

12

Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок

© А.Г. Забродский, Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, Е.Е. Тербукова,
Е.И. Теруков, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина

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

Поступило в Редакцию 30 июля 2010 г.

Продемонстрирована возможность повышения эффективности катализа и использования платины в электрохимических преобразователях энергии за счет использования химически функционализированных многостенных углеродных нанотрубок. Показана возможность изготовления на их основе мембранно-электродных блоков воздушно-водородных топливных элементов с удельной мощностью до 581 mW/cm^2 .

Повышение эффективности каталитических слоев мембранно-электродных блоков (МЭБ) позволяет улучшать важные характеристики электрохимических преобразователей энергии (топливные элементы, электролизеры); удельную мощность, КПД, массогабаритные параметры, содержание платины и других драгоценных металлов и в конечном счете снижать их себестоимость. Решение данной задачи позволит создавать новые электрохимические преобразователи, которые будут конкурентоспособны на массовом рынке потребления.

Основные описанные в литературе исследования, нацеленные на повышение эффективности электрокатализа, можно свести к трем главным направлениям [1–7]: увеличению каталитической активности каталитического материала; оптимизации структуры каталитического слоя; улучшению конструкции мембранно-электродного блока.

Целью данной работы являлось улучшение эффективности электрокатализа в результате значительного увеличения удельной мощности при сравнимой загрузке платины, достигаемое за счет увеличения электрокаталитической активности каталитического материала.

Таблица 1. Результаты ДТА химически модифицированных МСУНТ

Метод химической функционализации	Содержание поверхностных соединений, % mass.
Без функционализации (NoFunc)	3.8
HNO ₃ + H ₂ SO ₄	5.4
HNO ₃	9.0

Известен прием улучшения рабочих характеристик различных углей, в том числе активированных, используемых в фильтрах очистки воды, в нефтехимической и химической промышленности и т.п., заключающийся в химическом модифицировании их поверхности кислородсодержащими функциональными группами (см., например, [8,9]). При этом авторами [8,9] отмечаются увеличение сорбционной емкости, стабильности материала, а также проявление каталитических свойств как в протолитических реакциях, так и в реакциях окисления — восстановления. С другой стороны известно, что для изготовления каталитических слоев топливных элементов (ТЭ) перспективно использование углеродных нанотрубок (УНТ) (см., например, [10–12]). Благодаря своим уникальным структурным, механическим и электрическим свойствам УНТ были предложены в качестве альтернативного традиционной углеродной саже носителя [12]. Установлено также, что при использовании катализатора на УНТ значительно увеличивается каталитическая активность платины [11].

В работе [13] были проведены исследования по химической функционализации многостепенных углеродных нанотрубок (МСУНТ). Была также установлена способность углеродных нанотрубок приобретать электрокаталитическую активность в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода в результате такой функционализации [14].

В данной работе мы предлагаем использовать МСУНТ в сочетании с их химическим модифицированием в каталитических слоях ТЭ. Для этих целей нами был выбран материал на основе МСУНТ производства фирмы ООО „Плазмас“, Санкт-Петербург [15,16].

Для привития кислородсодержащих функциональных групп к МСУНТ были использованы два типа обработки: в смеси азотной и серной кислот и в азотной кислоте. Количество присоединенных функциональных групп (эффективность функционализации) определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в среде аргона в интервале температур 35–1000°С в режиме линейного равномерного

