

12

## О возможности преодоления кризиса низкой размерности в активной зоне топливного элемента

© М.Е. Компан, И.Ю. Сапурина, Я. Стейскал

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2005 г.

Предлагается принципиально новый тип архитектуры топливного элемента, при котором эффективность топливного элемента должна существенно превышать эффективность элементов, построенных по традиционной схеме. Разработан прототип материала, который необходим для создания топливных элементов нового типа.

PACS: 28.41.Bm

**Введение.** Топливные элементы (ТЭ) — перспективные энергетические устройства, применение которых может кардинально изменить производство электроэнергии [1]. Предполагается, что в топливных элементах химическая энергия топлива будет непосредственно преобразовываться в электрическую при так называемом „электрохимическом сжигании“. В ТЭ электроны и ионы топлива (или окислителя) переносятся к окислителю (или топливу) отдельными путями, так что электроны топлива выделяют энергию химического сродства к окислителю во внешней нагрузке. Существуют различные варианты топливных элементов; далее все излагается применительно к водородному ТЭ.

Одна из причин, ограничивающих эффективность ТЭ, связана с тем, что электрохимические процессы (и на катоде, и на аноде) происходят на границе фаз.

Так, например, для реализации „электрохимического горения“ на анодной стороне ТЭ водород должен быть разделен на протоны и электроны. С достаточной скоростью этот процесс может происходить только на катализаторе, как правило платине. В процессе функционирования ТЭ электрон, взятый у атома водорода, должен перейти с катализатора во внешнюю цепь, а протон — дойти до

так называемой „протонной мембраны“ и пройти сквозь нее на катодную (кислородную) сторону. Учтем, что катализатор, как правило, используется в виде отдельных зерен — при этом его эффективность значительно выше, а стоимость ниже, чем у сплошных слоев металла. Тогда для осуществления непрерывного процесса на катализаторе к нему должны сходиться три других материала (фазы): электронный проводник (для отвода электронов во внешнюю цепь), материал с проводимостью по протонам (протонный проводник) и путь подвода газа. В наиболее распространенной конструкции водородного ТЭ в качестве электронного проводника используются углеродные ткани, газ переносится по свободному пространству, а ионным проводником является специальная полимерная мембрана, например из материала типа „Nafion“, на поверхность которого и наносятся микрочастицы катализатора. При этом каждый из применяемых материалов выполняет только одну функцию и не может быть заменен другими материалами — так, например, углерод ткани не может обеспечить перенос протонов к мембране. Реальные процессы в ТЭ еще сложнее, но обсуждаемое фундаментальное ограничение в полной мере проявляется уже при рассмотрении описанного выше процесса на границе четырех фаз.

В результате того, что отдельные составляющие процесса „электрохимического горения“ могут проходить лишь в определенных средах, „электрохимическое горение“ в ТЭ может проходить только в отдельных, весьма малых областях, в которых граничат все четыре среды. Действительно, из геометрии известно, что граница двух сред — это поверхность, граница трех сред — линия (вообще говоря, не имеющая ширины), а пересечение этой линии с поверхностью четвертой фазы (например, с гранулами катализатора) в общем случае — точка. Тем самым фундаментальное ограничение эффективности ТЭ возникает из ограничения размера (размерности) активной области: реакция „электрохимического горения“ при традиционной архитектуре ТЭ может проходить лишь в нуль-мерных областях — точках. Это ограничение справедливо для ТЭ любого типа и имеет в своей основе топологические свойства нашего трехмерного пространства.

При более реалистичном рассмотрении проблемы можно попытаться оценить, каков в действительности может быть размер малых активных областей. Исходя из того, что, по-видимому, лимитирующим процессом из нескольких элементарных, описанных выше, является перенос протонов от катализатора к мембране, можно полагать, что

