

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ТЕХВ

_____ О.В. Лінючева

« ____ » ____ 05 ____ 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

**на тему: «Високоєфективний електролізер на основі протонпровідної
мембрани для генерації водню та кисню»**

Виконав:

студент IV курсу, групи ХЕ-61м
Колосовський Ярослав Вікторович _____

Керівник:

Доцент, кандидат технічних наук,
Мотронюк Т.І. _____

Консультант

Провідний науковий співробітник,
доктор хімічних наук,
Пірський Ю.К. _____

Рецензент:

Старший науковий співробітник,
кандидат технічних наук,
Манілевич Ф.Д. _____

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 161 Хімічні технології та інженерія
(Енергоефективна технічна електрохімія та захист металів від корозії)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О.В.Лінючева

«__»__05_____2018 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Колосовському Ярославу Вікторовичу

1. Тема дисертації «Високоєфективний електролізер на основі протонпровідної мембрани для генерації водню та кисню», науковий керівник дисертації Мотронюк Тетяна Іванівна, к. т. н., доцент, затверджені наказом по університету від «_23_»__04_____2018 р. №_1208-с_____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження: високоєфективний електролізер на основі протон провідної мембрани для генерації водню та кисню

4. Предмет дослідження: енергетичні характеристики мембранно-електродних блоків.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1). Синтезувати високоєфективні катодні наноструктурні Pt/C та анодні нанодисперсні Іг каталізатори воднево-кисневого електролізера та дослідити вплив складу рідкої фази та методів синтезу на кінцеві характеристики отримуваних електрокаталізаторів. 2). Розробити методики приготування каталітичного чорнила для катодного, анодного електродів воднево-кисневого електролізера та на їх основі створити мембранно-електродний блок з протонпровідними мембранами зі стабільними характеристиками. 3). На основі розробленого мембранно-електродного блока розробити діючий лабораторний макет воднево-кисневого електролізера з полімерною протонпровідною мембраною та дослідити електрохімічні характеристики.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу
Презентація PowerPoint 24 слайди

7. Орієнтовний перелік публікацій

1). Ю. Пірський, Т. Панчишин, Я. Колосовський Кисневий електрод мембранно електродного блоку електролізу води на основі протонпровідної мембрани // VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 11-13 квітня, 2018, Київ С.97

2). Ю. Пірський, Т. Панчишин, Я. Колосовський Високоєфективний електролізер на основі протонпровідної мембрани для генерації водню та кисню // VIII Український з'їзд з електрохімії за участю закордонних вчених та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячених 100-річчю Національної академії наук України, 4–7 червня, 2018, Львів. (в друці).

3). Ю. Пірський, Т. Панчишин, Я. Колосовський Особливості синтезу нанорозмірних Pt- та Ir- анодних електрокаталізаторів виділення кисню // XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних вчених 17 – 20 вересня, 2018, Дніпро. (в друці).

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2. Матеріали та методика дослідження. 3. Експериментальна частина	Пірський Ю.К., Провідний науковий співробітник		

9. Дата видачі завдання 23 квітня 2018 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Пошук літературних даних		
2	Проведення попередніх досліджень		
3	Синтез катодних наноструктурних Pt/C та анодних нанодисперсних Ir каталізаторів		
4	Фізико-хімічні дослідження електрокаталізаторів		
5	Розробка методики приготування каталітичного чорнила для електродів електролізера		
6	Розробка та дослідження електрохімічних характеристик мембранно-електродного блока електролізера		
7	Обробка результатів дослідження		
8	Написання роботи		

Студент

Я. В. Колосовський

Науковий керівник дисертації

Т. І. Мотронюк

Реферат

Магістерська дисертація Колосовського Я.В. на тему «Високоєфективний електролізер на основі протон провідної мембрани для генерації водню та кисню» – К: НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», 2018, 87 с, рис. 31, таблиць 11, літературних джерел – 67.

Розроблено та досліджено високоєфективний електролізер на основі протон провідної мембрани для генерації водню та кисню. Платиновмісні та іридієві каталізатори для електролізера отримували за допомогою поліольного та конденсаційного методів в «Інституті загальної неорганічної хімії» НАН України. Для катодних електродів використовували в якості носія нанодисперсну сажу Vulcan XC-72. На основі досліджень впливу кількості електрокаталізаторів, товщини мембрани та типу газодифузійних шарів на експлуатаційні характеристики електролізерів, розроблено методику формування мембранно-електродного блоку для високоєфективного електролізера. Нанесення каталізаторів, з каталітичних чорнил, на газодифузійний шар проводили за допомогою аерографа. Визначено фізико-хімічні властивості каталізаторів та досліджено енергетичні характеристики розроблених мембранно-електродних блоків. Показано, що додавання полівінілпіролідону в реакційне середовище під час синтезу іридієвої черни збільшує дисперсність отриманого каталізатору.

Розроблені в роботі методи синтезу електрокаталізаторів є перспективними для використання їх у створенні ефективних систем постачання та акумулювання енергії.

Ключові слова: електролізер, водень, кисень, протонпровідна мембрана, мембранно-електродний блок, рентгенофазовий аналіз, електрокаталізатор.

Abstract

Master's thesis Kolosovsky Ya.V. on the topic "Highly effective electrolyzer based on the protonexchange membrane for generation of hydrogen and oxygen" - K: NTUU "KPI them. I. Sikorsky, 2018, 87 s, Fig. 31, tables 11, literary sources - 67.

A highly efficient electrolyzer based on the proton conductive membrane for hydrogen and oxygen generation was developed and investigated. Platinum and iridium catalysts for the electrolyzer obtained using poliol and condensation methods in the "Institute of General Inorganic Chemistry" NAS of Ukraine. Vulcan XS-72 nanodisperse soot was used as a carrier for cathode electrocatalysts. Based on studies of the impact number electrocatalysts, membrane thickness and type of gas-diffusion layers on the performance of electrolysis, the method of forming membrane-electrode unit for highly efficient electrolyzer. The application of catalysts, from catalytic inks, to the gas diffusion layer was carried out using an airbrush. Physical and chemical properties of catalysts are determined and energy characteristics of the developed membrane-electrode blocks are investigated. It was shown that the addition of polyvinylpyrrolidone in the reaction medium during synthesis reduces mobility of iridium catalyst dispersion obtained.

The methods of synthesizing electro-catalysts developed in this work are promising for their use in creating efficient systems of supply and accumulation of energy.

Keywords: electrolysis, hydrogen, oxygen, protonexchange membrane, membrane electrode unit, X-ray analysis, electrocatalysts.

ВСТУП ... 9

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Електрохімічні системи з твердим полімерним електролітом	11
1.2 Паливні елементи.....	13
1.2.1 Паливні елементи з протонпровідною мембраною	20
1.3 Електролізери води з твердим полімерним електролітом.....	21
1.3.1 Будова комірки електролізера з ТПЕ.....	22
1.3.2 Твердополімерний електроліт	24
1.3.3 Каталізатори ТПЕ електролізерів.....	26
1.3.4 Вуглецевий носій каталізаторів катодних процесів.....	29
1.3.5 Синтез електрокаталізаторів на вуглецевому носії	30
1.3.6 Газодифузійні електроди, колектори струму.....	35
ВИСНОВОК ОГЛЯДУ ЛІТЕРАТУРИ.....	36
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ.....	38
2.1 Підготовка хімреактивів та розчинів.....	38
2.2 Фізико-хімічні дослідження електрокаталізаторів	38
2.2.1 Електронна мікроскопія	38
2.2.2 Рентгенофазовий аналіз	39
2.2.3 Термогравіметричний аналіз.....	40
2.3 Вивчення енергетичних характеристик електролізера	40
2.4 Синтез високоактивних Pt/C електрокаталізаторів	41
2.4.1 Підготовка вуглецевого носія	41
2.4.2 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням етиленгліколю та формальдегіду	41
2.4.3 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням диметилсульфоксиду та формальдегіду.....	42
2.4.4 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням етиленгліколю, етилового спирту та NaBH_4	43
2.4.5 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням етиленгліколю та МХО	43

2.4.6	Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням етиленгліколю, формальдегіду та МХО	44
2.4.7	Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням диметилсульфоксиду, формальдегіду та МХО	44
2.4.8	Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням диметилсульфоксиду, етилового спирту та NaBH_4	45
2.4.9	Синтез анодного електрокаталізатору конденсаційним методом.....	47
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....		48
3.1	Результати фізико-хімічних досліджень синтезованих каталізаторів	48
3.1.1	Електронна мікроскопія	48
3.1.2	Результати рентгенофазового аналізу	50
3.1.3	Термогравіметрія	51
3.2	Розробка і випробування мембранно-електродних блоків.....	51
3.2.1	Методика виготовлення мембранно-електродних блоків для електролізера з твердим протонпровідним електролітом	51
3.2.2	Підготовка мембран.....	52
3.2.3	Приготування каталітичної композиції та її нанесення	52
3.2.4	Методика приготування 5-шарового мембранно-електродного блоку для електролізера	53
3.2.4.1	Приготування каталітичних чорнила для катода (водень).....	53
3.2.4.2	Приготування каталітичних чорнила для анода (кисень)	54
3.2.4.3	Нанесення каталітичного чорнила на графітовий папір для катода і анода	54
3.2.4.4	Формування мембранно-електродного блоку.....	56
3.2.5	Збірка комірки електролізеру.....	58
3.3	Методика дослідження електричних та енергетичних характеристик одиної комірки електролізеру	60
3.4	Результати випробувань мембранно-електродних блоків	61
3.4.1	Вплив складу і структури анодної електрокаталітичної композиції на роботу елемента.....	61
3.4.2	Ресурсні випробування МЕМБ електролізеру.....	66
3.4.3	Вплив кількості каталізатору в анодній композиції на роботу елемента	67

3.4.4	Вплив товщини та типу протонпровідної мембрани на роботу елемента	69
3.4.5	Дослідження різних газодифузійних шарів	70
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ		72
ВИСНОВКИ.....		78
РЕКОМЕНДАЦІЇ ПО ПРАКТИЧНОМУ ВИКОРИСТАННЮ		81
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....		82
ДОДАТОК А		
ДОДАТОК В		

ВСТУП

В наш час спостерігається постійне зростання потреб підприємств енергетики, харчової, скляної, хімічної, напівпровідникової промисловості та металургії в чистому водні. Інтерес до електролітичного способу розкладання води пояснюється простотою і надійністю водних електролізерів, високою чистотою кисню і водню, що генерується, можливістю отримання газів під високим тиском, безпосередньо на виході з електролізера, високим ресурсом роботи електролізера і невичерпністю джерела водню - води.

В останні роки - в рамках концепції водневої енергетики і технології утворився потужний ринок споживання водню, що призвело до виникнення безлічі фірм, що виробляють електролізні установки. У ряді країн з'явилися зовсім нові напрямки використання низькотемпературних електролізерів: забезпечення паливних елементів паливом і окисником; станції заправки автомобілів воднем; акумулювання енергії відновлювальних джерел; проекти зі згладжування пікових навантажень електростанцій і впровадження водню в енергетику великих регіонів.

У порівнянні з електролізером на основі лужного електроліту, електроліз води в електролізері з твердим полімерним електролітом (ТПЕ) має ряд переваг, в основному з точки зору екологічності, безпеки і більш високої чистоти одержуваних газів. Також суттєвим недоліком електролізера з лужним електролітом є його високе енергоспоживання. При застосуванні ТПЕ у вигляді тонких мембран, на відміну від комірок з рідким електролітом, є ряд істотних переваг. Комірки з ТПЕ не мають витоків агресивних рідин; відсутня необхідність регенерації електроліту в ході роботи. Відсутність рідкого лужного електроліту різко знижує корозію металевих частин обладнання. В електролізерах з твердополімерним електролітом використовуються високодисперсні порошкові каталізатори, які мають високі значення питомої активної поверхні. Можливе проведення процесу при значних перепадах тиску (мембрана має низьку газопроникність).

Зниження відстані між електродами до товщини мембрани призводить до зменшення омичних втрат; системи з ТПЕ характеризуються високою пожежою і вибухобезпечністю. Однак, відсутність рідкого електроліту створює і певні проблеми. Так, лише ті частинки електрокаталізаторів, що знаходяться в безпосередньому контакті з ТПЕ, можуть приймати ефективну участь в електрохімічному процесі, що вимагає досить складної організації електрокаталітичних шарів.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Електрохімічні системи з твердим полімерним електролітом

До електрохімічних систем з ТПЕ відносяться паливні елементи, електролізери, а також біфункціональні паливні елементи. Основними перевагами електрохімічних систем з ТПЕ є висока ефективність і екологічна чистота, а також низька інерційність, високий ресурс, досить високий рівень вибухо- і пожежобезпеки. Системи з ТПЕ компактні, можуть бути сконструйовані в різних геометричних конфігураціях, малочутливі до ударів, вібрації, радіації, можуть використовуватися в умовах вакууму і невагомості[1].

На відміну від елементів з рідким електролітом, в системах з ТПЕ відсутня необхідність регенерації електроліту в ході роботи (немає розведення електроліту продуктом реакції - водою, і електроліт не реагує з вуглекислим газом, як у випадку лужного електроліту). Відсутність рідкого лужного електроліту різко знижує корозію металевих частин обладнання. Можливе проведення процесу при значних перепадах тиску між анодною і катодною камерами (до 0.6 МПа і більше). Хоча ТПЕ- мембрана тонка, вона має низьку газопроникність і знижує ймовірність змішування реагентів, в порівнянні, наприклад, з лужними елементами. Зниження відстані між електродами до товщини мембрани призводить до зменшення омичних втрат. У системах з ТПЕ використовуються високодисперсні порошкові каталізатори, які мають високі значення питомої активної поверхні [1].

До недоліків систем з ТПЕ можна віднести поки що високу їх вартість, обумовлену, у першу чергу, ціною полімерної електролітичної мембрани. Однак зі зростанням масового виробництва очікується значне зниження вартості мембрани. Також, дорогим компонентом є каталітичні шари на основі металів платинової групи, але в даний час успішно проводяться розробки нових каталітичних шарів зі зниженим вмістом

дорогоцінних металів. Можливо, в майбутньому, завдяки розробкам неплатинових електрокаталізаторів, вдасться і зовсім відмовитися від використання дорогоцінних металів [1].

Основою систем з ТПЕ є полімерна протонобмінна або, як часто її називають в англійській літературі, протонпровідна мембрана. Використовувати органічну катіонообмінну мембрану вперше запропонував Вільям Грабб в 1959 році [2]. Одними з перших електрохімічних пристроїв на основі такого типу мембран були паливні елементи, створені в рамках космічної програми Gemini в кінці 60-х років [3]. Однак використовувані в них мембрани мали невисокий ресурс (близько 2000 годин), і пізніше фірмою DuPont були розроблені більш стабільні мембрани під торговою маркою Nafion.

В даний час застосовуються перфоровані мембрани [4], які володіють відносно низьким опором, високу механічну міцність і найбільшою хімічною стійкістю. Найбільш відома марка такого типу мембран - згаданий вище Nafion фірми DuPont, США. Розробкою, оптимізацією і виробництвом катіонообмінних мембран зайняті також інші найбільші компанії США, Японії, Канади, такі як Dow Chemical (мембрана Dow XUS) [5], Ballard Advanced Materials (мембрана BAM3G) [6], Asahi Glass Co. (Мембрани Flemion [7], Asiplex-S [8]) і ряд інших.

Протонпровідна мембрана являє собою еластичну плівку завтовшки від декількох десятків до декількох сотень мікрон з рівною поверхнею, прозора, безбарвна або злегка жовтого кольору. Мембрана виготовляється з сополімеру тетрафторетилену, що містить щеплені функціональні сульфогрупи, має виняткову хімічну та електрохімічну стабільність, що забезпечує ресурс на рівні кількох десятків тисяч годин. Іонна провідність мембрани забезпечується перенесенням гідратованих протонів по системі фіксованих сульфогруп (рис. 1.1). Гідратована мембрана по кислотним властивостям еквівалентна 10% сірчаній кислоті [9]. При контакті з водою мембрана набухає і відбувається дисоціація іоногенних груп, в результаті чого іони водню отримують можливість "переміщатися" в обсязі полімеру від

одного електрода до іншого. Згідно [10], полімерні ланцюги утворюють кластери, заповнені водою, поверхня кластерів покрита сульфогрупами, що знаходяться на кінцях цих ланцюгів. Перенесення гідратованих протонів між фіксованими в полімері сульфогрупами забезпечує протікання електрохімічної реакції. Разом з гідратованим протоном переносяться молекули води (2.5-4.0 гідратних молекул води в процесі електролізу [10-12] і, як правило, не більше 1-2 молекул в роботі паливного елемента [13-15]).

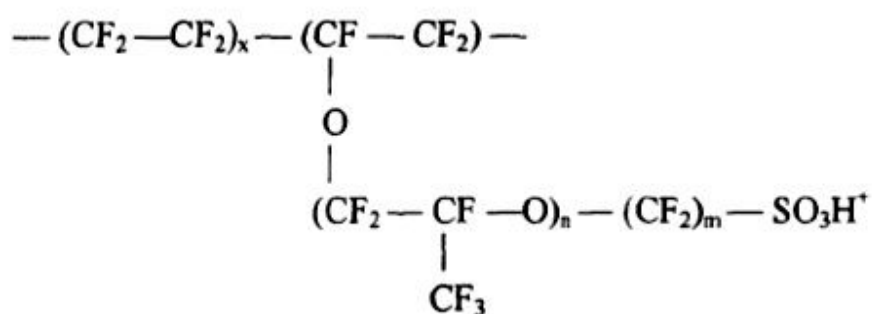


Рис. 1.1 – Структура полімерної електролітичної мембрани

1.2 Паливні елементи

Серед альтернативних джерел електроенергії особливе місце займають паливні елементи. На відміну від акумуляторів, запас палива зберігається поза апаратом, тому збільшення потужності енергосистеми не вимагає істотного збільшення масогабаритних характеристик електрогенеруючого модуля. Паливні елементи є ключовими складовими в реалізації водневої економіки майбутнього. Протягом останніх 20 років паливні елементи не тільки активно замінюють двигуни внутрішнього згоряння, але вже зараз знайшли своє застосування в портативних і стаціонарних енергоустановках.

Існує деяка суперечність щодо того, хто першим описав принцип дії паливних елементів. Згідно з доповіддю Міністерства енергетики США [16] це був німецький хімік Християн Фрідріх Шонбейн, який в 1838 р провів перше наукове дослідження по темі паливного елемента. Ця робота була

опублікована в Філософському Журналі в січневому випуску 1839 року. Однак існує думка, що першим був сер Вільям Роберт Гроув [17], який ввів поняття водневих паливних елементів. Гроув проводив дослідження, занурюючи два платинових електрода на одному кінці в розчин сірчаної кислоти, а два інших кінця, окремо запечатані, в контейнери кисню і водню. Постійний струм протікав між електродами. Вода разом з відповідними газами перебували в запечатаних контейнерах. Гроув зазначив, що рівень води підвищувався в обох трубках під час протікання струму. Наступним кроком стало розуміння того, що, об'єднуючи пари електродів, пов'язаних послідовно, можна отримати більш високу різницю потенціалів. Таким чином, він створив перший паливний елемент, назвавши його газової батареєю.

Наукова конкуренція між Гроувом і Шонбейном тривала багато років, стільки ж, скільки їх власні дослідження. Листи, написані Шонбейном Фарадею між 1836 і 1862 рр. відображають науковий прогрес, досягнутий під час перебування Шонбейна в Балі, про який він повідомив своєму колезі Фарадею, яким захоплювався [18]. Редактор цих листів, Георг В.А. Кальбаум, отримав їх від племінниці Фарадея і сім'ї Шонбейна. Ці листи показують скептицизм автора до наукових експериментів Гроува, які перебували в стадії реалізації. Це було обумовлено тим, що вони не могли зрозуміти, як Гроув зміг отримати енергію через окислення позитивного електрода. Це передбачає, що "справжній" паливний елемент був вперше зроблений Гроувом, а не Шонбейном.

Зворотний процес до того, що протікає в водневому паливному елементі - розкладання води на водень і кисень за допомогою електрики (водний електроліз), був виявлений роками раніше, а саме в 1800 році британськими вченими Сером Ентоні Карлісле і Вільямом Ніхолзоном [19]. Обоє вважають першими вченими, які провели хімічну реакцію, використовуючи електрику. Для їх експерименту була використана батарея Вольта. Вони з'єднали один кінець з пари проводять проводів з електродами батареї, в той час як інший кінець був занурений в соляний розчин. Вода

грала роль провідника і, в результаті, водень і кисень накопичувалися на кінцях електродів.

У 1889 р Людвіг Монд і його помічник Кер Ленджер описали процес отримання нікелю (процес Монд) з перфторованими платиновими електродами [20].

У 1893 році Фрідріх Вільгельм Оствальд, якого вважають засновником фізичної хімії, експериментально визначив взаємозв'язок різних компонентів паливного елемента: електродів, електроліту, окислювача і відновника, аніонів та катіонів [21]. У той же час Гроув зробив припущення, що процес в його газовій батареї перебігав в області контакту між електродом, електролітом і газом, але потрібно більш детальне розуміння цих процесів. Оствальд під час проведення новаторської роботи пов'язаної з фізичними та хімічними реакціями в паливних елементах розкрив загадку газової батареї Гроува. Його дослідження щодо хімії паливних елементів послужило основою для подальших досліджень в цій області.

У 1896 р Вільям В. Жак [22] створив перший паливний елемент практичного застосування, а в 1900 р, Вальтер Нернст вперше застосував цирконій в якості твердого електроліту.

Батарея Гроува складалася з 50 комірок з двовимірними платиновими електродами шириною 31,75 мм. Найбільш важливим спостереженням, зробленим Гроувом, була необхідність в і області дії між газом, електролітом і електродом. Монд і Ленджер були першими, хто вдосконалили комірку Гроува. Електроди були пористими і тривимірної структури, таким чином, вони створили нове покоління паливних елементів. Із закріпленням вугілля як палива, Монд і Ленджер зрозуміли, що вугілля можна використовувати як джерело водню для паливних елементів, всупереч аргументам Гроува, що тільки чистий водень може використовуватися в якості палива. Монд, Ленджер і Оствальд вважали, що водень міг би стати універсальним паливом, таким як вугілля, і, що двадцяте століття стане початком так званої ери електрохімічних двигунів, де цикл Ренкіна для термодинамічних двигунів був би замінений паливними елементами (набагато більш ефективний і без

шкідливих викидів). Але навіть зараз, в двадцять першому столітті, це ще не реалізовано.

