

15

Вольтамперометрический метод измерения удельной площади поверхности и количества платины в микрообъектах электродного материала и мембранно-электродных блоках водородного топливного элемента

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

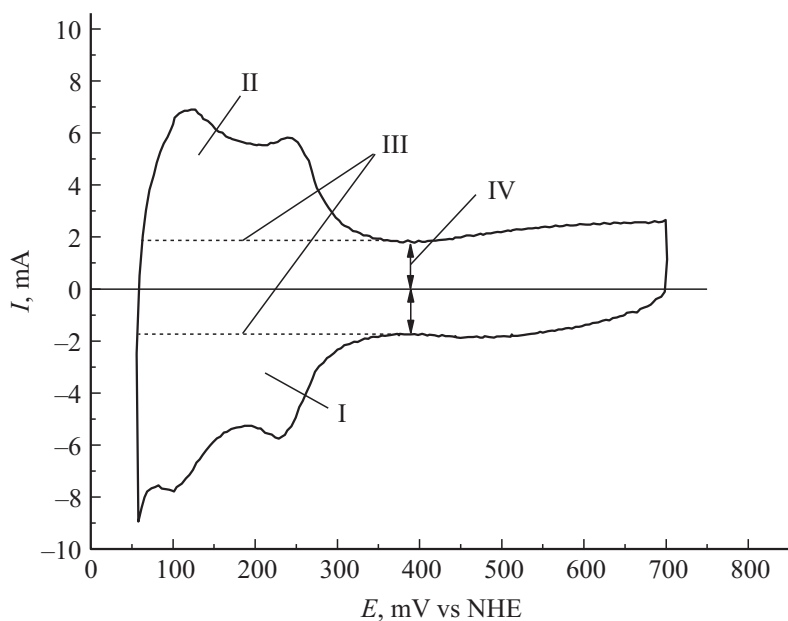
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 ноября 2014 г.

Предложен метод, основанный на циклической вольтамперометрии для измерения удельной площади активной поверхности наночастиц платины и ее количества при малых (микрограммы) количествах материала и динамики этих величин при электрохимическом воздействии.

Последние 15–20 лет происходит изменение структуры энергетики в мире в пользу альтернативных ее видов. В частности, последние 5–7 лет особенно интенсивно развивается водородная энергетика на основе водородных топливных элементов, что влечет необходимость совершенствования и упрощения методов характеризации электродных материалов и готовых изделий.

Важными характеристиками платиносодержащего электродного материала водородного топливного элемента (ТЭ), определяющими его эффективность, является отношение площади электрохимически активной поверхности платины к ее количеству (удельная площадь). При этом использование существующих химических методов позволяет измерять количество платины только после разрушения образца, что не позволяет отслеживать динамику величины удельной площади активной поверхности платины в процессе функционирования мембранно-электродного блока (МЭБ). Тем не менее это важно для исследо-



Характерная циклическая вольтамперограмма наноструктурированной платины на углеродной саже для МЭБ в системе H_2/N_2 : I, II области E 50–400 мВ, характеризующие адсорбцию и десорбцию водорода соответственно; III — прямые, разделяющие токи заряжения ДЭС, и токи, связанные с адсорбцией и десорбцией атомов водорода; IV — величина тока заряжения ДЭС.

вательских целей и для разработки новых эффективных источников электроэнергии на основе ТЭ.

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) [1] в различных своих реализациях является мощным инструментом, позволяющим не только получать информацию о площади поверхности материала, но и проводить ее мониторинг при различных электрохимических воздействиях *in situ*.

Цель работы состояла в развитии метода ЦВА применительно к одновременному измерению удельной площади активной поверхности наночастиц платины и ее количества при малых (микрограммы) количествах материала и динамики этих величин при электрохимическом воздействии.

Возможности расширения метода ЦВА основаны на анализе двух зависимостей: 1 — взаимосвязь между поляризационной емкостью двойного электрического слоя (ДЭС) и площадью электрохимически активной поверхности материала [2]; 2 — взаимосвязь между величиной заряда, прошедшего через электрохимическую систему при адсорбции атомов водорода на поверхности платины, и площадью этой поверхности [3,4].

На рисунке показана типичная ЦВА мембранно-электродного блока. Она имеет характерные участки. Области (I, II) в интервале напряжений $E = 50-400$ mV, характеризующие адсорбцию и десорбцию водорода соответственно. Области в интервале $E = 400-700$ mV, в которых отсутствует адсорбция-десорбция водорода, а величина тока определяется током заряжения ДЭС (I_{ch}) (см. рисунок, IV).

