

06

Развитие метода измерения диффузионного сопротивления структур материалов пористых электродов на основе протонпроводящего иономера и углеродных наноматериалов

© Н.В. Глебова, А.О. Краснова, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина, А.А. Нечитайлов[†]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[†] e-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 26 января 2017 г.)

Развит метод измерения сопротивления массовому транспорту кислорода пористых электродов на основе микро- и наноструктур протонпроводящего иономера Nafion, Pt/C, углеродных нановолокон со сверхвысокой пористостью. Метод основан на измерении предельной плотности тока электровосстановления кислорода при контролируемом потоке кислорода через электрохимическую систему и вычислении сопротивления массовому транспорту кислорода с использованием соотношения, основанного на законе Фика. Метод применен к изучению массотранспортных потерь электрода мембранно-электродного блока (МЭБ) и электродного материала на дисковом вращающемся электроде и может быть использован при разработке новых электродов.

DOI: 10.21883/JTF.2017.12.45211.2183

Введение

Транспортные свойства пористых электродов электрохимических преобразователей энергии (электролизеры воды, низкотемпературные топливные элементы с полимерной мембраной), как известно, оказывают весьма существенное влияние на их эффективность. Современные же требования к таким устройствам возрастают по мере внедрения их в экономику передовых стран мира. Электроды таких устройств состоят из компонентов с различными функциональными свойствами, обычно это электрохимически активный компонент (платина) на носителе (углеродная сажа) и компонент, обеспечивающий ионный (протонный) транспорт (иономер Nafion). В некоторых случаях используют гидрофобизирующие и структурирующие добавки. Исследование массового транспорта в подобных пористых электродах составляет предмет диффузионной кинетики, в области которой применительно к рассматриваемым пористым электродам построено множество математических моделей, делающих попытку описать массотранспортные потери, и получены экспериментальные данные. С точки зрения современных требований к повышенной эффективности электродов особый интерес представляют электроды с малой удельной загрузкой платины ($0.1\text{--}0.3\text{ mg/cm}^2$) и содержащие структурирующие добавки для снижения диффузионного сопротивления газам (в первую очередь кислороду). Так, в [1] представлена модель, описывающая межфазные транспортные потери (иономер, пленка воды, платиновые частицы) в диапазоне малых загрузок платины ($0.025\text{--}0.2\text{ mg/cm}^2$) и данные эксперимента. В ряде работ [2–5] показано, что транспортные потери значительно возрастают при уменьшении загрузки

платины. Для определения массотранспортных потерь в современных работах широко используется метод, основанный на измерении предельной диффузионной плотности тока. В [5] отмечается аномальное увеличение сопротивления транспорту кислорода на катоде при уменьшении удельной загрузки платины с 0.4 до 0.03 mg/cm^2 , причем авторы не находят объяснения этому эффекту. Авторы [6] связывают это с уменьшением электрохимически активной поверхности платины и увеличением потока кислорода к этой поверхности через пленку Nafion. Общим выводом в [7,8] является наличие существенного вклада локального сопротивления транспорту кислорода на границах раздела фаз платина/Nafion в общее диффузионное сопротивление.

Исследование диффузионных характеристик разрабатываемых новых электродных материалов является важной задачей развития фундаментальных знаний о влиянии состава, структуры, технологии на особенности массового транспорта в пористых электродах. Авторы работ [9,10] исследовали связь между составом катода водородного топливного элемента с протонпроводящей мембраной, пористостью и диффузионными свойствами при введении в него функциональных добавок гидрофобизатора и углеродных нанотрубок.

