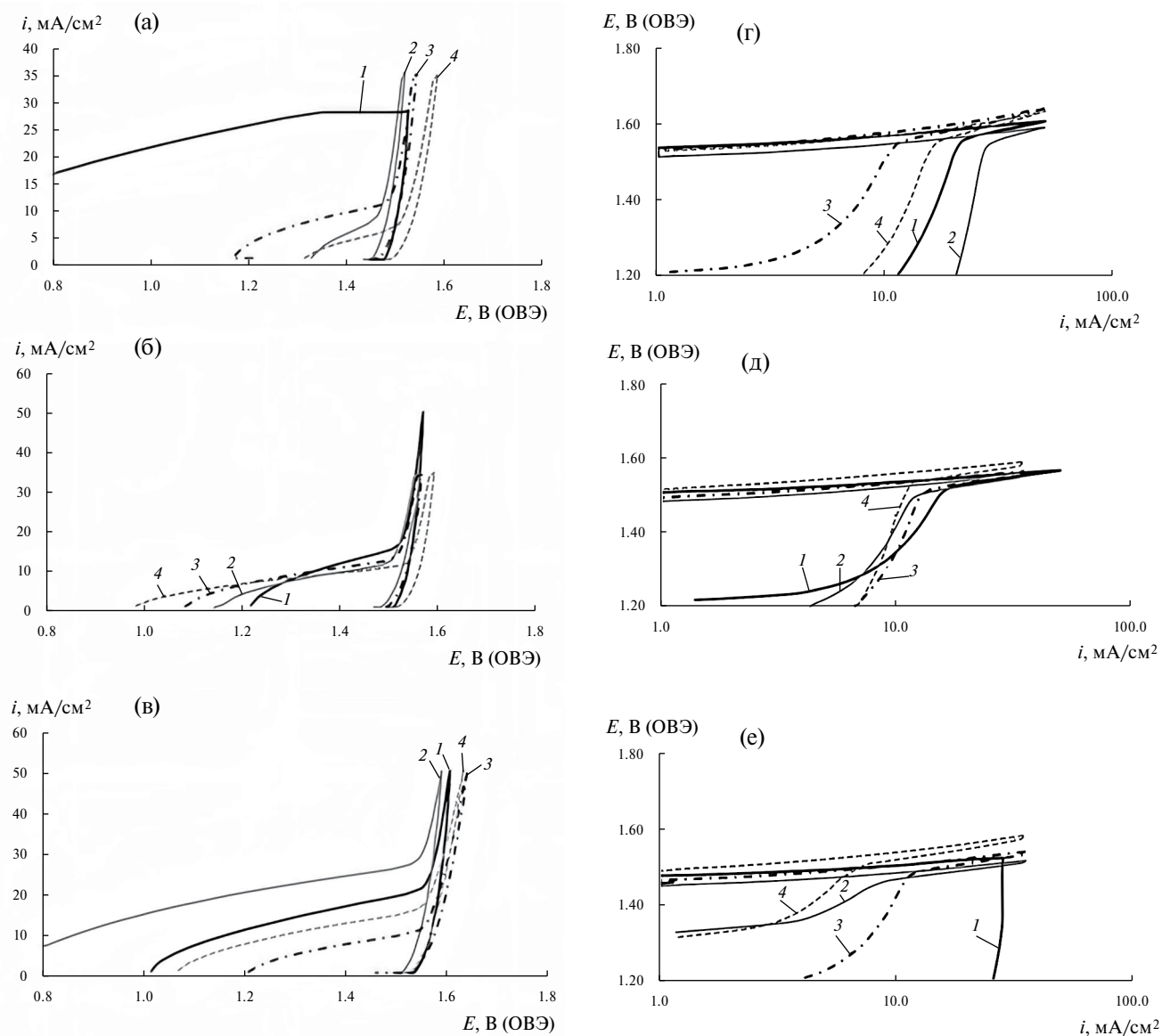


Рис. 4. Вольтамперограмма Ir–Ru–Mo–Ti анода ($m_s = 0.324$ мг /см²). 50% O₂ в плазме Ar. $T_{\text{то}}$, °C: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350. Раствор электролита 0.5 М H₂SO₄. $T_{\text{изм}}$, °C: а – 25, б – 50; в – 90, г – 25, д – 50, е – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

