

УДК 621.351

Е.В. Смирнова, Н.Д. Кошель

## АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ МЕМБРАННОГО ЭЛЕМЕНТА $H_2-O_2$ С АКТИВНЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СМЕСЕЙ

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

Исследовано влияние состава носителя катализатора – смесей графит-сажа и графит-углеродные нанотрубки (УНТ) в активных слоях кислородно-водородного элемента с твердополимерным электролитом МФ-4СК-101 на электрохимические характеристики элемента. Установлена роль отдельных компонентов смеси.

### **Введение**

Природа углеродного носителя, в частности его структура, влияет на каталитические свойства нанесенной платины, например, через изменение ее дисперсности или истинной поверхности, а также вследствие электронного взаимодействия атомов платины с поверхностью носителя [1].

Основным элементом мембранных кислородно-водородных топливных элементов является электродно-мембранный блок (ЭМБ). Он представляет собой полимерную протонообменную мембрану, выполняющую функцию твердого электролита. На мембрану с обеих сторон нанесе-

ны тонкие пористые активные слои. Активный слой (АС) в сочетании с контактирующим с ним коллектором тока представляет собой электрод, в порах которого и протекает токообразующий процесс.

### **Экспериментальная часть**

Использовали три вида углеродных носителей – графит марки ЭУЗ сорт М ГОСТ 10274-79, сажа П245 ГОСТ 7885-86 с размерами частиц не более 50 мкм и многостенные углеродные нанотрубки (УНТ). Наружный диаметр нанотрубок 15–150 нм, внутренний диаметр 3–8 нм, средний размер пор – 7 нм. Порошок УНТ состоит из час-

тиц, представляющих собой глобулы размером 20–200 мкм, состоящие из переплетенных нитей УНТ.

Сравнение каталитической активности ЭМБ с различными носителями платинового катализатора производили в ячейке, подробно описанной в [2], на основании вольтастатических и циклических вольтадинамических кривых. Напряжение разомкнутой цепи при температуре 20°C составляло приблизительно 0,85 В.

#### Экспериментальные результаты и обсуждение

Графит обладает хорошими механическими свойствами и при прессовании образует прочный слой пористого осадка. Поэтому его использовали как основной компонент активного слоя.

Активный слой графит-сажа. Надежное сцепление активного слоя с мембраной и целостность активного слоя при многократных исследованиях наблюдались только при содержании графита в смеси с сажой не менее 30%. При отсутствии графита активный слой напрессовывался на мембрану только частично, а при содержании менее 30% оставался на сетчатом коллекторе тока после опыта, поэтому был непригоден для проверки воспроизводимости результатов измерений. Для оценки влияния содержания сажи, были приготовлены ЭМБ, электроды которых состояли из тщательно перемешанной смеси платинированной сажи и платинированного графита в различных соотношениях. Содержание платин

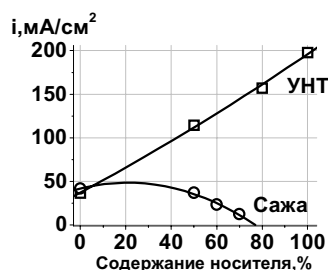


Рис. 1. Влияние содержания второго компонента в смеси с графитом на плотность тока ЭМБ

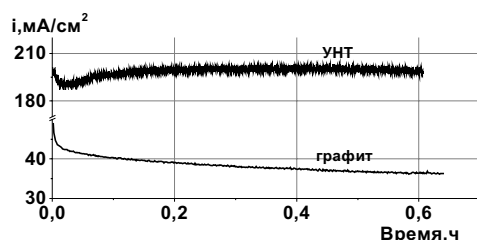


Рис. 2. Влияние носителя катализатора на динамическую характеристику плотности тока ЭМБ. Содержание платины в АС 0,4 мг/см²

Поскольку сажа имеет намного большую удельную поверхность (~50–70 м²/г) по сравнению с графитом (1,9 м²/г), при одинаковом со-

