

12

## **Оптимизация мембранно-электродных блоков на основе полимерно-электролитных мембран для топливных элементов**

© С.А. Гуревич, М.В. Горохов, Н.К. Зеленина, В.М. Кожевин,  
Е.Е. Терукова, А.А. Томасов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: alex.tomasov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2009 г.

Рассмотрено влияние различных факторов в процессе изготовления мембранно-электродных блоков на основе полимерно-электролитных мембран для водородных топливных элементов на величину удельной мощности элемента.

Оптимизация процесса изготовления проводилась по следующим параметрам, во многом определяющим структуру и характеристики мембранно-электродных блоков: весовому содержанию каталитического порошка Pt/C, весовому содержанию углеродных нанотрубок (УНТ), содержанию раствора полимера и типу используемого полимера (Nafion, МФ4-СК). Были получены воздушно-водородные мембранно-электродные блоки с удельной мощностью более  $210 \text{ mW/cm}^2$ , работающие при комнатной температуре и давлении водорода, близком к атмосферному.

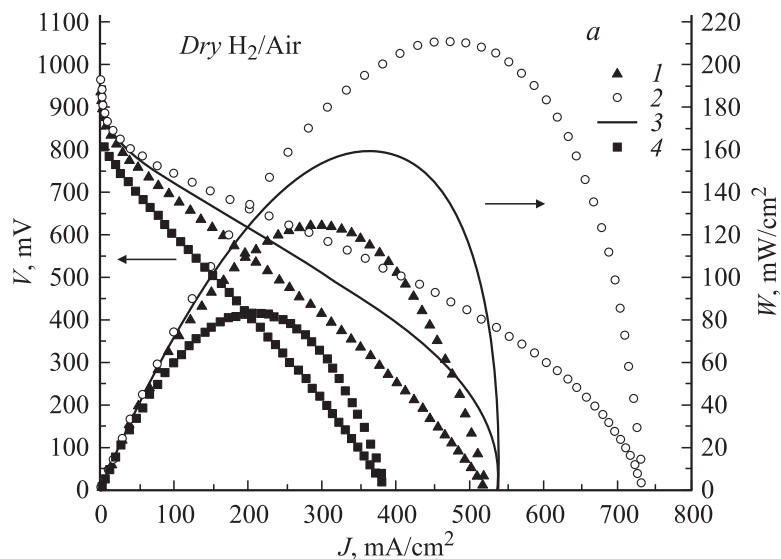
PACS: 82.47.Gh, 82.47.Nj, 82.45.Jn

В связи с началом активного формирования рынка воздушно-водородных микротопливных элементов (например, Horizon Fuel Cell Technologies [1]) в последнее время получили развитие исследования по повышению удельной мощности мембранно-электродных блоков (МЭБ), основного компонента топливного элемента. Целый ряд исследований воздушно-водородных топливных элементов показал, что их эффективность в значительной степени зависит от структурных особенностей каталитических слоев. Одной из причин такой зависимости является необходимость осуществления эффективного транспорта электронов и протонов, что требует формирования независимого контакта

наночастиц катализатора с материалами, обладающими электронной и ионной проводимостями [2], также должен быть обеспечен как свободный подвод газов к катализатору, так и отвод образовавшихся молекул воды [3]. Выполнение этих требований возможно лишь при низком газовом сопротивлении диффузионных каналов каталитических слоев и при оптимальной структурной организации сетки углеродных наночастиц и полимерного материала, формирующих остов этих слоев. Кроме того, важным параметром, во многом определяющим каталитическую активность и толщину каталитических слоев, является величина загрузки Pt на катоде и аноде. Также важной задачей оптимизации конструкции топливных элементов является снижение сопротивления интерфейсных областей, особенно контактов каталитических слоев с мембраной. Для создания каталитических слоев с нужными структурными параметрами в последнее время проводятся интенсивные исследования, направленные на выбор оптимальной технологии их формирования, в том числе с добавлением углеродных нанотрубок (УНТ) [4–6]. Ранее добавление УНТ позволило нам [6] в 1.5 раза уменьшить загрузку Pt на катоде (до  $0.45 \text{ mg/cm}^2$ ) без уменьшения удельной мощности ( $150 \text{ mW/cm}^2$ ) МЭБ.

В данной работе проведена дальнейшая оптимизация процесса изготовления МЭБ по следующим параметрам, во многом определяющим структуру и характеристики мембранно-электродных блоков: весовому содержанию каталитического порошка Pt/C, весовому содержанию УНТ, содержанию раствора полимера и типу используемого полимера (Nafion, МФ4-СК).

