

## ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНОГО МЕМБРАННОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Разработана лабораторная модель кислородно-водородного топливного элемента (ТЭ) с протонопроводящей полимерной мембраной МФ-4СК-101, работающего при температуре 20°C и атмосферном давлении. Исследовали влияние платинированных углеродных носителей на характеристики ТЭ, электроды которого содержат в качестве носителя платинового катализатора порошки графита, углеродных нанотрубок и их смесей. Показано, что использование платинированных нанотрубок, вместо платинированного графита позволяет увеличить активность мембранно-электродного блока ТЭ.

### Введение

В последние годы значительно возрос интерес к широкомасштабному применению топливных элементов, на транспорте, для систем децентрализованного и автономного энергоснабжения, для портативной электронной техники.

Поскольку топливные элементы могут работать с высоким КПД и без токсичных отходов, с ними связаны большие перспективы в отношении экологически рационального автономного источника энергии для транспорта. Основное препятствие на пути широкомасштабного использования топливных элементов — это их более высокая стоимость по сравнению с другими источниками энергии аналогичного назначения.

Характеристики топливных элементов главным образом зависят от того, насколько эффективны катализаторы реакций ионизации водорода и кислорода, а это в значительной мере зависит от качества носителя катализатора. Исторически наиболее распространенными носителями катализатора в топливных элементах являются углеродные материалы — различные типы графита и сажи. В последние годы появился новый перспективный материал — углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью и, что наиболее важно — возможностью получения катализаторов в высокодисперсном состоянии [1].

В настоящем сообщении описаны результаты исследований характеристик ТЭ, изготовленных с электродами на основе активированных платиной порошков графита, углеродных нанотрубок и их смесей.

Лабораторная модель кислородно-водородного мембранного топливного элемента

Для исследования работы кислородно-водородного мембранного топливного элемента была

разработана лабораторная модель элемента (рис. 1) цилиндрической формы, состоящая из двух камер, водородной и кислородной, герметично разделенных протонопроводящей мембраной МФ-4СК-101 (1).

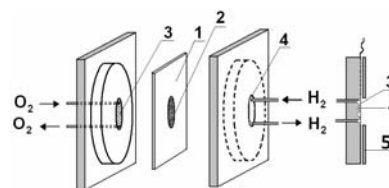


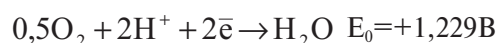
Рис. 1. Лабораторная модель кислородно-водородного мембранного топливного элемента:

- 1 — протонопроводящая мембрана; 2 — водородный электрод (с другой стороны мембраны — кислородный);
- 3 — коллекторы тока; 4 — кислородная газовая камера,
- 5 — прокладка

На противоположные поверхности мембраны напрессованы тонкие пористые активные слои (электроды) из порошкового носителя (2), активированного катализатором — платиной, диаметром 1,5 см. Мембрана с двумя напрессованными электродами представляет собой главную часть топливного элемента, в которой происходят электрохимические реакции — мембранно-электродный блок (МЭБ):

на аноде (-)  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$   $E_0=0,0В$

на катоде (+)



С обеих сторон мембраны электроды контактируют с тонкими сетками, выполняющими функции токосъемных коллекторов (3). Коллектор водородного электрода — никелевая сетка, кол-

лктор кислородного электрода – платиновая. Сетки напрессованы на жесткие фторопластовые гофрированные пластины (4). Гофры (выступы пирамидальной формы) расположены на участках, прилегающих к рабочей площади электродов. Свободное пространство между гофрами служит для подвода и отвода водорода и кислорода к соответствующим электродам.

Герметичность ячейки по контуру обеспечилась фторопластовыми прокладками (5).

Для уменьшения омического сопротивления мембранно-электродный блок предварительно пропитывали в 2М растворе серной кислоты.

