

06

Ионный транспорт в пористых электродах со смешанной проводимостью

© 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 19 апреля 2016 г.)

Предложен метод исследования ионного транспорта на постоянном токе в пористых электродах, обладающих смешанной проводимостью, непосредственно в процессе протекания в них электрохимической реакции. Приведены данные о зависимости протонной проводимости пористых электродов электрохимических установок прямого преобразования энергии (электролизеры, топливные элементы) от состава и структуры, имеющие практическое значение при анализе омических потерь в электродах и мембранно-электродных блоках, а также при разработке новых электродных материалов.

DOI: 10.21883/JTF.2017.06.44510.1861

Введение

С точки зрения практического использования электрохимических преобразователей энергии, таких как электролизеры, топливные элементы, электрохимические сенсоры, весьма важными техническими параметрами являются омические потери в устройствах. В силу специфики данной категории устройств основная доля омических потерь приходится на пористые электроды мембранно-электродного блока (МЭБ), при этом электроды обладают смешанной проводимостью, так как содержат проводники первого (углеродная сажа, металлические наночастицы) и второго (протонпроводящий полимер типа Nafion) рода. Поскольку проводимость Nafion на несколько порядков меньше проводимости углеродной сажи, омические потери в пористых электродах обычного состава (~ 20% Nafion) определяются именно ионным (протонным) сопротивлением. При разработке и исследовании рассматриваемых устройств и установок, имеющих заданные технические характеристики, необходимо уметь прогнозировать омические потери, так как они во многом определяют эффективность установки в целом.

Знание закономерностей зарядового транспорта в той или иной структуре электрода позволяет минимизировать потери и создавать электроды с заданными характеристиками. Обозначенные электроды состоят из смеси материалов, являющихся проводниками первого и второго рода — это, как правило, углеродные материалы, металлы и полимерный материал с протонной проводимостью типа Nafion. Кроме того, в состав электродов вводят различные функциональные добавки для модифицирования электродной активности, пористой структуры и гидрофобности [1–5]. В силу того что Nafion имеет удельное электрическое сопротивление на три-четыре порядка больше, чем углеродные материалы (сажа, углеродные нанотрубки (УНТ)), обычно именно ионное сопротивление определяет омические потери в электроде. Вместе с тем наличие смешанной проводимости электродов

осложняет исследование раздельного транспорта зарядов — электронов и гидратированных протонов. Так, в работе [6], посвященной анализу методов измерения омического сопротивления топливного элемента с протонпроводящей мембраной, исследовано применение четырех методов, включающих метод прерывания тока и различные реализации измерений с использованием переменного тока различной частоты. Результаты, получаемые различными методами, различаются. Авторы объясняют это разницей в отклике неравномерно поляризованного пористого электрода на возмущающий сигнал различной частоты. Рассмотренные методы не позволяют выделить отдельно омическое сопротивление электрода. В настоящей работе при исследовании зарядового транспорта была применена эквивалентная схема топливного элемента, использованная в работе [6]. Отметим, что ионное сопротивление Nafion сильно зависит от его влажности и, следовательно, ионное сопротивление электрода может изменяться в зависимости от условий, таких как влажность, плотность тока, температура, поэтому для анализа работы электрода важно измерять его сопротивление в тех или иных конкретных условиях функционирования. Это позволит устанавливать взаимосвязь электрических характеристик электрода с его сопротивлением для различных режимов работы.

В настоящей работе приведены результаты исследования ионного сопротивления пористых электродов системы Pt/C–УНТ–Nafion–гидрофобизатор на постоянном токе *in situ* посредством анализа вольтамперных характеристик (ВАХ) в системе O₂/H₂, т.е. в процессе функционирования. Схема измерения приведена на рис. 1.

Некоторые теоретические соображения

Согласно представлениям электрохимической кинетики, общее сопротивление электрохимического процесса складывается из сопротивления реакции, омического и