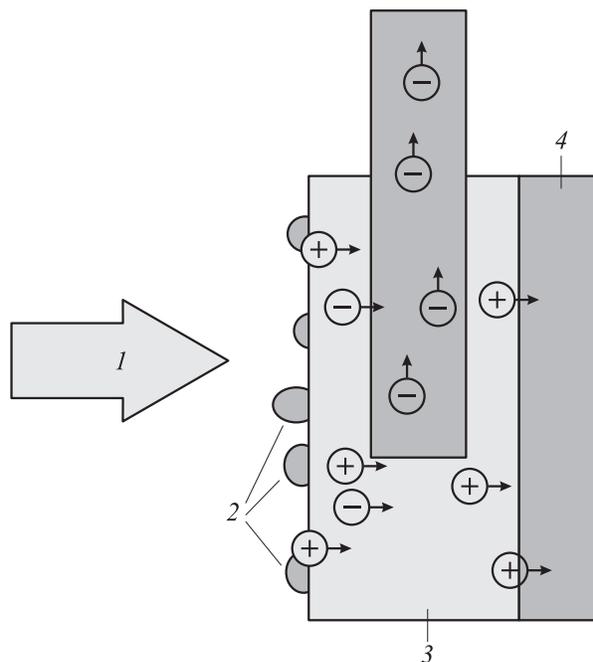
размер активной области должен быть порядка длины свободного пробега протона (чтобы он мог достичь мембраны). По современным представлениям, транспорт протонов в конденсированных телах обычно осуществляется перескоками между соседними разрешенными позициями протонов. На основании этих соображений можно полагать, что размер активной области при классической архитектуре ТЭ составляет несколько ангстрем. Даже допуская случайное возникновение отрезков путей протекания для протонов на неупорядоченных интерфейсных сред, вряд ли можно ожидать, что эта величина превысит нанометр. Это дает достаточное основание для использования простых геометрических представлений в предыдущем абзаце.

С целью улучшить ситуацию и обеспечить совмещение потоков компонентов в ТЭ применяются так называемые диффузионные слои. Однако в этом случае проблема решается методом проб и ошибок, что не всегда приводит к улучшениям [2].

**ТЭ с расширенной активной областью.** Невозможность решить проблему за счет отдельных улучшений заставляет искать кардинально новые подходы [3]. В качестве средства преодоления обсуждавшегося выше ограничения обсудим следующее изменение архитектуры ТЭ: введем между протонной мембраной и катализатором дополнительный слой (рис. 1). Положение слоя электронного проводника в предлагаемой архитектуре ТЭ может быть различным. Электронный проводник, как правило, не сплошной (углеродная ткань) и может находиться, например, внутри (как на рис. 1) или на поверхности дополнительного слоя.

Поскольку дополнительный слой в этом случае отделяет катализатор от протонной мембраны, т.е. лежит на пути транспорта протонов, можно предположить, что его наличие только ухудшит функционирование ТЭ за счет увеличения его внутреннего сопротивления. Однако это может быть и не так.

Пусть дополнительный слой обладает смешанной проводимостью, т.е. одновременно электронной и ионной электропроводностями (для водородного ТЭ ионная проводимость — это проводимость по протонам). В этом случае электроны могут уходить от катализатора к электронным токоотводам, а протоны — к мембране по одному и тому же материалу. Это принципиально меняет структуру потоков в топливном элементе: и электроны и ионы смогут уходить с гранул катализатора по всей границе катализатора с дополнительным слоем,



**Рис. 1.** Взаиморасположение составных частей топливного элемента с расширенной активной зоной: 1 — газообразный водород, 2 — катализатор, 3 — слой со смешанной проводимостью, 4 — протонная мембрана.

а не в отдельных точках, как при традиционной архитектуре ТЭ. Фактически дополнительный слой, обладая сразу двумя необходимыми свойствами — электронной и протонной электропроводностями, заменяет в области контакта две среды и не образует при этом избыточных границ. За счет этого снижается число сред, контакт которых необходим, и увеличивается размерность (площадь) границы, на которой будет протекать „электрохимическое горение“. Тем самым снимется обсуждавшееся выше ограничение на размерность активной зоны. Дополнительно можно ожидать, что увеличение площади активной зоны (реакции электрохимического горения), помимо обсуждаемого преимущества, должно сделать более равномерной токовую нагрузку

на протонную мембрану, что также должно способствовать улучшению характеристик ТЭ.

Безусловно, практическое воплощение этой идеи потребует преодоления и других трудностей, которые существуют во всех типах ТЭ, например обеспечения транспорта воды с обеих (катодной и анодной) сторон ТЭ. Необходимо также минимизировать дополнительное сопротивление электронному и ионному токам, которое действительно может возникнуть при введении дополнительного слоя. Тем не менее предлагающееся введение слоя смешанного проводника, не снимая необходимости в последующей оптимизации конструкции, обеспечит качественно иную архитектуру ТЭ, свободную от фундаментального ограничения на площадь (размерность) активной зоны. В подтверждение правильности высказываемой идеи сошлемся на известную практику в ионике твердого тела: в тех случаях, когда необходимо обеспечить эффективный контакт от внешних (электронных) тоководов к ионному проводнику, в качестве контактных материалов используются так называемые „смешанные“ (электронно-ионные проводники) [4,5].

