



Производство и поставка приборов для
электрохимических исследований

Исследование стабильности электродов топливного элемента.

AN5-FC stability test

Астафьев Е.А., Герасимова Е.В.

“Electrochemical Instruments”
www.potentiostat.ru

Институт проблем химической физики РАН
Лаборатория ионики твердого тела

Черноголовка 2007

Методы исследований:

Постояннотокковые потенциометрический;
Циклическая развертка напряжения (потенциала);
Импедансометрия стационарная.

Исследуемый объект:

Топливный элемент на основе:
Мембрана - Nafion® NRE-212, катализатор - E-TEK® (10% Pt on Vulcan);
ГДС – Toray.

Оборудование:

Потенциостаты P-30S (2A, 15B), P-150S (10A, 15B);
Импедансметры Z-1000P (1МГц-0.1Гц);
Измерительная ячейка 1см² (Electrochem®);

Первоначально, свежесобранный топливный элемент (ТЭ) развивал токи порядка 300 мА при нагрузке 500 мВ. Данные не записывали ввиду того, что требовалось установить стационарный режим ТЭ после деградирования или наоборот разгона ТЭ. При этом регистрировали ЦВА МЭБ ТЭ на воздухе и в водороде при симметричной подаче газов. Был отмечен факт, что по мере циклирования (циклическая развертка напряжения в фиксированном интервале напряжений с заданной скоростью развертки) на воздухе токи постепенно снижаются.

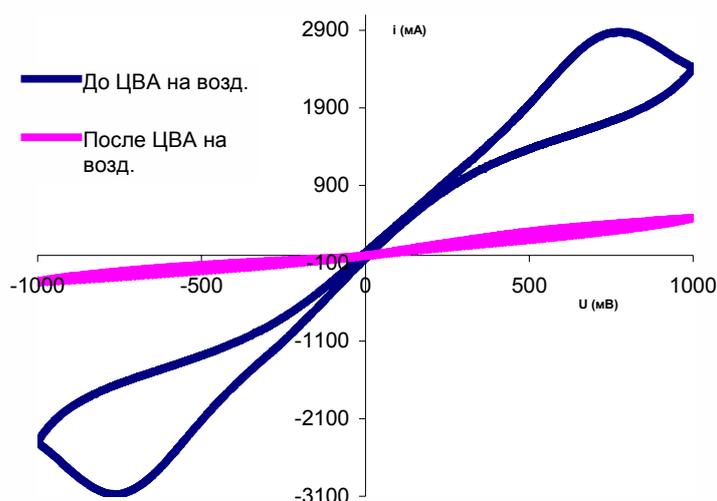


Рис. 1. Изменение годографа импеданса после циклирования на воздухе в широком интервале напряжений. Скорость развертки 200 мВ/с, атмосфера – водород (100% влажность, 24⁰С).

Циклирование на воздухе проводили следующим образом (его использовали для симуляции и ускорения процессов деградации электродов ТЭ):

Сначала снимали мощностную динамическую (50 мВ/с) нагрузочную ВАХ ТЭ, максимальная мощность составила 150 мВт. Затем проциклировали в течение 2-х часов в интервале ± 1 В при скорости развертки 100 мВ/с и оставили на 14 часов увлажняться на воздухе. После этого сняли ВАХ ТЭ (в тех же условиях) и максимальная мощность составила 52 мВт. После такого же повторного циклирования на воздухе и релаксации максимальная мощность ТЭ составила 32 мВт. Далее было решено проциклировать МЭБ ТЭ в интервале ± 1700 мВ в воздушной атмосфере с тем чтобы определить на сколько сильно уход потенциала (в ходе циклирования) в положительную сторону отразится на деградации.

Из рис. 1 для атмосферы водорода наглядно видно, что проведение всего набора циклирований (включая широкий интервал) приводит к деградации границы электрод-электролит для водородных процессов наряду с кислородными. Мощность же ТЭ после проведения всего набора циклирований составила 4 (!) мВт.