Для создания каталитических слоев использовался применяемый ранее [7] и модифицированный нами [6] метод электрогидродинамического диспергирования каталитического раствора порошков Е-ТЕК. Раствор порошка Е-ТЕК с содержанием Pt 20% наносился на полимерную мембрану Nafion 212. Испытания мембран с нанесенными на них анодным и катодным каталитическими слоями проводились в стандартных ячейках фирмы Heliocentris (марка 12E-W MEA), предназначенных для тестирования топливных элементов. В этих ячейках образец устанавливается между двумя жесткими пластинами корпуса и работает в условиях сжатия. Сухой водород, влажность которого не превышала 5%, продувался через ячейку с анодной стороны мембранно-электродного блока при комнатной температуре. Воздух, влажность которого варьировалась в пределах 40–50%, подавался с катодной стороны также при комнатной температуре. Избыточное давление водорода и воздуха не превышало



**Рис. 1.** Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики воздушно-водородных МЭБ на основе мембраны Nafion 212. *a* — в зависимости от содержания УНТ в составе чернил: 1 — без УНТ, 2 — 10% УНТ, 3 — 15% УНТ, 4 — 25% УНТ (20°C, сухой (5%) H<sub>2</sub>, воздух — 40% влажности); *b* — в зависимости от содержания и типа иономера в составе чернил: 1 — 20% Nafion, 2 — 25% Nafion, 3 — 30% Nafion, 4 — 25% МФ4СК (10% УНТ, 20°C, сухой (5%) H<sub>2</sub>, воздух — 40% влажности).

0.01 ат. В процессе оптимизации характеристик изготавливались серии МЭБ, в каждой из которых изменялся только один параметр.

Анализ структуры каталитического слоя, проведенный с использованием сканирующего электронного микроскопа, показал [6], что добавка УНТ в чернила приводит к выстраиванию порошка Е-ТЕК вдоль нанотрубок. Для оценки влияния этого эффекта на характеристики МЭБ была проведена серия измерений, в которых тестировались МЭБ с различной концентрацией УНТ в каталитических чернилах. На рис. 1, *a* представлены результаты этих измерений. Наблюдается сильная зависимость мощности от весовой доли УНТ, при этом оптимальное содержание УНТ составляет 10%. При таком содержании УНТ удельная

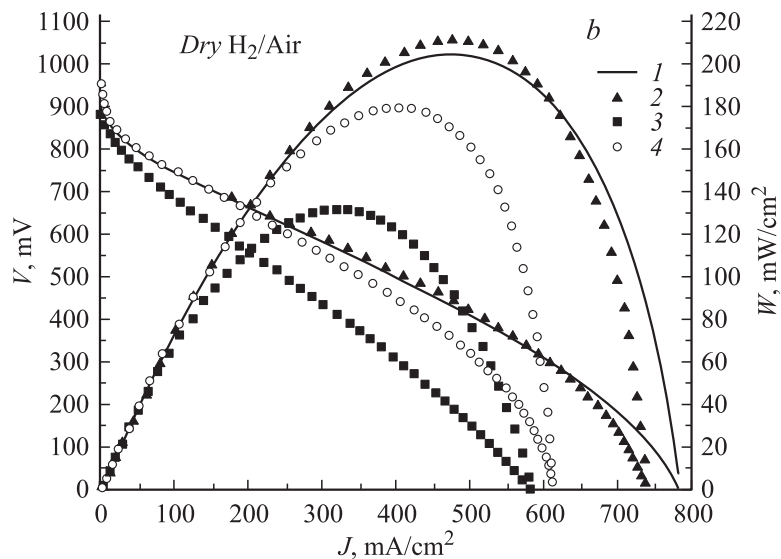
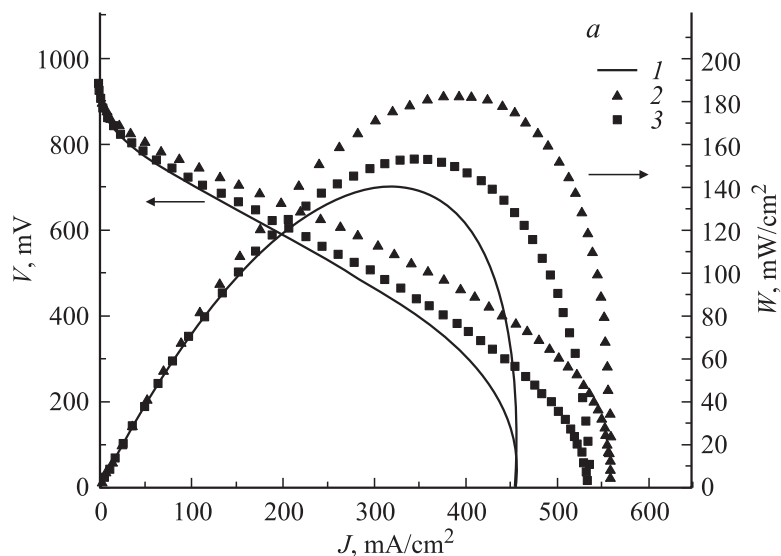