В качестве носителя использованы графит марки ЭУЗ сорт М ГОСТ 10274-79 и многостенные углеродные нанотрубки. Наружный диаметр нанотрубок 15–150 нм, внутренний диаметр 3–8 нм, средний размер пор – 7 нм. Нанотрубки имеют вид нитевидных образований, переплетенных в форме глобул размером 20–200 мкм.

Платинирование порошков графита и углеродных нанотрубок проводили путем пропитки в растворе платино-хлористоводородной кислоты, с последующим термическим восстановлением платины в муфельной печи при 310°C.

Содержание платинового катализатора в порошках составляло 5 мас.% МЭБ изготавливали методом термомеханического прессования активных масс (аналогичных для катода и анода), содержащих порошки активированного платиной носителя и гидрофобизатор – фторопластовую суспензию, на обе стороны мембраны. Масса активного слоя составляет 21,5 мг, количество катализатора на единицу габаритной площади электрода 0,01–0,40 мг/см<sup>2</sup>.

МЭБ прессовали при температуре 200°C, выдерживая блок в течение 5 мин под давлением 65 кгс/см<sup>2</sup>. Толщина каждого электрода (активного слоя) после прессования составляла 100 мкм.

#### Выполнение эксперимента

Для исследования процессов в модели кислородно-водородного топливного элемента использовали экспериментальную установку, показанную на рис. 2.

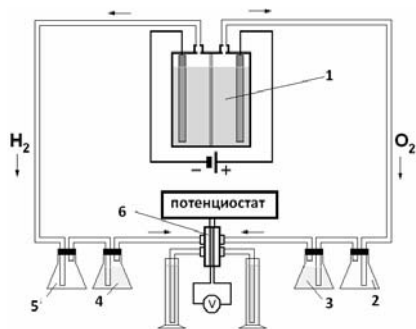


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования процессов в кислородно-водородном мембранном ТЭ

Газообразные кислород и водород получали в отдельном мембранном электролизере (1), очищали от остатков щелочи продуванием газов через воду в емкостях (2–5), после чего подавали в соответствующие газовые камеры ячейки (6).

С момента подачи газов регистрировали значение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ). Оно увеличивалось по мере того как поры электродов МЭБ насыщались газами. Стационарное значение НРЦ (рис. 3) устанавливалось приблизительно через 5–7 мин непрерывной подачи газов, и при температуре 20°C составляло приблизительно 0,85 В. Эта величина значительно ниже стандартного термодинамического значения ЭДС, равного при 25°C 1,23 В.

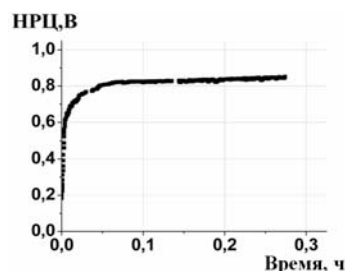
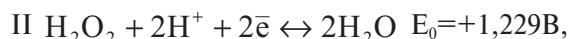
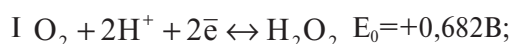


Рис. 3. Динамика установления стационарного значения НРЦ кислородно-водородного мембранного ТЭ

В современных публикациях [2] приводятся значения в интервале 0,8–0,95 В при температурах 40–80°C и давлениях 1–5 атм. Такое пониженное значение НРЦ по сравнению с термодинамической величиной объясняется тем, что электровосстановление кислорода протекает с промежуточным образованием перекиси водорода, т.е. в две стадии [3]:



и на кислородном электроде устанавливается компримиссный потенциал, сдвинутый в сторону потенциала более обратимой первой реакции. В конкретных же случаях значение стационарного потенциала катода зависит от степеней обратимости стадий и определяется типом катализатора и условиями протекания процесса, влияющими на кинетические параметры реакций.

Характеристики МЭБ оценивали по результатам его поляризации при постоянном напряжении 0,4 В и температуре 20°C с помощью электронного потенциостата TIONiT P2/00-XX, подключенного к компьютеру.