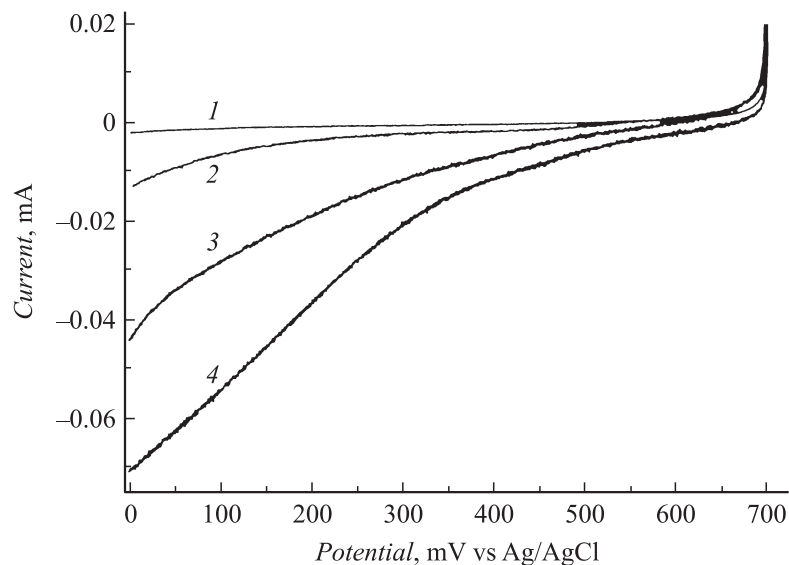


Рис. 1. Полярограммы восстановления кислорода воздуха на различно модифицированных МСУНТ: 1 — электрод без образца; 2 — исходные МСУНТ (NoFunc); 3 — МСУНТ, обработанные в $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; 4 — МСУНТ, обработанные в HNO_3 (FuncHNO₃).

подъема температуры со скоростью 10 K/min. В табл. 1 приведены данные о содержании функциональных групп химически модифицированных МСУНТ в зависимости от типа обработки. Из данных табл. 1 следует, что количество функциональных групп максимально в случае обработки МСУНТ в азотной кислоте.

Электрокаталитическую активность измеряли методом потенциодинамических кривых в реакциях восстановления кислорода воздуха и окисления водорода в среде 0.5 М H_2SO_4 при изменении потенциала рабочего электрода в диапазоне 700–0 mV и –200–100 mV соответственно, при скорости развертки потенциала 10 mV/s. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде из стеклоуглерода. Скорость вращения электрода составляла 6000 1/min. При такой скорости катодные токи соответствовали токам насыщения, т.е. являлись практически кинетическими. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

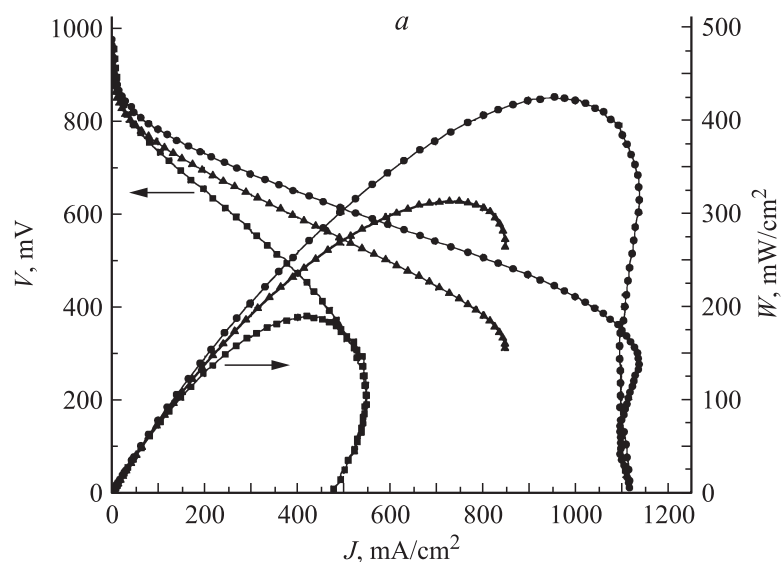


Рис. 2. Разрядные и мощностные кривые МЭБ: *a* — $T = 24^{\circ}\text{C}$, H_2 — влажность 5–7%, воздух — влажность 50%; *b* — $T = 80^{\circ}\text{C}$, H_2 — влажность 80%, O_2 — влажность 80%. МЭБ1: ■ — E-TEK (20% Pt) + Nafion; МЭБ2: ▲ — E-TEK (20% Pt) + Nafion + MWCNT(NoFunc); МЭБ3: ● — E-TEK (20% Pt) + Nafion + MWCNT(FuncHNO₃).

На рис. 1 приведены полярограммы восстановления кислорода воздуха на МСУНТ, модифицированных различными способами. Для сравнения приведена кривая для чистого электрода без МСУНТ (рис. 1, кривая 1).