Рис. 1 (продолжение).

мощность в максимуме превышает  $200 \text{ mW/cm}^2$ , а при напряжении  $0.6 \text{ V}$  удельная мощность равна  $170 \text{ mW/cm}^2$ . Таким образом, добавление УНТ в состав каталитического слоя позволяет существенно увеличить мощность МЭБ.

Также проводились исследования влияния концентрации и типа иономера в каталитических слоях мембранно-электродных блоков на их параметры. На рис. 1, *b* приведены характеристики МЭБ с добавлением 10% УНТ, с использованием в составе чернил двух типов иономеров: Nafion и МФ4-СК. Содержание иономера (wt.%) берется по отношению к массе Е-ТЕК. Из рисунка видно, что оптимальное содержание иономера Nafion составляет 20–25%. Близкие результаты получены при использовании материала МФ4-СК с содержанием иономера 25%. Эти измерения показали, что оптимальное содержание иономера не зависит от его типа и не изменяется при добавлении УНТ.

Еще один параметр, по которому проводилась оптимизация структуры каталитических слоев, — величина загрузки Pt. На рис. 2, *a* приведены характеристики МЭБ, в которых варьировалась загрузкой Pt



**Рис. 2.** Вольт-амперные и вольтмощностные характеристики воздушно-водородных МЭБ на основе мембраны Nafion 212 в зависимости от содержания Pt: *a* — на катоде при фиксированной загрузке Pt на аноде: 1 — 0.28 mg/cm<sup>2</sup>, 2 — 0.33 mg/cm<sup>2</sup>, 3 — 0.36 mg/cm<sup>2</sup> (10% УНТ, 20°С, сухой (5%)H<sub>2</sub>, воздух — 40% влажности, Pt на аноде — 0.12 mg/cm<sup>2</sup>); *b* — на аноде при фиксированной загрузке Pt на катоде: 1 — 0.22 mg/cm<sup>2</sup>, 2 — 0.14 mg/cm<sup>2</sup>, 3 — 0.12 mg/cm<sup>2</sup>, (10% УНТ, 20°С, сухой (5%)H<sub>2</sub>, воздух — 40% влажности, Pt на катоде — 0.33 gm/cm<sup>2</sup>).

в катодном каталитическом слое, при этом загрузка Pt в анодном слое составляла 0.12 mg/cm<sup>2</sup> (оба слоя были приготовлены с использованием чернил, содержащих 10% УНТ и 25% иономера Nafion). Максимальная мощность получена при загрузке Pt на катодной стороне 0.33 mg/cm<sup>2</sup>. На рис. 2, *b* показана серия характеристик, полученных при фиксированной загрузке Pt на катоде 0.33 mg/cm<sup>2</sup> и при различных загрузках на аноде. Видно, что увеличение загрузки на аноде свыше 0.12 mg/cm<sup>2</sup> не приводит к увеличению мощности. При меньших загрузках мощность также меньше. Оптимальная загрузка Pt на аноде составляет 0.12 mg/cm<sup>2</sup>.