#### Результаты экспериментов и обсуждение

Пористый активный слой, контактирующий с поверхностью мембраны, представляет собой сложную гидрофобизированную систему, выполняющую несколько функций – создание высо-

кой внутренней поверхности трехфазного контакта газ-электролит-электрод, на которой протекает электрохимическая реакция, подвод реагентов (водорода и воды к аноду, кислорода к катоду), отвод продукта реакции – воды, обеспечение электронного контакта между коллектором и поверхностью реакции. Перечисленные функции предъявляют противоречивые требования к составу и структуре материалов активного слоя, поэтому выбор оптимального варианта активного слоя (характер носителя, тип и концентрация катализатора, технология активации) – основная научная задача, решаемая обычно всеми исследователями в этой области [5–6].

В настоящей работе изучали свойства активного слоя, состоящего из смеси графита и УНТ. Графит более электропроводен и выполняет функцию переноса тока, тогда как УНТ ввиду особенностей строения (ток не проходит через стенки трубок и ориентирован вдоль их осей [6]) имеет низкую проводимость, но обладает более высокой удельной поверхностью и способностью давать высокодисперсные осадки платины.

На рис. 4 показан пример динамики изменения плотности тока МЭБ в течение 0,6 ч. Этот интервал времени не содержит информации о медленных процессах деградации катализатора, но достаточно длительный для установления стационарного массообменного режима. Как видно из графика, переходные процессы, связанные с транспортом реагентов и установлением капиллярного равновесия в порах электродов, наблюдаются в течение времени порядка 0,1 ч, поэтому в дальнейшем стационарное значение плотности тока, характеризующее электрохимическую активность МЭБ, определяли через 0,5 ч после включения поляризации.

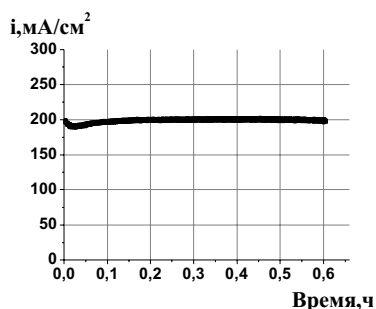


Рис. 4. Динамика изменения плотности тока в МЭБ с активными слоями из УНТ, содержащими 5 мас.% платины

Результаты сравнения показаны на рис. 5.

Как видно из рисунка, увеличение доли УНТ в активных слоях мембранно-электродных блоков на основе смеси графит-УНТ приводит к увеличению значений плотности тока. Это обусловлено, по-видимому, действием двух механизмов. Во-первых, увеличивается количество катализа-

тора, так как платину содержали только УНТ. Во-вторых, благодаря тому, что УНТ обладают гидрофобными свойствами, улучшается доставка газов в зону реакции.

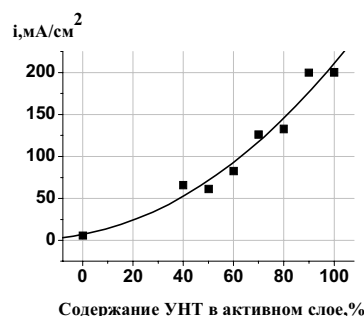


Рис. 5. Влияние относительного содержания УНТ в активных слоях на плотность тока МЭБ

Для установления того, какой из указанных механизмов обеспечивает эффективность работы электродов, содержащих УНТ, были исследованы характеристики МЭБ, активные слои которого содержали смесь платинированных нанотрубок (УНТ+5%мас Pt) и платинированного графита (графит+5 мас.% Pt). На рис. 6 для сравнения приведены динамические характеристики двух МЭБ, содержащих одинаковое количество платины, но разный состав и структуру носителя – чистые УНТ и смесь УНТ с графитом.