Из рисунка следует, что МСУНТ обладают электрокаталитической активностью и что химическая функционализация способствует увеличению этой активности. При этом активность возрастает в ряду: исходные МСУНТ (NoFunc) (рис. 1, кривая 2); МСУНТ, обработанные в $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 1, кривая 3); МСУНТ, обработанные в HNO_3 (FuncHNO₃) (рис. 1, кривая 4).

Для того чтобы оценить работу нашего материала в каталитических слоях, были изготовлены МЭБ (методом аэрографии) на основе трех типов каталитических чернил, в состав основных компонентов которых

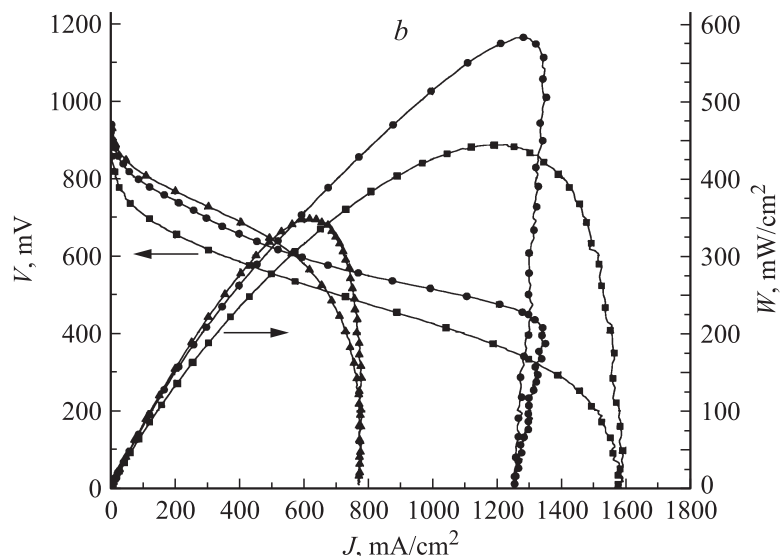


Рис. 2 (продолжение).

входили: 1 — E-ТЕК(20% Pt) + Nafion-(МЭБ1); 2 — E-ТЕК(20% Pt) + Nafion + МСУНТ(NoFunc)-МЭБ2; 3 — E-ТЕК(20% Pt) + Nafion + МСУНТ(FuncHNO₃)-МЭБ3). Изготовленные МЭБ помещались в стандартную измерительную ячейку. Избыточное давление газов не превышало 0.001 ат.

Для определения площади активной поверхности платины (S_{Pt}) в каталитическом слое катода МЭБ в одном сантиметре видимой поверхности использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) в системе азот/водород. Также были сняты разрядные кривые этих МЭБ при 24°C (анод — H₂ (5–7)% влажности, катод — воздух 50% влажности), и при 80°C (анод — H₂ 80% влажности, катод — O₂ 80% влажности), приведенные на рис. 2, а и б соответственно. В табл. 2 сведены основные результаты этих измерений. Величина поверхностной каталитической активности платины (ПКА) определялась из мощностных кривых с помощью соотношения: W_{max}/S_{Pt} . Относительные значения ПКА получались делением значений ПКА на их значения для МЭБ1, полученные при одинаковых условиях.

Таблица 2. Характеристики МЭБ

Образец	Загрузка Pt на катоде, mg/cm ²	T, °C, gas	W _{max} , mW/cm ²	S _{Pt} , cm ²	ПКА Pt, mW/cm ⁴	Относительное значение ПКА Pt
МЭБ1	0.62	24 H ₂ , Air	189	248	0.76	1
		80 H ₂ , O ₂	443	248	1.8	1
МЭБ2	0.42	24 H ₂ , Air	313	105	3.0	3.9
		80 H ₂ , O ₂	345	105	3.4	1.9
МЭБ3	0.65	24 H ₂ , Air	425	124	3.4	4.5
		80 H ₂ , O ₂	581	124	4.7	2.6