Таблица 2. Параметры активности анодов Ir–Ru–Mo–Ti катализатора на титановой фольге при различных температурах термообработки и температурах измерений

$T_{\text{изм}}$, °C	25		50		90	
$T_{\text{то}}$, °C	В, мВ/дек	i ($E = 1.55$ В)	В, мВ/дек	i ($E = 1.55$ В)	В, мВ/дек	i ($E = 1.55$ В)
без	40	22	37	32	45	25
250	50	30	72	13	45	15
300	65	12	44	30	53	20
350	79	18	42	17	64	28

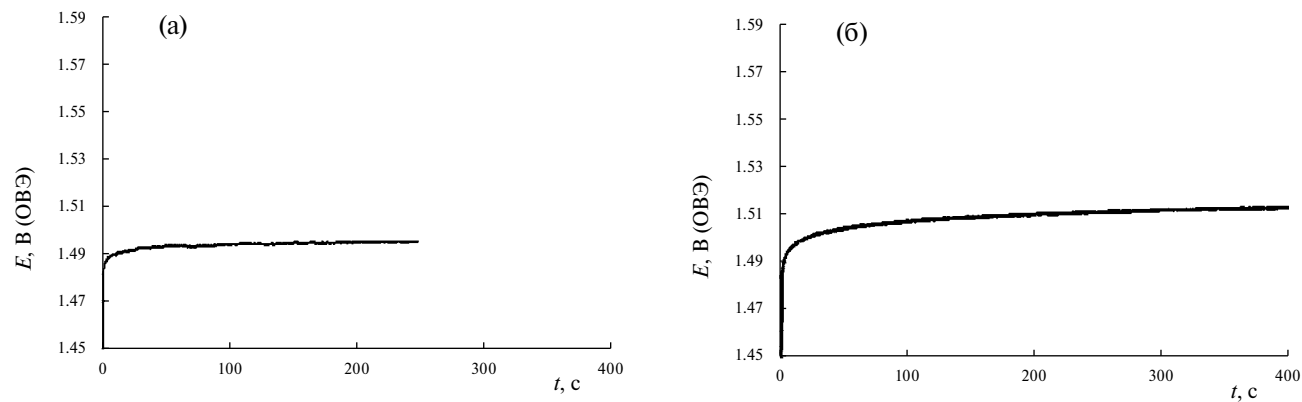


Рис. 5. Анодные гальваностатические характеристики ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$): а) Ir–Mo–Cr анода, синтезированного при 25% кислорода в плазме аргона и термообработке на воздухе ($T_{\text{то}} = 250^\circ\text{C}$). б) Ir–Ru–Mo анода, синтезированного при 50% кислорода в плазме аргона и термообработке на воздухе ($T_{\text{то}} = 250^\circ\text{C}$). Раствор электролита 0.5 М H_2SO_4 . $T_{\text{изм}} = 90^\circ\text{C}$.

(точнее, оксида рутения и оксида иридия) в РВК (OER), которая убывает в следующем ряду [24]: $\text{Ru} \approx \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb}$.

Иридий уже давно считается самым активным катализатором для реакции выделения кислорода при электролизе воды с протонообменной мембраной, однако его высокая стоимость и низкая доступность ограничивает его применение в крупномасштабных процессах. Поэтому добавка более доступного функционального разбавителя призвана привести к снижению его стоимости при сохранении высокой активности. Твердый раствор или сплав образуется, когда два металла находятся очень близко в периодической таблице. Если рассматривать иридий, то Мо и Сг как добавки металлов расположены далеко от него в периодической системе. В этом случае при их взаимодействии обычно образуются различные интерметаллические соединения, т.е. два или более элементов (имеющих различные кристаллические структуры) объединяются вместе с образованием твердого соединения, имеющего кристаллографическую структуру, связь, состав и свойства, отличные от составляющих элементов. Такие структуры могут быть получены методами “мокрой химии” путем восстановления их солевых предшественников. В этом случае восстановительные потенциалы металлов играют ключевую роль в определении окончательной структуры и состава, и здесь есть ограничения. Например, трудно сформировать необходимую структуру бинарного катализатора из-за более высокого восстановительного потенциала благородных