На основании данных, полученных методом ЦВА (см. рисунок), определяли заряд, необходимый для десорбции водорода с поверхности платины (область II), и силу тока заряжения ДЭС (см. рисунок, IV). Исходя из этого вычисляли площадь электрохимически активной поверхности платины (соотношения (1), (2)) и количество электродного материала (соотношения (3)–(5))

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} IdE - (E_2 - E_1)I_{ch}, \quad (1)$$

$$S_{Pt} = \frac{Q}{K_1}, \quad (2)$$

$$C_{DEL} = \frac{I}{v}, \quad (3)$$

$$S_{Pt+C} = \frac{C_{DEL}}{K_2}, \quad (4)$$

$$G_C = \frac{S_{Pt+C} - S_{Pt}}{S_{Csp}}, \quad (5)$$

$$G_{Pt} = \frac{G_C \omega_{Pt}}{\omega_C}, \quad (6)$$

$$S_{Pt,sp} = \frac{S_{Pt}}{G_{Pt}}, \quad (7)$$

где Q (C) — заряд, необходимый для десорбции атомов водорода с поверхности платины; I (A) — сила тока; E_1 и E_2 (V) — напряжение,

соответствующее точкам пересечения областей I, II и прямой III (см. рисунок); I_{ch} (A) — сила тока заряжения ДЭС; S_{Pt} (m^2) — площадь электрохимически активной поверхности платины; K_1 (C/m^2) — стандартный коэффициент пропорциональности между зарядом и площадью, применяемый при использовании метода ЦВА [4]; C_{DEL} (F) — поляризация емкость ДЭС; v (V/s) — скорость поляризации; S_{Pt+C} (m^2) — суммарная площадь электрохимически активных поверхностей платины и углеродного материала; K_2 (F/ m^2) — экспериментально определяемый коэффициент пропорциональности между емкостью и площадью (см., например, [2]); G_C (g) — масса углеродного материала; $S_{Csp.}$ (m^2/g) — удельная площадь поверхности углеродного материала; G_{Pt} (g) — масса платины; G_C (g) — масса углеродного материала; ω_{Pt} — массовая доля платины в электродном материале; ω_C — массовая доля углерода в электродном материале; $S_{Pt,sp}$ (m^2/g) — удельная площадь поверхности платины.

Исходя из того, что известен состав электродного материала и определены величины G_C и S_{Pt} (2), (5), вычисляли массу платины и ее удельную площадь поверхности (6), (7). При вычислениях исходили из того, что известны компонентный состав электродного материала, удельная площадь поверхности углеродного материала и отсутствует значимое блокирование поверхности углеродного материала нафием. Поскольку обычно ток, вызванный кроссовером водорода через мембрану, существенно меньше тока заряжения ДЭС (I_{ch}), при вычислениях его не учитывали.

Исследовали композиты, содержащие структуры наночастиц платины на углеродной саже (паспортизированный коммерческий продукт фирмы Е-ТЕК), многостенные углеродные трубки (УНТ) [5] и протон-проводящий полимер — Nafion [6].

Наночастицы платины согласно паспорту имели характерный размер и удельную площадь поверхности 2.2–2.8 nm и 128–100 m^2/g соответственно. Удельная площадь поверхности углеродной сажи-носителя составляла 250 m^2/g . Измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота, удельная площадь поверхности УНТ составляла 13 m^2/g .

Количество Pt в МЭБ измеряли по загрузке в процессе изготовления и фотометрическим методом по окраске комплекса со $SnCl_2$ после растворения образца [7].

Материал исследовали методом циклической вольтамперометрии на дисковом стеклоуглеродном электроде в среде 0.5 M H_2SO_4 [8] и в МЭБ

Результаты измерений разными методами

МЭБ	G_{Pt} , mg		$S_{Pt,sp}$, m^2/g	
	хим.	ЦВА	хим.	ЦВА
1	0.26	0.20	16	22
2	0.62	0.48	52	40
3	0.33	0.36	32	29
4	0.20	0.20	20	22
5	0.65	0.55	20	21

после нанесения на протонпроводящую мембрану типа Nafion в системе N_2/H_2 [4].

Для проверки правильности предложенного метода проводили измерения образцов МЭБ известного состава. Достоверность метода проверена на паспортизированных образцах Е-ТЕК и при использовании независимого метода — содержание компонентов в МЭБ измеряли химически и вычисляли удельную площадь поверхности Pt по десорбции водорода и предложенным методом (см. таблицу).

Отметим, что удельная площадь поверхности платины в МЭБ существенно ниже, чем в исходном материале (Е-ТЕК), как раз за счет блокирования части ее поверхности нафием при изготовлении МЭБ.

Таким образом, предложен метод, позволяющий по результатам циклической вольтамперометрии вычислять такие важные характеристики электродного материала, как количество платины в образце, ее удельная площадь активной поверхности, и проводить мониторинг удельной площади поверхности при электрохимическом воздействии.

Экспериментальные исследования выполнены при частичной финансовой поддержке программ РФФИ № 14-08-31343 мол_а, 14-29-04050 офи-м, гранта президента РФ НШ-347.2014.2.

Авторы благодарят Е.Е. Терукову за изготовление части образцов.

Список литературы

- [1] *Gosser D.K.Jr.* // Electroanalysis. New York: VCH, 1993. P. 154.
 [2] *Simon P., Gogotsi Y.* // Phil. Trans. R. Soc. A. 2010. V. 386. P. 3457.

- [3] *Kocha S.S.* Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications / Eds W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm. Chichester, UK: J. Wiley and Sons, UK, 2003. V. 3. 538 p.
- [4] *Zhang J.* // PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Vancouver: Springer, 2008. 1137 p.
- [5] *Нечитайлов А.А., Глебова Н.В.* // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 835–840.
- [6] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc103.pdf
- [7] *Ельцина О.С., Горячев Д.Н., Нечитайлов А.А., Сресели О.М.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 16. С. 36–40.
- [8] *Нечитайлов А.А., Глебова Н.В.* // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. С. 192–200.