Наибольшее распространение при экспериментальном исследовании массотранспортных потерь получили два подхода, основанные на сравнении напряжения элемента во время работы с воздушно-гелиевой средой (79% He, 21% O₂) или чистым O₂ [11–13], и метод, основанный на измерении плотности предельного диффузионного тока [2,14,15]. В первом подходе использование коротких промежутков времени (2s) позволяет исключить влияние высыхания или изменение степени окисле-

ния поверхности катализатора, связанные с непрерывной работой с этими газами, однако получаемые при использовании этого метода результаты не отражают диффузионные свойства в процессе функционирования электрода. Второй подход позволяет получать данные о диффузионных свойствах электрохимической системы при реальных и различных условиях функционирования (влажность газов, давление газов, условия продувки анода и др.).

Материалы пористых электродов, содержащих протонпроводящий иономер типа Nafion, наночастицы платины и углеродные наноматериалы (углеродная сажа, углеродные нановолокна), содержат большое число пор различного размера, большая доля которых является макропорами микронного размера, выполняющими функцию транспортных пор. Nafion в таких структурах, по крайней мере частично, покрывает поверхность платины. Благодаря гидрофильным свойствам Nafion способствует удержанию воды, выделяющейся в процессе работы катода, в результате чего происходит заполнение части пор водой. Массоперенос кислорода в такой системе осуществляется посредством свободномолекулярной и кнудсеновской диффузии в порах различного размера, а также посредством диффузии в жидкой воде и в пленке Nafion, покрывающей платину [9,10]. Общее сопротивление массопереносу в такой структуре меняется в зависимости от ее состояния, которое в значительной степени определяется водным обменом с окружающей средой. Водный же обмен с окружающей средой зависит как от свойств среды, так и от плотности тока мембранно-электродного блока [16]. Таким образом, сопротивление массовому транспорту рассматриваемых структур переменное и зависит от условий функционирования. В связи с этим для измерения массотранспортных потерь использован подход, основанный на измерении плотности предельного диффузионного тока.

1. Теоретические основы и использованные подходы

Согласно современным представлениям диффузионной кинетики, перенос вещества (массовый транспорт) в электрохимической системе в общем случае осуществляется по трем механизмам, выражения (1), (2).

$$J_{\Sigma} = J_{\text{diffusion}} + J_{\text{migration}} + J_{\text{convection}}, \quad (1)$$

$$J_{\Sigma} = -D_i \text{grad } C_i - (z_i/|z_i|)u_i C_i \text{grad } \varphi + C_i w, \quad (2)$$

где J_{Σ} и J с индексами — суммарный массовый поток вещества и потоки вещества, переносимые по соответствующим механизмам (диффузия, миграция, конвекция), z_i — заряд i -го компонента, u_i — подвижность i -го компонента, D_i — коэффициент диффузии, φ — напряженность электрического поля между электродами, w — скорость движения жидкости как целого, C_i — концентрация i -го компонента.

1.1. Упрощающие допущения

Поскольку в нашем случае речь идет о переносе нейтральных молекул кислорода в пористом электроде с размерами пор микронного и субмикронного диапазона, не допускающими заметной конвекции, можно принять, что массоперенос осуществляется диффузией.

Второе допущение — согласно геометрии характерного электрода, его площадь (cm^2) существенно больше толщины (микроны) и диффузию можно свести к одномерной диффузии вдоль оси X , перпендикулярной к поверхности электрода.

Третьим допущением является принятие линейности профиля концентрации кислорода вдоль X .

В таком случае массоперенос можно описать уравнением Фика для одномерной стационарной диффузии (3)

$$\partial C_i / \partial t = D_i \partial^2 C_i / \partial x^2. \quad (3)$$

При рассмотрении простейшего случая стационарной диффузии $\partial C_i / \partial t = 0$ граничные условия: при $x = 0$ концентрация равна $C(0)$; при $x = \delta$ (толщина диффузионного слоя Нернста) концентрация равна C^* . Уравнение Фика для стационарной диффузии выглядит так:

$$D_i \partial^2 C_i / \partial x^2 = 0. \quad (4)$$

Решение этого уравнения

$$\partial C_i / \partial x = -D_i [C^* - C(0)] / \delta = \text{const}. \quad (5)$$

Отношение коэффициента диффузии к толщине диффузионного слоя Нернста ($m_i = D_i / \delta$), принято называть коэффициентом массопереноса (cm^2/c). Величину, обратную коэффициенту массопереноса, обозначим как R_{MT} (c/cm) — сопротивление массовому транспорту.