металлов, чем, например, у Мо или Сг. В этом случае сначала восстанавливаются благородные металлы, а второй компонент затем осаждается в виде оболочки поверх сердцевины из благородного металла. Этот факт не всегда позволяет получить нужный катализатор по составу.

Таблица 3. Индивидуальные скорости распыления металлов при различном содержании кислорода в плазме аргона $\gamma(\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar}))$ (ток магнетрона для Ir – 0.04 А, для остальных металлов – 0.15 А).

$\gamma, \text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$	$V, \text{мкг}/(\text{А см}^2 \text{ мин})$			
	Ir	Mo	Ti	Cr
0	3.20	1.53	0.42	1.4
0.25	2.89	–	0.03	–
0.5	2.58	–	0.03	–
0.75	2.01	0.21	0.03	–

Таблица 4. Расчет удельного содержания компонентов каталитической композиции Ir–Mo–Cr

Компонент	Mo	Ir	Cr	Ir–Mo–Cr
A	0.6	0.2	0.2	1
$V, \text{мкг}/(\text{А см}^2 \text{ мин})$	1.53	3.2	1.4	6.13
V_i/V_Σ	0.25	0.52	0.23	1
$\alpha(V_i/V_\Sigma)$	0.15	0.104	0.046	0.3
$\alpha(V_i/V_\Sigma)$	0.5	0.34	0.16	1
$m_s, \text{мг}/\text{см}^2$	0.16	0.109	0.051	0.321

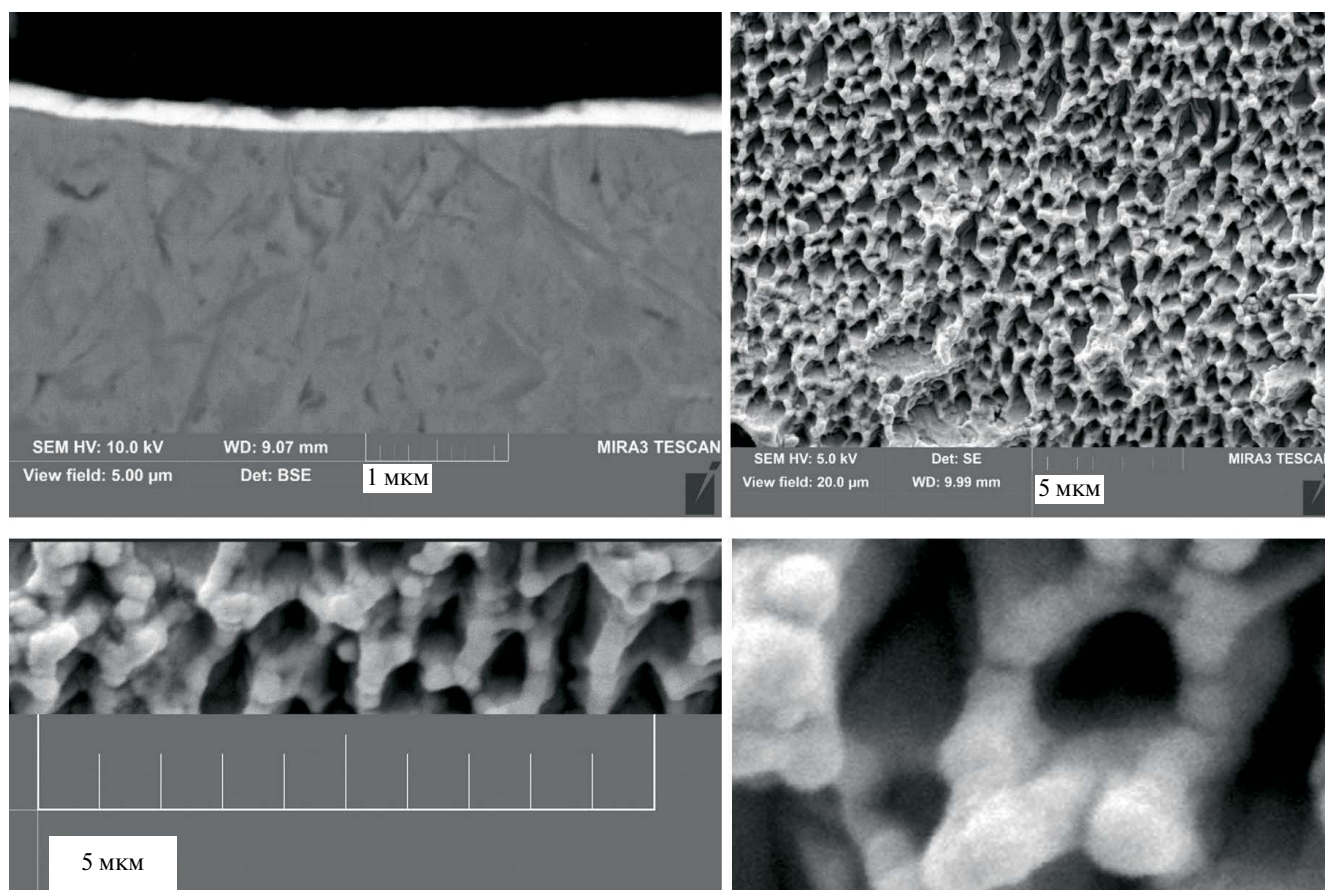
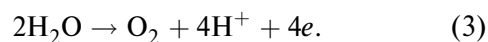
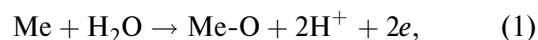