держании катализатора в активном слое, можно было ожидать повышения активности электродов при увеличении содержания сажи, так как увеличивается площадь для протекания реакции. Однако в экспериментах наблюдали противоположный эффект (рис. 1) — с увеличением концентрации сажи активность ЭМБ закономерно снижается. Одна из возможных причин наблюдаемой закономерности состоит в том, что сажа имеет на порядок более высокое удельное сопротивление (~3–5·10<sup>-5</sup> Ом·м) по сравнению с графитом (~8·10<sup>-6</sup> Ом·м) [3].

#### Активный слой из смеси графита и платинированных УНТ

При включении на нагрузку ЭМБ с активными слоями на основе платинированных смесей графит-УНТ переходные процессы в активных слоях протекают значительно быстрее, чем в случае смесей графит-сажа, и уже через 2–5 мин устанавливается стационарное значение тока (рис. 2). При этом характерное отличие активных слоев графит-УНТ от смесей графит-сажа состоит в том, что после адсорбционного скачка тока ток на участке установления стационарного режима не уменьшается, а сравнительно быстро (6–10 мин) возрастает и затем сохраняется на практически постоянном уровне.

На динамической кривой АС из УНТ наблюдаются незначительные постоянные колебания тока, тогда как на АС из чистого графита их вообще нет. Малый период колебаний и случайным образом изменяющаяся их амплитуда (до 5–9 мВ) указывает на то, что эффект связан с колебаниями капиллярного равновесия в порах, т.е. нерегулярными колебаниями степени заполнения порового пространства газом.

Удельное сопротивление УНТ, ввиду особенностей строения (ток не проходит через стенки трубок и ориентирован вдоль их осей), может колебаться в широких пределах, и имеет минимальное значение 5,1·10<sup>-5</sup> Ом·м [4], что на порядок выше значения, измеренного для кристаллического графита. Поэтому можно было предположить, что при добавке графита к УНТ, так же как и при добавке сажи к графиту, будет повышаться электронная проводимость активного слоя. Эффект увеличения электропроводности должен был бы проявиться в наибольшей мере при большой концентрации графита, т.е. зависимость плотности тока от концентрации УНТ должна быть падающей. В действительности же закономерность оказалась обратной, эффект повышенной электронной проводимости графита не проявился (рис. 1). Однако, как видно из рисунка, плотность тока ЭМБ увеличивается приблизительно пропорционально доле УНТ в активном слое. Отсюда можно заключить, что электрохимический процесс протекает преимущественно на поверхности активированных нанотрубок, а роль акти-

виروанного графита в токообразовании незначительна. Этот результат подтверждает высказанное нами ранее предположение о том, что платина осаждается на торцах нанотрубок в форме высокодисперсных частиц [2], тогда как на крупных частицах графита платина при термоактивации формируется в виде крупных агломератов с низкой удельной поверхностью и, следовательно, низкой активностью.

Благодаря тому, что УНТ обладают высокими гидрофобными свойствами, наличие УНТ в составе активного слоя улучшает доставку газов в зону реакции.

*Оценка поляризационного сопротивления ЭМБ*

Сравнение поляризационного сопротивления ЭМБ с различным содержанием платинового катализатора производили на основании обработки данных циклических вольтадинамических кривых, полученных при развертке напряжения 2 мВ/с. В качестве примера, на рис. 3 представлена одна из таких серий последовательных разверток напряжения.