Провідними дослідниками кінця дев'ятнадцятого і початку двадцятого століть в області паливних елементів були Вільям В. Жак і Еміль Бор. У 1921 р. Е. Бор побудував перший паливний елемент з розплавленим карбонатним електролітом [23]. В.В. Жак став першим, хто створив системи великої потужності: паливний елемент на 1.5 кВт і паливний елемент на 30 кВт. У 30-ті роки Бор проводив експерименти з твердооксидними електролітами при високій температурі.

На початку 1933 р завдяки розробкам Томаса Френсиса Бекон, можна сказати, що паливний елемент пройшов стадію становлення. Бекон створив перший воднево-кисневий паливний елемент практичного застосування. Паливний елемент перетворив повітря і водень безпосередньо в електрику через електрохімічний процес. Він почав свою роботу, досліджуючи лужний паливний елемент. У 1939 р. він створив комірку з нікелевими електродами, що працює під високим тиском (200 атм), щоб запобігти затопленню пор електродів електролітом. Під час Другої Світової Війни Бекон створив паливний елемент, який міг бути використаний в субмаринах Королівського флоту. У 1958 р. він представив британській національній науково-дослідницькій корпорації лужний паливний елемент з електродами діаметром 25,4 мм. Незважаючи на їх високу вартість, паливні елементи Бекон, підтвердили свою високу надійність і привернули увагу Pratt & Whitney, компанії, яка придбала патент на роботи Бекон по паливному елементу для потреб космічного корабля Apollo. Бекон хотів використовувати недорогі метали, некорозійний електроліт (щоб збільшити час роботи) і високу щільність струму з високою напругою між електродами (для більш високої ефективності). У 1959 р за підтримки компанії Marshall Aerospace, він представив 5 кВт паливний елемент, що складається з 40 комірок з ККД - 60%.

У 1950 р. матеріал, названий тефлоном (політетрафторетилен або ПТФЕ), став доступний. Спочатку він використовувався в паливних

елементах з платиновими електродами і кислотним електролітом, і в паливних елементах з вуглецевими електродами і лужним електролітом. Використання цього важливого матеріалу дозволило створити паливний елемент з рідким електролітом в тій формі, яка і використовується в наші дні.

У 1955 р Томас Граб, хімік, який працював в General Electric Company (GE), змінив звичний дизайн паливних елементів. В якості електроліту він застосував мембрану, зроблену з іонно-обмінного сульфованого полістиролу. Три роки по тому інший хімік з General Electric Леонард Нідрак розробив спосіб нанесення платини на мембрану, яка грала роль каталізатора в реакції окислення водню і відновлення кисню

GE розробила технологію для NASA і McDonnell Aircraft під час програми Gemini. У 1959 році команда на чолі з Гаррі Іхріг розробила 15 кВт трактор Allis-Chalmers на паливних елементах Allis-Chalmers



Рис. 1.2 - Трактор Allis Chalmers на паливних елементах, 1959 р

Він складався з двигуна потужність 20 к.с. з батареєю паливних елементів, що складається з 1008 комірок з напругою в 1 В на кожній. В якості електроліту використовувався гідроксид калію. Як паливо використовувалася суміш газів, головним чином пропан і стислий водень, а кисень використовувався в якості окисника. Цей трактор знаходиться в Smithsonian Institute [24]. На початку шістдесятих років увага була зосереджено на кислотних паливних елементах і платиновому каталізаторі в двох різних напрямках. Один з них було використання полімерного

електроліту, який був простий і надійний. Іншим напрямком стала спроба використовувати палива, отримані безпосередньо з вугілля, який не міг застосовуватися в лужних паливних елементах. Такий тип паливних елементів дозволяв працювати тільки при високих температурах. Паралельно, вчені Броерс і Кетелаар залишили ідею використання оксидних електролітів і запропонували використовувати замість них розплави солей [25,26]. У 1960 р, по закінченні 6 місяців роботи, вони повідомили про створення паливного елемента, що використовує електроліт, який складається із суміші карбонату літію, натрію та/або калію, нанесеної на пористий диск із спеченого оксиду магнію. Робоча температура такого паливного елемента досягла 650 °С.

У 1961 р Г.В. Елмор і Х.А. Таннер створили фосфорно-кислий паливний елемент, описаний в їх роботі під назвою «Середньотемпературні паливні елементи» [27]. Електроліт був сумішшю 35% фосфорної кислоти і 65% кремнієвого пилю, нанесеної на тефлон. Вони відзначили що, на відміну від кислотних акумуляторів, електрохімічне відновлення не відбувалося під час роботи паливного елемента саме по собі. Більш того, ця батарея могла працювати безпосередньо на повітрі замість чистого кисню. Вони заявили, що їх елемент міг працювати протягом 6 місяців при 90 мА/см² і 0.25 В без будь-якого видимого погіршення. У 1962 р. Дж. Вейсбарт і Р. Рука розробили паливний елемент, що працює при температурі 1000 °С, і застосували провідний оксид кераміки з вкрапленнями цирконію (батарея Нернста) разом з твердим електролітом [28]. У 1965 р лабораторія U.S. Army Engineer Research and Development в Форте Бельвоїр (Вірджинія) провела випробування різних паливних елементів з розплавленим карбонатом, виробленим Texas Instruments.

Паливні елементи, створені після 1970 року характеризуються наступними аспектами: зменшення впливу дифузійних обмежень в електродах, щоб отримати велику площу дії (як раніше заявляв Гроув), зменшення вартості каталізаторів, збільшення продуктивності і більш тривалий час роботи. Також мало місце широкомасштабне використання

бензинових палив, при використанні відповідних установок для їх переробки. Таким чином, використовуючи переваги в теплотворної здатності даних палив, ККД фосфорно-кислих паливних елементів досягло 45%, твердо-оксидних - 50% і з розплавом карбонату - 60%.

Через століття після передбачень, зроблених Оствальдом, висока ефективність, об'єднана з низькою емісією шкідливих газів в атмосферу, зробили паливні елементи сильними кандидатами на місце революційних пристроїв в області генерації електроенергії. Питома енергія систем на паливних елементах значно збільшилася за останні 20 років, а саме практично вдвічі для паливних елементів на чистому водні.

У 1990 р Лабораторія реактивного руху НАСА у співпраці з університетом Південної Каліфорнії розробили метанольна батарею.

Сьогодні існує багато виробників, що виготовляють паливні елементи для абсолютно різних потреб [29]. Наприклад, існує багато варіантів використання паливних елементів в автомобільному секторі. Широко поширення вони отримали в літаках, судах, поїздах, автобусах, автомобілях, мотоциклах, вантажівках і вантажопідійомника. Наприклад, більшість автовиробників ведуть інтенсивні розробки в цій галузі (Хонда, Форд, Даймлер-Крайслер, БМВ, АвтоВАЗ і ін.). Є також торгові автомати, сміттєзбирачі і транспортні сигнали, що працюють на паливних елементах. З іншого боку, є зростаючий перспективний ринок для використання паливних елементів в мобільних телефонах, ноутбуках і портативних електричних пристроях. Більш масштабне застосування можливо в лікарнях, відділеннях міліції і банках, у яких є системи паливних елементів для виробництва електричної енергії для власних потреб. Станції водоочистки і сміттєві звалища починають використовувати паливні елементи для перетворення утворюється метану в електрику. Як можна бачити, різноманітність застосування паливних елементів дуже широко.

Світовими лідерами в розробці і виробництві паливних елементів з ТПЕ є американська корпорація Plug Power і канадська фірма Ballard Power Systems Inc.

1.2.1 Паливні елементи з протонпровідною мембраною

Ці паливні елементи функціонують при відносно низьких робочих температурах (до 100 °C). Вони відрізняються високою питомою потужністю, дозволяють швидко регулювати вихідну потужність, можуть бути швидко включені. Недолік цього типу елементів - високі вимоги до якості палива, оскільки забруднене паливо може вивести з ладу мембрану. Номінальна потужність паливних елементів цього типу становить від 1 до 100 кВт.

Паливні елементи з протонпровідною мембраною спочатку були розроблені корпорацією «General Electric» в 1960-х роках на замовлення НАСА. Цей тип паливного елемента використовує твердо полімерний електроліт, названий протонпровідною мембраною. Через протонпровідну мембрану можуть переміщатися протони, але через неї не проходять електрони, в результаті чого між катодом і анодом виникає різниця потенціалів. Через простоту і надійність такі паливні елементи використовувалися в якості джерела енергії на пілотованому космічному кораблі «Gemini».

Цей тип паливних елементів застосовується в якості джерел живлення для широкого спектру різних пристроїв, в т. ч. Дослідних зразків і прототипів, від мобільних телефонів до автобусів і стаціонарних систем харчування. Низька робоча температура дозволяє використовувати такі елементи для живлення різних типів складних електронних пристроїв. Менш ефективно їх застосування в якості джерела тепло- і електропостачання громадських і промислових будівель, де потрібні великі обсяги теплової енергії. У той же час, такі елементи перспективні як автономне джерело електропостачання невеликих житлових будинків типу котеджів, побудованих в регіонах з жарким кліматом.

1.3 Електролізери води з твердим полімерним електролітом

Відомо, що для паливних елементів доцільним є використання в якості палива чистого водню. З цієї точки зору, серед можливих способів виробництва водню одним з найбільш перспективних є електроліз води з ТПЕ, що дозволяє отримувати водень з чистотою більше 99,99%. Крім високої чистоти газів електроліз з ТПЕ характеризують екологічна чистота, високий рівень безпеки, низькі масогабаритні характеристики та енергетичні витрати (до 3,7-3,9 кВт/м³ при густині струму 1 А/см²), високі значення струму струму (до 3 А/см²), вихід за струмом не менше 90%, а також можливість отримання компримованих газів безпосередньо в електролізерах без додаткових енергозатрат.

Розробка електролізерів з ТПЕ історично пов'язана з появою перфторованої протонпровідної мембрани марки Nafion фірми DuPont. Перші електролізери з ТПЕ були створені в 1965 році компанією General Electric і застосовані в рамках американської космічної програми. Крім спеціальних цілей (космічні кораблі, підводні човни і т.п.), електролізери з ТПЕ знайшли своє застосування для потреб цивільної індустрії. В даний час областями застосування електролізерів з ТПЕ, крім використання вироблених ними газів в паливних елементах, є: аналітичне приладобудування (устаткування для газової хроматографії, забезпечення воднем лабораторій), системи корекції водно-хімічного режиму атомних реакторів, водневе різання і зварювання, виробництво особливо чистих речовин для електронної промисловості і т.п. Необхідно відзначити, що при деяких умовах, крім виробництва водню і кисню, в процесі електролізу води з ТПЕ може виділятися озон.

Електроліз води з використанням протонообмінних мембран є привабливим і ефективним методом отримання водню і кисню за низьких температур. Вважається, що дана технологія дуже перспективна для масштабного виробництва водню, а також буде використовуватися для отримання кисню в космосі [30].

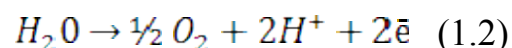
Однак розвиток протонообмінних електролізних систем стримується вартістю компонентів - самої мембрани і дорогіших металів-каталізаторів. До сьогоднішнього дня немає такого недорогоцінного металу, який би підходив, як каталізатор для електролізера з ТПЕ. Тому необхідно зменшити вартість виробництва за рахунок поліпшення характеристик каталізаторів з благородними металами. На водневому електроді платина показує найкращі характеристики, і зазвичай саме її використовують для катода в електролізері з ТПЕ [31, 32]. Більшість втрат пов'язані з електрохімічними процесами на аноді, де відбувається реакція виділення кисню [33]. Тому, створення і оптимізація анодних електрокаталізаторів є дуже важливим етапом для реалізації ефективного електролізера води з ТПЕ. Кисле середовище і високі потенціали на аноді під час процесу електролізу призводять до корозії неблагородних каталітичних металів, таких як *Ni* і *Co* [34]. Pt формує погано провідну оксидну плівку і показує високі значення перенапруги для реакції виділення кисню. Однак електрокаталізатори з *Ir*, *Ru* або їх оксидів показали високу електрокаталітичну активність в реакції виділення кисню [35].

1.3.1 Будова комірки електролізера з ТПЕ

Схематично електролізер з твердим полімерним електролітом можна зобразити наступним чином:



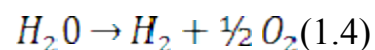
На аноді відбувається виділення кисню:



На катоді відбувається виділення водню:



Сумарна реакція електролізу має вигляд:



Основними компонентами електролізної комірки є ТПЕ-мембрана, катодний і анодний електрокаталітичні шари, (синтезовані в загальну збірку - мембранно-електродний блок), пористі колектори струму і струмопідвідні пластини (рис. 1.3.) Два каталітичних шари відіграють дуже важливу роль в роботі мембранно-електродного блоку ТПЕ електролізера. В системах з ТПЕ основою каталітичних композицій є метали платинової групи і їх оксиди. Особливістю ТПЕ-систем є відсутність рідкого електроліту. В якості електроліту використовується протонообмінна полімерна мембрана на основі сульфованих перфторвуглеродних ланцюгів. Обмінні властивості мембрани обумовлені наявністю SO_3H -групи в полімерному ланцюзі. Заряд переноситься гідратованими протонами.

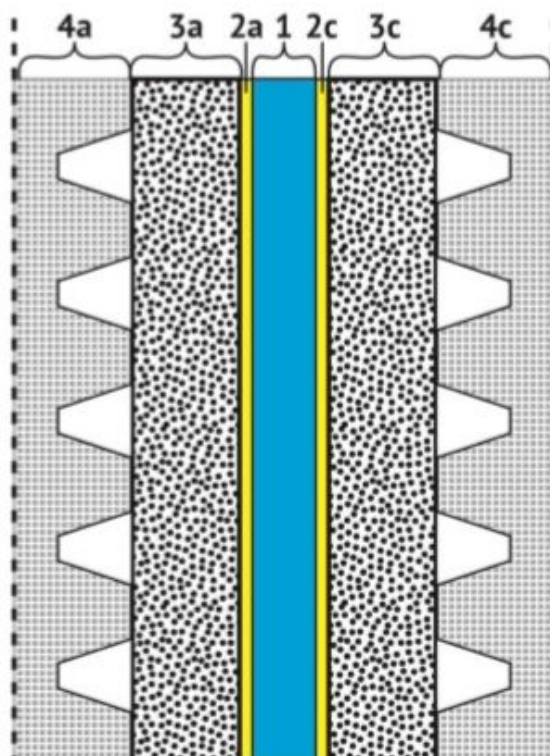


Рис. 1.3 –Схематичне зображення перерізу комірки електролізера з ТПЕ: 1 - протонообмінна мембрана, 2 – електрокаталітичні шари (а - катодний, с – анодний), 3 – пористий колектор струму, газодифузійний шар (а - катодний, с – анодний), 4 – струмопідводи (а – катодна сторона, с – анодна сторона)

Енергетична ефективність процесу електролізу визначається рядом процесів, таких як транспорт води (реагенту) та газів (продуктів реакції) до та від зони реакції, електронний і протонний струм, теплоперенос. В комірках з ТПЕ електричний струм тече від одного струмопідводу (4а на малюнку 1.3) до іншого (4с на малюнку 1.3). Заразом, масоперенос відбувається через пористий колектор струму (3а і 3с на малюнку 1.3). Зокрема, гази, що утворюються під час електрохімічного розкладання води (водень і кисень), транспортуються з каталітичних шарів та збираються канали, зроблені в струмопідводних пластинах. З точки зору якості, колектор струму великої пористості сприятиме більш легкому відведенню газів, але також це збільшить омичний опір пластин і внесе додаткові омичні втрати в точці контакту колектора струму з каталітичним шаром (з одного боку) і колектора струму з струмопідводом (з іншого боку). Тому, необхідна оптимізація структури газодифузійних шарів.

1.3.2 Твердополімерний електроліт

Твердополімерний електроліт (перфторована катіонообмінна мембрана) являє собою еластичну плівку завтовшки від декількох десятків до декількох сотень мікрон з рівною поверхнею, прозору, безбарвну або злегка жовтого кольору. Мембрана виготовляється з тетрафторетилену, що містить щеплені функціональні сульфогрупи (рис. 1.4).

До переваг даного типу мембран відносяться висока хімічна і механічна стійкість при температурах до 150 °С і електропровідність порядку 1.4 См/см^2 при товщині 0,35 мм і температурі 300 К в набряклому стані, газонепроникність і невелика товщина (0.05-0.35 мм). При контакті з водою мембрана набухає з утворенням кластерів (розміром близько 4 нм), пов'язаних каналами розміром близько 1 нм, відбувається дисоціація йоногенних груп, в результаті чого гідратовані іони водню отримують можливість "переміщатися" від одного електрода до іншого.

Перенесення гідратованих протонів між фіксованими в полімері сульфогрупами забезпечує протікання електрохімічної реакції. Разом з гідратованим протоном переносяться молекули води.

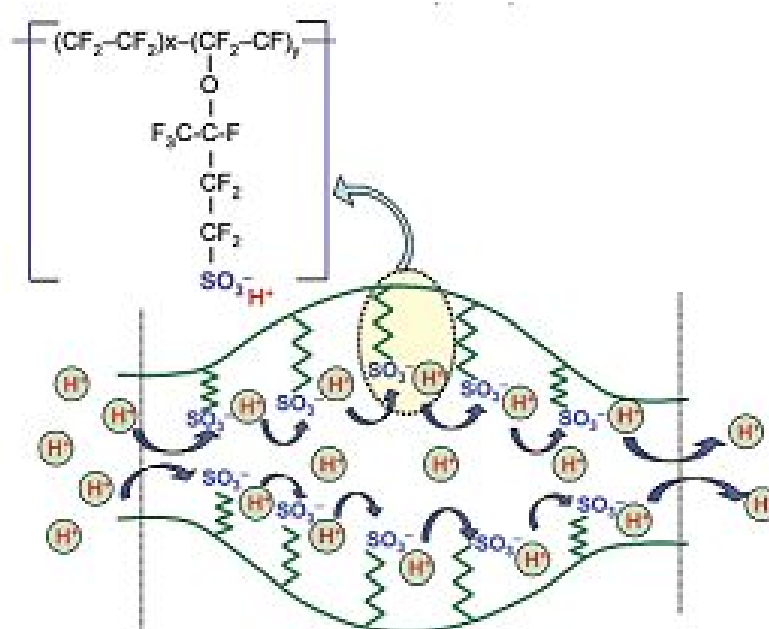
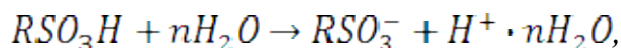


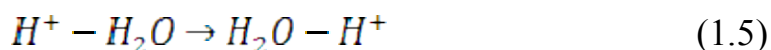
Рис. 1.4 – Структура протонпровідної мембрани Nafion

Вода, абсорбована мембраною, знаходиться в двох станах: зв'язаному та вільному. Значна частина води утримується сульфогрупами або знаходиться в гідратних оболонках іонів водню. Частина води, що залишилася знаходиться у вільному стані у внутрішніх порожнинах мембрани. Переносниками заряду є гідратовані іони водню $H^+ \cdot nH_2O$, що рухаються по транспортних магістралях вздовж полімерного ланцюга, що призводить до переносу води від одного електрода до іншого:



де R – полімерний ланцюг, SO_3^- – функціональна група.

Разом з рухом гідратованих іонів водню відбувається їх естафетне перенесення від іона гідроксонію до молекули води:



Естафетний механізм забезпечує відносно високу електропровідність протонпровідних мембран. Завдяки особливостям гідратації іонів водню в мембрані і естафетного механізму переміщення іонів водню поляризація на електродах менше, ніж з розчинами електроліту.

1.3.3 Каталізатори ТПЕ електролізерів

В електролізерах з ТПЕ, як електрокаталізатори катодних процесів використовують благородні метали (в основному *Pt* і *Pd*) у вигляді черні, або частинок благородних металів, нанесених на поверхню вуглецевих носіїв. Другий варіант є більш привабливим, оскільки дозволяє синтезувати каталізатор, що відрізняється високою робочою площею поверхні і меншим вмістом платиного металу. Вуглецевий носій забезпечує високу питому поверхню і в той же час електропровідність, дозволяючи знизити вміст благородного металу. Структура носія впливає на структуру каталітичного шару, і, як результат, на протонну провідність і масоперенос [36].

На аноді зазвичай використовують іридієві черні без носія. Використання вуглецевого носія для синтезу анодних каталізаторів виявляється неможливим, оскільки вуглець окислюється радикалами і атомами кисню, що виділяється [37].

При розробці каталітичних композицій для електролізерів з ТПЕ основними тенденціями в зниженні вмісту металів платинової групи є:

- розробка нових методів отримання активних високодисперсних частинок (наночастинок) благородних металів;
- використання носіїв, наприклад, на основі вуглецевих наноматеріалів.

Електрокаталітичний шар повинен задовольняти ряд вимог:

- забезпечувати ефективний контакт між колектором струму і мембраною, мати високу електропровідність;
- забезпечувати підведення/відведення реагентів і продуктів (газів, води);
- забезпечувати ефективну теплопередачу;

- мати високу хімічну і фізичну чистоту;
- бути хімічно інертним;
- мати високу механічну міцність;
- спосіб виготовлення електрода повинен забезпечувати можливість серійного виготовлення.

Електрокаталітичні шари в значній мірі визначають ефективність роботи електрохімічних систем з ТПЕ. Для створення ефективно працюючого електролізера необхідно створити високоефективний кисневий електрокаталізатор, який дозволить ефективно вести реакцію виділення кисню. Найбільш придатними для цих цілей електрокаталізаторами є деякі дорогоцінні метали і їх оксиди, наприклад, *Pt, Ir, Ru, IrO₂, RuO₂*. Найчастіше *Pt* використовується в якості активного каталізатора в реакції поглинання кисню, в той час як інші служать активними каталізаторами в реакції виділення кисню. Останні дослідження показують, що *Ru* і його оксиди не показують потрібної стабільності при роботі, однак, мають високу каталітичну активність в реакції виділення кисню [38]. Таким чином, електрокаталізатори на основі *Ir, Ru* прийнято вважати найбільш підходящим для кисневого електрода електролізера води [38]. На ранніх етапах розробок застосовувалася, в основному, платинова чернь з витратою до 10 мг/см² [38]. Згодом, завдяки використанню вуглецевого носія і оптимізації структури електрокаталітичних шарів витрата металів платинової групи була знижена до 2-4 мг/см² і менше [38].

Так, автори статей [39-50] протестували різні електрокаталітичні композиції (такий як *Pt, PtIr, PtIrO_x, PtRu, PtRuO_x, PtIrRu* див. таблиця 1.1) для електролізерів, приготованих, як методом фізичного змішування, так і за допомогою хімічного осадження одного компонента на іншому (див., наприклад, рисунок 1.4).