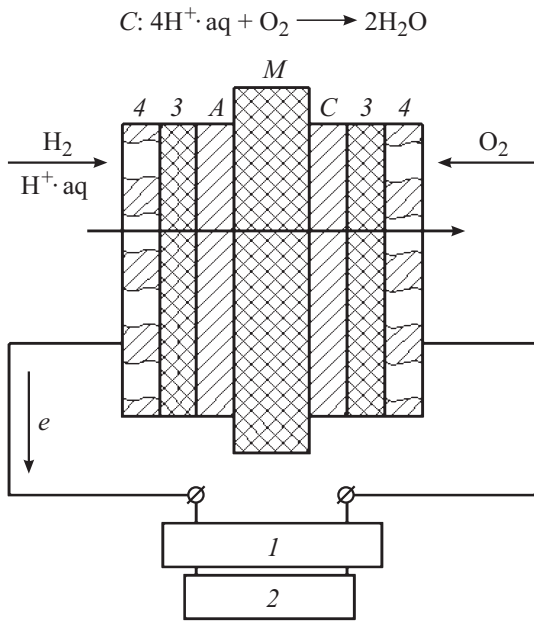


Рис. 1. Схема исследования ионного транспорта: C, A — пористые электроды, катод и анод соответственно, M — протонпроводящая мембрана типа Nafio, 1 — потенциостат, 2 — управляющий компьютер, 3, 4 — газораспределительные и газоподводящие каналы соответственно.

диффузионного сопротивлений. ВАХ для реакции первого порядка без учета омических и диффузионных потерь описывается соотношением Батлера–Фольмера [7] (1)

$$J = J_0 \exp\left(\alpha n \eta \frac{F}{R} T\right) - J_0 \exp\left(-\beta n \eta \frac{F}{R} T\right), \quad (1)$$

где J и J_0 — плотности тока системы и тока обмена соответственно, α и β — коэффициенты переноса ($\beta = 1 - \alpha$), η — перенапряжение (разность между равновесным и текущим электродным потенциалом), n — число электронов в электрохимической реакции, F — постоянная Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

При перенапряжениях ($|\eta| \gg (RT/nF) \approx 0.025$ В) вторым членом выражения (1) пренебрегают и после логарифмирования (1) принимает вид уравнения Тафеля (2).

$$\eta = -\left(R \frac{T}{\alpha n F}\right) \ln J_0 + \left(R \frac{T}{\alpha n f}\right) \ln J. \quad (2)$$

При дифференцировании выражения (2) по плотности тока получаем выражение, характеризующее сопротивление реакции R_{ct} (3):

$$d\eta/dJ = R \frac{T}{\alpha} n F J. \quad (3)$$

По углу наклона функции (2), построенной в полулогарифмических координатах, можно вычислить параметр $B = RT/\alpha n F$, который характеризует сопротивление электрохимической реакции (R_{ct}) для различных плотностей тока.

Омическое сопротивление проявляется при увеличении перенапряжения и характеризуется линейным участком на средней части ВАХ (рис. 2, а, участок 2). Диффузионное же сопротивление электрохимической системы наиболее выражено при еще больших перенапряжениях и имеет наибольший вклад в конце ВАХ [8] (рис. 2, а, участок 3), на линейном участке его вклад в общее сопротивление несуществен.