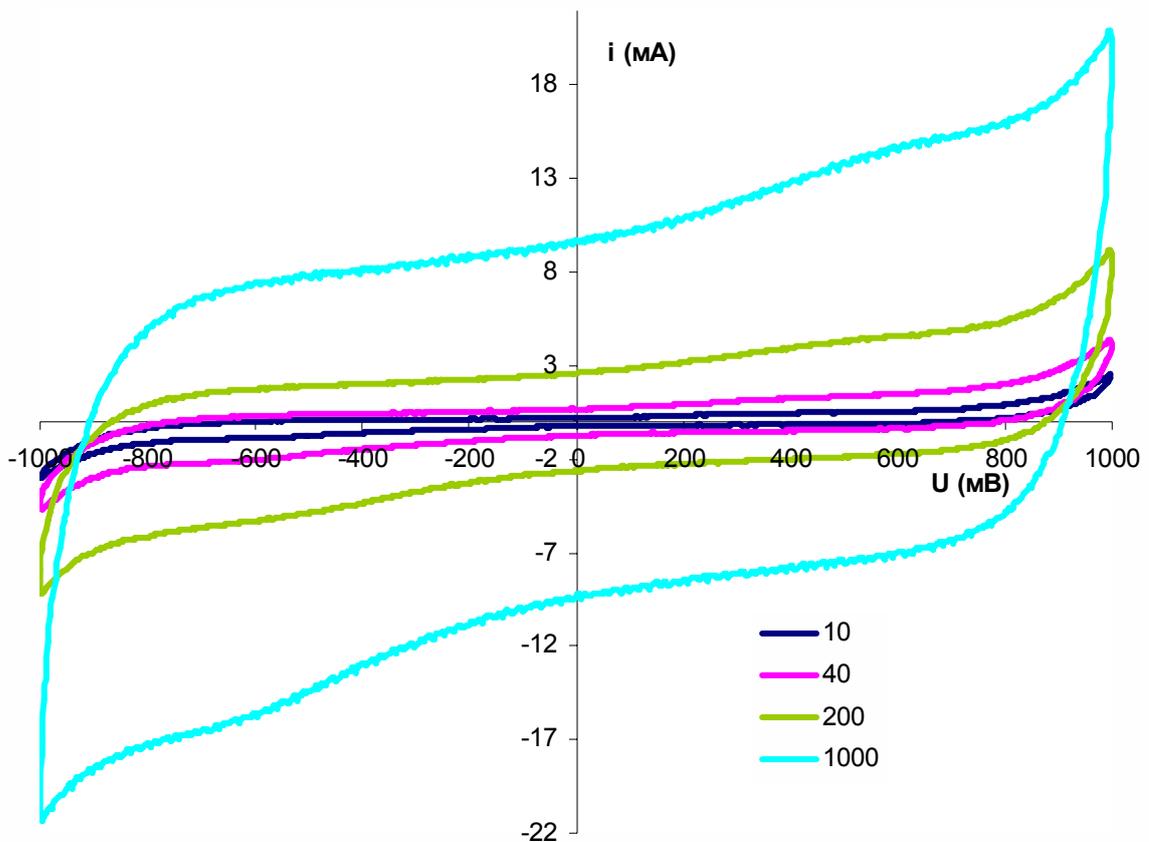


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы в атмосфере воздух-воздух при различных скоростях развертки после снятия первой нагрузочной ВАХ ТЭ до начала воздушного продолжительного циклирования (100% влажность, 24⁰С).

Ввиду того, что в настоящей работе абсолютные значения мощности и токов ТЭ не являются самой целью, для регистрации нагрузочной ВАХ ТЭ использовали циклическую вольтамперометрию при весьма высокой (50 мВ/с) скорости развертки, так как необходимо было быстро отслеживать изменение токовых характеристик ТЭ (которые связаны с состоянием границы электрод-электролит и степенью их деградации). На рис. 3 приведена типовая мощностная нагрузочная характеристика ТЭ в режиме развертки напряжения.