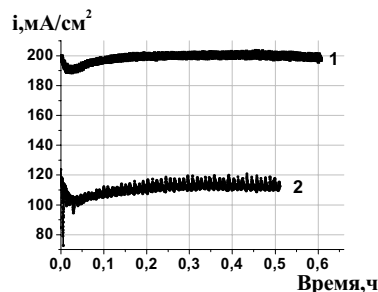


Рис. 6. Сравнение динамических характеристик МЭБ по плотности тока. Содержание платинированных носителей, содержащих по 0,4 мгPt/cm²: 1 – УНТ; 2 – графит и УНТ в соотношении 1:1

Сравнение стационарных значений плотности тока, отличающихся в обоих опытах почти два раза, позволяет заключить, что активность ЭМБ обеспечивается практически только катализатором, нанесенным на УНТ. Относительный вклад катализатора на графите по данным рис. 6 можно оценить величиной  $\sim(-112-200/2)/200 = -0,06$ . Ранее нами было показано [7], что на графите платина имеет тенденцию к агрегированию частиц в процессе активации, поэтому работающая поверхность катализатора на графитовом носителе при выбранном способе активации не пропорциональна его концентрации, и полученный результат вполне предсказуем. Что касается УНТ,

то их высокая активность в процессах генерации тока обусловлена, по-видимому, обоими механизмами – и структурой самого катализатора (высокая дисперсность, обусловленная осаждением платины только на торцах нанотрубок) и хорошей проницаемостью для газообразных реагентов.

Следует отметить также, что высокая активность слоя, состоящего только из УНТ, показывает, что его электронная проводимость вполне достаточна для эффективного токоотвода без заметных омических потерь на напряжения.

На динамических кривых, показанных на рис. 6, проявляются небольшие по амплитуде нерегулярные колебания тока. Это явление характерно для работы пористых газодиффузионных электродов, и связано с непрерывными колебаниями структуры газо-жидкостной фазы во внутривыводном пространстве [8], что в свою очередь обусловлено дискретно-периодическим характером заполнения и освобождения газотранспортных макропор жидкостью. Поскольку электрохимический процесс непрерывный, в порах идет и непрерывное накопление воды на катоде и расходование на аноде. Однако освобождение поры или ее заполнение происходит только по достижению определенного давления, равного капиллярному, т.е. скачком. Эти скачки и фиксирует динамическая характеристика.

Характерно, что работа МЭБ после изготовления без предварительной подготовки сопровождается колебаниями тока с повышенной амплитудой (рис. 7,а), так как вследствие нагрева при прессовании активные слои обладают избыточной гидрофобностью. После тридцатиминутного кипячения МЭБ в 10%-ном растворе азотной кислоты амплитуда колебаний тока уменьшается в несколько раз (рис. 7,б).

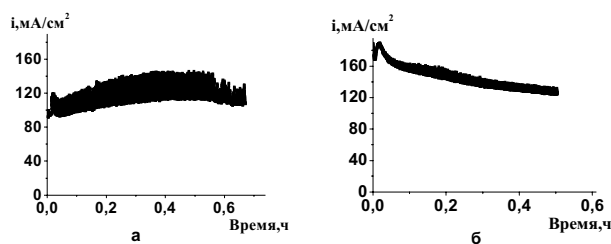


Рис. 7. Влияние кипячения МЭБ в 10%-м растворе азотной кислоты на амплитуду колебаний плотности тока при напряжении 0,4 В. Без кипячения – (а), после него – (б). МЭБ содержит 30% графита-5%Pt та 70% УНТ-5%Pt. Температура ячейки и газов 20°C

Из литературных источников известно [6], что с целью увеличения поверхности, доступной для осаждения катализатора, нанотрубки необходимо раскрыть, т.е. сделать доступной внутреннюю поверхность. Одним из простых способов, с помощью которого УНТ удастся открыть [6], является их обработка в концентрированной азот-

ной кислоте при повышенной температуре. Нами была проведена такая предварительная обработка УНТ перед платинированием при температурах 50 и 100°C (кипячение) в течение часа, с последующей тщательной отмывкой дистиллированной водой. Контрольную порцию необработанного порошка УНТ также промывали дистиллированной водой. Активные слои готовили также из смеси платинированных УНТ и графита.