Рис. 6. Увеличенные изображения каталитической композиции Ir–Mo–Cr на титановой подложке $T_{\text{то}} = 500^\circ\text{C}$ анода ($m_s = 0.321 \text{ мг/см}^2$) 25% O_2 в плазме Ar.

При магнетронном нанесении катализатор формируется на поверхности носителя за счет конденсации потоков атомного пара, образующегося за счет распыления композитной мишени в среде плазмообразующего и реакционного газа. Однако трудно заранее знать, как будут изменены электронные и химические свойства конкретной биметаллической поверхности по сравнению с исходными металлами. Могут образовываться гетероатомные связи, что приводит к модификации его электронной структура за счет эффекта Лиганда. Кроме того, геометрия биметаллической структуры обычно отличается от геометрии исходных металлов, например, изменяется средняя длина связей металл-металл, что приводит к эффекту деформации, который, как известно, изменяет электронную структуру металла за счет изменения перекрытия орбиталей [24]. В любом случае каталитическую активность трудно спрогнозировать. В связи с этим электрохимические методы определения каталитической активности композитного катализатора, синтезированной

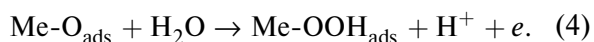
на титановом носителе в магнетроне, дают прямой ответ об эффективности такого подхода к созданию катализатора.

Механизм выделения кислорода на аноде до сих пор не изучен досконально и имеет ряд предполагаемых механизмов. В одном из механизмов кислородной реакции рассматривается образование поверхностных окислов, гидроокисей или оксигидратов с металлом электрода, т. е. образование хемосорбированных кислородных слоев при анодных потенциалах. В общем виде процесс можно описать уравнениями:



Имеющихся экспериментальных данных оказалось недостаточно для того, чтобы сделать выбор между указанными выше механизмами кислородной реакции.

В более поздних исследованиях было высказано предположение, что стадией, определяющей скорость РВК, является формирование частиц гидропероксидного типа (ООН) на металлических поверхностях, которые частично окислены и способствуют процессу депротонирования, показанному в уравнении (3).