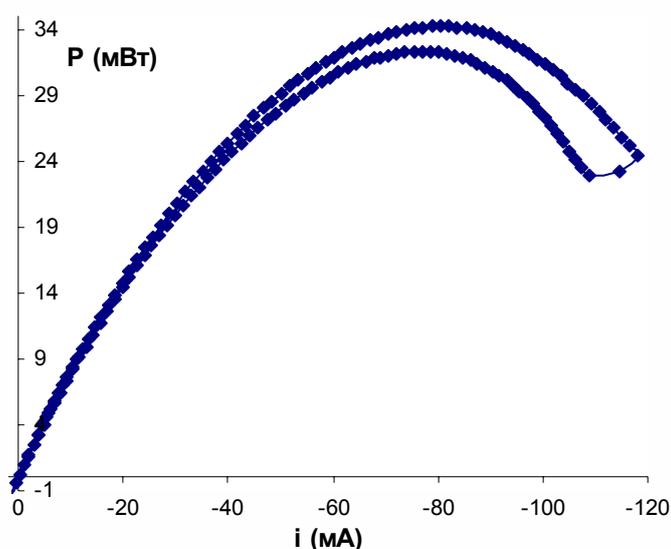


Рис. 3. Динамическая нагрузочная ВАХ ТЭ после 2-х циклирований в интервале ± 1000 мВ с последующей релаксацией (100% влажность, 24⁰С). Скорость развертки 50 мВ/с.

Для более четкого описания явления деградации после циклирования в широком интервале напряжений была проведена серия исследований методом импедансометрии. Сначала снимали импеданс под нагрузкой при двух нагрузочных напряжениях ТЭ (рис. 4).

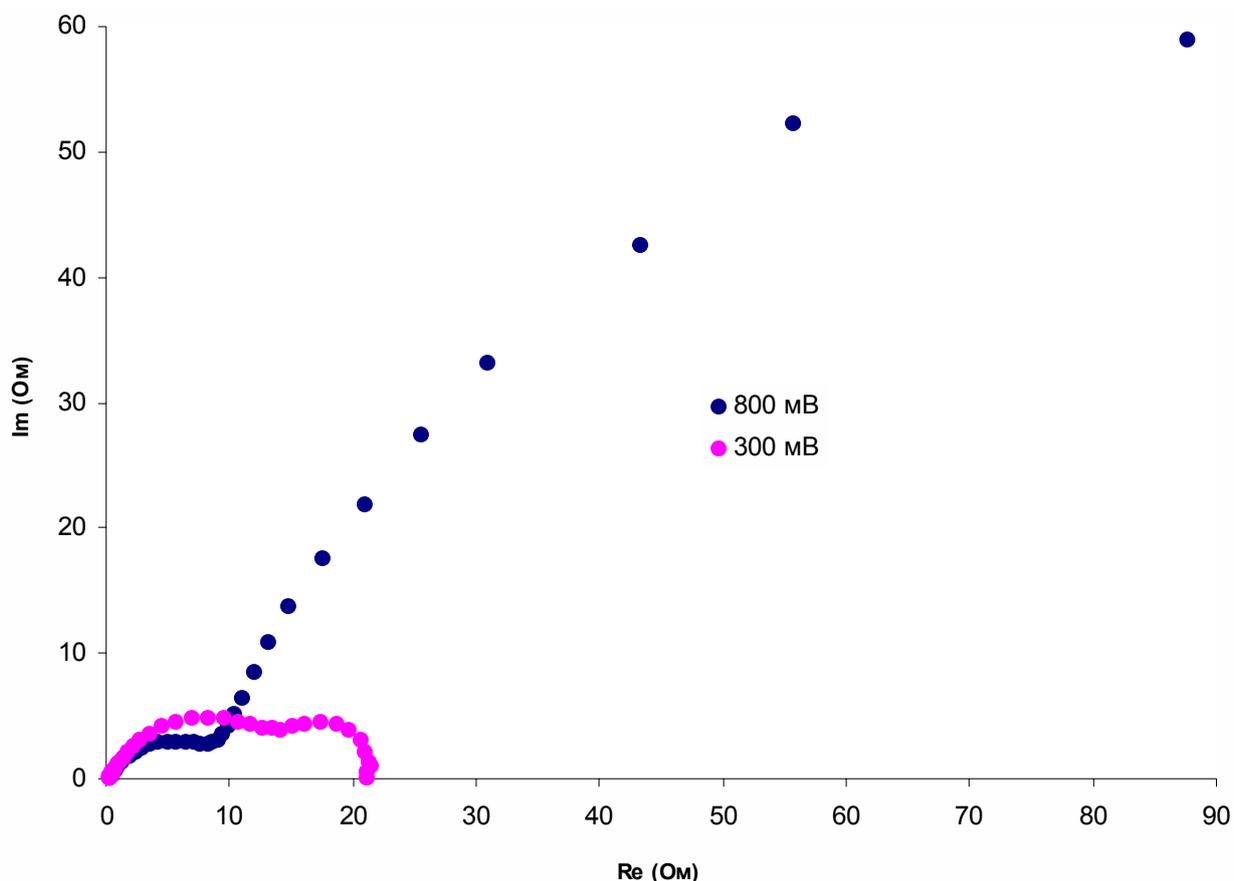


Рис. 4. Годографы импеданса ТЭ под нагрузкой после циклирования на воздухе при двух нагрузочных напряжениях (100% влажность, 24⁰С).