Таблиця 1.1 – Значення питомих поверхонь (БЕТ) електрокаталізаторів, використаних або приготованих в роботах [39] та [49]

Електрокаталізатор	Площа поверхні по БЕТ (м ² /г)
<i>Pt</i>	27
<i>PtIr</i>	27
<i>PtIrO_x</i>	14
<i>PtRu</i>	72
<i>PtRuO_x</i>	34
<i>PtIrRu</i>	27
<i>IrO_x</i>	1
<i>RuO_x</i>	48

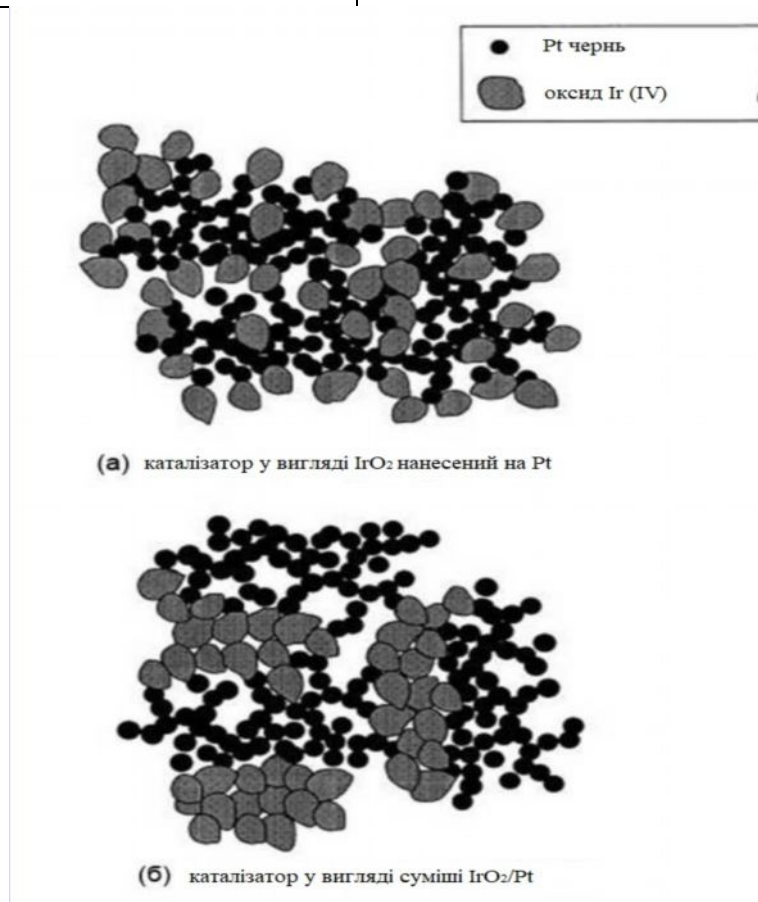


Рис. 1.5– Схеми електрокаталізаторів у вигляді Pt черні, покритої шаром IrO₂ (а), і фізичної суміші цих компонентів (б) [50]

1.3.4 Вуглецевий носій каталізаторів катодних процесів

Одним з найважливіших факторів при створенні катодів електролізерів з ТПЕ є властивості вуглецевого носія, основне призначення якого - сприяти досягненню найменшого розміру нанесених частинок і перешкоджати їх спонтанної коагуляції і спікання. В якості носіїв катодних каталізаторів традиційно використовують вуглецеві носії, об'єднані в групу «сажі»: Vulcan XC-72, Vulcan XC-72R, Black Pearls 280, Vulcan XC-605, сажа ацетиленова детонаційна АД-100, П-267Е, П-227, С-619, природні та синтетичні графіти. Ці матеріали характеризуються високою дисперсністю, хімічно інертні і досить стійкі термічно.

Вуглецеві матеріали (ВМ) утворені атомами вуглецю, пов'язаними ковалентними зв'язками в ланцюжки і плоскі тривимірні сітки. В останні два десятиліття створені нові вуглецеві матеріали, такі як, ультрадисперсний алмаз (УДА), пористі вуглецеві матеріали (сібуніт, волокнистий вуглець), отримані також вуглецеві наноструктури (фулерени, вуглецеві нанотрубки, нановолокна).

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) представляють собою графітові пластини, що складаються з кінцевого числа двомірних графенових шарів, згорнутих в трубки. Одношарні нанотрубки (ОСНТ) складаються з одного графенового шару, багатшарні (БСНТ) - зазвичай від 2 до 50 шарів. Типовий діаметр ОСНТ 1-2 нм. Як правило, їх синтезують у вигляді пучків, в яких нанотрубки об'єднані силами Ван-дер-Ваальса. Діаметр пучка - 10 нм. Діаметр БСНТ близько 40 нм, але може бути і більше. Графітові нановолокна (ГНВ) складаються з графітових пластинок, упакованих під різними кутами відносно осі волокна. Зазвичай їх довжина змінюється від 5 до 100 мкм, діаметр становить 1-500 нм. Розміри вуглецевих наноструктур, отриманих різними методами і в різних умовах, можуть дуже сильно відрізнятися [50].

Унікальні властивості вуглецевих нанотрубок і нановолокон [51-55] - висока питома поверхня, електропровідність і міцність дозволяють припустити, що на їх основі можуть бути створені ефективні носії каталізаторів.

Часто виникає питання про ступінь чистоти вуглецевих наноматеріалів, які використовуються в якості носіїв електрокаталізаторів. ВНМ досить часто синтезують з використанням каталізаторів, домішки яких залишаються після первинної очистки. Обробка в кислотах зменшує їх кількість (до 10%) за даними авторів роботи [56]. Решта частинок металу знаходяться всередині нанотрубок і тому недоступні кислотній обробці до тих пір, поки не зруйнується сама нанотрубка.

Необхідно відзначити, що мікрохвильова обробка носіїв (вуглецевих нанотрубок) дозволяє підвищити їх дисперсність. В роботі [57] суміш одностінних вуглецевих нанотрубок і алкіламінів опромінювалася різний час і при різних потужностях. Виявилося, що опромінення потужністю 100 Вт протягом 20 хвилин достатньо для стабільного диспергування нанотрубок - вони не коагулюють протягом місяця. При збільшенні тривалості опромінення стабільність продовжує збільшуватися.

1.3.5 Синтез електрокаталізаторів на вуглецевому носії

Існує ряд методів формування електрокаталітичної композиції на вуглецевому носії: синтез вуглецевого носія з одночасним відновленням благородного металу, хімічне відновлення металу з прекурсора на поверхні носія, фізичні методи нанесення благородного металу.

В роботі [58] щільноупаковані вуглецеві нановолокна (ВНВ), що містять монодисперсні наночастинки платини (*Pt*-ВНВ), були отримані *in situ* полімеризацією акрилонітрилу в пористому анодному оксиді алюмінію з наступним піролізом поліакрилонітрилу. До мономера акрилонітрилу додавали ацетилацетонат платини (1 мас.% платини), який потім відновлювали до металевої платини. Синтез включав наступні етапи:

анодування, заповнення пор, полімеризація, видалення алюмінієвої підкладки, піроліз (700 ° C, вакуум, 6 ч.), Видалення оксиду алюмінію (в 6 М водному розчині *NaOH*). Отриманий каталізатор *Pt*-ВНВ очищали дистильованою водою, промивали і сушили в рідкому *CO*₂ для зменшення агрегації. Дані електронної мікроскопії показали, що були синтезовані прямі нановолокна, паралельні один одному, розташування яких відповідало гексагональній щільній упаковці. Діаметр вуглецевих нановолокон склав близько 80 нм, а розмір наночастинок платини – 1-4 нм (середній ~ 2,2 нм). Автори припускають, що утворення частинок платини можна описати таким чином. При полімеризації середовище стає в'язким, молекули ацетилацетонату платини агрегують, формуючи збагачені платиною домени, потім при піролізі вони розпадаються з мінімальною дифузією. Більш того, при піролізі більше 90% платини відновлюється до металевого стану. Випробування показали, що подібний матеріал має більш високу каталітичну активність, ніж аналогічні, отримані традиційними, більш складними методами. На жаль, такі зразки поки є унікальними і недоступні для широкого кола дослідників.

В роботі [59] пропонується використовувати платину, включену в вуглецеві наночастинки. Для синтезу кластерів платини в вуглецевих частинках застосовували одночасне випаровування вуглецю і платини в дуговому розряді. Автори вивчили структурні зміни, що відбуваються при нагріванні в вуглецевих наночастинках і вуглецевих наночастинках, що містять платину. Вуглецеві частки, отримані в дуговому розряді в атмосфері гелію, мають розмір близько 10-20 нм. При нагріванні в повітрі до 300 ° C на поверхні поступово відбувається графітизація і частинки перетворюються в вуглецеві трубки та інші наноструктури на основі графітових пластинок. У випадку вуглецевих наночастинок з включеними кластерами платини, зміна вуглецевих наночастинок відбувається поступово, при цьому частина вуглецевої частинки випаровується, і кластери платини при нагріванні частково з'являються на поверхні.

Простий, недорогий, одностадійний спосіб синтезу вуглецевих нанотрубок з наночастинками паладію запропонований в [60]. Синтез був виконаний в дуговому розряді, в розчині. В ході реакції одночасно відбувалося утворення вуглецевих нанотрубок і відновлення паладію з $[PdCl_4]^{2-}$.

Зазвичай каталізатори на основі вуглецевих наноматеріалів (що містять високодисперсну платину) отримують досить складним шляхом - спочатку синтезують вуглецеві нанотрубки (або спінений мезопористий вуглець), потім вводять сіль платини і відновлюють її до металевого стану (або ж використовують електроосадження). Ці процедури є багатостадійними і вимагають великої кількості прекурсору платини. Так, наприклад, в [61] спочатку методом хімічного осадження з парової фази отримували багатостінні вуглецеві нанотрубки, проводили їх попередню обробку в суміші концентрованих сірчаної та азотної кислот, а потім дисперговані наночастинки платини розміром 2,2 нм отримували на поверхні носія відновленням платинохлористоводневої кислоти метанолом. В роботі [62] наночастинки Pt наносили на вуглецеві нанотрубки методом осадження. ВНТ синтезували методом хімічного осадження з парової фази безпосередньо на графітовому диску, який використовували в якості електрода. Для порівняння в тих же умовах готували Pt/графітовий електрод. Дослідження показали, що діаметри нанотрубок знаходяться в діапазоні 60-100 нм, а безліч наночастинок Pt діаметром 30-50 нм рівномірно розподілені на поверхні ВНТ. Середній розмір частинок платини на графітовому електроді без ВНТ помітно більше (>100 нм). Тривимірна структура Pt/ВНТ електродів, висока дисперсність і малі розміри каталітичних частинок забезпечують високу каталітичну активність.

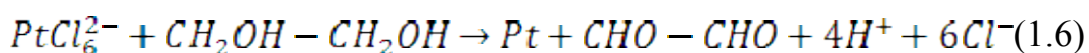
Автори [63] синтезували каталізатор з наночастинок платини на ВНТ(10 мас.% Pt) і використовували його в якості катодного електрокаталізатору. ВНТ отримували в дуговому розряді, їх діаметри становили близько 4-50 нм, а питома поверхня- 42 м²/г. Критичними умовами

для нанесення платини виявилися концентрація етиленгліколю (необхідно було зменшити співвідношення розчинника і нанотрубок) і температура відновлення (її збільшення сприятливо позначилося на розподілі часток платини). Для порівняння за тією ж процедурою були приготовлені катализатори Pt на VulcanXC-72, $S_{\text{пит}} = 267 \text{ м}^2/\text{г}$. Характеристики Pt-ВНТ виявилися кращими, мабуть, завдяки унікальній структурі і кращим електричним властивостям ВНТ, а також специфічній взаємодії між Pt і ВНТ.

Нова ефективна структура електродів на основі ВНТ була запропонована в [64]. Така структура дозволяє підвищити утилізацію платини і поліпшити характеристики електролізера. ВНТ були синтезовані на вуглецевому папері після попереднього електроосадження катализаторів. Було проведено введення функціональних груп, для чого проводили окислювальну обробку поверхні в 4 Н H_2SO_4 та 4 Н HNO_3 протягом 3 годин. Платину осаджували розпиленням необхідної кількості прекурсору при нагріванні до 60-80 °С, а потім відновлювали в середовищі 20% H_2 в N_2 при 150 °С протягом 2 год. В результаті спостерігали хорошу дисперсність частинок Pt на поверхні. Можливо, обробка в кислотах створила нові дефекти, що посилює адсорбцію. Електрохімічні дослідження показали, що новий електрод працює більш ефективно, ніж ті що зазвичай використовуються, і утилізація платини становить 58%.

Хімічне відновлення металу з розчину гексахлорплатината зазвичай проводять з використанням різних відновників: етиленгліколю, боргідриду, формальдегіду. Способи хімічного відновлення можуть відрізнятися послідовністю проведення стадій адсорбції-відновлення. Так, в ряді випадків спочатку проводиться попередня адсорбція гексахлорплатинової кислоти вуглецевим носієм з подальшим відновленням платини. Попередня адсорбція може призводити до мимовільного зростання частинок платини. Колоїдний метод синтезу може виявитися кращим і дозволяє отримувати високодисперсні нано-розмірні частки в рідкій фазі

відновника (багатоосновного спирту), які одночасно з ростом частинок сорбуються носієм. Відновлення відбувається по реакції:



Розмір наночастинок залежить від швидкості відновлення прекурсора металу. Етиленгліколь, який має високу діелектричну постійну (41,4 при 298K) і діелектричні втрати, може бути нагрітий мікрохвильовим випромінюванням до 170-180 °C за 50 секунд [59]. В результаті розпаду етиленгліколю утворюється відновник CH_3CHO . Швидкий нагрів прискорює відновлення і утворення зародків частинок платини. Рівномірність нагріву рідини зменшує флуктуації температури і концентрації в реакційному середовищі, що дає більш рівномірне оточення для центрів зародкоутворення і зростання частинок. Обробка поверхні ВНТ кислотою може забезпечити центри гетерогенного зародкоутворення, а наявність вуглецевої поверхні - перервати зростання частинок. Таким чином, описаний підхід дозволяє отримати рівномірно розподілені частки каталізатора потрібного розміру. Необхідно відзначити, що мікрохвильове опромінення носіїв (вуглецевих нанотрубок) дозволяє підвищити їх дисперсність. В роботі [59] суміш одностінних вуглецевих нанотрубок і алкіламінів опромінювали різний час і при різних потужностях. Автори вказують, що опромінення потужністю 100 Вт протягом 20 хвилин достатньо для стабільного диспергування нанотрубок - вони не коагулюють протягом місяця. При збільшенні тривалості опромінення стабільність продовжує зростати.

Варто відзначити, що при використанні ВНТ і ВНМ в більшості випадків перед нанесенням платини потрібна попередня окислювальна обробка. Як правило, використовують суміш сірчаної та азотної кислот. Обробка кислотами впливає на загальний розподіл часток платини. Попередня обробка кислотами важлива не тільки для поліпшення параметрів осаджених каталітичних частинок. В роботі [60] було проведено систематичне дослідження залежності властивостей електродів, синтезованих на вуглецевих нанотрубках від попередньої хімічної обробки.

Результати показали, що активні функціональні групи, які утворюються при впливі кислоти, є важливим фактором, що впливає на електрохімічні властивості електродів.

Автори [58] за допомогою хімічної обробки синтезованих ними ВНВ змогли підвищити питому поверхню з 460 до 1700 м²/г. ВНВ, отримані піролізом ацетилену на залізовмісних каталізаторах, спочатку очищали в розчині лугу, потім в соляній кислоті і в завершення активували в розплаві КОН при 750 °С в середовищі аргону, що дозволило поліпшити електрохімічні характеристики вуглецевого матеріалу. Як показали дослідження авторів роботи [62], важливу роль відіграють умови синтезу і середовище, в якому приготований каталізатор. Розмір частинок залежить від вмісту води в етиленгліколі і різко збільшується при зростанні вмісту води. Так при 3,4 об.% води середній розмір становить 4,7 нм, при 15,0 об. % - 12,6 нм. В роботі [56] також було показано, що однією з критичних умов для нанесення платини виявилася концентрація етиленгліколю.

1.3.6 Газодифузійні електроди, колектори струму

Колектори струму електролізерів, так як і у випадку комірок паливних елементів, грають важливу роль: вони здійснюють електричний контакт з частинками каталізатора і забезпечують транспорт до реакційної зони і від неї. Колектори струму повинні відповідати певним вимогам: мати високу електрохімічну стабільність, низький електричний опір, відносно плоску поверхню, достатню пористість. Також колектор струму повинен володіти газовою та водною провідністю. Одним з кращих матеріалів для колекторів струму є пористий титан [9]. Як колектори струму також можуть виступати такі метали, як тантал і ніобій [9], але ціна цих металів істотно вище. Для збільшення терміну служби електролізерів колектори струму, особливо анодні, покривають платиновими захисними плівками. Платинові захисні плівки можуть наноситися шляхом електрохімічного осадження, термолізом, вакуумним напиленням або іонною імплантацією [9]. Комбінація цих

методів, наприклад, термоліз адсорбованої H_2PtCl_6 подальшою іонною імплантацією, дає прекрасні результати. Але даний метод дуже дорогий, тому в основному застосовується термоліз, а отримана при цьому захисна платинова плівка товщиною близько 1 мкм.

ГДЕ на основі вуглецевої тканини або паперу, широко використовуються в паливних елементах з ТПЕ, можуть застосовуватися і в електролізерах [37]. Однак вуглецеві ГДЕ, що працюють на аноді в режимі електролізу, схильні до корозії під дією активних ізотопів кисню (атомів кисню і вільних гідроксил-радикалів) [37]. Для захисту вуглецевого ГДЕ від корозії на його поверхні, зверненої до електрокаталітичного шару, може бути сформований мікропористий шар на основі титанового порошку в якості субстрату і IrO_2 як каталітично активного матеріалу (сумарна витрата IrO_2/Ti складає 5 мг/см^2) [37]. При використанні такого захисного шару активний кисень і його радикали трансформуються в ньому до молекул кисню, які не чинять руйнівної дії на вуглецевий матеріал. Таким чином, активні ізотопи кисню можуть бути зв'язані в захисному шарі і їх контакт з вуглецевим матеріалом виключається.

ВИСНОВОК ОГЛЯДУ ЛІТЕРАТУРИ

Аналіз літературних даних дозволяє зробити наступні висновки: основною проблемою на шляху широко масштабного поширення технології низькотемпературних електролізерів води з ТПЕ є висока вартість мембранно-електродних блоків. Головним напрямком повинні стати розробка каталітичних композицій зі зниженим вмістом благородних металів, при збереженні електрохімічних характеристик МЕН. Найбільший інтерес з цієї точки зору представляють методи синтезу наноструктурних каталізаторів на різних носіях, таких як сажа Vulcan XC-72, одностінні та багатостінні нанотрубки і нановолокна. Необхідно провести відпрацювання методик осадження наноструктурних частинок металів на поверхню носія,

вивчити пористість, питому робочу поверхню і електрохімічний активність одержуваних каталізаторів.

Більшість вивчених літературних даних представляє інтерес з точки зору синтезу і властивостей носіїв і/або каталізаторів на носіях, при цьому дані про роботі мембранно-електродних блоків електролізерів з ТПЕ як правило відсутні. Подальше вивчення синтезованих каталізаторів необхідно провести вже в складі мембранно-електродного блоку в електрохімічній комірці електролізера з ТПЕ.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Підготовка хімреактивів та розчинів

Для приготування розчинів та синтезу електрокаталізаторів використовували наступні реактиви: KOH (хч) ГОСТ 24363-80, гексахлорплатинова кислота H_2PtCl_6 (хч), гексахлоріридієва кислота H_2IrCl_6 (хч), сажа Cabot Carbon Black XC-72, формалін 37% ГОСТ 1625-89, етиленгліколь (хч) ГОСТ 19710, боргідрид натрію ТУ 1-92- 162-90, полівінілпіролідон 29/32 CAS №9003–39–8, азотна кислота (осч) ГОСТ 11125-84, спирт ізопропиловий (осч) ТУ 6-09- 07-1718- 91.

Для виготовлення мембранно-електродних блоків використовували протонпровідні мембрани Nafion 115, Nafion 117, Fumapem F-950, протонпровідний лак Nafion D521, вуглеграфітовий папір та тканина марок Toray, Sigracet та Plain. Електролітичні комірки і скляний посуд (колби, склянки, піпетки) промивали дистильованою водою.

2.2 Фізико-хімічні дослідження електрокаталізаторів

2.2.1 Електронна мікроскопія

Для визначення структурних характеристик електрокаталізаторів застосовували метод просвічуючої електронної мікроскопії, яка дозволяє досліджувати дисперсні порошкові матеріали [66-67]. Цей метод дозволяє визначити: морфологію і розміри частинок в інтервалі від 0.5 нм до 100 мкм; фазовий склад об'єктів. Довжина хвилі електронів з енергією 100 кеВ приблизно дорівнює 0,004 нм, а роздільна здатність звичайного просвічує електронного мікроскопа складає $\sim 0,15$ нм.

ПЕМ-зображення досліджуваних зразків отримували з використанням растрового електронного мікроскопу Leo Supra 50 VP6 при збільшеному

Структура поверхні зразків вивчалась за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL, Японія) в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України.

Зйомка проводилась при прискорюючій напрузі 15 кВ струмі зонду $0,75 \cdot 10^{-10}$ А і діаметрі зонду 1 мкм.

2.2.2 Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз зразків було проведено з метою контролю можливості утворення при синтезі і подальшій обробці каталізаторів додаткових фаз, що містять платинові метали (подібний небажаний процес призводить, зокрема, до зменшення кількості активної металевої платини і, відповідно, знижує якість каталізатора). Передбачається, що можливе утворення, в першу чергу, оксидних фаз, оскільки нано-розмірні частки платини можуть бути досить нестабільні і пірофорні, тобто можуть окислюватися киснем повітря.

Рентгенофазовий аналіз катодного каталізатора проведений за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. Вимірювання проводились у $\text{CuK } \alpha$ - випромінюванні, напрузі 30 кВ, струмі 20 мА, крок сканування по куту $\Delta 2\theta = 0,04$, $\tau = 3$ с.. Кутове положення дифракційні максимумів уточнено методом найменших квадратів по повнопрофільним експериментальним даним разом з лінією фону, при цьому профіль ліній апроксимувався сверткою функцій Гаусса і Лоренца. При зйомці використовували графітовий плоский монохроматор. Обробку масиву експериментальних даних здійснювали за програмою PROFILE FITTING V 4.0. Якісний фазовий аналіз зразків проводили з використанням автоматизованої бази даних ICDD PDF-2, а аналіз фазового складу - шляхом порівняння з даними бібліотеки JCPDS і електронної бази даних STOE WinXPOW. По характерних піках можемо зробити висновок, що в зразку присутня платина.