Заметим также, что до сих пор предлагаемая идея излагалась в тексте статьи применительно к анодной (водородной) стороне ТЭ. С некоторыми изменениями, поскольку процессы с катодной и анодной сторон ТЭ различаются, сказанное выше может быть переформулировано для катодной стороны. Однако примечательно, что при этом и с катодной (кислородной) стороны ТЭ материал слоя со смешанной проводимостью должен обладать проводимостью по протонам, т.е. по тому же типу ионов, который проводится мембраной.

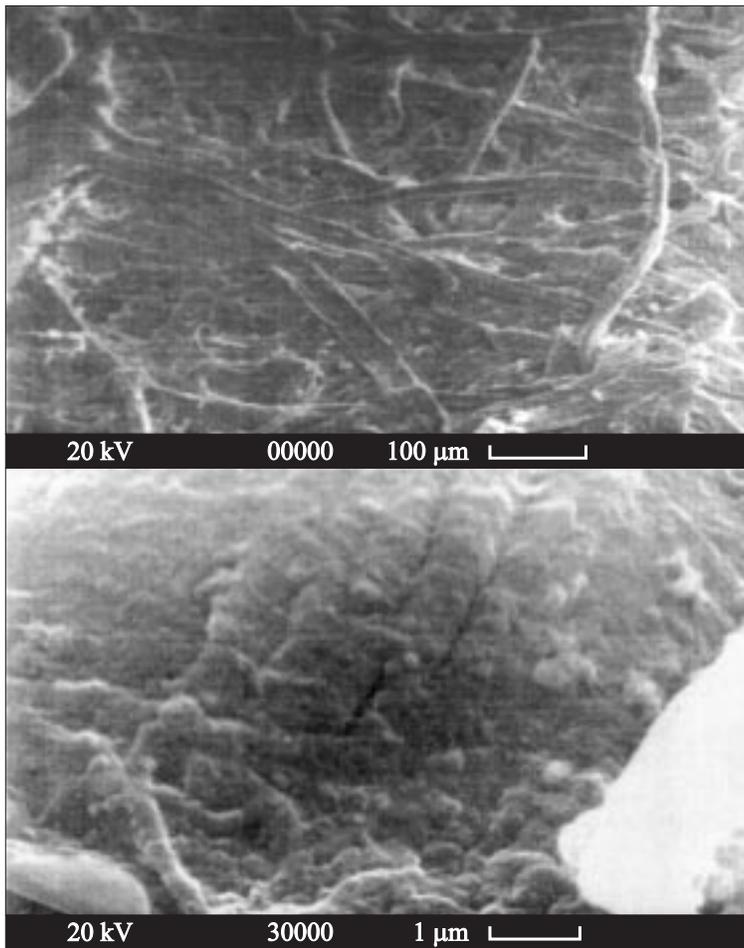
Естественным продолжением высказанного подхода является концепция распределения активной зоны. Согласно этой концепции, вместо отдельных слоев — катализатора и слоя со смешанной проводимостью, на поверхности протонной мембраны предлагается сформировать относительно толстый слой материала, который должен бы обладать не только электронной и ионной электропроводностями, но и газопроницаемостью и каталитической активностью. Такой материал, по-видимому композиционный, необходимо будет целенаправленно создать. Смешанная проводимость слоя обеспечит ненулевую размерность активных зон „электрохимического горения“. Кроме того, в этом случае реакции окисления протона и восстановления кислорода (электрохимическое горение) смогут проходить по всей толщине композиционного „контактного“ материала.

Можно также указать, что в случае, когда проводимость мембраны достаточно высока и лимитирующим фактором является эффективность катализатора, целесообразно применение второго варианта — распределенной активной зоны. В этом случае размещение катализатора в объеме распределенного слоя позволит увеличить его количество на единицу сечения мембраны, что обеспечит большую сбалансированность функционирования частей ТЭ.

**Разработка материалов для ТЭ с расширенной активной областью.** Ключевым условием для реализации ТЭ, построенного по предлагаемой архитектуре, является возможность применить материал, обладающий указанными выше качествами — электронной и ионной проводимостями. В варианте с распределенной рабочей зоной материал должен также обладать высокой газопроницаемостью для обеспечения доступа газообразных реагентов к частицам катализатора; на внутреннюю его поверхность должен быть нанесен каталитически активный материал.