При протекании реакции восстановления кислорода, левая часть выражения (5) представляет собой плотность потока кислорода, и тогда его можно записать так

$$J = -D [C^* - C(0)] / \delta, \quad (6)$$

или

$$J = \Delta C / R_{\text{MT}}. \quad (7)$$

Таким образом, исходя из значений плотности потока кислорода, который прямо связан с плотностью тока, и разности концентраций кислорода, можно вычислить сопротивление массовому транспорту (8)

$$R_{\text{MT}} = \Delta C / J \quad (8)$$

Как указано в [14,17], в случае постоянного R_{MT} во всей активной области падение концентрации кислорода связано лишь с диффузией (незначительный перепад давления), и тогда среднюю движущую силу диффузии ΔC можно вычислить, исходя из ΔC кислорода на входе ячейки (ΔC_{in}) и на выходе (ΔC_{out}), из соотношений (9)–(12). Поскольку концентрацию кислорода в электроде в случае предельного диффузионного тока можно принять равной нулю, разность концентраций

кислорода в объеме газа и электроде на входе и выходе сведется просто к концентрациям на входе и выходе

$$\Delta C = (C_{in} - C_{out}) / \ln(C_{in}/C_{out}), \quad (9)$$

$$C_{in} = y_{in} P_{in} / RT, \quad (10)$$

$$C_{out} = (Q_{in} C_{in} - JS) / Q_{out}, \quad (11)$$

$$Q_{out} = (Q_{in} P_{in}) / P_{out} - (RTJS) / P_{out}, \quad (12)$$

где y_{in} — мольная доля кислорода на входе, P_{in} — давление на входе, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, Q_{in} и Q_{out} — объемный поток газа на входе и выходе соответственно, J — плотность диффузионного потока кислорода, расходуемого на катоде, S — площадь видимой поверхности катода.

Плотность диффузионного потока кислорода связана с плотностью тока выражением

$$J = j / (nF), \quad (13)$$

где j — плотность тока, n — число электронов в реакции, F — постоянная Фарадея.

Как видно из выражений (8)–(12), результаты вычисления R_{MT} зависят от плотности предельного тока и движущей силы диффузии (разности концентрации кислорода) (9).

Плотность измеренного предельного тока, полученного из экспериментальной поляризационной кривой (ВАХ) можно выразить соотношением (14)

$$1/j = 1/j_{ext} + 1/j_{int} + 1/j_{reac}, \quad (14)$$

где j — плотность измеренного тока, j_{ext} — плотность внешнедиффузионного тока (из объема газа к электроду), j_{int} — плотность внутридиффузионного тока (в пористом электроде), j_{reac} — плотность тока электрохимической реакции восстановления кислорода.

Поскольку предельный ток наблюдается в области потенциалов, соответствующей большой поляризации, плотность тока реакции существенно больше плотностей диффузионных токов, и выполняются условия

$$j_{reac} \gg j_{ext}, \quad (15)$$

$$j_{reac} \gg j_{int}, \quad (16)$$

$$1/j_{reac} \rightarrow 0. \quad (17)$$

И выражение (14) сводится к (18)

$$1/j = 1/j_{ext} + 1/j_{int}. \quad (18)$$

Таким образом, стоит задача разделения плотностей внешнедиффузионного и внутридиффузионного токов.

В случае исследования катода в составе МЭБ снятие внешнедиффузионных ограничений возможно путем увеличения объемного расхода газа. При относительно небольших объемных потоках газа, когда его состав сильно меняется от входа к выходу за счет катодной реакции, влияние неточности поддержания потока газа на результат велико. С целью минимизации погрешности измерений R_{MT} выбирали поток газа таким образом, чтобы концентрация кислорода после контакта с катодом

менялась незначительно, и движущая сила диффузии кислорода ΔC практически не зависела от колебания объемного потока газа.

