

УДК 621.793.79

**Исследование эффективности Pt/C каталитических слоев,
осажденных методом магнетронного распыления**

Д.Ю. Олейников, В.А. Грудинин, Д.В. Сиделёв

Научный руководитель: В.В. Сохорева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dyo3@tpu.ru

Study of the efficiency of Pt/C catalytic layers deposited by magnetron sputtering

D.Yu. Oleynikov, V.A. Grudinin, D.V. Sidelev

Scientific Supervisor: V.V. Sokhoreva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dyo3@tpu.ru

Abstract. *The effectiveness of Pt/C catalytic layers deposited by magnetron sputtering has been studied. The magnetron-deposited Pt/C layers has higher ECSA (in 2 times) in comparison with the commercial Vulcan catalyst (20 wt. % Pt). Despite on higher power fuel cell equipped by the catalytic layers with 40 wt. % Pt loading, the catalytic layers having 15 wt. % Pt can be more efficient.*

Key words: *magnetron sputtering, fuel cell, catalyst layer.*

Введение

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной в качестве электролита позволяют получать электрическую энергию из энергии химической реакции. Развитию и повсеместному распространению ТЭ мешает их высокая стоимость. Стоимость каталитических слоев (КС) составляет порядка 45 % от общей стоимости ТЭ [1]. Большая стоимость КС обусловлена использованием драгоценных металлов, в частности Pt в качестве материала катализатора. Уменьшение количества Pt и увеличение его долговечности является актуальным направлением исследований [2]. Ключ к решению данного вопроса лежит в разработке новой структуры катализатора, поэтому предлагается использовать метод магнетронного распыления, который позволяет регулировать структурные свойства покрытий, изменяя параметры осаждения.

Цель данной работы – исследование эффективности Pt/C каталитических слоев, осажденных методом магнетронного распыления.

Экспериментальная часть

В данной работе каталитические слои Pt/C формировались методом магнетронного распыления из составной мишени из Pt и С в атмосфере Ar. Нанесение КС проводили на ионно-плазменной установке, разработанной в НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ ТПУ. Для определения оптимального режима осаждения, каталитические слои осаждались на углеродную подложку для измерения электрохимически активной площади (ЭХАП) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), для этого был использован потенциостат-гальваностат Р-45Х (Electrochemical Instruments, Россия) с трёхэлектродной электрохимической ячейкой Э-7СФ. В качестве электролита использовался раствор 0,1М H₂SO₄. Перед измерениями ЭХАП выполнялось деаэрирование раствора потоком аргона через электрохимическую ячейку. При первом цикле ЭХАП измеряли по площади пика окисления СО. Окисление монослоя адсорбированного СО (СО-stripping) проводили путем продувки СО через электролит в течение 5 минут при потенциале рабочего электрода 0,1 В относительно потенциала нормального водородного электрода (н.в.э), затем в течение 30 минут продували электролит аргоном для удаления растворенного СО. После продувки

аргоном, ЭХАП измеряли повторно, оценивая его по пику десорбции водорода. ЦВА кривые регистрировались при 10 мВ/с в диапазоне потенциалов 0,05–1,0 В относительно н.в.э.

Для тестирований эффективности КС в составе ТЭ, каталитические слои осаждались на газодиффузионные слои (ГДС). Было подготовлено 4 серии образцов из гидрофильной ГДС с различной толщиной покрытий и их загрузкой платиной. Параметры для испытаний ТЭ были следующими: температура – 60 °С противодавление на электродах отсутствовало, влажность газов – 80 %.

Результаты

Кривые ЦВА приведены на рисунке 1. На первом цикле испытаний наблюдали одиночный широкий пик окисления $CO_{адс}$, из которого рассчитывали площадь активной поверхности $S_{уд}$ (Pt-CO). Из второго цикла ЦВА кривой, рассчитывали площадь поверхности платины $S_{уд}$ (Pt-H) из области десорбции водорода (H-UPD).

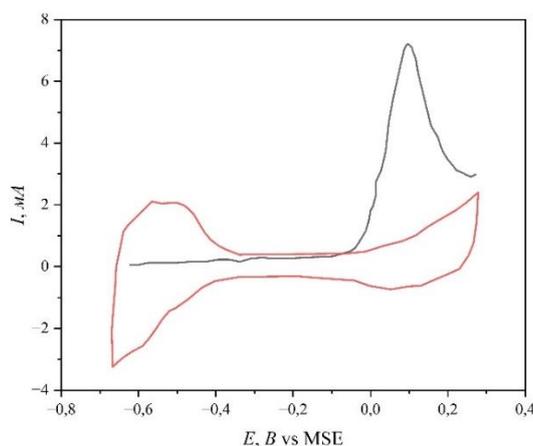


Рис. 1. ЦВА кривые: серая – окисление $CO_{адс}$; красная – фоновая, скорость развертки – 10 мВ/с, электролит – 0,1М H_2SO_4

В таблице 1 приведены рассчитанные значения ЭХАП КС.