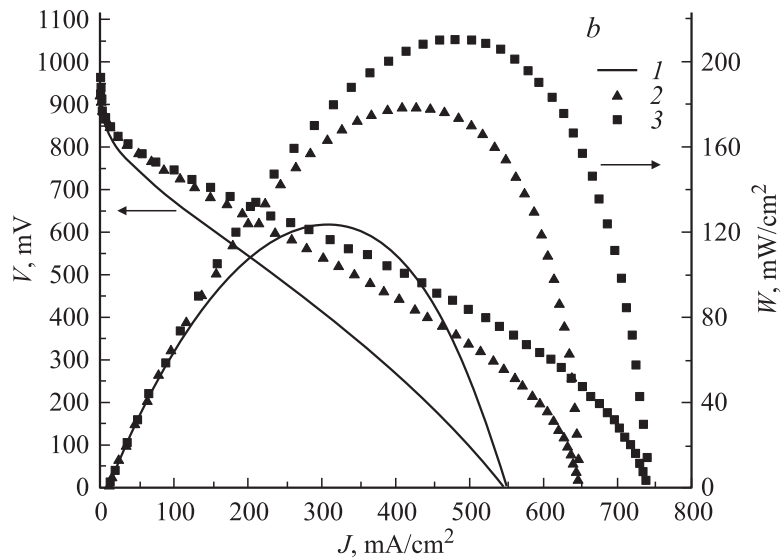


Рис. 2 (продолжение).

Таким образом, исследования характеристик МЭБ, изготовленных с помощью простого и производительного метода электрогидродинамического диспергирования растворов, показали, что при использовании мембран Nafion 212 и порошка E-TEK с содержанием Pt 20% оптимальным является каталитический раствор, содержащий 25% иономера с добавлением 10% УНТ. Кроме того, было показано, что при работе с таким каталитическим раствором оптимальная загрузка платины на аноде равна  $0.12 \text{ mg/cm}^2$ , а на катоде  $0.33 \text{ mg/cm}^2$ . Удельная мощность оптимальных МЭБ, работающих в режиме подачи воздуха на катод и водорода на анод, при комнатной температуре превышает  $210 \text{ mW/cm}^2$ . Таким образом, проведенная оптимизация структуры каталитических слоев позволила при снижении загрузки Pt на катоде в 1.5 раза (по сравнению с МЭБ, представленным в работе [6]) увеличить удельную мощность приблизительно в 1.5 раза.

Сравнение параметров, полученных МЭБ с аналогами, показывает, что в целом они не уступают лучшим зарубежным образцам, а в случае работы при комнатной температуре превосходят их. Так, удельная мощ-

ность МЭБ со сравнимой площадью ( $4.8 \text{ cm}^2$ ), изготовленных фирмой BASF Fuel Cell Incorporation при комнатной температуре не превышала  $120 \text{ mW/cm}^2$ . В качестве другого примера можно привести данные, приведенные в работе [5]. Как показано в этой работе, сравнимая удельная мощность  $220 \text{ mW/cm}^2$  была получена при температуре  $80^\circ\text{C}$ , загрузке Pt на катоде  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  и подаче на катод кислорода. При этом для нанесения каталитического слоя использовался гораздо более трудоемкий способ Layer-By-Layer Assembly [8].

В нашем случае при удельной мощности  $210 \text{ mW/cm}^2$ , площади МЭБ  $5.25 \text{ cm}^2$  и работе при комнатной температуре достигается мощность единичного МЭБ около  $1.1 \text{ W}$ .

Необходимо подчеркнуть, что дальнейшая оптимизация МЭБ возможна при переходе к работе с порошками E-TEK, содержание платины в которых равно 40% или с порошками фирмы Johnson Matthey Catalysts с содержанием платины около 70%. Использование этих порошков позволит уменьшить толщины каталитических слоев при тех же нагрузках платины, что приведет к существенному снижению диффузионных потерь в каталитических слоях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ НШ-2951.2008.2, НОЦ „Водородная энергетика“ ГК № 02.740.11.0051, программы Президиума РАН П-03 „Квантовая физика конденсированных сред“.

## Список литературы

- [1] <http://www.horizonfuelcell.com>
- [2] Ryan O'Hayre, David M. Barnett, Friz B. Prinz. // J. Electrochemical Society. 2005. V. 152 (2). P. A439–A444.
- [3] Larminie J., Dicks A. Fuel Cell Systems Explained / Second Ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [4] Lister S., Mclean G. // Journal of Power Sources. 2004. V. 130. P. 61–76.
- [5] Michel M., Taylor A., Sekol R., Podsiadlo P., Ho P., Kotov N., Thompson L. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 3859–3664.
- [6] Горюхов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Гуревич С.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 10. С. 26–30.
- [7] Baturina O.A., Wnek G.E. // Electrochem. Solid State Lett. 2005. V. 8. P. A267.
- [8] Seung Woo Lee, Byeong-Su Kim Chen, Yang Shao-Horn, Paula T. Hammond. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131 (2). P. 671–679.