В случае исследования материала на дисковом вращающемся электроде (ДВЭ), плотность внешнедиффузионного тока поддается вычислению по известным соотношениям Коутецкого–Левича.

Для вычисления движущей силы диффузии и плотности внутридиффузионного тока в случае ДВЭ необходимо провести серию измерений предельного тока при различных скоростях вращения электрода и построить зависимость в координатах Левича: $1/(1/\sqrt{\omega})$, где ω — угловая скорость вращения ДВЭ. При экстраполяции обратной плотности тока на бесконечную скорость вращения снимаются внешнедиффузионные ограничения:

$$j_{ext} \gg j_{int}, \quad (19)$$

$$1/j_{ext} \rightarrow 0. \quad (20)$$

И выражение (14) сводится к (21)

$$1/j = 1/j_{int}. \quad (21)$$

Таким образом, отсечка по оси ординат соответствует обратной плотности внутридиффузионного тока при движущей силе, равной концентрации растворенного кислорода.

2. Эксперимент

Метод использовали для исследования массотранспортных потерь катода в составе МЭБ и электродного материала на дисковом вращающемся электроде.

2.1. Мембранно-электродный блок

При исследовании катода МЭБ использовали стандартную электрохимическую ячейку фирмы

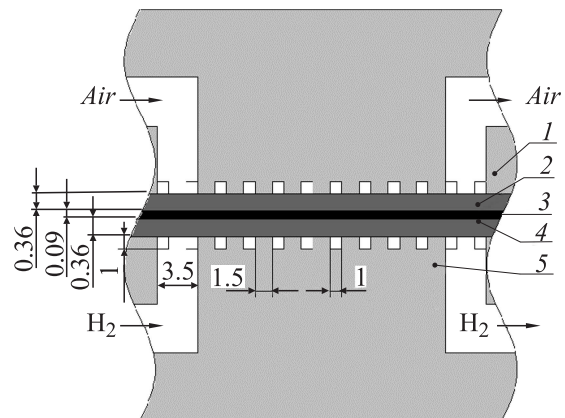


Рис. 1. Схема измерительной ячейки с закрытым катодным пространством: 1 — катодная часть корпуса ячейки; 2, 4 — газодиффузионные слои — пористая углеродная бумага, 3 — измеряемый МЭБ, 5 — анодная часть корпуса ячейки.

Массотранспортные характеристики катодов, МЭБ и ДВЭ

Объект	S_{Pt} , cm ²	G_{Pt} , mg/cm ²	j , mA/cm ²	$J \cdot 10^8$, mol/cm ² · c	$C_{in} \cdot 10^8$, mol/cm ³	$C_{out} \cdot 10^8$, mol/cm ³	$\Delta CO_2 \cdot 10^8$, mol/cm ³	R_{TM} c/cm
МЭБ	90	0.15	600	155	818	802	810	5.23
ДВЭ	7.28	0.17	13.7	3.55	28.3	28.3	28.3	7.97

ElectroChem, Inc.'s типа FC-05-02 с контроллером температуры ТРМ 10; диапазон поддержания температуры в рабочем объеме от 20 до 180°C, точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$; избыточное давление газов до 2 atm.; балластное сопротивление менее 10 mΩ. Схематически ячейка представлена на рис. 1.