2.2.3 Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричні дослідження електрокаталізаторів Pt40/Vulcan XC-72 проводилися в інтервалі температур 25-800 °С в атмосфері повітря. Результати даного аналізу дозволяють зробити висновок про масову частку платини в отриманому електрокаталізаторі, за рахунок повного випалювання вуглецевого носія.

2.3 Вивчення енергетичних характеристик електролізера

Для дослідження вольтамперних характеристик мембранно-електродних блоків була створена лабораторна модель ТПЕ електролізера, функціональна схема якої приведена на рис. 2.5.

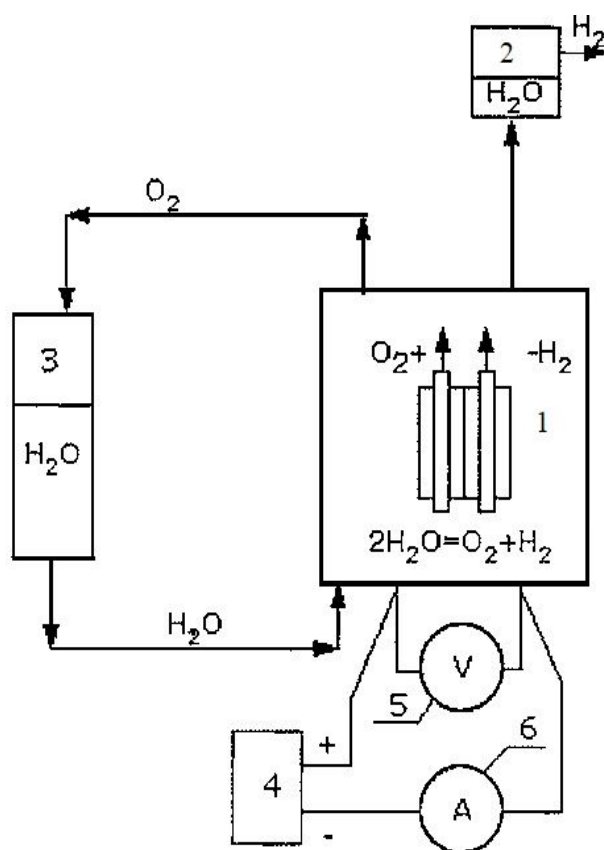


Рис. 2.1 – Схема лабораторної моделі ТПЕ електролізера для випробувань мембранно-електродних блоків: 1 – електролітична комірка електролізера, 2 – резервуар для збору водню, 3 – резервуар для збору кисню, 4 – джерело постійного струму, 5 – вольтметр, 6 – амперметр.

2.4 Синтез високоактивних Pt/C електрокаталізаторів

Нами було розроблено декілька методик синтезу Pt/C каталізаторів. Для синтезу каталізаторів використовувались різні середовища (етиленгліколь, диметилсульфоксид), різні відновники (боргідрид натрію, формальдегід) та різні способи протікання реакції (витримування на водяній бані, мікрохвильова обробка).

2.4.1 Підготовка вуглецевого носія

Для розчинення органічних домішок носій поміщали в скляну ємність, заповнену ацетоном і витримували близько 4-х годин, періодично перемішуючи. Після закінчення цього часу ацетон зливали і носій промивали деіонізованою водою. Відмивання вели чотирьох-п'ятикратною декантацією. Далі вуглецевий носій промивали розчином концентрованої сірчаної кислоти з перекисом водню для видалення неорганічних домішок. Отриманий розчин відстоювали протягом доби при періодичному перемішуванні. Окислення очищеної сажі ХС-72 проводили наступним методом. Наважку 5 г сажі ХС-72 поміщали у термостійку колбу ємністю 500 см³, заливали 50 см³ концентрованої нітратної кислоти. Окислення проводили з оборотним холодильником при температурі 100 °С на водяній бані протягом 2 годин. Після цього зразки охолоджували і відмивали спочатку дистильованою водою декантацією, а потім водою на воронці Бюхнера з колбою Бюнзена з двома фільтрами до нейтрального значення рН, перевірку якого здійснювали індикаторним папером. Потім сажу подрібнювали в кульовому млині. Підготовлений вуглецевий носій піддавали прокалюванню в електричній печі на повітрі при 350 °С протягом 2 годин.

2.4.2 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan ХС-72 з використанням етиленгліколю та формальдегіду

100 мг окисленої ХС-72 диспергуємо в 10 мл етиленгліколю протягом 60 хвилин в колбі зі шліфом за допомогою ультразвукової мішалки. В цю суміш додаємо 2,7 мл розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і диспергуємо в ультразвуковій ванні ще 60 хвилин. Отриману дисперсію нейтралізуємо розчином 1М КОН. Доводимо рН дисперсії до 9-11. рН перевіряємо, переносючи краплю розчину на індикаторний папір за допомогою скляної палички. Отриману суміш диспергуємо ще 30 хв. Ставимо суміш на нагрівання на водяну баню та магнітну мішалку з нагрівом. Встановлюємо водяний холодильник. При досягненні температури 75°C починаємо додавати по краплях 35 мл формальдегіду. Температуру контролюємо термopарою та мультиметром UNI-T UT-71. Витримуємо суміш 3-4 години при температурі 95 °С. Після охолодження суміші заливаємо її дистильованою водою в 1 л стакані і залишаємо на відстоювання. Через 24 години зливаємо верхній прозорий шар води і повторюємо операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випаровуємо на водяній бані у фарфоровій чашці.

2.4.3 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan ХС-72 з використанням диметилсульфоксиду та формальдегіду

100 мг окисленої ХС-72 диспергуємо в 10 мл диметилсульфоксиду протягом 60 хвилин в колбі зі шліфом за допомогою ультразвукової мішалки. В цю суміш додаємо 2,7 мл розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і диспергуємо в ультразвуковій ванні ще 60 хвилин. Отриману дисперсію нейтралізуємо розчином 1М КОН. Доводимо рН дисперсії до 9-11. рН перевіряємо, переносючи краплю розчину на індикаторний папір за допомогою скляної палички. Отриману суміш диспергуємо ще 30 хв. Ставимо суміш на нагрівання на водяну баню та магнітну мішалку з нагрівом. Встановлюємо водяний холодильник. При досягненні температури 75°C починаємо додавати по краплях 35 мл формальдегіду. Температуру контролюємо термopарою та мультиметром UNI-T UT-71. Витримуємо суміш 3-4 години при температурі 95 °С. Після охолодження суміші заливаємо її

дистильованою водою в 1л стакані і залишаємо на відстоювання. Через 24 години зливаємо верхній прозорий шар води і повторюємо операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випаровуємо на водяній бані у фарфоровій чашці.

2.4.4 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням етиленгліколю, етилового спирту та NaBH_4

В колбу зі шліфом переносимо 100 мг окисленої XC-72, 36 мл етиленгліколю та 14 мл етанолу. Отриману суміш диспергуємо в ультразвуковій ванні протягом 60 хвилин. Готуємо 50 мл 1М розчину NaBH_4 в 1М розчині KOH . Для цього 1,9(2) г NaBH_4 розчиняємо в 30-40 мл 1М розчину KOH і доводимо об'єм до 50 мл додаванням 1М KOH . В колбу додаємо 2,7 мл розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 1мл NH_4OH та диспергуємо в ультразвуковій мішалці ще 30 хвилин. Ставимо колбу на перемішування магнітною мішалкою та додаємо по краплях 50 мл приготованого розчину NaBH_4 . Після закінчення додавання перемішування зупиняємо. Заливаємо суміш дистильованою водою в 1л стакані і ставимо на відстоювання. Через 24 години зливаємо верхній прозорий шар води і повторюємо операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випаровуємо на водяній бані у фарфоровій чашці.

2.4.5 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням етиленгліколю та МХО

100 мг окисленої XC-72 диспергуємо в 30 мл етиленгліколю протягом 60 хвилин в колбі зі шліфом за допомогою ультразвукової мішалки. В цю суміш додаємо 2,7 мл розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і диспергуємо в ультразвуковій ванні ще 30 хвилин. Ставимо колбу в мікрохвильову піч і обробляємо при потужності 750 Вт протягом 2 хвилин. Після охолодження суміші заливаємо

її дистильованою водою в 1л стакані і ставимо на відстоювання. Через 24 години зливаємо верхній прозорий шар води і повторюємо операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випаровуємо на водяній бані у фарфоровій чашці.

2.4.6 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням етиленгліколю, формальдегіду та МХО

100 мг окисленої XC-72 диспергуємо в 10 мл етиленгліколю протягом 60 хвилин в колбі зі шліфом за допомогою ультразвукової мішалки. В цю суміш додаємо 2,7 мл розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і диспергуємо в ультразвуковій ванні ще 30 хвилин. Отриману дисперсію нейтралізуємо розчином 1М **КОН**. Доводимо рН дисперсії до 9-11. рН перевіряємо, переносючи краплю розчину на індикаторний папір за допомогою скляної палички. Було додано ~3 мл 1М **КОН**. Отриману суміш диспергуємо ще 30 хв. Додаємо 35 мл формальдегіду і диспергуємо ще 30 хвилин. Ставимо колбу в мікрохвильову піч і обробляємо при потужності 750 Вт протягом 2 хвилин. Після охолодження суміші заливаємо її дистильованою водою в 1л стакані і ставимо на відстоювання. Через 24 години зливаємо верхній прозорий шар води і повторюємо операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випаровуємо на водяній бані у фарфоровій чашці.

2.4.7 Приготування електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням диметилсульфоксиду, формальдегіду та МХО

100 мг окисленої XC-72 диспергуємо в 10 мл диметилсульфоксиду протягом 60 хвилин в колбі зі шліфом за допомогою ультразвукової мішалки. В цю суміш додаємо 2,7 мл розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і диспергуємо в ультразвуковій ванні ще 30 хвилин. Отриману дисперсію нейтралізуємо розчином 1М **КОН**. Доводимо рН дисперсії до 9-11. рН перевіряємо, переносючи краплю розчину на індикаторний папір за допомогою скляної

палички. Було додано ~3 мл 1М KOH . Отриману суміш диспергуємо ще 30 хв. Додаємо 35 мл формальдегіду і диспергуємо ще 30 хвилин. Ставимо колбу в мікрохвильову піч і обробляємо при потужності 750 Вт протягом 2 хвилин. Після охолодження суміші заливаємо її дистильованою водою в 1л стакані і ставимо на відстоювання. Через 24 години зливаємо верхній прозорий шар води і повторюємо операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випаровуємо на водяній бані у фарфоровій чашці.

2.4.8 Приготування електрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72 з використанням диметилсульфоксиду, етилового спирту та NaBH_4

В колбу зі шліфом переносимо 100 мг окисленої XC-72, 36 мл диметилсульфоксиду та 14 мл етанолу. Отриману суміш диспергуємо в ультразвуковій мішалці протягом 60 хвилин. Готуємо 50 мл 1М розчину NaBH_4 в 1М розчині KOH . Для цього 1,9 - 2 г NaBH_4 розчиняємо в 30- 40 мл 1М розчину KOH і доводимо об'єм до 50 мл додаванням 1М KOH . В колбу додаємо 2,7 мл розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 1мл NH_4OH та диспергуємо в ультразвуковій мішалці ще 30 хвилин. Ставимо колбу на перемішування магнітною мішалкою та додаємо по краплях 50 мл приготованого розчину NaBH_4 . Після закінчення додавання перемішування зупиняємо. Заливаємо суміш дистильованою водою в 1л стакані і ставимо на відстоювання. Через 24 години зливаємо верхній прозорий шар води і повторюємо операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випаровуємо на водяній бані у фарфоровій чашці.

Основна проблема при синтезі катализаторів полягає у відмиванні катализатора з розчину, в якому проводився синтез. При декантації в більшості випадків утворюється стійка суспензія, яка не осідає. При фільтруванні через паперовий фільтр значна частина катализатора (25%) осідає на фільтрі та у його порах, так як катализатор нанодисперсний (Рис.3.1).



Рис. 2.2 – Паперовий фільтр після фільтрування каталізатору

Тому найкращим методом відділення каталізатора від розчину є центрифугування. Ми отримали різний процент виходу готового каталізатора, що зумовлено різним ступенем осідання каталізаторів при декантації. Відсоток виходу готового каталізатора представлено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Відсоток виходу готового каталізатора

№	Методика отримання	Отримана кількість, г	% виходу
1	Етиленгліколь + Формальдегід	0,0954	79,50
2	Етиленгліколь + Ет. Спирт + NaBH_4	0,1129	94,08
3	ДМСО + Формальдегід + Ет. Спирт (для промивки)	0,1276	66,33
4	Етиленгліколь + формальдегід + мікрохвильов. обробка	0,08592	71,60
5	ДМСО + Формальдегід + мікрохв. обробка	0,0184	15,33
6	ДМСО + Формальдегід	0,009	7,50
7	Етиленгліколь + мікрохв. обробка	0,0738	61,50
8	ДМСО + NaBH_4	0,0568	47,33

2.4.9 Синтез анодного електрокаталізатору конденсаційним методом

Синтез іридієвої черні, використаної в мембранно-електродних блоках електролізера з ТПЕ, проводили відновленням боргідридом натрію.

При синтезі Ir-черні до розчину H_2IrCl_6 додавали невелику кількість дистильованої води, після чого рН розчину доводили до 13-13.5 розчином KOH. Також у процесі синтезу вводили різну кількість полівінілпіролідону, щоб запобігти агрегуванню та збільшити дисперсність отриманих частинок [65]. Потім цю суміш нагрівали до температури 75 °C та при постійному перемішуванні додавали розчин NaBH_4 в 1M KOH. Перемішування реакційної суміші продовжували до припинення газовиділення. Після чого осад відмивали методом центрифугування до досягнення рН зливного розчину 6-6.5. Відмитий каталізатор висушували при температурі 60-70 °C в сушильній шафі.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Роботи проводились в наступних напрямках: розробка каталітичних шарів на основі *Pt* і *Ir* черні, а також *Pt* на носії, розробка МЕМ для електролізу, випробування одинарної комірки. Одними з основних компонентів електрохімічних систем з ТПЕ, що визначають ефективність їх роботи, є електрокаталізатори [1]. Прогрес в області розробки електрохімічних пристроїв з ТПЕ в значній мірі визначається роботами по створенню високоактивних і стабільних каталітичних наноматеріалів. У дисертації розглянуті методи синтезу наноструктурних платинових електрокаталізаторів на вуглецевому носії, методи синтезу наноструктурних іридієвих каталізаторів, досліджені структурні властивості, проведені електрохімічні дослідження каталітичних матеріалів. Досліджено ВАХ МЕМ на основі синтезованих електрокаталізаторів в складі електролізера води.

У роботі в якості носія використовували вуглець марки «Vulcan XC-72». На дані носії наносилися частки платини.

3.1 Результати фізико-хімічних досліджень синтезованих каталізаторів

3.1.1 Електронна мікроскопія

На рисунках 3.1 показано, що отримані нами електрокаталізатори нанодисперсні, розміри частинок знаходяться в межах 100 нм. Мікрофоторафії електронної мікроскопії синтезованого катодного каталізатора {Pt(40%)/XC72} отриманих на LeoSupra 50 VP6 при напрузі збільшення 5 кВ представлено на рис. 3.2.

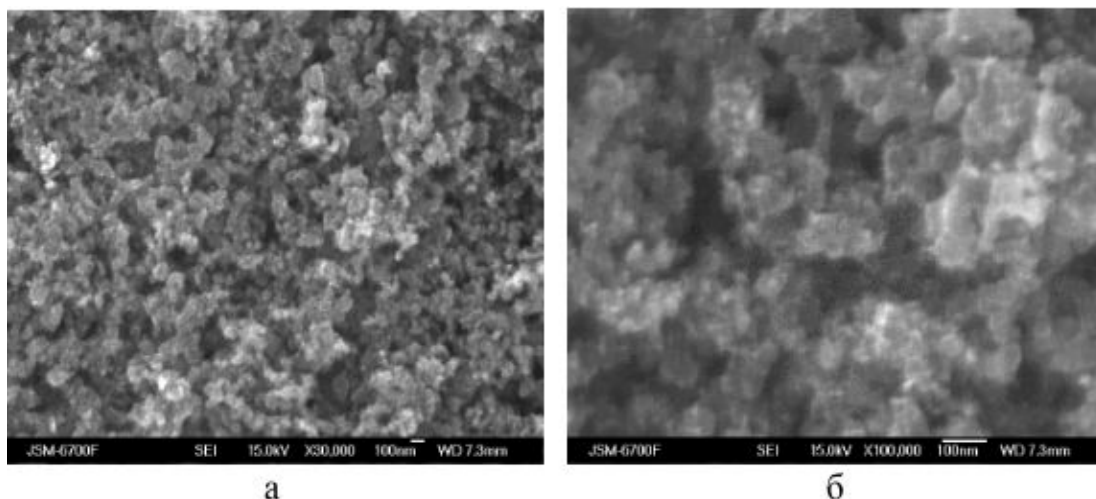


Рис. 3.1 – Растрові мікрофотографії нанодисперсного електрокаталізатора Pt (40%)/XC72. Структура поверхні зразків: а – x30000; б – x100000

На мікрофотографіях (рис. 3.2.) видно, що частки платини розміром 2 - 5 нм закріплені на поверхні сажі яка має розмір частинок 50 нм.

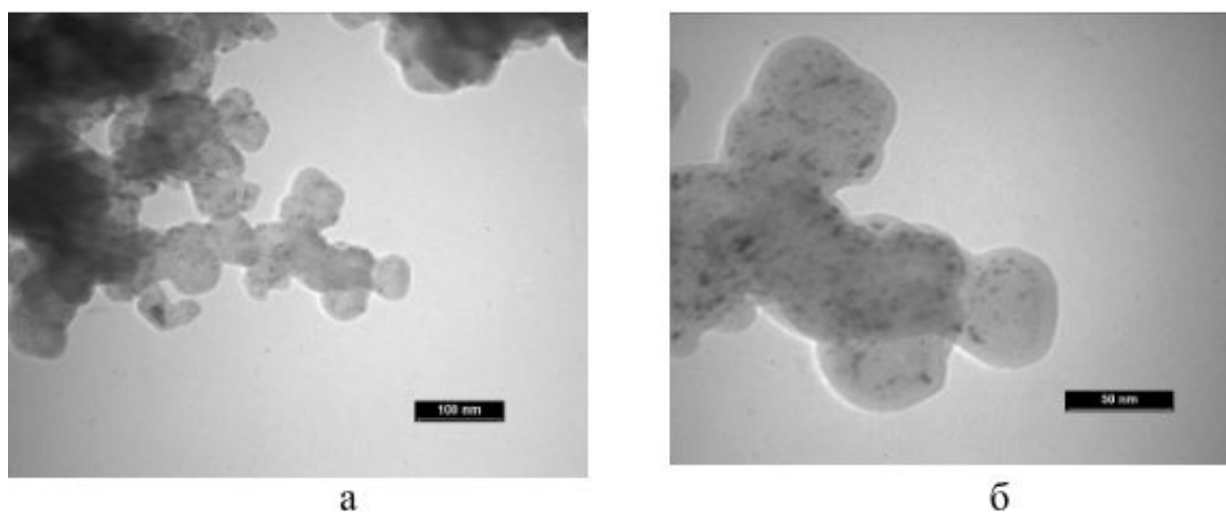


Рис. 3.2 – Мікрофотографії платинового електрокаталізатора, зняті за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії зразка: а – 10 нм; б – 50 нм.

Мікроструктурні дослідження синтезованих металевих черней проведені з використанням скануючого електронного мікроскопа. Як видно з мікрознімків (рис. 3.3), каталітичні порошки іридію мають однорідну

структуру з розвиненою поверхнею. Дисперсність металевих порошоків висока, утворення агломератів не виявлено.

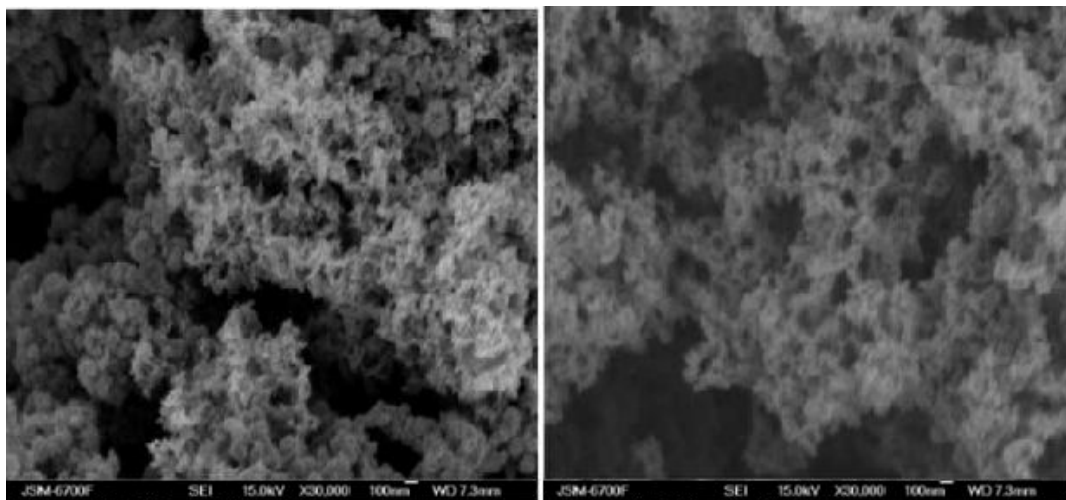


Рис. 3.3 – Мікрофотографії іридієвої черні, отримані з використанням скануючого електронного мікроскопа

3.1.2 Результати рентенофазового аналізу

В результаті рентгенофазового аналізу (рис. 3.4) був встановлений однофазний склад (домішкових фаз не виявлено). Розширення в основі піків говорить про те, що платина нанодисперсна.

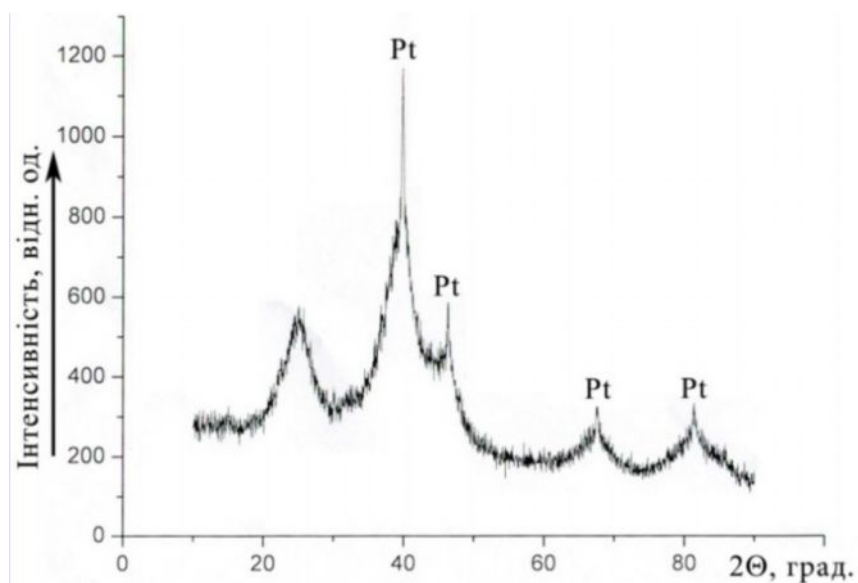


Рис.3.4 – Дифрактограма електрокаталізатора Pt(40%)/XC-72 отриманих на основі етиленгліколю, етилового спирту та NaBH_4 .