Как видно из рис. 2, *a*, удельная мощность МЭБ монотонно увеличивается от МЭБ1 до МЭБ3, несмотря на то что S_{Pt} (табл. 2) у МЭБ1 почти в 2 раза больше, чем у МЭБ3. При 80°C (рис. 2, *b*) и подаче на анод и катод влажных H₂ и O₂ зависимость не так однозначна. Удельная мощность МЭБ2 незначительно возрастает при 80°C (рис. 2, *b*) по сравнению с 24°C (рис. 2, *a*), и оказывается меньше удельной мощности МЭБ1 при 80°C. Это можно объяснить диффузионными ограничениями, которые, вероятно, связаны с неоптимальной структурой каталитического слоя и его гидрофильностью. В результате не удается обеспечить оптимальный водный баланс слоя при работе МЭБ при таких плотностях тока, что подтверждается резким спадом правой части вольт-амперной характеристики МЭБ2 (рис. 2, *b*). Несмотря на структурное несовершенство каталитических слоев в МЭБ3 (рис. 2, *b*) (как и в случае МЭБ2), при использовании функционализированных МСУНТ была достигнута удельная мощность 581 mW/cm². Мы полагаем, что механизм каталитического действия функционализированных МСУНТ объясняется Red-Ox активностью функционализированных МСУНТ и влиянием поверхностной электрохимической активности платины

и функциональных групп на МСУНТ. Механизм сокатализа в этой системе еще предстоит раскрыть.

Таким образом, значения удельных мощностей, полученные в данной работе, при равнозначных условиях (состав, температура и избыточные давления газа) находятся на уровне мировых достижений [2–7]. Достигнутая же эффективность катализа (использования платины) существенно, до 4.5 раза, превышает значения для коммерческого катализатора типа Е-ТЕК.

Наши предварительные результаты показывают, что при решении проблемы диффузионных ограничений (оптимизация структуры и толщины каталитических слоев) использование функционализированных МСУНТ открывает перспективы дальнейшего повышения удельной мощности МЭБ.

Авторы благодарят фирму ООО „Плазмас“ за предоставление материала.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ ГК № 02.740.11.0051, НШ-3306.2010.2.

Список литературы

- [1] Гуревич С.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Терукова Е.Е., Томасов А.А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 20. С. 27–33.
- [2] Chiu K.-E., Wang K.W. // Surface & Coatings Technology. 2007. V. 202. P. 1231–1235.
- [3] Miansari Me, Sedighi K., Amidpourc M., Alizadehb E., Miansari Mo. // J. Power Sources. 2009. V. 190. P. 356–361.
- [4] Miao Z., Yu. H., Song. W., Zhao D., Hao. L., Yi B., Shao Z. // Electrochemistry Communications. 2009. V. 11. P. 787–790.
- [5] Rajalakshmi N., Ryu H., Dhathathreyan R.S. // Chemical Engineering J. 2004. V. 102. P. 241–247.
- [6] Bayrakzeken A., Erkana S., Türker L., Inci Eroglu // International J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 165–170.
- [7] Sugawara S., Maruyama T., Nagahara Y., Kochaa S.S., Shinohraa K., Tsujitab K., Mitsushimab S., Ota K. // J. Power Sources. 2009. V. 187. P. 324–331.
- [8] Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев, 1981. 200 с.
- [9] Тарковская И.А., Ставицкая С.С. // Российский химический журнал. 1995. Т. 39. № 6. С. 44.

- [10] *Kannan A.M., Veedu V.P., Munukutla L., Ghasemi-Nejhad M.N.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 10. N 3. P. B47–B50.
- [11] *Lister S.* // *J. Power Sources.* 2004. P. 61–76.
- [12] *Serp P., Figueiredo J.L.* // *Ohn Wiley and Sons.* 2008. P. 579.
- [13] *Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.* // *Письма ЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 19. С. 8–15.
- [14] *Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Теруков Е.И., Кукушкина Ю.А., Филиппов А.К.* // *Журнал „Нанотехнологии Экология Производство“* (in print).
- [15] *Ryzhkov V.A., Filippov A.K.* // *Carbon Nanotubes Realizing the potential of revolutionary new materials.* 25–26 April, 2006. Royal Crown Hotel, Brussels, Belgium.
- [16] *Filippov A.K., Fedorov M.A.* // *4th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. EPM 2003.* October 14–17, 2003. Lyon, France.