В качестве газодиффузионных слоев (ГДС) использовали углеродную бумагу типа Toray 90 (толщина 270 μm). Объемный поток воздуха на входе в ячейку $Q_{in,air} = 560 \pm 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $9.33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{c}$. Объемный поток водорода на входе в ячейку $Q_{H_2} = 200 \pm 10 \text{ cm}^3/\text{min}$; $6.67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{c}$. Относительная влажность газов близка к 100% (0.023 kg/m^3); температура $T = 298 \text{ K}$; давление $P = 101325 \text{ Pa}$, электроды работают на продув. Использовали симметричные МЭБ с одинаковыми катодом и анодом видимой площадью $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

После регистрации вольт-амперной характеристики (ВАХ) МЭБ для вычисления плотности предельного тока выполняли аппроксимирование ВАХ эмпирическим соотношением, как в [14]

$$E = E_0 - b \lg i - Ri + B \ln(1 - i/i_{lim}), \quad (22)$$

где E_0 — напряжение разомкнутой цепи, b — тафелевский наклон, B — эмпирический коэффициент, i_{lim} — плотность предельного тока.

2.2. Дисковый вращающийся электрод

Электродный материал наносили на дисковый электрод с поверхностью из стеклоглерода площадью 0.07 cm^2 . Для этого дисперсию каталитических чернил нужного состава в водно-изопропанольной смеси наносили на поверхность электрода и высушивали.

Поляризационные кривые (ВАХ) регистрировали на установке типа ВЭД-06 с потенциостатом IPC Pro. Измерения проводили в растворе 0.5 M серной кислоты, находящемся в равновесии с воздухом или кислородом при температуре 25°C. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Электрод вращали со скоростями в диапазоне $1000\text{--}6000 \text{ min}^{-1}$.

На рис. 2 представлена схема диффузии кислорода в электрохимической ячейке. По оси ординат отложена концентрация молекулярного кислорода, по оси абсцисс — расстояние. Цифрами обозначены характерные области ячейки. Как видно из схемы, на результат измерений оказывает влияние внешняя диффузия (области 1 и 2), которое заключается в увеличении диффузионного

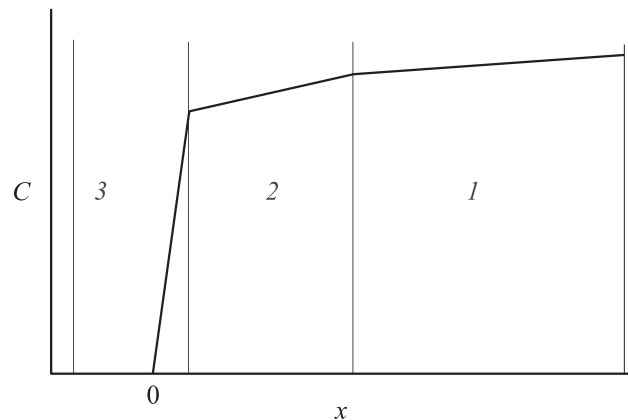


Рис. 2. Схематическое изображение диффузии кислорода в электрохимической измерительной ячейке; 1 — газоподводящий канал, 2 — газодиффузионный слой, 3 — пористый катод; сплошная линия соответствует концентрационному профилю молекулярного кислорода в каждой области ячейки.

сопротивления катода. С целью устранения этого влияния были проведены измерения с различным объемным потоком газа. Поток газа увеличивали до стабилизации плотности предельного тока. Отметим, что изменение толщины ГДС в таких условиях не приводило к заметному изменению предельной плотности тока. На основании этого сделан вывод о том, что внешнедиффузионное сопротивление массопереносу практически не проявляло себя и измеренную плотность предельного тока можно считать плотностью предельного тока внутренней диффузии, соответствующей R_{MT} катода. Движущая сила диффузии в этом случае равна концентрации кислорода в газе. При вычислении этой концентрации учитывали влажность газа.

3. Результаты

Метод был использован на примере образца НАНГ-68. Электродный материал имел состав: (Pt/C (40% Pt) — 20%, Таунит МД — 20%, Nafion — 60%). На основе этого электродного материала был изготовлен МЭБ и часть материала нанесена на ДВЭ.

На рис. 3 приведена характерная поляризационная кривая МЭБ. Штриховой линией на рисунке показана подгоночная кривая, полученная по соотношению (22).