3.1.3 Термогравіметрія

Наважку 50 мг каталізатора з платиною було термооброблено в атмосфері повітря при 800°C. Маса продуктів піролізу складала 20 мг, що відповідає 40% платини. Це свідчить про повне осідання платини на сажу та отримання Pt(40%)/XC72.

3.2 Розробка і випробування мембранно-електродних блоків

3.2.1 Методика виготовлення мембранно-електродних блоків для електролізера з твердим протонпровідним електролітом

Для оцінки електрокаталітичної активності синтезованих каталізаторів були виготовлені і випробувані мембранно-електродних блоків (МЕБ). МЕБ електролізера складається з протонообмінної мембрани і електродних каталітичних композицій (електрокаталітичних шарів) (рисунок 3.5).

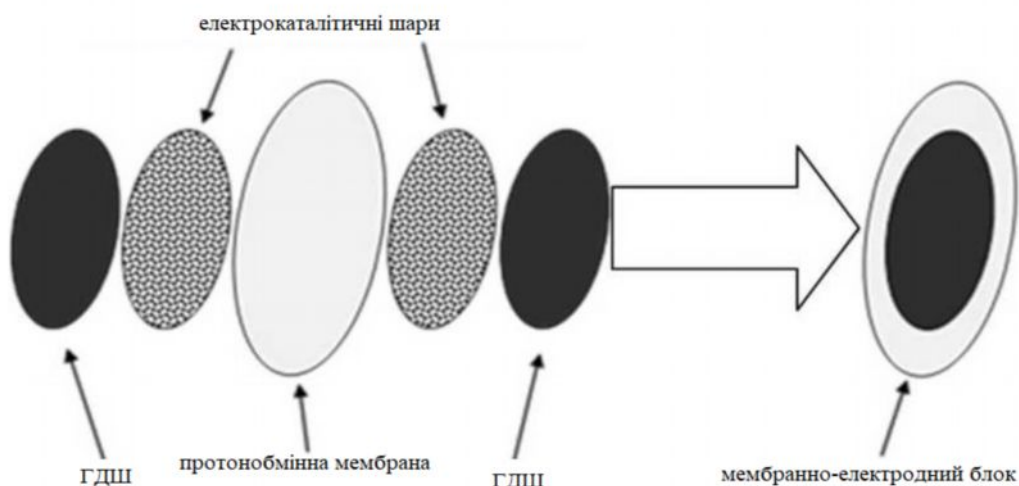


Рис. 3.5 – Схема приготування МЕБ для систем з твердим протонпровідним електролітом

На анод електролізера був нанесений іридієвий каталізатор. На катоді електролізера нанесено каталізатор Pt40/Vulcan XC-72. У випадку застосування іридієвої черні в каталітичну композицію входило 5% мас. протонобінного полімеру, а при нанесенні катодного електрокаталізатора Pt40/Vulcan XC-72 в неї додавалося 15% мас. полімеру. Каталітичні композиції обробляли ультразвуковою гомогенізацією з частотою 22-25 кГц протягом 2-3 хв. і розпилювали з проміжною сушкою шарів.

Як газодифузійний електрод використовувався вуглецевий папір марки Sigracet 10bb з мікропористим підшаром (товщина 0.42 мм, пористість 84%).

3.2.2 Підготовка мембран

Для виготовлення МЕМ брали протонобінну мембрана типу Nafion-115 (товщина 140 мкм). Такого типу мембрани призначені для використання в якості ТПЕ в електролізерах, паливних елементах і інших системах. Оскільки промислово випущені мембрани можуть містити деякі неконтрольовані ТУ домішки, проводилася попередня підготовка мембран. Підготовка проводилася в наступній послідовності:

1. Зразки мембрани необхідного розміру кип'ятилися в 5-10% азотній кислоті.
2. Проводилось чотириразове відмивання мембрани в киплячій дистильованій воді, для видалення азотної кислоти (контроль проводився лакмусовим папірцем).

Потім мембрана протягом деякого часу висушувалася при кімнатній температурі, між листами фільтрувального паперу, після чого вона була готова до використання.

3.2.3 Приготування каталітичної композиції та її нанесення

Як відомо напилення каталізатора може здійснюватися двома способами - на мембрану і/або газодифузійний шар. У даній роботі нанесення каталітичної композиції здійснювалося аерографом на ГДШ. До складу каталітичної композиції входив розчин протонообмінного полімеру, який необхідний для додавання електрокаталітичному шару протонної провідності і кращої адгезії до ГДШ або мембрани при його нанесенні. Вміст протонообмінного полімеру в електрокаталітичному шарі на основі металевої черні (Ir) становив 5 мас.%, В шарі на основі каталізатора на вуглецевому носії (Pt40/Vulcan XC- 72) - 15 мас. %. Дані значення концентрації полімеру були обрані з результатів проведених раніше досліджень.

3.2.4 Методика приготування 5-шарового мембранно-електродного блоку для електролізера

3.2.4.1 Приготування каталітичних чорнила для катода (водень)

1. Зважувалась необхідна порція каталізатора Pt (40%) / XC-72 .
2. Мірною піпеткою відібрали 15 мас.% розчину Nafion і переносили в пластикову пробірку типу Елендорф.
3. Поміщали порцію каталізатора в пробірку, намагаючись висипати так, щоб вона потрапила в центр пробірки, а не на стінки.
4. Мірною піпеткою відбирався необхідний об'єм бідистильованої води і додавали в пробірку з каталізатором і розчином Nafion, щоб кількість отриманих чорнил складала приблизно 1,5 мл.
5. Пробірка герметично закривається кришкою і кілька разів енергійно струшується в руці, щоб змочений каталізатор «відірвався» від дна і стінок.
6. Пробірка з каталітичним чорнилом (КЧ) поміщається в працюючу ультразвукову (УЗ) ванну. Обробляли пробірку з КЧ в УЗ ванні

протягом 30 хвилин. Кожні 10 хвилин пробірку необхідно виймати і струшувати для запобігання осідання каталізатора.

7. Після закінчення УЗ обробки пробірка з КЧ і прикріплюється до аерографа.

3.2.4.2 Приготування каталітичних чорнила для анода (кисень)

1. Зважувалась порція іридієвої черні необхідної маси.
2. Мірною піпеткою відбирались 5 мас.% розчину Nafion і переносили в пластикову пробірку типу Еппендорф.
3. Поміщали порцію каталізатора в пробірку, намагаючись висипати так, щоб вона потрапила в центр пробірки, а не на стінки.
4. Мірною піпеткою відбирався необхідний об'єм бідистильованої води і додавали в пробірку з каталізатором і розчином Nafion, щоб кількість
5. Пробірка герметично закривається кришкою і кілька разів енергійно струшується в руці, щоб змочений каталізатор «відірвався» від дна і стінок.
6. Пробірка з каталітичним чорнилом (КЧ) поміщається в працюючу ультразвукову (УЗ) ванну. Обробляли пробірку з КЧ в УЗ ванні протягом 30 хвилин. Кожні 10 хвилин пробірку необхідно виймати і струшувати для запобігання осідання каталізатора.
7. Після закінчення УЗ обробки пробірка з КЧ і прикріплюється до аерографа.

3.2.4.3 Нанесення каталітичного чорнила на графітовий папір для катода і анода

1. Під час приготування КЧ для електродів, коли КЧ проходить УЗ обробку, необхідно готували вуглеграфітовий папір (оброблений 5% ПТФЕ для кисню і 30% ПТФЕ для водню) і мембрану Nafion 215.

Для цього з великого листа графітової паперу вирізали квадрати, розміром 2,5х2,5 см. Кожен ГДШ перед початком нанесення каталітичних чорнил зважувався на аналітичних вагах, для контролю кількості нанесення. Nafion-мембрану вирізаємо розміром 4х4 см.

2. Включити компресор аерографа і почекати, поки тиск в накопичувальному баку не досягне 0,15 МПа. Потім розташувати перо аерографа перпендикулярно горизонтального листа фільтрувального паперу і зробити 2-3 коротких натискання на кнопку пера до появи факела КЧ (рис 3.6).

3. Візуально оглянути плями КЧ на папері і при необхідності відрегулювати форсунку пера для отримання рівномірного конуса розпилення КЧ. Не допускається утворення вузького конуса або спрямованого струменя чорнила, утворення крупних крапель на папері або викривлення напрямку конуса КЧ.

4. Потім короткими натисканнями нанести КЧ на графітовий папір. Нанесення виконуємо до повного витрачання чорнила в Еппендорфі. Стежимо за тим, щоб всі ділянки графітової паперу вкрилися рівномірним шаром чорнила.

5. Після нанесення чорнила на папір, залишаємо його підсохнути (10-15 хв.)

6. Зважуємо папір з каталізатором на аналітичних вагах. За потреби повторюємо п. 4-6.

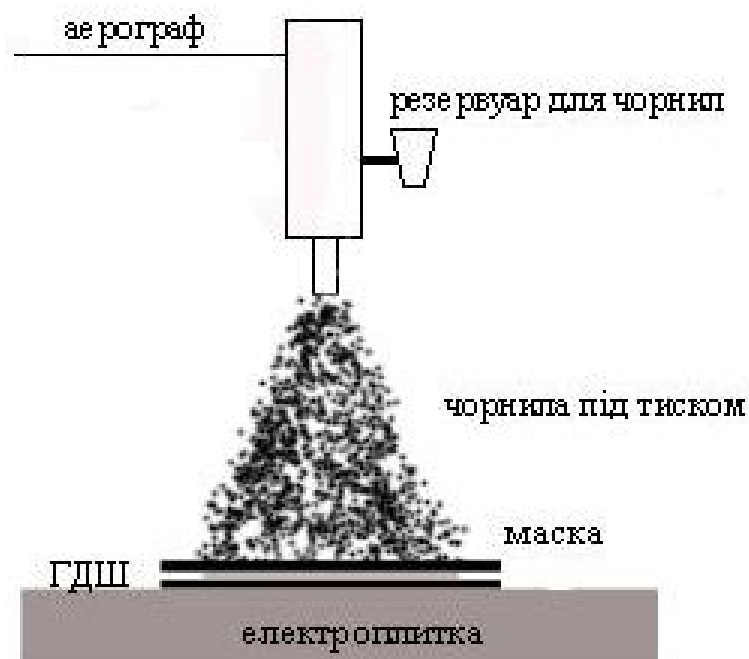


Рис. 3.6 – Схематичне зображення процесу нанесення каталітичного шару на ГДШ

3.2.4.4 Формування мембранно-електродного блоку

Формування (МЕМ) здійснювали методом гарячого пресування, для чого була розроблена спеціальна алюмінієва оснастка для спікання (рис 3.7).



Рис. 3.7 – Оснастка для спікання МЕМ

1. Укладаємо газодифузійні шари і мембрану, яку попередньо звільняємо від захисної плівки, в алюмінієву оснастку. Для цього в оснащення кладемо фторопластову прокладку, розміром $\sim 5 \times 5$ см (рис. 3.8). Потім на неї кладемо анодний газодифузійний шар. Зверху кладемо мембрану, стежимо за тим, щоб з усіх боків мембрани були однакові відступи. Притримуючи мембрану, зверху кладемо катодний газодифузійний шар так, щоб він збігся з анодним. Якщо все збігається, зверху кладемо ще одну фторопластову прокладку і, притримуючи шпателем, закриваємо алюмінієву оснастку.

2. Розміщуємо оснастку під прес і стискаємо до тиску $20\text{--}25 \text{ кгс/см}^2$. Після стиснення затягуємо гайки. Гайки потрібно затягувати, без великих зусиль, тільки для того щоб зафіксувати тиск.

3. Переносимо оснастку в піч, нагріту до 120°C . За допомогою термopарі контролюємо, щоб оснастка нагрілася до 120°C і витримуємо 10 хвилин.

4. Після термообробки дістаємо оснащення з печі. Потім, після охолодження до 30°C оснастки, її розібрати і витягти готовий п'ятишаровий МЕБ.

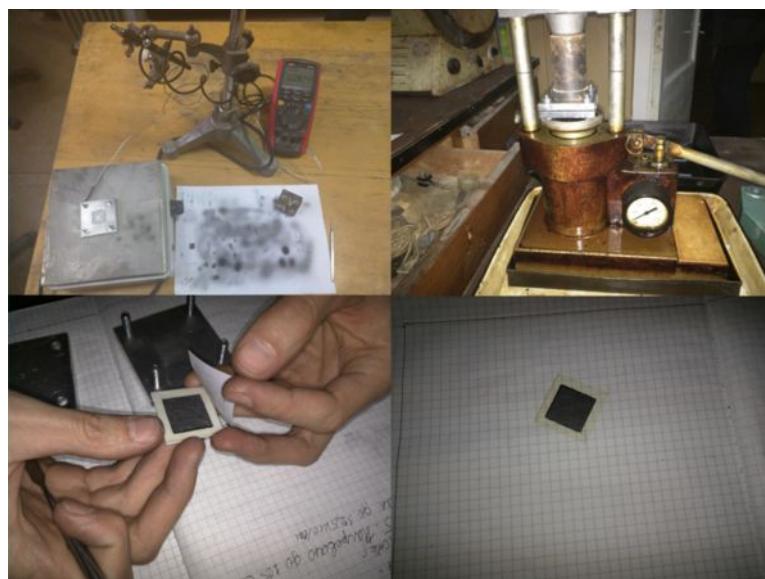


Рис. 3.8 – Процес формування мембранно-електродного блоку електролізеру

3.2.5 Збірка комірки електролізу

Комірка електролізу складається з корпусу виконаного з органічного скла (рис. 3.9).

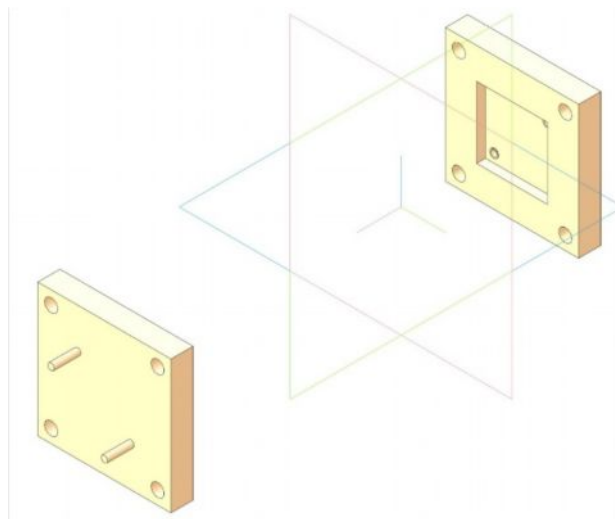


Рис. 3.9 –3D модель корпусу електролізу

Корпус електролізу виготовлявся на ЧПК фрезерному станку за розробленими нами кресленнями, як матеріал було обрано органічне скло через простоту обробки та корозійну стійкість. В корпусі передбачені ніші для забезпечення циркуляції води, полегшення відводу продуктів реакції водню та кисню. Подача та відведення продуктів реакції виконується через впускні/випускні патрубки на торцевому боці електролізера.

Основною частиною комірки є мембранно-електродний блок, методику виготовлення якого розглянуто вище. Для підведення струму до МEB було розроблено та виготовлено струмопідвідні пластини з циркуляційними отворами (рис 3.10). Для катодного боку електролізу пластина виготовлена з нержавіючої сталі. Анодна пластина виготовлялась з пористого титану для запобігання корозії.

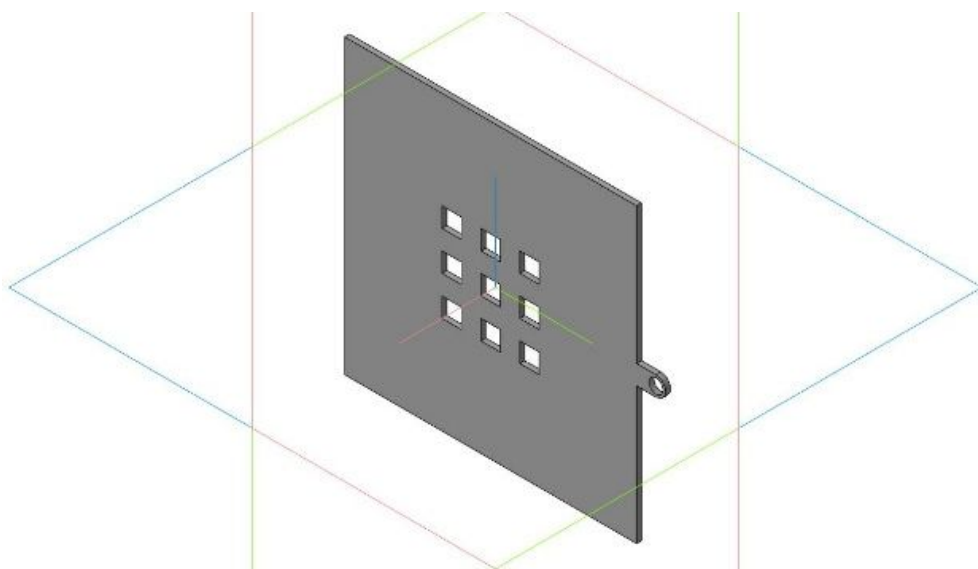


Рис. 3.10 – 3D модель струмопідвідної пластини.

Між пластинами, корпусом та мембранно-електродним блоком електролізера для забезпечення герметичності використовували тефлонові прокладки (рис. 3.11).

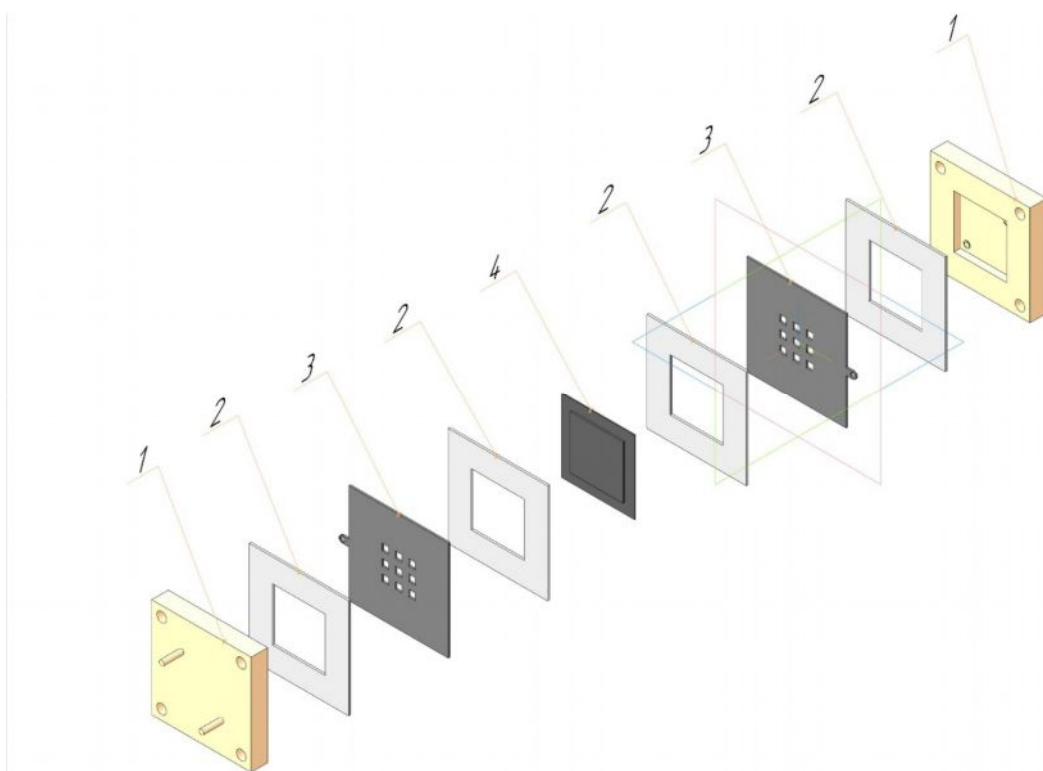


Рис. 3.11 – 3D модель елементів електролізера, 1 – корпус електролізера, 2 – тефлонові прокладки, 3 – струмопідвідні пластини, 4 – мембранно-електродний блок.

3.3 Методика дослідження електричних та енергетичних характеристик одиної комірки електролізу

Спочатку здійснювалося термостатування комірки при температурі 20 °С. Пропрацювання здійснювалось в наступній послідовності:

- комірка витримувалась при температурі 20 °С протягом 1 години без пропускання струму (I);
- потім виставлявся струм рівний 0,5 А і в такому режимі комірка працювала ще протягом години;
- по закінченні цього часу виставлялась напруга (U) на комірку рівна 2.0 В і кожні 10 хв проводився контроль сили струму (I) (при постійному значенні $U = 2.0 \text{ В}$);
- в разі якщо при постійних значеннях напруги значення сили струму не змінювалося, слідувало зняття ВАХ (рис. 3.12.), при обов'язковій позначці часу початку зняття характеристик.

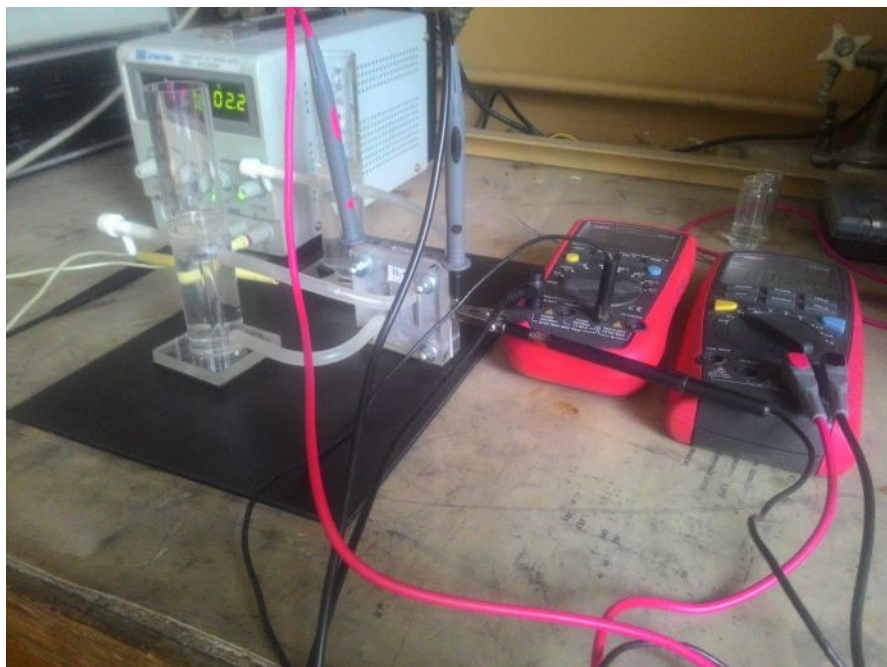


Рис. 3.12 – Стенд для випробування експлуатаційних характеристик МЕБ електролізу.