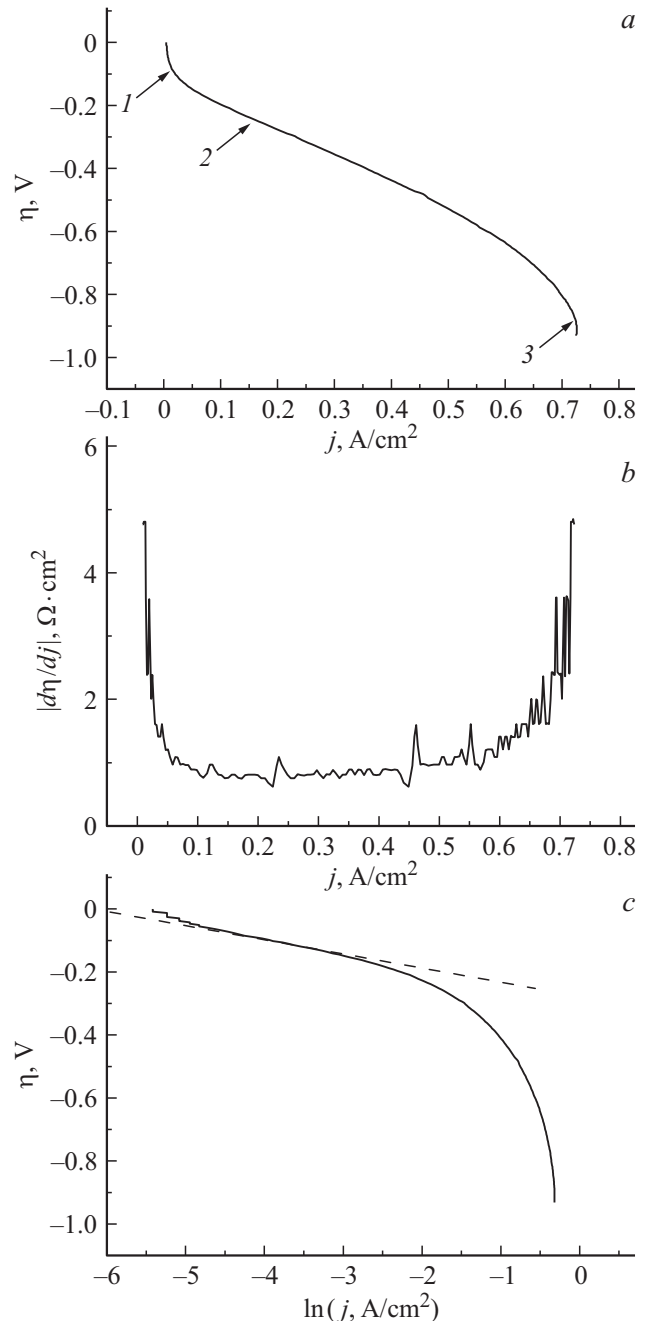


Рис. 2. Характерные ВАХ: а — 1 — участок активационных потерь, 2 — участок омического сопротивления, 3 — участок диффузионных потерь; б — зависимость дифференциального сопротивления от плотности тока; с — тафелевская зависимость, штриховой линией обозначен наклон линейного участка.

При учете омических потерь (R_{ohm}) можно записать выражение (4):

$$R_{\text{sum}} = R \frac{T}{\alpha} nFJ + R_{\text{ohm}} = R_{\text{ct}} + R_{\text{ohm}}. \quad (4)$$

Таким образом, по линейному участку экспериментальной ВАХ, построенной в тафелевских координатах ($\eta(\ln j)$) (рис. 2, *c*), можно вычислить параметр $B(RT/\alpha nF)$ и вычислить сопротивление электрохимической реакции (3) для различных плотностей тока. Проведя численное дифференцирование ВАХ получаем суммарное (R_{sum}) сопротивление мембранно-электродных блоков (МЭБ) (4). Далее находим R_{ohm} :

$$R_{\text{ohm}} = (R_{\text{sum}} - R_{\text{ct}}), \quad (5)$$

которое представляет собой сумму омических сопротивлений системы, включающих контактное, ионное и электронное сопротивления электродов, ионное сопротивление протонпроводящей мембраны. Учитывая незначительность электронного сопротивления электрода по сравнению с его ионным сопротивлением, первым можно пренебречь.

Эксперимент

Для исследования были изготовлены образцы МЭБ с пористыми электродами (Pt/C–УНТ–Nafion–гидрофобизатор), содержащими различную концентрацию Nafion. Электроды изготавливали методом намазывания дисперсии компонентов в смеси изопропанол — вода на протонпроводящую мембрану типа Nafion (марка МФ4-СК) толщиной $50 \mu\text{m}$. Использовали УНТ типа Плазмас [3], платинированную углеродную сажу с массовым содержанием платины 40% (коммерческий продукт марки Е-ТЕК) и коммерческий раствор Nafion. В качестве прекурсора гидрофобизатора использовали гидрофобизатор типа Ф-4Д производства ОАО Пластполимер в форме 60% водной суспензии фторопласта, стабилизированной неионогенным ПАВ (ОП-7) в концентрации 3.5%. Размер частиц фторопласта 250–400 nm. Компонентный состав контролировали гравиметрически (методом термогравиметрического анализа). Толщину электродов измеряли толщиномером с разрешением $0.5 \mu\text{m}$ в 10 точках слоя. За результирующее значение толщины принимали среднее арифметическое. Площадь электродов составляла 1cm^2 . Пористость электродов вычисляли исходя из известного компонентного состава, толщины и площади по известным соотношениям. Объемную долю Nafion (ω_v) вычисляли исходя из его объема во влажном состоянии и объема электрода.

ВАХ регистрировали при скорости развертки потенциала 0.010V/s при комнатной температуре и атмосферном давлении. МЭБ предварительно активировали как в [9].

Результаты

На рис. 2 приведена характерная ВАХ исследованного МЭБ. Как указывалось выше, ВАХ имеет три характерных участка с наибольшим вкладом на каждом из них того или иного вида потерь (рис. 2, *a*). Дифференциальное сопротивление соответственно также имеет три участка и изменяется, как показано на рис. 2, *b*. Линейный участок (средняя часть кривой) определяется в основном омическим сопротивлением. На рис. 2, *c* приведена тафелевская зависимость. Параметр $B(RT/\alpha nF)$ линейного участка тафелевских зависимостей для исследованных образцов находится в диапазоне $0.038\text{--}0.069 \text{V}$. Это можно объяснить различным составом и количеством платины в электродах, а также особенностями протекания реакции. На основании экспериментальных тафелевских зависимостей вычислено сопротивление реакции (R_{ct}) (3). Путем дифференцирования экспериментальной ВАХ и с учетом сопротивления реакции вычислено омическое сопротивление МЭБ (5). Отдельно методом электрохимического импеданса по величине высокочастотной отсечки сопротивления измеряли сопротивление протонпроводящей мембраны (без электродов) плюс контактное сопротивление. При вычитании этого сопротивления из R_{ohm} (5) получали сопротивление электродов.