В качестве базового для разработки такого материала нами был выбран проводящий полимер полианилин (PANI) [6]. В одной из своих модификаций — кислой эмералдиновой форме — он обладает значительной электронной проводимостью, достигающей десятков  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [7]. Ионная проводимость этого материала оценивается в  $10^{-2} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [8]. Кроме того, пленки полианилина образуют покрытия, обладающие значительной газопроницаемостью, что как раз и требуется для реализации ТЭ с распределенной активной зоной. Дополнительным положительным фактором является гигроскопичность полианилина, что открывает путь к управлению переносом воды в ТЭ за счет использования капиллярных сил и позволяет вводить каталитически активные добавки в композиционный материал из водных растворов.

Наши эксперименты показали, что ионная проводимость полианилина в сильной степени зависит от типа кислотного допанта, используемого при синтезе. Применяя различные допаны, как неорганические кислоты, так и органические сульфокислоты, нам удалось получить материал с ионной составляющей электропроводности от  $10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-3} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Измерения ионной составляющей электропроводности на фоне существенно превышающей ее электронной проводились по четырехзондовой схеме на переменном токе низкой частоты (23 Hz) с использованием квазижидких электролитических контактов. Деталям измерительной процедуры будет посвящена отдельная публикация.



**Рис. 2.** Микроструктура пористого композиционного материала на основе проводящего полианилина со смешанной проводимостью.

Для создания композитных материалов был применен метод *in situ* полимеризации анилина [9] на пористом шаблоне. Был получен композиционный пористый материал со смешанной проводимостью

на базе целлюлозного материала FilterDiscs фирмы „Filtrak“. Процедура получения материала и его характеристики приведены в работе [10].

На рис. 2 представлена структура полученного материала. Из рисунка видно, что полианилиновое покрытие пористой основы имеет развитую поверхность, причем этот характер покрытия сохраняется при изменении пространственного масштаба на два порядка. Исследование методом электронной микроскопии как самого композита, так и продуктов его термической деструкции [10] показало, что полианилин формирует непрерывную пространственную сетку в объеме всего образца. Термостабильный полимер фактически „капсулирует“ волокна целлюлозы микронных и субмикронных размеров слоем нанометровой толщины, повторяя морфологию исходного пористого материала. Методом сравнения с газопроницаемостью калиброванного капилляра была измерена газопроницаемость нового композиционного материала. В зависимости от варианта технологии она составила от  $1.55 \cdot 10^{-5}$  до  $4 \cdot 10^{-7} \text{ (cm}^3/\text{s)(cm}^{-2}\text{)/(Pa/cm)}$ . Электропроводность полученного композитного материала составляла  $10^{-1} - 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  в зависимости от доли полианилина в композите. Это примерно на порядок меньше электропроводности полианилина соответствующей модификации и связано с уменьшением объемной доли проводящей фазы. Проведено химическое осаждение платины во внутренних слоях пористого композитного материала. Тем самым показана возможность получения материала, обладающего основными необходимыми свойствами для реализации ТЭ с расширенной активной зоной.

**Заключение.** Проанализировано функционирование топливного элемента и выявлен фактор, принципиально ограничивающий его эффективность. Предложен новый тип архитектуры топливного элемента, которой позволяет устранить выявленное ограничение, за счет чего можно существенно повысить эффективность ТЭ. Создан прототип композиционного материала, который необходим для создания топливных элементов нового типа.

Авторы выражают благодарность В.М. Кожевину за предоставление данных по электронной микроскопии созданного композиционного материала.

## Список литературы

- [1] EUR 20719EN „Hydrogen Energy and the Fuel Cells — A vision of future“. Luxemburg, 2004. 36 p. ISBN 92–894–5589 Official Publication of European Commission.
- [2] *Mathias M., Roth J., Flemming J., Lehnrt W.* // Handbook of fuel cells. 2003. John Wiley & Sons Ltd. V. 3. Ch. 46.
- [3] *Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Стейскал Я.* // Сб. докл. „Физические проблемы водородной энергетики“. СПб.: Изд-во ФТИ РАН, 2004. С. 23.
- [4] *Weppner W.* // Solid State Ionics. 1981. V. 3. P. 1.
- [5] *Bouwmeester H.J.M., McIntosh S.* // Proceedings of 26<sup>th</sup> Riso International Symposium on Material Science (Solid State Electrochemistry) / Ed. S. Linderoth et al. Roskild, Danmark, 2004. P. 1.
- [6] *Halwa H.S.* Polyaniline // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. 1997. John Wiley & Sons Ltd. V. 21.
- [7] *Bowman D., Mattes B.R.* // Synthetic Metals. 2005. V. 154. P. 29–32.
- [8] *Colomban Ph., Tolkinson J.* // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 123.
- [9] *Stejskal J., Sapurina I.* // IUPAC Technical Report 2002–2004. Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 815–826.
- [10] *Stejskal J., Trchova M., Sapurina I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99.