Були обрані певні значення напруги при яких проводилося вимірювання сили струму в електролізері, а саме, перші шість точок в інтервалі (0.1-1.2) В знімалися з кроком в 0.2 В, далі крок зменшувався до 0.1 В. Граничне максимальне значення напруги обмежувалося величиною 2.5 В, для запобігання руйнування мембранно-електродного блоку.

Необхідно відзначити, що в разі включення комірки без попереднього термостатування з наявною в системі водою, електролізер показував гірші значення потужності, що пояснюється недостатньою змоченістю мембрани.

3.4 Результати випробувань мембранно-електродних блоків

Як вже говорилося вище, на катоді може бути застосований каталізатор на носії. В даному випадку *Pt* на вуглецевому носії є оптимальним каталізатором реакції виділення водню. Навпаки, структура і склад анодного електрода, на якому відбувається виділення кисню, вимагає оптимізації.

Були досліджені різні композиції на основі *Ir* черні. На основі синтезованих каталізаторів були виготовлені і випробувані МЕБ електролізеру. Отримані ВАХ електролізерів з твердим протонообмінним електролітом представлені нижче.

3.4.1 Вплив складу і структури анодної електрокаталітичної композиції на роботу елемента

Як відомо, найбільша швидкість процесу виділення кисню спостерігається для іридієвого каталізатора. У зв'язку з цим було прийнято рішення випробувати вплив додавання полівінілпіролідону під час синтезу іридієвої черні та вплив кількості нанесеного електрокаталізатору на характеристики електролізеру .

Для водневого електрода електролізеру використовувався практично традиційний електрокаталізатор - Pt40/Vulcan XC-72 навантаженням 2 мг/см^2 по металу, який був синтезований нами в процесі виконання роботи.

Для порівняння було випробувано мембранно-електродний блок заводського електролізеру з каталізаторами Pt40,Vulcan XC-72/Pt (рис. 3.13)

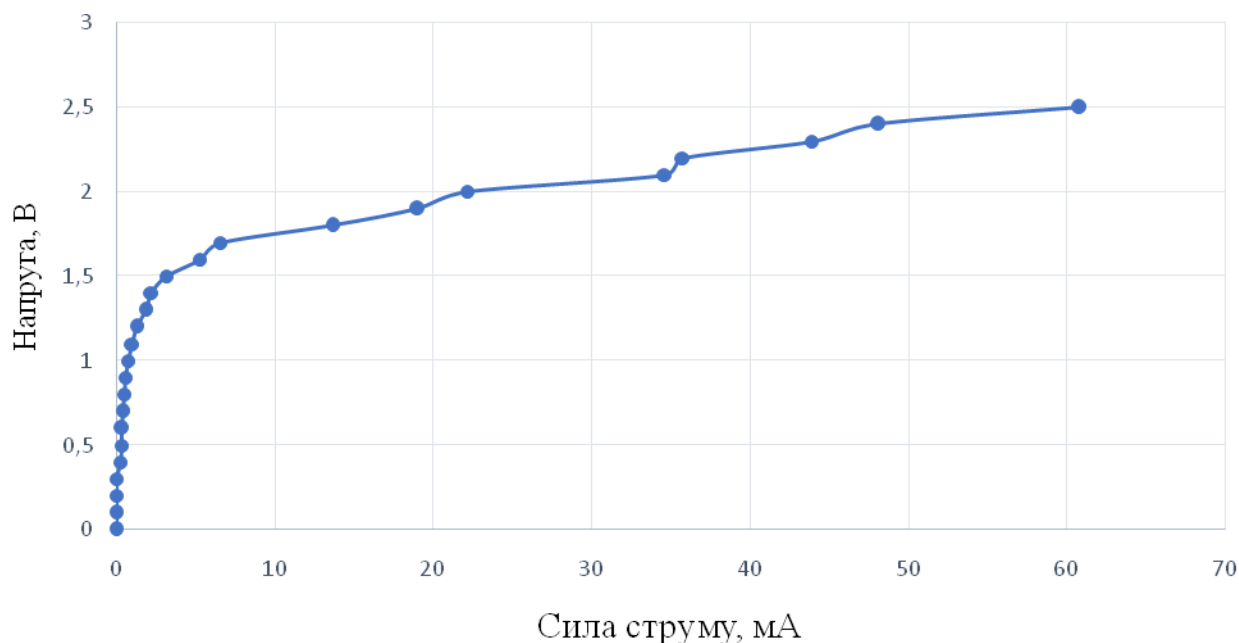


Рис. 3.13 – Вольт-амперна характеристика МЕМБ заводського електролізеру з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Pt навантаженням 1 мг/см^2

Отримані вольт-амперні характеристики МЕМБ з використанням іридієвої черні синтезованої з різною кількістю ПВП представлені нижче (рис. 3.14, 3.15), навантаження катодного каталізатору 2 мг/см^2 , анодного 1 мг/см^2 .

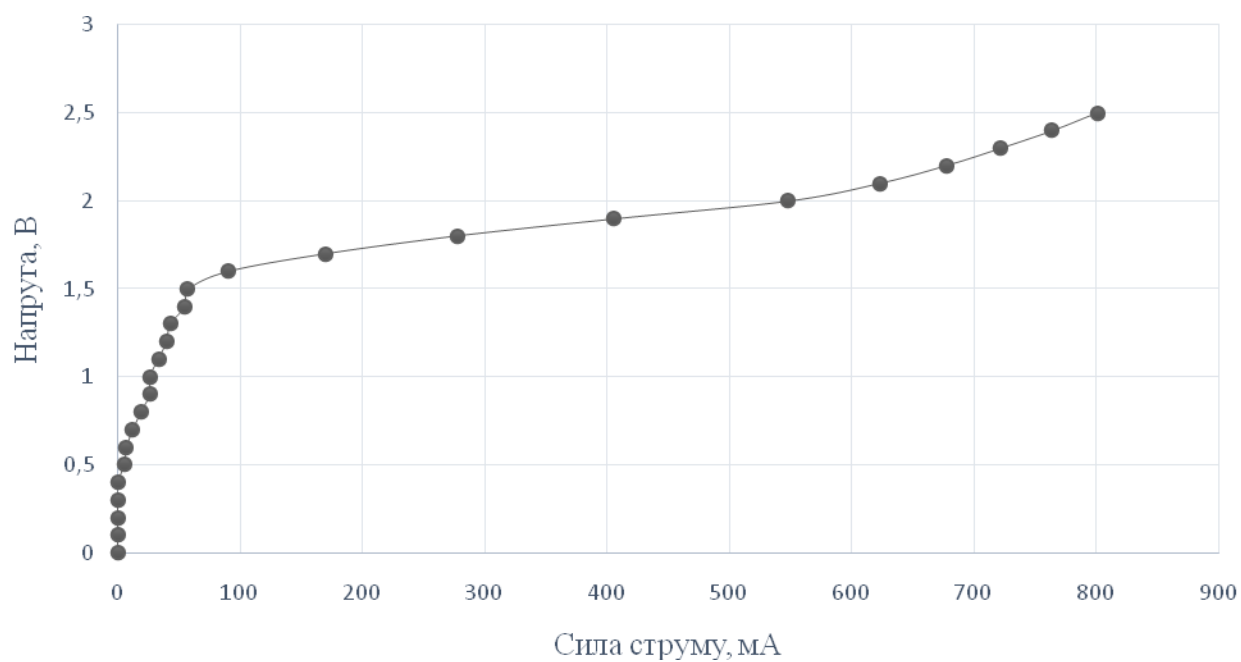


Рис. 3.14 – ВАХ МЕМ електролізеру з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Ir без ПВП, навантаженням 1 мг/см²

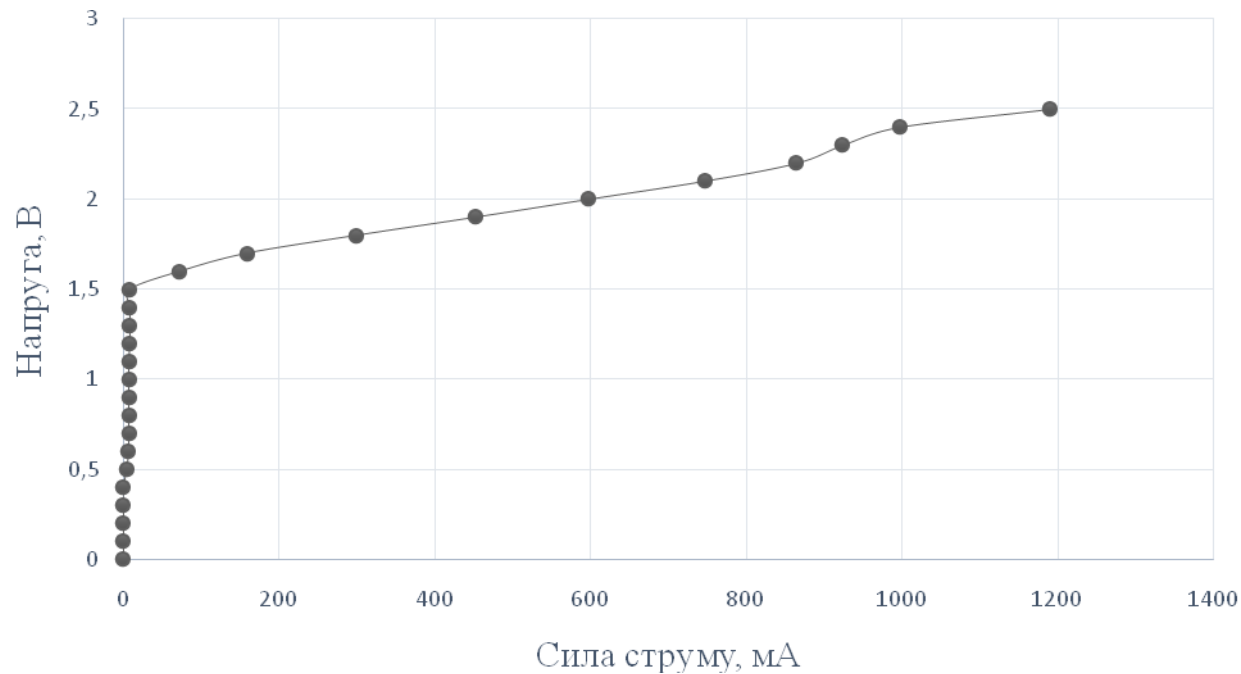


Рис. 3.15 – ВАХ МЕМ електролізеру з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Ir +0.2% ПВП, навантаженням 1 мг/см²

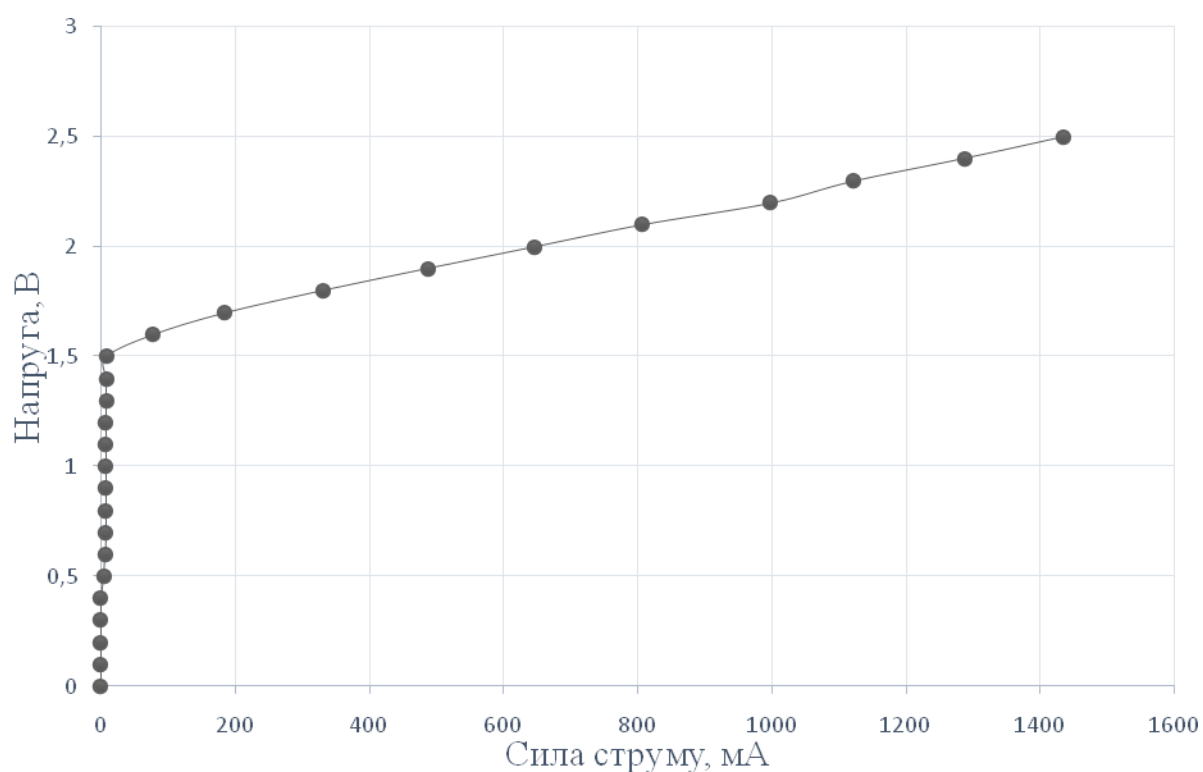


Рис. 3.16 – ВАХ МЕБ електролізера з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Ir +0.6% ПВП, навантаженням 1 мг/см²

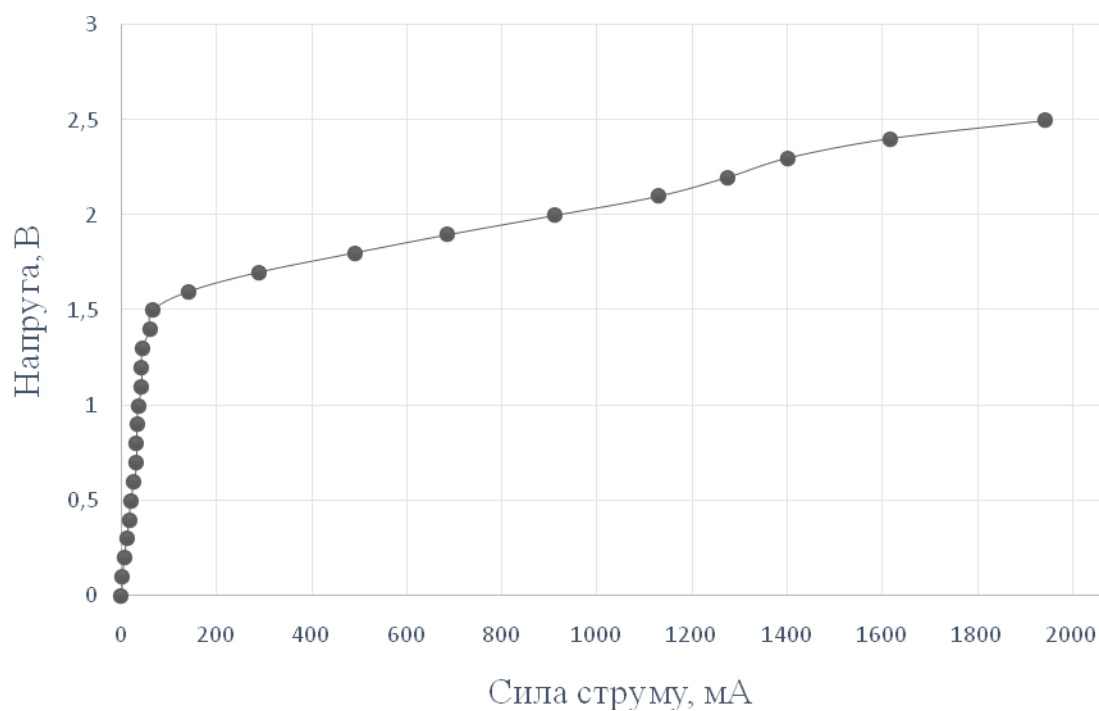


Рис. 3.17 – ВАХ МЕБ електролізера з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Ir +1.2% ПВП, навантаженням 1 мг/см²

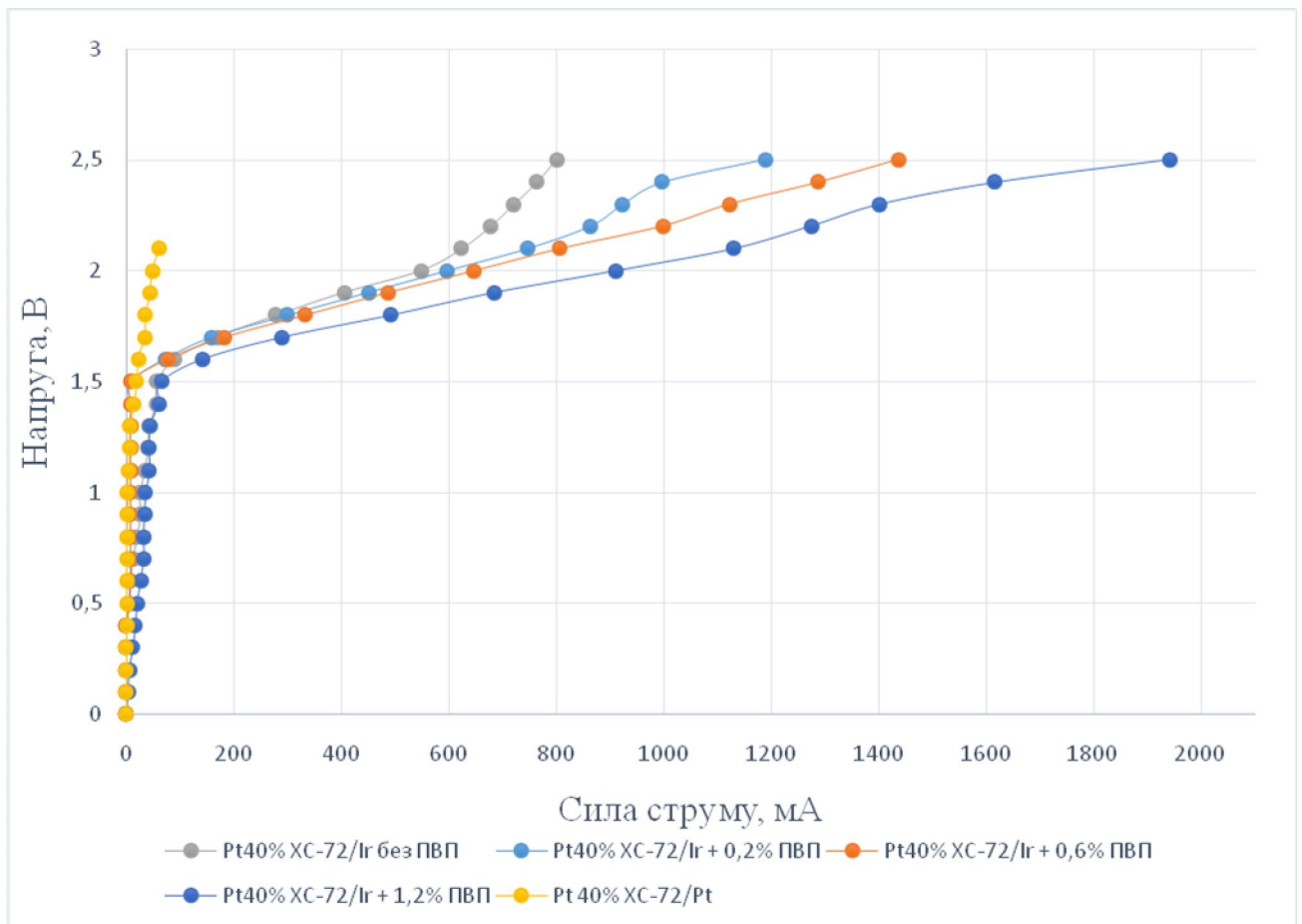


Рис. 3.18 – Зведений графік ВАХ МЕБ електролізера води при різному складі композиції на аноді

На рисунку 3.18 видно, що іридієва чернь в якості каталізатору виділення кисню показує на декілька порядків кращі характеристики ніж платинова чернь, це пояснюється меншими значеннями перенапруги виділення кисню на іридії ніж на платині, тому використання іридієвої черні в якості електрокаталізатору анодного процесу електролізу води є більш доцільним ніж платини.

Порівнявши характеристики досліджених МЕБ (рис 3.18) з використанням у якості анодного електрокаталізатору іридієвої черні синтезованої за методикою описаною вище з різною кількістю полівінілпіролідону (0.2 %, 0.6%, 1.2%) , отримали залежності, які показують, що при збільшенні кількості використаного ПВП під час синтезу іридієвої черні, за однакового навантаження електрокаталізатору на одиницю поверхні, МЕБ показують кращі робочі характеристики. Покращення характеристик

пояснюється тим, що ПВП, який вводиться в розчин під час синтезу, запобігає агрегуванню утворених частинок черні та забезпечує створенню більшої питомої площі активної поверхні каталізатору. Оптимальною кількістю є 1.2 мас.% ПВП, оскільки при додаванні більшої кількості ускладнюється процес відділення каталізатору від інших продуктів реакції та води, ПВП перешкоджає осіданню найдрібніших часток і вихід чистого продукту зменшується.