На рис. 4 представлена в координатах Левича кинетическая кривая образца электродного материала на ДВЭ, полученная при скорости вращения электрода в

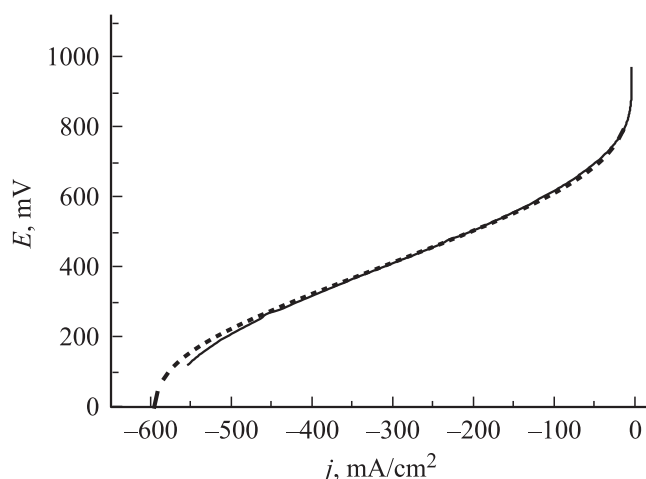


Рис. 3. Поляризационная (сплошная) и подгоночная (штриховая) кривые МЭБ НАНГ-68, пористость 61%, нагрузка Pt 0.15 mg/cm², толщина 21 μm.

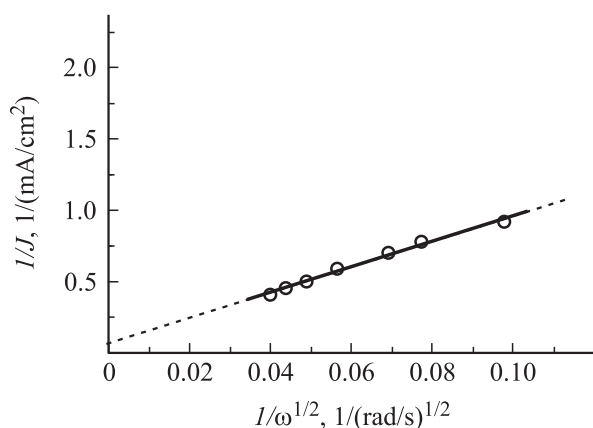


Рис. 4. Диффузионная кривая НАНГ-68 на дисковом вращающемся электроде.

диапазоне 1000–6000 min⁻¹. Сплошная прямая аппроксимирует экспериментальные точки, штрихом показана экстраполяция на бесконечную скорость вращения ДВЭ (пересечение с осью ординат).

В таблице сведены данные вычисления массотранспортного сопротивления одного и того же электродного материала в двух реализациях — в составе МЭБ и на ДВЭ.

Следует отметить факт близости концентраций кислорода на входе и выходе, о чем говорилось выше. Как видно из таблицы, значения сопротивления массовому транспорту кислорода для одного и того же электродного материала в составе МЭБ и на ДВЭ довольно близки. Поскольку измерения на ДВЭ производили в водном растворе, т.е. поры электрода были заполнены раствором, близкие значения R_{MT} для катода МЭБ и образца на ДВЭ могут свидетельствовать о том, что при измерении предельного тока МЭБ также происходило заполнение пор катода водой.

При изменении толщины электрода в диапазоне 1–30 μm и соответственно загрузки платины в ряде случаев не удавалось достичь режима диффузионного контроля катодного процесса, т.е. производная dj/dE в конце поляризационной кривой не достигала значения, близкого к нулю. При этом следует отметить, что характер поляризационной кривой зависит от многих факторов, таких, как электродная активность, пористость, гидрофильность, состав газовой среды, толщина и др., поэтому строгой зависимости возможности достижения предельной плотности тока только от толщины не наблюдалось. Для каждого электродного материала необходимо подбирать толщину, исходя из критерия $dj/dE \approx 0$.