Таблица 1

Рассчитанные значения ЭХАП КС

$S_{уд}(Pt-H), м^2/ГPt$	$S_{уд}(Pt-CO), м^2/ГPt$
124,2	163,6

Согласно табл. 1, в сравнении с коммерческим катализатором Vulcan (20 мас. % Pt) со средним размером частиц 4–5 нм, удельная площадь поверхности которого оценивается в $65 м^2/ГPt$, достигнуто двукратное повышение удельной площади поверхности покрытия. Данный результат хорошо коррелирует с литературными данными [3], указывающими на приоритетное использование коммерческих катализаторов типа Vulcan с 20–30 мас. % содержанием платины.

Следующим этапом для исследования эффективности было испытание непосредственно в ТЭ. В таблице 2 приведены параметры 4 серий образцов, подготовленных для испытаний.

Таблица 2

Параметры ГДС с платиноуглеродными покрытиями

№	Толщина, нм	Содержание Pt, мас. %	Загрузка Pt, мкг/см ²
см100	100	40,1	21,7
нм100	100	15,3	9,8
см300	300	40,1	65,1
нм300	300	15,3	29,4

На рисунке 2 показаны поляризационные кривые с применением гидрофильных ГДС с КС, характеристика которых приведена в таблице 2.

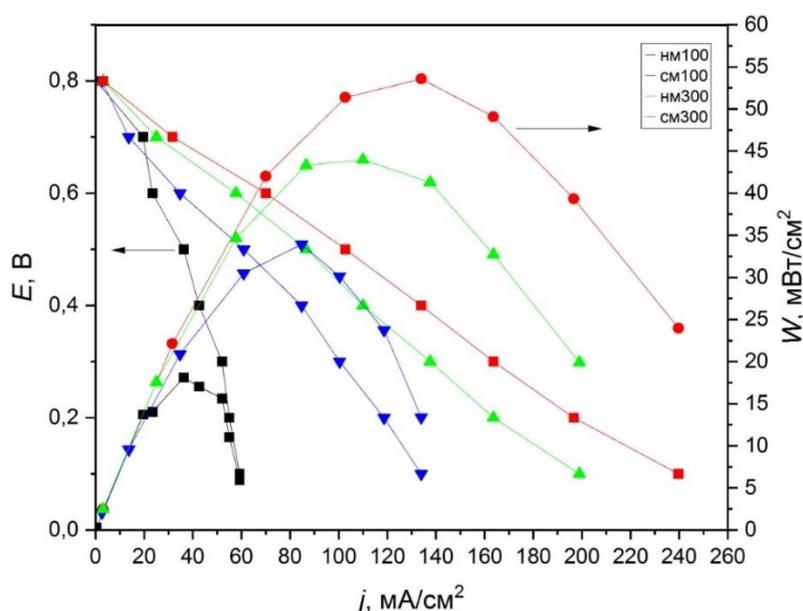


Рис. 2. Поляризационные кривые ТЭ при использовании гидрофильной ГДС с КС

По данным на рис. 2 следует, что с увеличением загрузки Pt наблюдается повышение плотности тока в ячейке ТЭ и, соответственно, удельной мощности (W), снимаемой с ТЭ, с 15 до 43 мВт/см² и с 32 до 53 мВт/см² для обоих типов образцов, с 15,3 и 40,1 мас. % содержанием Pt в покрытии, соответственно.

Заключение

В результате работы были получены КС методом магнетронного распыления на ГДС. Установлено, что с увеличением загрузки и содержания Pt, происходит увеличение мощности с 15 до 53 мВт/см². Следует отметить, что несмотря на более низкую удельную мощность ТЭ при использовании ГДС с покрытием с 15,3 мас. % загрузкой Pt, прирост удельной мощности, снимаемой с ТЭ, более значительный по мере повышения загрузки Pt в покрытии путём увеличения толщины.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Приоритет – 2030-НИП/ЭБ-051-375-2023.

Список литературы

1. Banham D., Ye S. Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective // ACS Energy Letters. – 2017. – Vol. 2, № 3. – P. 629–638.
2. Ostroverkh A., Johánek V., Dubau M. Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering: A Special Issue with the Papers Selected from the 7th World Hydrogen Technologies Convention // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, № 35. – P. 19344–19356.
3. Uchida M., Aoyama Y., Tanabe M., Yanagihara N., Eda N., Ohta A. Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol. // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142. – P. 2572–2576.