На кинетику реакции сильно влияют морфология поверхности и материал катализатора. В некоторых исследованиях предполагалось, что Me является активным центром, связанным с топологическим дефектом на пленке, и коррелирует сильную связь Me–ОН с растрескавшейся оксидной пленкой, которая позволяет большему количеству протонов проникать в объем катализатора вдоль дефектов [24]. То есть реакция в основном происходит на дефектах поверхности или активных центрах, поэтому скорость реакции будет зависеть от количества таких доступных центров на поверхности электрода. О количестве таких доступных центров могут говорить адсорбционные токи в анодной области потенциалов ЦВА (рис. 1 и рис. 3). Как видно, изученные каталитические покрытия Ir–Mo–Cr имели удельное содержание 0.321 мг/см² и толщину около 300 нм. Можно видеть, что формируется пористое покрытие, которое определяет высокую поверхностную и объемную концентрацию каталитических центров реакции выделения кислорода (рис. 5). При этом содержание самого дорогостоящего компонента — иридия, исходя из индивидуальных коэффициентов распыления компонентов и площади в торообразной зоне распыления, можно оценить в 0.1 мг/см². Таким образом, даже при такой малой закладке иридия электрод проявляет высокую активность, которая должна быть подтверждена испытаниями в электролизной ячейке. Для этого необходимо сформировать более толстое покрытие на фронтальной поверхности пористого титанового электрода.

При анализе ЦВА-образцов с разными режимами термообработки при различных температурах раствора электролита можно выделить три наиболее интересных для дальнейших исследований образца: образец без ТО, при ТО 250°C

и 500°C. Эти образцы показали максимальное значение плотности тока в зоне адсорбции кислорода, а значит, что предположительно они будут иметь максимальную электрохимически активную поверхность. Однако активность катализатора определяет не только наклон b прямолинейного участка уравнения Тафеля $E - \lg i$, но и максимальные токи на этом участке (в нашем случае это плотность тока при $E = 1,55$ В (ОВЭ)). Такие токи характеризуют вторую стадию РВК — депротонизации поверхности, которая определяется составом и структурой каталитического покрытия.

Анодные вольтамперограммы при температуре термостатирования 50°C показали, что активность всех образцов повышается, однако можно выделить образец с ТО 500°C, скорость РВК, на котором оказалась наибольшей. Этот же образец имел и высокие адсорбционные токи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты разработки и исследования катализаторов анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной. Для нанесения каталитических слоев на титановый носитель использован магнетронный метод распыления композитных мишеней в вакууме. В качестве основного катализатора использовался иридий и рутений, а в качестве функциональных добавок молибден, хром, титан. Изучены электрохимические и структурные характеристики каталитических покрытий. Методами вольт-амперометрии получены циклические вольт-амперные и анодные характеристики каталитических композиций, в том числе при различных температурах последующей термообработки на воздухе, а также различных температурах измерений. Определены тафелевские наклоны вольт-амперных характеристик композитных анодов, а также анодные токи РВК при потенциале 1.55 В (ОВЭ). Показано, что минимальные наклоны получены для каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti ($b = 40\text{--}63$ мВ/дек), а максимальные токи для каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($i = 100\text{--}110$ мА/см² при $E = 1.55$ В (ОВЭ)). Показано, что величина адсорбционных токов ЦВА в анодной области потенциалов коррелирует с коэффициентом b уравнения Тафеля $E - \lg i$ и определяет количество каталитических центров для стадии депротонизации РВК. Однако активность катализатора в РВК определяется не только количеством