Выводы

1. Развита метод измерения диффузионного сопротивления структур электродных материалов пористых электродов на основе протонпроводящего иономера Nafion и углеродных наноматериалов со сверхвысокой пористостью, основанный на измерении плотности предельного тока.

2. С целью стабилизации условий измерения минимизирования влияния газоподводящих каналов и получения сопоставимых данных при исследовании различных образцов, разность концентраций кислорода на входе и выходе из электрохимической ячейки была приближена к нулю, измерения проводили при большом избытке кислорода. Это особенно важно для снятия внешнедиффузионных ограничений в случае катода с высокой пористостью и небольшим диффузионным сопротивлением.

3. Метод позволяет исследовать сопротивление массовому транспорту как катода МЭБ, так и электродного материала на ДВЭ.

4. Метод имеет прикладное значение при разработке новых электродных материалов и электродов с улучшенными характеристиками.

Благодарности

Экспериментальные исследования выполнены при частичной финансовой поддержке программ РФФИ № 16-08-00797.

Список литературы

- [1] Hao L., Moriyama K., Gu W., Wang C.-Y. // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162. N 8. P. F854–F867.
- [2] Baker D.R., Caulk D.A., Neyerlin K.C., Murphy M.W. // J. Electrochem. Soc. 2009. Vol. 156. N 9. P. B991–B1003.
- [3] Nonoyama N., Okazaki S., Weber A.Z., Ikogi Y., Yoshida T. // J. Electrochem. Soc. 2011. Vol. 158. P. B416–23.
- [4] Reshetenko T., Kulikovskiy A. // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. N 3. P. F238–F246.
- [5] Greszler T.A., Caulk D., Sinha P. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. P. F831–840.

- [6] *Weber A.Z., Borup R.L., Darling R.M., Das P.K., Dursch T.J., Gu W., Harvey D., Kusoglu A., Litster S., Mench M.M., Mukundan R., Owejan J.P., Pharoah J.G., Secanell M., Zenyuk I.V.* // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161. P. F1254–1299.
- [7] *Ono Y., Mashio T., Takaichi S., Ohma A., Kanosaka H., Shinohara K.* // ECS Transactions. 2010. Vol. 28. P. 69–78.
- [8] *Fukuyama Y., Shiomi T., Kotaka T., Tabuchi Y.* // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 117. P. 367–378.
- [9] *Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К.* // ЖПХ. 2015. Т. 88. Вып. 5. С. 726–731. (*Glebova N.V., Nechitailov A.A., Krasnova A.O., Tomasov A.A., Zelenina N.K.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 88. N 5. P. 769–774.)
- [10] *Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 97–103. (*Nechitailov A.A., Glebova N.V., Krasnova A.O., Tomasov A.A., Zelenina N.K.* // Tech. Phys. 2015. Vol. 60. N 11. P. 1670–1676.)
- [11] *Boillat P., Oberholzer P., Kaestner A., Siegrist R., Lehmann E.H., Scherer G.G., Wokau A.* // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. P. F210–F218.
- [12] *Biesdorf J., Forner-Cuenca A., Schmidt T. J., Boillat P.* // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162. N 10. P. F1243–F1252.
- [13] *Forner-Cuenca A., Biesdorf J., Manzi-Orezzoli V., Gubler L., Schmidt T.J., Boillat P.* // J. Electrochem. Soc. Vol. 163. N 13. P. F1389–F1398.
- [14] *Beuscher U.* // J. Electrochem. Soc. Vol. 153. N 9. P. A1788–A1793.
- [15] *Hayashi T., Tabe Y., Chikahisa T.* // ECS Trans. 2016. Vol. 75. N 14. P. 373–383.
- [16] *Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Кошкина Д.В., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Терукова Е.Е.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 7. С. 15–26.
- [17] *Cussler E.L.* Diffusion-Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge, UK, Cambridge University Press. 1997. 2nd Ed., 79 p.