3.4.2 Ресурсні випробування МЕБ електролізеру

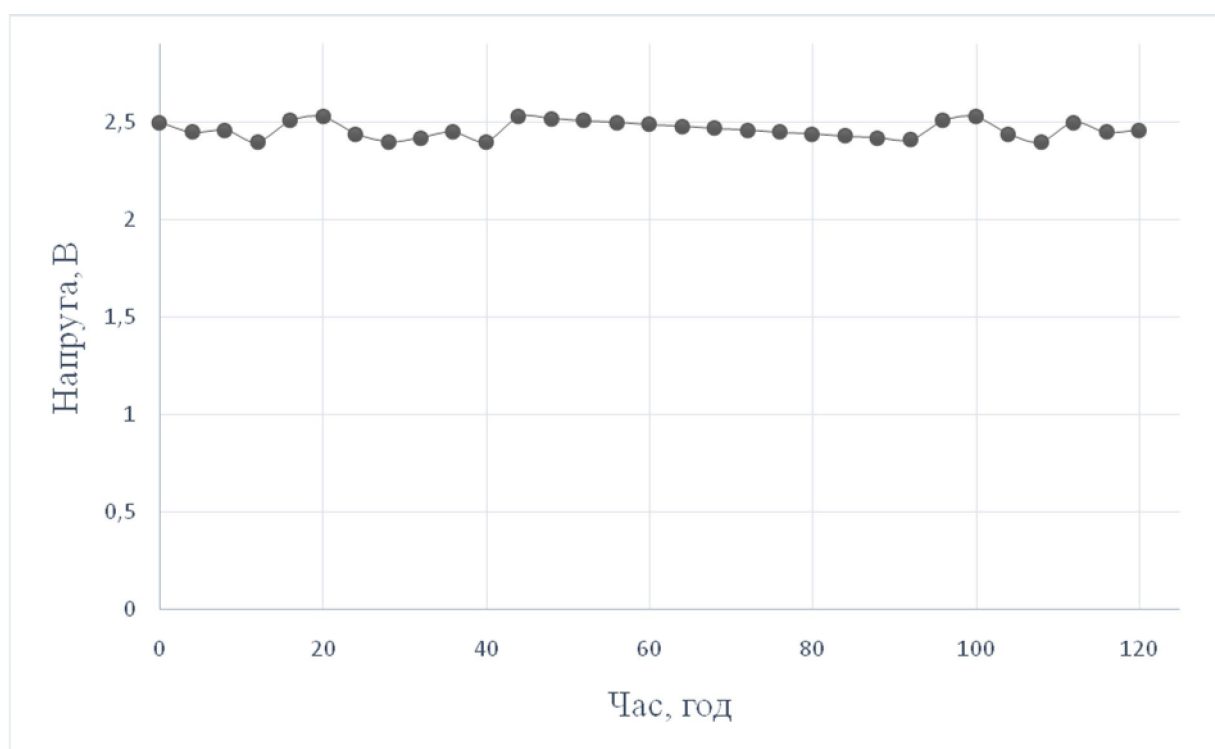


Рис. 3.19 – Ресурсні випробування МЕБ з каталітичною композицією Pt40,Vulcan XC-72/Ir +1.2% ПВП

Попередні ресурсні випробування МЕБ протягом 120 годин показали високу стабільність електрохімічних характеристик, це говорить про те, що застосовані ГДШ та каталітичні матеріали досить добре відповідають вимогам роботи, в тому числі при максимальній щільності струму (до 300 мА/см²).

3.4.3 Вплив кількості каталізатору в анодній композиції на роботу елемента

Визначивши оптимальну методику синтезу анодного електрокаталізатору, було вирішено дослідити вплив кількості завантаженої черні на характеристики МЕБ (рис. 3.20, 3.21, 3.22). Для цього було проведено серію експериментів з різним навантаженням анодного електрокаталізатору іридієвої черні + 1.2% ПВП, та катодним каталізатором Pt40,Vulcan XC-72 навантаженням 2 мг/см².

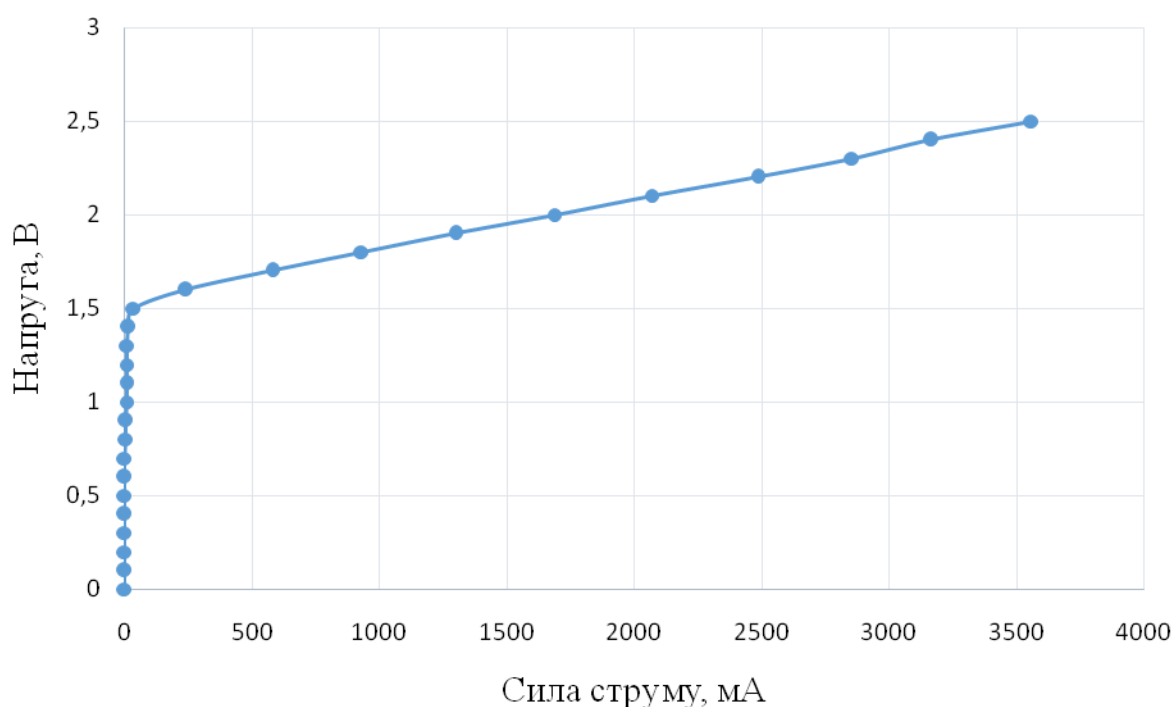


Рис. 3.20 – ВАХ МЕБ електролізу з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Ir +1.2% ПВП, навантаженням 1,5 мг/см²

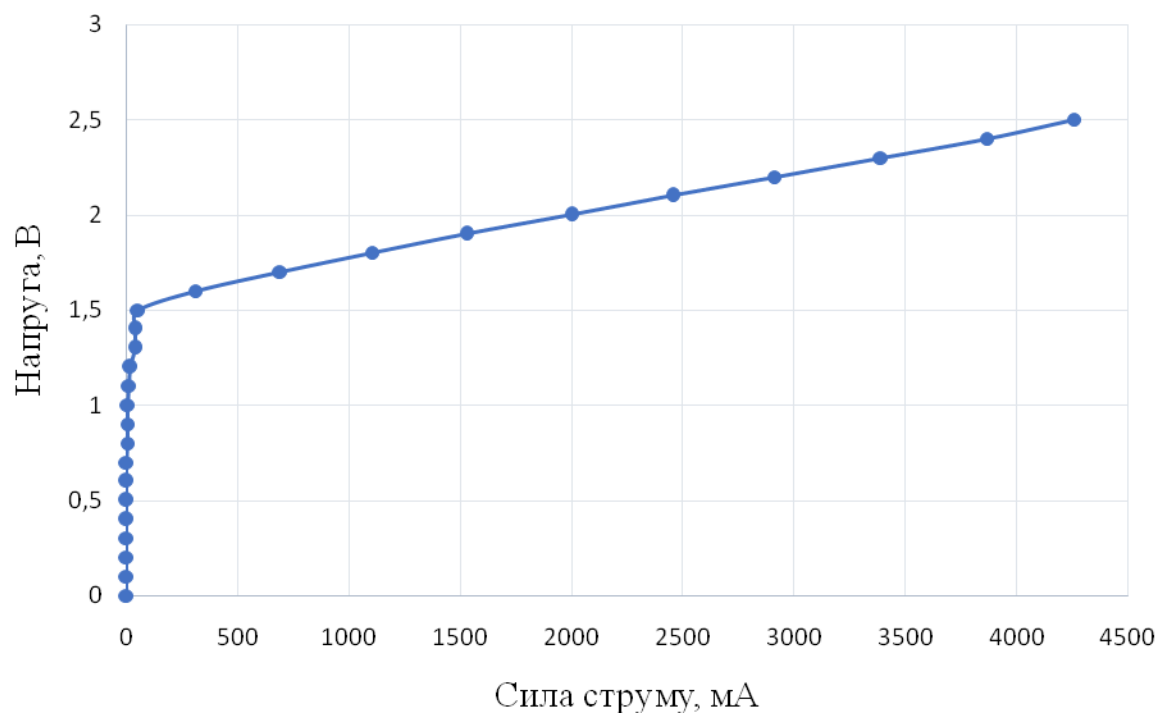


Рис. 3.21 – 15 ВАХ МЕБ електролізеру з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Ir +1.2% ПВП, навантаженням 2 мг/см²

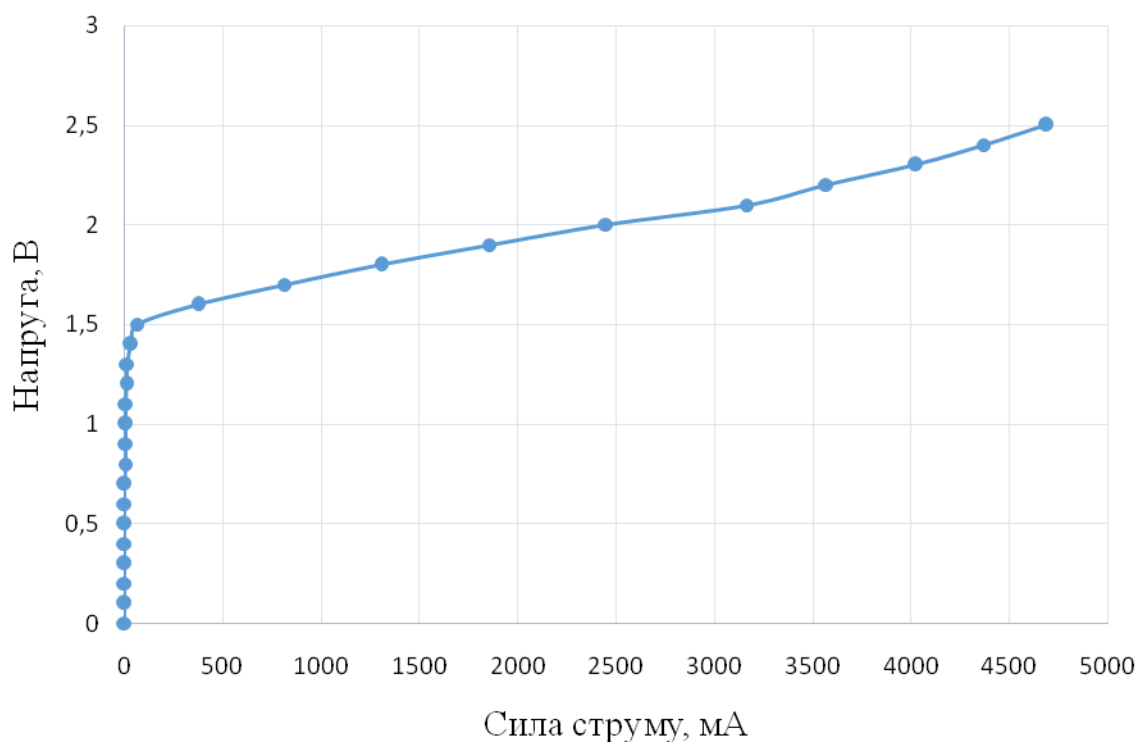


Рис. 3.22 – 15 ВАХ МЕБ електролізеру з каталізаторами складу Pt40,Vulcan XC-72/Ir +1.2% ПВП, навантаженням 2,5 мг/см²

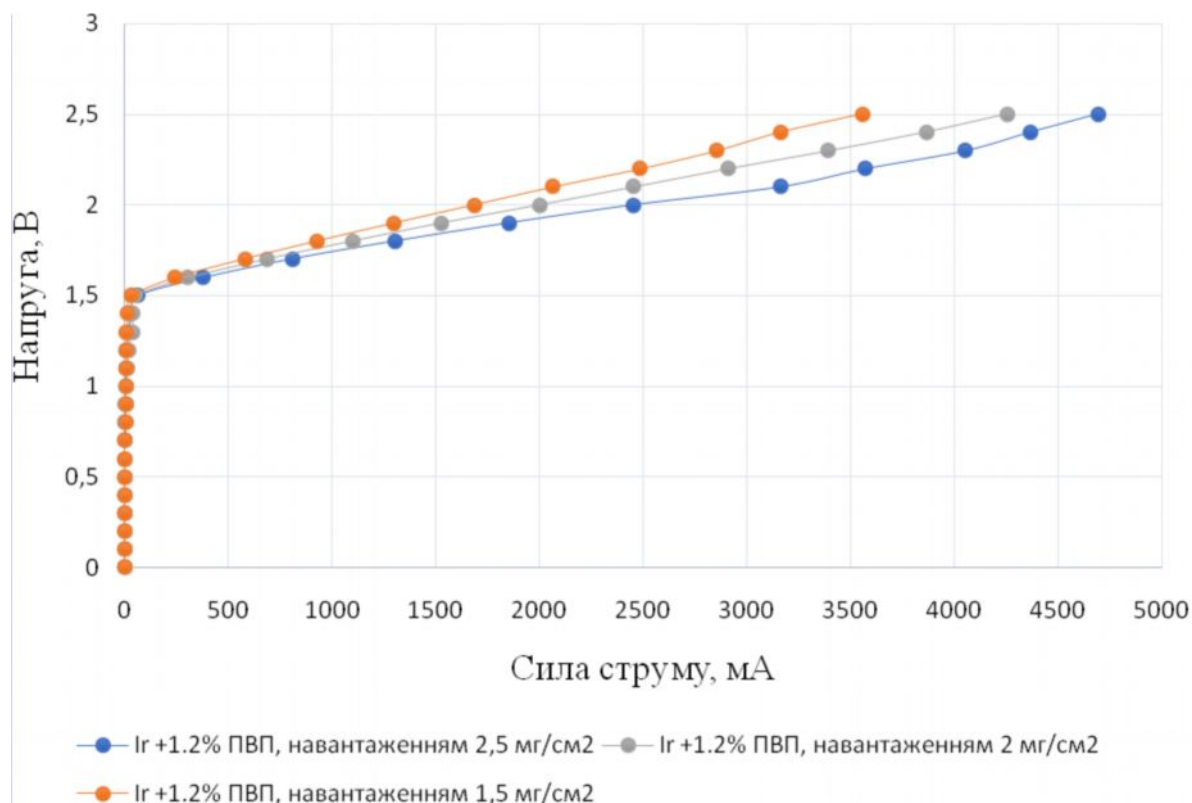


Рис. 3.23 – Зведений графік ВАХ МЕБ з різним навантаженням анодного електрокаталізатору

Як видно з графіку зображеного на рисунку 3.23, при збільшенні кількості анодного каталізатору покращуються експлуатаційні характеристики потужності електролізера, проаналізувавши отримані експериментальні дані ми дійшли до висновку, що характеристики зростають не лінійно, оскільки дійсна активна площа каталізаторів зростає не лінійно внаслідок перекривання активних центрів та агрегації нанодисперсних часток при великих навантаженнях каталізатору на одиницю площі.

3.4.4 Вплив товщини та типу протонпровідної мембрани на роботу елемента

Також були проведені випробування МЕБ з використанням мембран різної товщини та типу, а саме Nafion-115, Nafion-117, FumapemF-950. З

однаковими складом та навантаженнями катодного та анодного електрокаталізаторів по 1 мг/см².

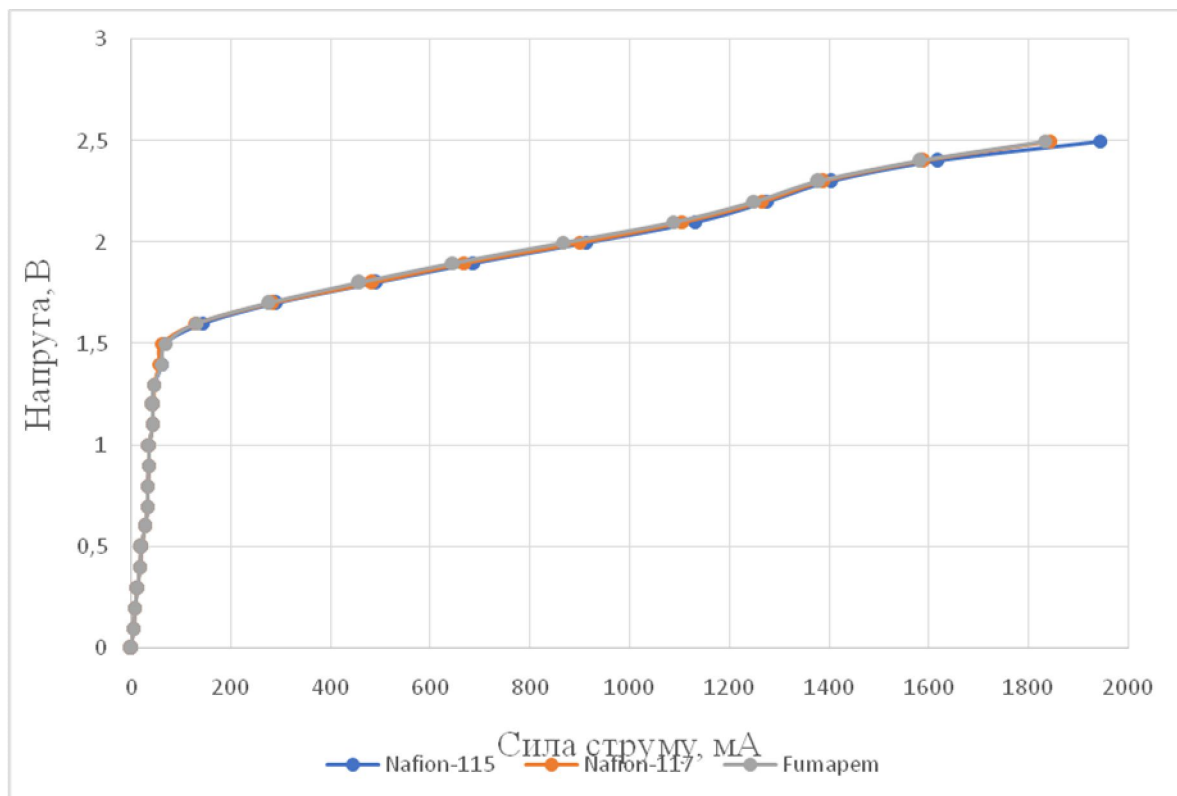


Рис. 3.24 – ВАХ для мембран різної товщини та типу

Як видно з рисунку 3.24 характеристики МЕБ електролізера з мембранами різної товщини, практично ідентичні, тобто товщина мембрани практично не впливає на параметри МЕБ.

3.4.5 Дослідження різних газодифузійних шарів

Крім широко використовуваного вуглецевого паперу марки Sigracell 10bb в якості ГДШ в електролізері цікава можливість використання інших вуглецевих матеріалів.

У складі МЕБ досліджені вуглецева тканина і подвійна вуглецева тканина. Порівняльна ВАХ приведена на рисунку 3.22.

Як видно з графіків наведених на рисунку 3.22 використання різних матеріалів в якості ГДШ не чинить істотного впливу на характеристики електролізера.

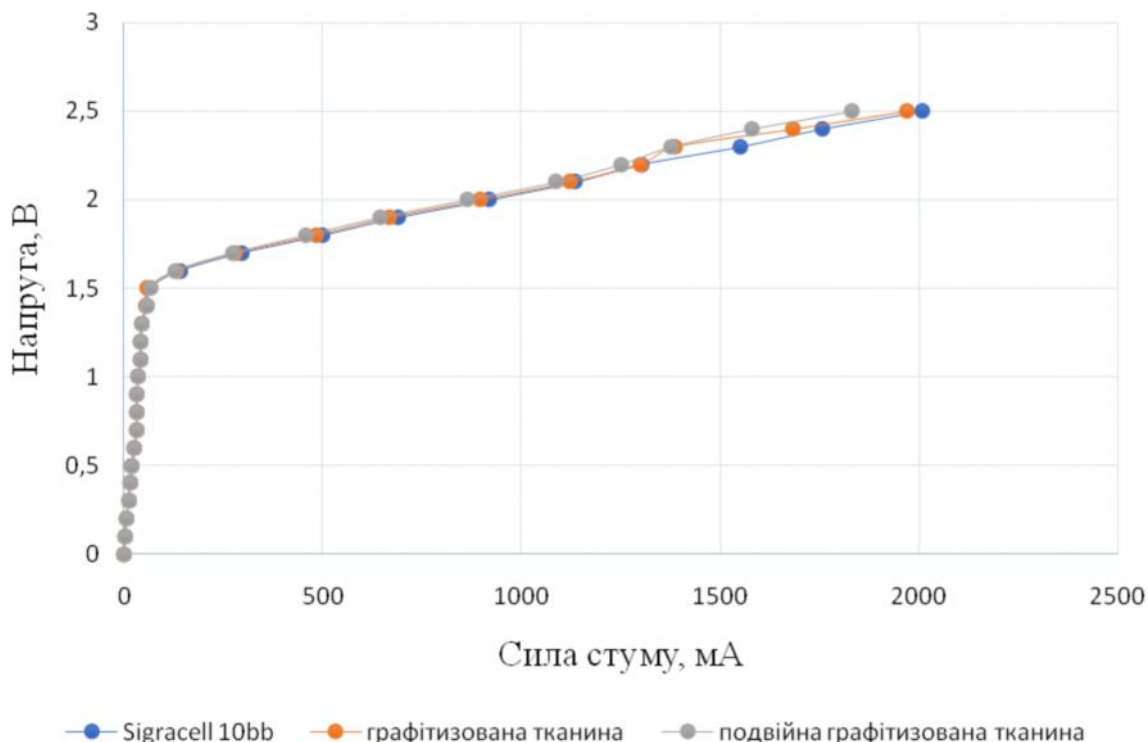


Рис. 3.25 – ВАХ мембранно-електродних блоків з різними ГДШ

Розроблений модуль електролізера з робочою площею 6.25 см². Номінальна потужність електролізера 11 Вт. Модуль та розроблена методика виготовлення дозволяють масштабувати електролізер для досягнення необхідних параметрів, як збільшуючи робочу поверхню, так і створенням батарей з різною кількістю комірок.

Таблиця 3.1 – Основні технічні характеристики і робочі параметри лабораторного зразка модуля електролізера.