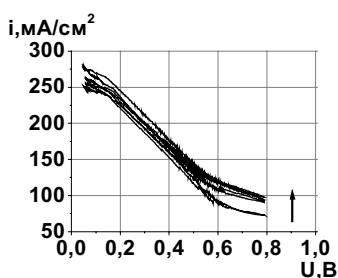


Рис. 3. Циклическая вольтадинамическая кривая при развертке напряжения 2 мВ/с. Носитель катализатора – УНТ с поверхностным содержанием платины 0,4 мг/см<sup>2</sup>

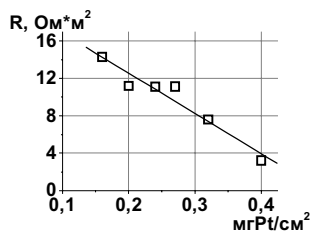


Рис. 4. Зависимость удельного поляризационного сопротивления суммарного процесса в ЭМБ от содержания платинового катализатора. Носитель катализатора УНТ

При циклировании вольтадинамические кривые (рис. 3) постепенно смещаются в сторону больших токов, переходные явления наблюдаются только на протяжении первых 4–5 циклов. На вольтадинамических кривых сохраняется довольно широкая область напряжений ≈0,2–0,6 В, в которой наклон  $R = \Delta U / \Delta i$  Ом·см<sup>2</sup>, представляющий собой поляризационное сопротивление суммарного процесса в ЭМБ, сохраняется практически

постоянным (рис. 3). Это указывает на то, что механизм лимитирующей стадии на обоих электродах и соответствующие кинетические закономерности остаются неизменными. Зависимость поляризационного сопротивления, полученного по данным циклических вольтадинамических кривых ЭМБ, от содержания платины на электродах, также практически линейна (рис. 4). Характер этой зависимости показывает, что лимитирующей стадией процесса на обоих электродах является электрохимическая реакция.

Влияние температуры водорода на активность ЭМБ. Как известно, скорость электрохимических процессов экспоненциально возрастает с увеличением температуры, поэтому плотность тока на ЭМБ можно было бы значительно увеличить при работе в области температур устойчивости мембраны. Однако исследования в режимах работы ЭМБ при высоких температурах (80–100°C) потребовала бы принципиально иной схемы организации процесса со специальными устройствами стабилизации газового состава и постоянной температуры. Поэтому мы выполняли эксперименты в интервале температур до 50°C. Для обеспечения стационарного температурного режима в анодную камеру подавали подогретый водород, пропуская его через емкость с водой, нагретой до необходимой температуры. Таким образом, водород не только увеличивал температуру в газовой камере, а и увлажнял активный слой.

Как видно из рис. 5, увеличение температуры подаваемого в ячейку водорода с 20 до 35°C позволило увеличить генерируемую плотность тока более чем на 30%. Дальнейшее повышение температуры на 15°C привело к появлению сильных колебательных явлений в активном слое, с последующим его затоплением конденсирующейся влагой.

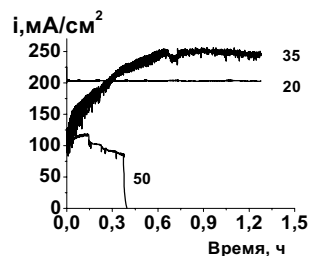


Рис. 5. Влияние температуры водорода на ток ЭМБ. Electrodes contain 0,4 mgPt/cm<sup>2</sup>, deposited on UNT. Numbers on the graph – temperature of hydrogen, °C. Temperature of supplied oxygen – 20°C

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Владимирского государственного университета доц. В.Е. Ваганову и научному сотруднику В.Д. Захарову за предоставление образцов УНТ для исследований.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition* / Andrew T. Haug, Ralph E. White, John W. Weidner, Wayne Huang, Steven Shi, Timothy Stoner, Narender Rana // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – №3. – P. A280-A287.

2. *Смирнова Е.В., Кошель Н.Д.* Влияние носителя платинового катализатора на характеристики кислородно-водородного мембранного топливного элемента // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2013. – № 2. – С.134-138.

3. *Большая Энциклопедия Нефти и Газа*, доступ с: <http://ngpedia.ru>

4. *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки // *Успехи физических наук.* – 1997. – Т.167. – № 9. – С.945-972.

Поступила в редакцию 11.07.2013