таких центров, а в основном функциональными особенностями самого катализатора, т.е. составом катализатора и условиями его получения (в том числе температурой последующей термообработки катализатора на воздухе). Более высокую активность в РВК имеют каталитические композиции на основе иридия с добавками молибдена, а также хрома. Структурные исследования показали, что при магнетронном распылении композитных мишеней даже при небольших закладках катализатора формируются дисперсные структуры, которые на реальных пористых титановых анодах должны формироваться на фронтальной поверхности с большим содержанием катализатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам МГУ имени М. В. Ломоносова за проведение структурных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование не получило внешнего финансирования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Автор С.И. Нефедкин проводил теоретические расчеты, планировал эксперимент и обрабатывал полученные результаты, написал текст; авторы А.В. Рябухин, В.Е. Елецких, Р.Г. Болдин проводили электрохимические исследования, участвовали в нанесении магнетронных покрытий; авторы М.А. Климова, В.Д. Михневич обрабатывали результаты экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедкин, С.И. *Автономные энергетические установки и системы*. М.: Изд. МЭИ, 2018. 220 с. ISBN 978-5-7046-1847-8
2. Кулешов, Н.В., Попов, С.К., Захаров, С.В., Нефедкин, С.И., Кулешов, В.Н., Петин, С.Н., Роголев, А.Н., Фатеев, В.Н. *Водородная энергетика: Учебник*. М.: Изд. МЭИ, 2021. – 546 с. ISBN 978-5-7046-2438-7
3. <https://newatlas.com/energy/worlds-largest-offshore-wind-farm-hornsea-first-power/>.
4. Park, S., Shao, Y., Liu, J., and Wang, Y., Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9331.
5. Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., and Stolten, D., A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 4901.
6. Kadakia, K., Datta, M.K., Velikokhatnyi, O.I., Jampani, P., Park, S.K., Saha, P., Poston, J.A., Manivannan, A., and Kumta, P.N., Novel (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 3001.
7. Kadakia, K., Datta, M.K., Velikokhatnyi, O.I., Jampani, P.H., and Kumta, P.N., Fluorine doped (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electro-catalyst for oxygen evolution via PEM based water electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 664.
8. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 159.
9. Yagi, M., Tomita, E., and Kuwabara, T., Remarkably high activity of electrodeposited IrO₂ film for electrocatalytic water oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 579, p. 83.
10. El Sawy, E.N. and Birss, V.I., Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition, *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, p. 8244.
11. Xu, J., Liu, G., Li, J., and Wang, X., The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 105.
12. Mayousse, E., Maillard, F., Fouda-Onana, F., Sicardy, O., and Guillet, N., Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36 (17), p. 10474.
13. Wu, X., Tayal, J., Basu, S., and Scott, K., Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 14796.
14. De Pauli, C.P. and Trasatti, S., Electrochemical surface characterization of IrO₂+SnO₂ mixed oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 396, p. 161.
15. De Pauli, C.P. and Trasatti, S., Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 538–539, p. 145.
16. Fierro, S., Kapałka, A., and Comninellis, C., Electrochemical comparison between IrO₂ prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 172.
17. Murakami, Y., Tsuchiya, S., Yahikozawa, K., and Takasu, Y., Preparation of ultrafine IrO₂-Ta₂O₅

- binary oxide particles by a sol-gel process, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, p. 651.
18. Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsypkin, M., and Tunold, R., Electrochemical characterisation of $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ powders as oxygen evolution electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3161.
19. Marshall, A.T., Sunde, S., Tsypkin, M., and Tunold, R., Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, p. 2320.
20. Song, S., Zhang, H., Ma, X., Shao, Z., Baker, R.T., and Yi, B., Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 4955.
21. Tolstoy, V.P., Kaneva, M.V., Lobinsky, A.A., and Koroleva, A.V., Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium, *J. Alloys and Compounds*, 2020, vol. 834, p. 155205.
22. Нефедкин, С.И., Климова, М.А., Рябухин, А.В., Чижов, А.В., Левин, И.И. Каталитические композиции, полученные в магнетроне из композитных мишеней для электродов топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной. *Российские нанотехнологии*. 2021. Т. 16. № 4. С. 126.
23. Нефедкин, С.И., Климова, М.А., Коломейцева, Е.А., Клочнев, М.К., Левин, Э.Е., Петрий, О.А. Дисперсные катализаторы на основе Pt и Ir, синтезированные в магнетроне, для электролизеров воды с твердым полимерным электролитом. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 321. <https://doi.org/10.7868/S04248570170301122>
24. Sudipta, De, Zhang, Jianguang, Luque, Rafael, and Yan, Ning, Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 3314