Параметр	Значення
Номінальна робоча напруга, В	2,5
Номінальна робоча сила струму, мА	4500
Номінальна потужність, Вт	11,25
Робоча температура, °С	15-50
Робоча площа, см ²	6,25
Ресурс роботи, год	не менше 10000

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

Стартап як форма малого ризикового (венчурного) підприємництва впродовж останнього десятиліття набула широкого розповсюдження у світі через зниження бар'єрів входу в ринок (із появою Інтернету як інструменту комунікацій та збуту стало простіше знаходити споживачів та інвесторів, займатись пошуком ресурсів, перетинати кордони між ринками різних країн), і вважається однією із наріжних складових інноваційної економіки, оскільки за рахунок мобільності, гнучкості та великої кількості стартап-проектів загальна маса інноваційних ідей зростає.

Метою розділу є формування інноваційного мислення, підприємницького духу та формування здатностей щодо оцінювання ринкових перспектив і можливостей комерціалізації основних науково-технічних розробок, сформованих у попередній частині магістерської дисертації у вигляді розроблення концепції стартап-проекту в умовах висококонкурентної ринкової економіки глобалізаційних процесів.

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Створення ефективного електролізера води на основі протонпровідної мембрани	1. Лабораторне обладнання	Висока чистота генерованих газів, можливість налаштування потужності
	2. Обладнання для навчальних закладів	Не висока вартість, наглядність процесу, простота обслуговування

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Техніко-економічні хар-ки ідеї	товари/концепції конкурентів			W	N	S
		Мій проект	Конкурент1	Конкурент2			
1.	Чистота отриманого газу	Електролізер на основі протонпровідної мембрани	Лужний електролізер	-	Не висока продуктивність	-	Вищі показники чистоти отримано-го водню та кисню
2.	Масо-габаритні показники	Електролізер на основі протонпровідної мембрани	Лужний електролізер	-	Не висока продуктивність	-	Невеликий корпус, мала між електрод-на відстань (товщина мембрани)

Примітка: W - слабка сторона, N - нейтральна сторона, S - сильна сторона.

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Створення ефективного електролізеру води на основі протонпровідної мембрани	Електроліз води з використанням твердого полімерного електроліту.	Технологія наявна	Авторам частково доступно, для повної доступності необхідні інвестиції
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Реалізувати задум можливо. Авторами можлива реалізація технологій ідеї, для повної реалізації необхідні інвестиції.				

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	50
2	Загальний обсяг продаж, грн/шт	2000
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	стагнує
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Інвестиції
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	ГОСТ
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	60

Таблиця 4.5 – Фактори загроз

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Відсутність інвестицій	За відсутності інвестицій, відсутня можливість реалізації всіх задумок	Заміна технології на більш прості або поступове розвинення продукції на основі власних досягнень
2.	Недостача устаткування або її можлива руйнація	Сповільнення запланованого виробництва або збільшення виготовлення неякісної продукції	Дотримання та реалізація вибраного плану, організація виробництва згідно з потребами, щоденний контроль за обладнанням та щомісячний кап.огляд
3.	Наявність конкурентів	Втрата частини соживачів	Розроблення більш цікавих та необхідних технологій, заохочення споживачів унікальними розробками цінними(споживачів високого рівня) або зміна продукції в сторону більш вигідних цін,замінюючи існуюче іншим але за умови, що інтерес до продукції не пропаде

Продовження таблиці 4.5

4.	Зупинка роботи в незапланований момент	Збій планового графіку, зменшення виробництва, невиконання плану, невипуск продукції вчасно, втрата клієнтів	Чіткий контроль (з боку дирекції) процесу, врахування всіх можливих загроз, усунення можливих конфліктів на стадії їх найпершого розвитку
----	---	--	--

Таблиця 4.6 – Фактори можливостей

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Розробка продукції з декількома можливостями одночасно	Спрямування сил та можливостей на вдосконалення продукції, до якої можливе додавання додаткової функції окрім основної	При вдалій розробці технології, при задовільному результаті тестової продукції, компанія організовує випуск нової колекції
2.	Підлаштува ння під клієнта	Окрім стандартної продукції, що була визначена компанією, вноситься можливість розробити продукцію під ідею клієнта	Організація окремої ділянки виробництва, яка підлаштована на реалізацію унікальних замовлень. Підписання договорів, контрактів та збільшення сектору споживачів
3.	Вихід на міжнародний рівень	Представлення, виставки за кордоном та пошук потенційних замовників, для розширення зони торгівлі	Організація ярмарок, виставок, семінарів, лекцій за кордоном, що представлятимуть продукцію компанії, тим самим заохочуючи нових клієнтів та розширюючи свої можливості
4.	Завоювання територій виробництва а конкурентів	Розширення свого ринку та зменшення конкуренції	Досягнувши успіху, скупляти акції конкурентів, та поглинати їх своїм виробництвом

Продовження таблиці 4.6

5.	Розробка нового модернізованого матеріалу	Зі зростанням потреб, а також можливостей вдосконалювати свою продукції	Відслідковувати тенденції розвитку всіх сфер нашого виробництва, а також суміжних галузей. Аналізувати новинки та тримати свою продукцію на рівні зі світовим розвитком
6.	Виготовлення продукції іншого типу	Розширити свій ринок та впроваджувати свої технології у інші предмети побуду	Розробка можливих ідей, реалізація тестових варіантів та налагодження виробництва у нових напрямках.

Таблиця 4.7 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції: - чиста	Такий тип конкуренції пояснюється тим, що пряма конкуренція даного продукту з даними можливостями відсутня	На ринку положення компанії сприятливе, оскільки продукція на даний момент є унікальною. Для більшого покращення ситуації можливе покращення зручності керування продукцією, реклама серед населення
2. За рівнем конкурентної боротьби: - світова	Оскільки прилад є інноваційним, то виробник – лідер та має можливість налагодити виробництва по усьому світу	З часом розростатись і розбудовуватись, шукати виходи на закордонний ринок, співпрацювати з іншими компаніями та вдосконалювати рекламу власного продукту
3. За галузевою ознакою: внутрішньогалузева	Реалізація продукції охоплює лише специфічний напрямок роботи	Необхідно вдосконалювати продукцію згідно потреб та можливостей, попиту та постійно модернізувати продукцію.

Продовження таблиці 4.7

4. За видами товарів: -товарно-видова	Оскільки конкуренцію складають різні види	Проводити розробки, інновації, розробку реклами та слідкувати за конкурентами
5. За хар-ом конкурентних переваг - нецінова	Конкурентними перевагами є технологічність та можливості продукту	Використовувати найкращі матеріали і випускати сертифіковану продукцію високої якості, вказати і правильно піднести покупцю можливості, що повністю відповідають вартості.
6. За інтенсивністю: - марочна	Існує багато відомих виробників.	Вдосконалення якості продукції та функції. Що відрізняються від конкурентів, рекламувати продукцію.

Таблиця 4.8 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1	Передові технології продукції	Запропонування абсолютно нових механізмів для реалізації абсолютно нових можливостей
2	Відсутність прямих конкурентів	Не існує прямого аналогу продукту на ринку

Таблиця 4.9 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Організація семінарів, виставок, презентацій для зацікавлення, заохочення інвесторів	У разі правильного та успішного представлення продуктів можливе переконання та залучення інвесторів	2-3 місяці

Продовження таблиці 4.9

2	Оцінка цільової аудиторії та	Ймовірність достатньо	До 3 місяців
---	------------------------------	-----------------------	--------------

	можливого попиту. Оцінка наявних та необхідних технологічних параметрів. Визначення необхідної кількості тестових партій з первинними властивостями.	велика, оскільки було проведено чітку оцінку факторів що впливають на попит та затребуваності продукції. А також залучено попередній аудит.	
3	Залучення ЗМІ, соцмереж та посилення різної рекламної/маркетингової сфери для популяризації продукту	У разі успіху (привернення уваги цільової аудиторії) 90% прибуткового виробництва за рахунок достатнього попиту	1-2 місяці на рекламу та пів року на виготовлення першої партії конкретної тестової продукції

Таблиця 4.9 – SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: передові технології продукції, відсутність прямих конкурентів, універсальність та додаткові функції	Слабкі сторони: ціна, необхідність постійної реклами та оновлення програмного забезпечення.
Можливості: Розробка нових, модернізованих технологій виробництва, вихід на міжнародний вихід збуту, купівля активів, розробка нового матеріалу, виготовлення інших (модернізованих існуючих та нових суміжних) видів продукції, розробка багатофункціональної продукції.	Загрози: Вихід на ринок сильного конкурентноспроможного суперника з меншою ціновою політикою, непередбачуваний попит внаслідок високої ціни на високотехнологічну продукцію, політична, відсутність інвестицій, економічна криза в країні.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено конденсаційний спосіб приготування дрібнодисперсних, наноструктурних анодних *Ir* та *Pt* електрокаталізаторів виділення кисню. Показано, що додавання полівінілпіролідону в реакційне середовище під час синтезу каталізатору покращує робочі показники електролізера, найімовірніше за рахунок того, що ПВП попереджує агломерацію та перешкоджає злипанню частинок відновленого металу, внаслідок чого отриманий електрокаталізатор має більшу питому активну площу та менший розмір активних частинок.

2. Розроблено метод синтезу катодних наноструктурних електрокаталізаторів, в рамках якого, зокрема, вуглецевий носій піддається попередній обробці. Електрокаталізатори синтезовані із застосуванням даного методу, характеристиками не поступаються характеристикам каталізаторів (зокрема, комерційно доступних) з аналогічним вмістом платини, а за деякими параметрами перевершують їх. Показано, що, частинки катодного наноструктурного електрокаталізатору на вуглецевому носії мають однорідний розподіл та розміри частинок платини в діапазоні 2-5 нм

3. Визначено, що при недостатньому очищенні катодних наноструктурних електрокаталізаторів на носії, їхні характеристики погіршуються внаслідок закривання активних центрів на поверхні сажі або внаслідок склеювання дрібних наночастинок в більш великі (агломерація), що призводить до зменшення ефективної площі поверхні

4. Розроблено аерографічний метод нанесення каталітичного чорнила на газодифузійний шар електролізера аерографом, який ефективно впливає на формування каталітичного шару в мембрано-електродному блоці.

5. Показано, що основний вплив на експлуатаційні характеристики мембранно-електродного блоку електролізера мають каталізатори, їх якість та питома площа. Варто відмітити, що товщина мембрани та тип газодифузійного шару не чинять суттєвого впливу на характеристики МЕБ.

6. Розроблений високоефективний електролізер на основі протон провідної мембрани для генерації водню та кисню має наступні характеристики:

Номінальна робоча напруга - 2,5 В

Номінальна робоча сила струму, 4500 мА

Номінальна потужність, 11,25 Вт

Робоча температура, 15-50 °С

Робоча площа, 6,25см²

Ресурс роботи, не менше 10000год

Таким чином показано, що енергетичні та електричні характеристики підтверджують його ефективність та мають практичне значення для впровадження в подальше виробництво.

7. Результати досліджень під час виконання магістерської дисертації були опубліковані в тезах VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, XX Українській конференції з неорганічної хімії та в статті у збірнику VIII Українського з'їзду з електрохімії.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ПО ПРАКТИЧНОМУ ВИКОРИСТАННЮ

На основі розробленого мембранно-електродного блоку та корпусу електролізера, на базі «Інституту загальної неорганічної хімії» НАН України розроблено демонстраційну електрохімічну систему постачання та акумулювання енергії на основі електролізера, яка може використовуватись у ВУЗ-ах та спеціалізованих навчальних закладах для вивчення процесів в електролізерах та воднево-кисневих паливних елементах.

Також на основі розробленого МEB є можливість створення продуктивного електролізера, який складається з батареї одиничних комірок, для генерації водню та кисню в лабораторіях і т.д. в необхідних об'ємах.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ralph T.R., Hogarth M.P. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells // Platinum Metals Review. 2002. V. 46. pp. 3-14.
2. Grubb W.T., United States Patent No 2913511, 1959
3. Cohen R. Gemini fuel cell system: Proc. of the 23th Power Sources Conference. - Red Bank, 1969. - P. 21-24
4. Savadogo O. Status on the development of membrane for polymer electrolyte fuel cells (PEMFCs): Proc. of the 13th World Hydrogen Energy Conference. - Beijing, 2000 - Vol. 2 - P. 757-765
5. Moore M., Martine C. Morphology and chemical properties of the Dow perfluorosulfonate ionomers // J. Electrochem. Soc. - 1989. - Vol. 22. - No. 9. - P. 3594
6. Ralph T.R. Proton exchange membrane fuel cells. Progress in cost reduction of the key components // Platinum Metals Review. - 1997. - Vol. 41. - No. 3. - P. 102-113
7. Ishisaki T., Umemura K., Yanagisawa E., Kunisa Y., Terada I., Yoshitake M. Flemion® membranes for PEMFCs: Abstracts of the “2000 Fuel Cell Seminar”. - Portland, 2000. - P. 23-26
8. Wakizoe M., Velez O.A., Srinivasan S. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes // Electrochim. Acta. - 1995. - Vol. 40. - No. 3. - P. 335-344
9. Пахомов В.П., Фатеев В.Н. Электролиз воды с твердым полимерным электролитом. - М.: ИАЭ им. И.В. Курчатова, 1990. - 29 с.
10. Yeager H.L., Steck A. Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure // J. Electrochem. Soc. - 1981. - Vol. 123. - No. 9. - P. 1880-1884
11. Xie G., Okada T. Water transport behavior in Nafion-117 membranes // J. Electrochem. Soc. - 1995. - Vol. 142. - No. 9. - P. 3057-3062

12. Фатеев В.Н. Электрокаталитические композиции для систем с твердым полимерным электролитом: Автореф. дис. докт. хим. наук. М.: ИЭЛРАН, 1993. - 42 с.

13. Zavadzinski T.A., Springer T.E., Davey J., Jestel R., Lopez C., Valerio J., Gottesfeld S. A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes // J. Electrochem. Soc. 1993. - Vol. 140. - No. 7. - P. 1981-1985

14. Yuan J., Rokni M., Sunden B. Simulation of gas flow and heat transfer in proton exchange membrane fuel cells: Proc. of the 14th World Hydrogen Energy Conference on CD. - Montreal, 2002.

15. Nguyen T.V., White R.E. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells // J. Electrochem. Soc. - 1993. - Vol. 140. - No. 8. - P. 2178-2188

16. Bossell U. The birth of the Fuel Cell 1835-1845. Power for the 21st century 2004; 1:7.

17. Grimes P.G. Historical pathways for fuel cells // IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine. 2000. V. 15. pp. 7-10.

5, Understanding the history of fuel cells / Ortiz-Rivera E.I., Reyes-Hernandez A.L., Febo A. // In: IEEE Conference on the History of Electric Power, August 3 Newark, NJ., 2007. pp. 117-122.

18. Faraday M, Schoenbein C.F. The letters of Faraday and Schoenbein 1836 - 1862. With notes, comments and references to contemporary letters. London: Williams&Norgate, 1899. 380 p.

19. Chaurasia P.B.L., Ando Y., Tanaka T. Regenerative fuel cell with chemical reactions // Energy Conversion and Management. 2003. V. 44. pp. 611-628.

20. Boudghene Stambouli A., Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2002. V. 6. pp. 433-455.

21. Appleby J. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future // Journal of Power Sources. 1990. V. 29. pp. 3-11.

22. Stone C., Morrison A.E. From curiosity to power to change the world // Solid State Ionics. 2002. V. 152-153. pp. 1-13.
23. Smithsonian. URL: <http://www.si.edu>
24. Selman J.R. Molten-salt fuel cells—technical and economic challenges // Journal of Power Sources. 2006. V.160. pp. 852-857.
25. Dicks A.L. Molten carbonate fuel cells // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2004. V. 8. pp. 379-383.
26. Phosphoric Acid Fuel Cells.
URL: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/phos/pafcmmain.htm>
27. Weissbert J., Ruka R. A solid electrolyte fuel cell // Journal of Electrochemical Society. 1962. V. 109. pp. 723-726.
28. Wee J.H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2007. V. 11. pp. 1720-1738.
30. McElroy J.F. Recent advances in SPE water electrolyzer // Journal of Power Sources. V. 1994. V. 47. pp. 369-375.
31. Millet P., Alleau T., Durand R. Characterization of membrane-electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis // Journal of Applied Electrochemistry. 1993. V. 23. pp. 322-331.
32. Ioroi T., Kitazawa N., Yasuda K., Yamamoto Y., Takenaka H. Iridium oxide/platinum electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells // Journal of The Electrochemical Society. 2000. V. 147. pp. 2018-2022.
33. Bockris J.O.M. Hydrogen economy in the future // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. V. 24. pp. 1-15.
34. Millet P. Water electrolysis using eme technology: electric potential distribution inside a Nafion membrane during electrolysis // Electrochimica Acta. 1994. V. 39. pp. 2501-2506.
35. Krusin-Elbaum L., Wittmer M. Conducting Transition Metal Oxides: Possibilities for RuO₂ in VLSI Metallization // Journal of The Electrochemical Society. 1988. V. 135, pp. 2610-2614.

36. Wilson M.S., DeGaro D., Zawodzinski C. and Gottesfeld S. Low platinum electrodes for PEM electrolysis//Abstr. Joint Meeting of ESA and ISE . - Paris,1997. - P. 72-75
37. Rota M., Brack H.P. Buchi F.N. Haas O. and Scherer G.G. Polymer electrolyte electrolysis//Extended Abstr. 46 Meeting ISE. Xiamen .China. - 1995. - Vol. 1. - Issue 5. - P 25-29.
38. Chernyshov S.F., Pshenichnikov A.G.,Zhuravleva V.N. et al. // Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf. — Moscow: Pergamon press, 1988. - P. 1663-1668.
39. Korovin N.V. Development of fuel cells and electrolyzers in the former USSR//Int. J. Hydrogen Energy. - 1994. - Vol. 19. — Issue 9. - P. 771-776.
40. Коровин Н.В. //Известия РАН. - Энергетика. - 1997. - №4. — С.49-53.
41. Коровин Н.В. Топливные элементы и энергоустановки на их основе: состояние развития и проблемы/ZInt. Sc. J. forAlternativeEnergyandEcology. — 2004. - №10 (18). - С. 8-14.
42. Fateev V.N., Porembskiy V.I., Kuleshov N.V. SPE-electrolysis under the increased pressure//13th World Hydrogen Energy Conference. Beijing. 2000. - Vol.2. - P 802-807.
43. Коровин Н.В. Химические источники тока с воздушными электродами//Электрохимическая энергетика. — 2001. - Т.1. - № 4.- С.5-13.
44. Kordesch K., Simader G. Fuel Cells and their Application// Weinheim: VCN Verlagsgesellschaft. - 1996. 312 p.
45. Tarnay D. Hydrogen production at hydro-power plants// Int. J. Hydrogen Energy. - 1985. - Vol.10. - Issue 9. - P. 571-616.
46. Kordesch K., The choice of low-temperature hydrogen fuel-cell: acidic or alkaline// Int. J. Hydrogen Energy. - 1983. - Vol.8. - Issue 9. - P. 709-714.
47. Kato H. Ion exchange and electrode assembly for an electrochemical cell// Патент США 6054230 - 1995.
48. Faurteux D. and eth. Current collector device// Патент США 5591544.1995

49. Zawodzinski T.A., Ren X., Wu Y., Henderson W., Paddison S. and Gottesfeld S. Membrane water-flow rate in electrolyzer cells with a solid polymer electrolyte // Abstr. Joint Meeting of ESA and ISE . Paris, 1997. -P. 204.

50. Suzuki T., Asaoka T. and Kawahara K. // Abstr. Joint Meeting of ESA and ISE. - Paris, 1997. - P.82.

51. Song S., Zhang H., Ma X., Shao Z.-G., Zang Y., Yi B. Bifunctional oxygen electrode with corrosion-resistive gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell // Electrochemistry Communications. 2006. V. 8. pp. 399-405.

52. Takasu Y., Yoshinaga N., Sugimoto W. Oxygen reduction behavior of RuO₂/Ti, IrO₂/Ti and IrM (M: Ru, Mo, W, V) Ox/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution // Electrochemistry Communications. 2008. V. 10. pp. 668-672.

53. Yim S.D., Park G.G., Sohn Y.-J., Lee W.-Y., Yoon Y.-G., Yang T.-H., Um S., Yu S.-P., Kim C.-S. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC // International Journal of Hydrogen Energy. 2005. V. 30. pp. 1345-1350.

54. Xu W., Jyoti T., Suddhasatwa B., Keith S. Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V36 (11). pp. 1-9.

55. Hu J.M., Zhang J.Q., Cao C.N. Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS // International Journal of Hydrogen Energy. 2004. V. 29 pp. 791-797.

56. Siracusano S., Baglio V., D'Urso C., Antonucci V., Arico A.S. Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive supports of IrO₂ electrocatalysts for application in SPE electrolyzers // Electrochimica Acta. 2009. V. 54. pp. 6292-6299.

57. Yoshinaga N., Sugimoto W., Takasu Y. Oxygen reduction behavior of rutile- type iridium oxide in sulfuric acid solution // Electrochimica Acta. 2008. V. 54 pp. 566-573.

58. Chen G.Y., Bare S.R., Mallouk T.E. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells // Journal of The Electrochemical Society. 2002. V. 149. pp. 1092-1099.

59. Zhang S., Shao Y.Y., Yin G.P., Lin Y.H. Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic selfassembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst // Journal of Materials Chemistry. 2010. V. 20. pp. 2826-2830.

60. Takasu Y., Yoshinaga N., Sugimoto W. Oxygen reduction behavior of RuO₂/Ti, IrO₂/Ti and IrM (M: Ru, Mo, W, V) Ox/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution // Electrochemistry Communications. 2008. V. 10. pp. 668-672.

61. Jung H.Y., Park S., Popov B.N. Electrochemical studies of an unsupported PtIr electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode in a unitized regenerative fuel cell // Journal of Power Sources. 2009. V. 191. pp. 357-361.

62. Chen G.Y., Delafuente D.A., Sarangapani S., Zallouk T.E. Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction - water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells // Catalysis Today. 2001. V. 67. pp. 341-355.

63. Pettersson J., Ramsey B., Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells // Journal of Power Sources. 2006. V. 157. pp. 28-34.

64. Yim S.-D., Lee W.-Y., Yoon Y.-G., Sohn Y.-J., Park G.-G., Yang T.-H., Kim C.-S. Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell // Electrochimica Acta. 2004. V. 50. pp. 713-718.

65. Membrane electrolysis—History, current status and perspective M. Paidara, V. Fateev, K. Bouzeka, aDepartment of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology// Electrochimica Acta. 2016. V. 50. pp. 737-756

66. Синдо. Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. / Д. Синдо. Т. Оикава. // М.: Техносфера. 2006, 256 с.

67. Стоянова И.Г. Физические основы методов просвечивающей электронной микроскопии / И. Г. Стоянова, И.Ф. Анаскин // М.: 1972. 372 с.