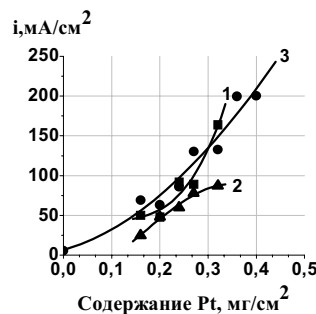


Рис. 8. Влияние содержания катализатора на плотность тока МЭБ. На графиках цифрами обозначены способы предварительной обработки УНТ. 1 – кипячение УНТ перед платинированием в концентрированной  $\text{HNO}_3$  при 100°C, 2 – кипячение при 50°C, 3 – пропитка в дистиллированной воде

Однако, как видно из рис. 8, эффект проявился только в пределах технологического разброса и оказался скорее отрицательным при обработке в кипящем растворе  $\text{HNO}_3$  (кривая 1), и более явно выражен при обработке в растворе  $\text{HNO}_3$  с температурой 50°C (кривая 2). Возможно, что негативное воздействие обработки связано с гидрофиллизацией УНТ, затрудняющей транспорт газообразных реагентов вблизи реакционной области в поровом пространстве. Пропорциональность же электрохимической активности МЭБ концентрации платины в активных слоях свидетельствует о том, что структура катализатора (размер частиц и положение на поверхности носителя) сохраняются независимыми от концентрации. Судя по характеру кривых можно полагать, что при дальнейшем увеличении концентрации платины в активном слое активность МЭБ будет увеличиваться.

Отметим в заключение, что приведенные здесь данные получены при низких значениях температуры и атмосферном давлении, поскольку задача работы состояла только в определении характера влияния носителя катализатора на активность МЭБ. При тех же условиях, которые обычно используют в реально эксплуатируемых промышленных топливных элементах с протонопроводящим полимерным электролитом (температура 100–120°C, давление до 5 бар [9]), характеристики МЭБ будут существенно выше. Если исходить из того, что в реальных крупномасштабных ТЭ обычно скорость процесса определяется усло-

виями транспорта реагентов и продуктов, только пятикратное повышение давления в той же мере увеличивает газовые потоки в порах и, следовательно, предельную плотность тока.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорова Н.А., Тусеева Е.В., Сосенкин В.Е. Влияние функционализации углеродных нанотрубок на структуру и каталитические свойства электроосажденных катализаторов // *Электрохимия*. – 2009. – № 9. – С.1168-1177.

2. *Fabrication of platinum electrocatalysts on carbon nanotubes using atomic layer deposition for proton exchange membrane fuel cells* / Ting Shua, Shi-Jun Liaoa, Chien-Te Hsiehb et al. // *Electrochimica Acta*. – 2012. – № 75. – P.101–107.

3. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. *Электрохимические генераторы*. – М.: Энергоиздат, 1982. – 448 с.

4. *Abedini A., Dabir B., Kalbasi M.* Experimental verification for simulation study of Pt/CNT nanostructured cathode catalyst layer for PEM fuel cells // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – № 37. – P.8439-8450.

5. Ermete Antolini Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – № 123. – Vol.124. – P.52-68.

6. Раков Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие*. – М.: Университетская книга, Логос, 20069. – 376 с.

7. Активированные нанотрубки для процесса ионизации водорода в системе с ионообменной мембраной / *Хімія й хімічна технологія: матеріали III Міжнародної конф. студентів, аспірантів та молодих вчених*. – К.: НТУУ «Київський політехнічний інститут», 2010. – С.

8. Смирнова Е.В. *Массообменные процессы в анодно-мембранном блоке топливного элемента: дис...канд. техн. наук: 05.17.03*. – Днепропетровск: УГХТУ, 2010. – 138 с.

9. *Byeongchul Ha, Os Hee Han.* Platinum-catalyzed carbon nanotubes for durability enhancement of low-temperature fuel cells // *J. of Power Sources*. – 2013. – № 223. – P.246-253.

Поступила в редакцию 6.02.2013