Из импеданса под нагрузкой можно выделить составляющие границы электрод-электролит для катодного процесса - ВЧ полуокружность, которая имеется на обоих нагрузочных годографах и как и было показано ранее (FC Impedance Test – AN3) в условиях 100% влажности мало (по сравнению с остальными параметрами) зависит от нагрузки ТЭ. При этом наблюдается (Рис. 5, 6) снижение омических составляющих (ВЧ отсечка на действительной оси, рис. 6), а также происходит небольшое увеличение диаметра этой ВЧ полуокружности, что соответствует росту сопротивления катодной границы электрод-электролит при увеличении нагрузки ТЭ. НЧ же полуокружность ведет себя также закономерно как и в других ТЭ происходит снижение сопротивление переноса заряда при увеличении поляризации катода (то есть уменьшение диаметра НЧ полуокружности, что более точно - разница ВЧ и НЧ отсечек ею на действительной оси с увеличением нагрузки ТЭ).

Из сравнения годографов импеданса ТЭ под нагрузкой при 100% влажности (FC Impedance Test – AN3) и приведенных на рис. 5 видно, что импеданс границы

электрод-электролит катода после циклирования в широком интервале потенциалов привел к увеличению сопротивления катодной границы с долей Ома до 10-ти и более Ом, что говорит об очень сильной деградации ее свойств под действием циклирования на воздухе.

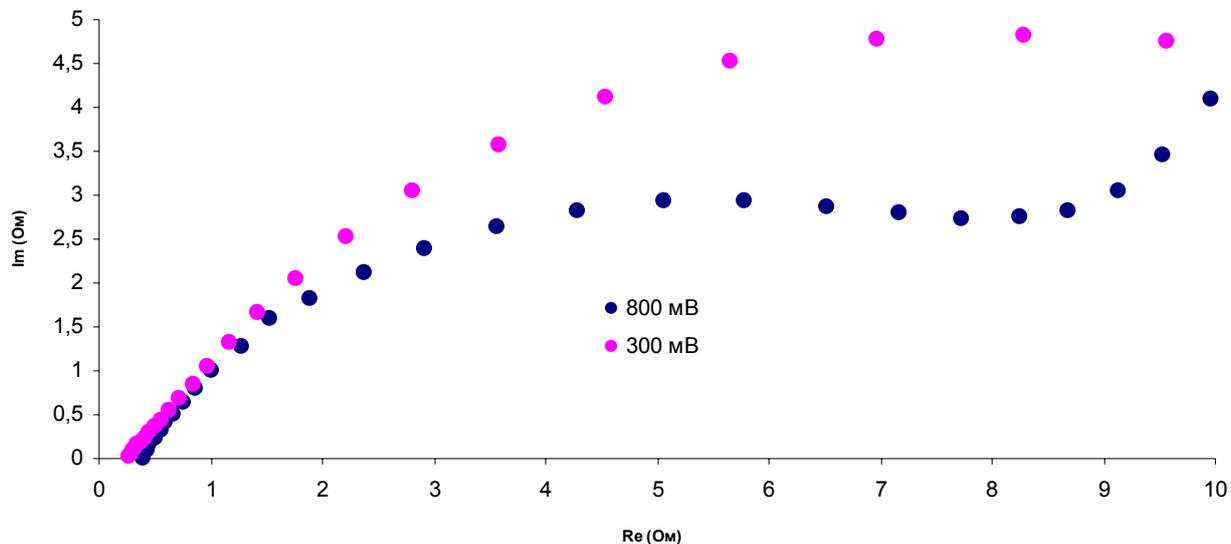


Рис. 5. Годографы импеданса ТЭ под нагрузкой после циклирования на воздухе в широком интервале напряжений при двух нагрузочных напряжениях (увеличен масштаб ВЧ области).