На рис. 3 представлена зависимость этого сопротивления, нормированного на половину толщины электродов, от содержания Nafion для толщин электродов $16\text{--}84 \mu\text{m}$. Поскольку имеет место распределенная плотность тока по толщине электрода, полученные значения ионного сопротивления, отнесенные к толщине электродов, характеризуют величину эффективного удельного сопротивления. Исходя из пленочной модели формирования фазы Nafion в электроде и геометрических соображений зависимость удельного сопротивления электродов (ρ) от содержания Nafion (ω_v)

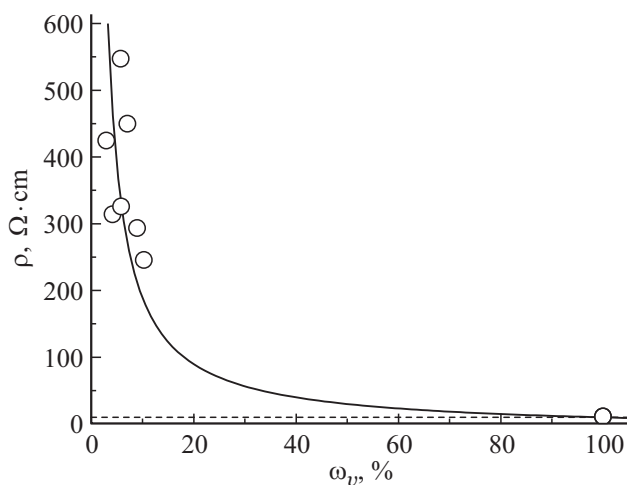


Рис. 3. Зависимость удельного омического сопротивления пористых электродов от содержания влажного Nafion. \circ — экспериментальные значения, — — расчетные значения, — — удельное сопротивление влажного Nafion.

с учетом коэффициента кривизны пор (τ) и удельного сопротивления Nafion (ρ_{Naf}) можно описать функцией $\rho = \rho_{Naf} \cdot 100(\tau/\omega_v - (\tau - 1)/100)$ (рис. 3 для $\tau = 2$), где 100 — множитель перевода процентов в доли. Штриховая линия соответствует удельному сопротивлению Nafion. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо ложатся на эту зависимость для исследованной области концентраций. Разброс точек на графике объясняется не полным (в некоторых случаях) увлажнением Nafion. Совпадение экспериментальных значений удельного сопротивления с теоретической кривой свидетельствует о правильности использованной структурной модели электродов в исследованном диапазоне содержания Nafion. В дальнейшем авторы планируют расширить исследования с целью выяснения деталей полученных закономерностей.

Выводы

1. Предложен метод измерения ионного сопротивления пористых электродов со смешанным типом проводимости в рабочих режимах.

2. Показана целесообразность использования объемной доли (в противоположность массовой) протон-проводящей компоненты для характеристики пористых электродов на основе новых материалов с увеличенной пористостью.

3. Получена экспериментальная зависимость удельного сопротивления пористых электродов от содержания Nafion, совпадающая с расчетной зависимостью в рамках пленочной модели формирования фазы Nafion для диапазона объемных содержаний 3–10%, что важно при проектировании электродов с заданными характеристиками.

4. Полученные результаты имеют практическое значение при разработке новых электродных материалов и мембранно-электродных блоков с заданными техническими характеристиками и анализе резистивных потерь в работающих устройствах.

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

Список литературы

- [1] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Гурин В.Н. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 14. С. 32–38.
- [2] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 9 (101). С. 83–91.
- [3] Нечитайлов А.А., Глебова Н.В. // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 835–840.
- [4] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К. // ЖПХ. 2015. Т. 88. Вып. 5. С. 726–731.
- [5] Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 97–102.
- [6] Cooper K.R., Smith M. // J. Power Sources. 2006. Vol. 160. P. 1088–1095.
- [7] Zhang J. // PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Vancouver: Springer, 2008. 1137 p.
- [8] Cooper K.R., Ramani F., Fenton J.M., Kunz H.R. // Scribner Associates. 2005. 119 p.
- [9] Пат. РФ № 2487442. Способ активации мембранно-электродного блока. Д.П. Андроников, Н.К. Зеленина, Е.Е. Терукова, А.А. Томасов. 2012.