С целью доказательства деградации прежде всего катода ТЭ и выявления наличия деградации и для анодных процессов (которые явно видны из данных рис. 1) было проведено измерение спектров импеданса на воздухе и отдельно в водороде (при симметричной подаче газов, что необходимо для разделения этих процессов) без постоянноточковой поляризации.

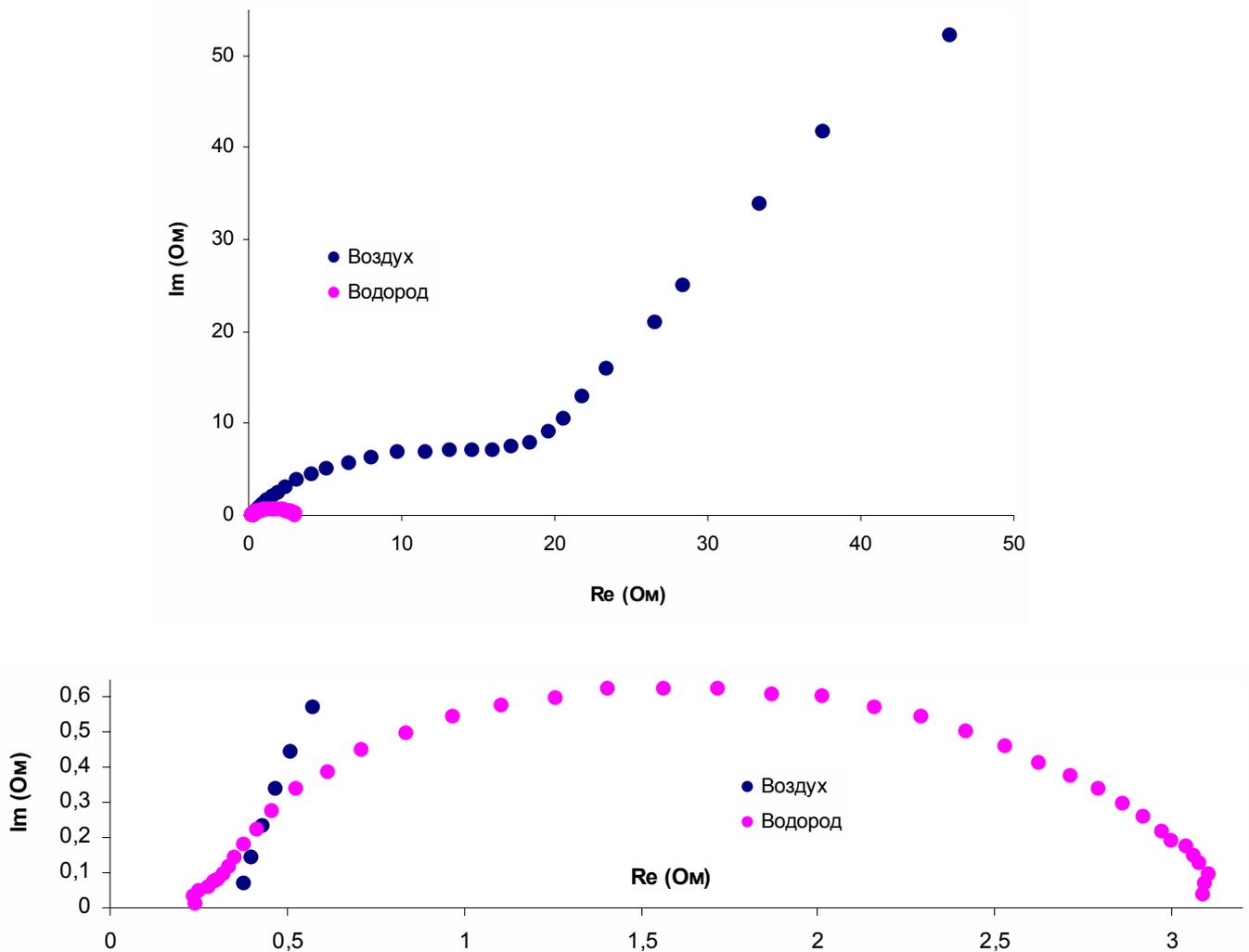


Рис. 6. годографы импеданса МЭБ на воздухе и в водороде (100% влажность, 24⁰С).

Из рис. 6. видно, что в воздушной атмосфере сопротивление границы в присутствии кислорода составляет около 10-ти Ом для одного электрода (всего 20 Ом, но электродов два и в данном случае ввиду отсутствия поляризации электроды находятся в одинаковых условиях), что очень близко к сопротивлению границы катода ТЭ при малой нагрузке 800 мВ (около 11-ти Ом, но как видно при снижении нагрузки ТЭ происходит снижение сопротивления границы, более того частотный интервал в пересчете на последовательное включение емкостей в симметричном варианте подачи газов для двух электродов также такой же как и в ТЭ), что наглядно демонстрирует основной вклад в снижении мощности ТЭ при циклировании на воздухе именно на катоде.

В атмосфере же водорода наблюдается большая полуокружность соответствующая Фарадеевскому сопротивлению процессов окисления-

восстановления водорода. При этом для площади в 1 см^2 значение Фарадеевского сопротивления весьма велико и составляет $2,85 \text{ Ом}$, что в $6,5$ раз больше, чем для нециклированного образца – $0,44 \text{ Ом}$ (рис. 7.) (обращаем внимание, что для симметричной подачи водорода здесь приводятся на самом деле удвоенные значения фарадеевского сопротивления, так как годограф импеданса относится к двум электродам МЭБ-а). При этом расчет деградации из ЦВА в водороде по данным рис.1. дает ухудшение в 7 раз (в водороде такой расчет допустимо сделать из ЦВА, а не только из стационарных исследований, ввиду высокой обратимости этого процесса и вкладу в ЦВА в основном Фарадеевских процессов, связанных с водородом а не токов заряжения, при малых – не более 200 мВ отклонениях по поляризующему напряжению усредняя значения по прямому и обратному ходу малого для водорода гистерезиса ЦВА), что весьма близко к значению, полученному методом импеданса.

Таким образом деградации анода также происходит весьма заметно, однако, сопротивление границы электрод-электролит для анода весьма мало (малая особенность на годографе рис. 6 в ВЧ области) по сравнению с катодом.

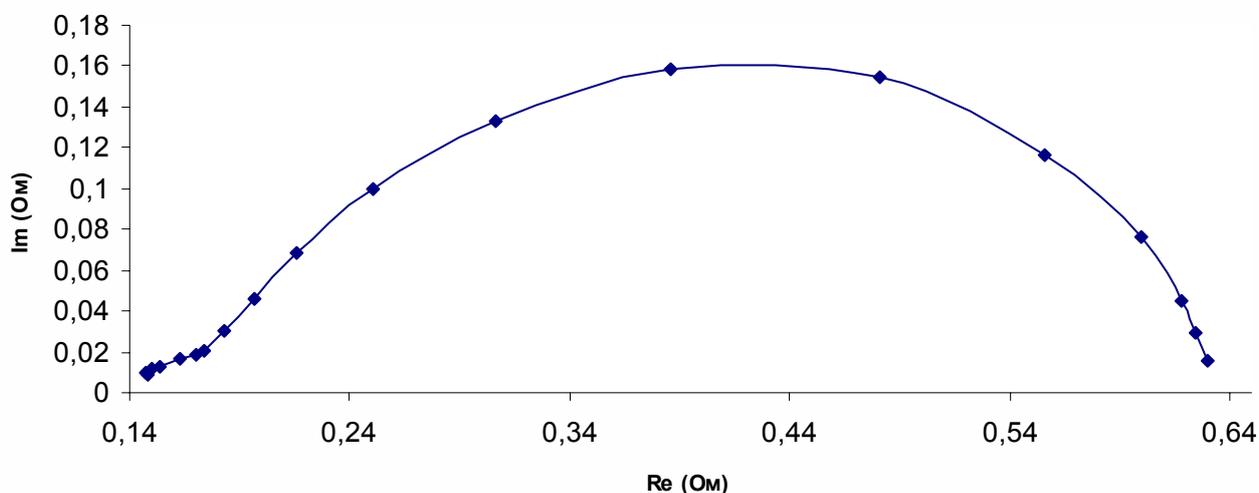


Рис. 7. Годограф импеданса в водороде для нециклированного на воздухе образца (100% влажность, 24°C).

В ходе работы ТЭ под нагрузкой (после всего этапа циклирования) было замечено, что за час мощность ТЭ выросла на 25% после циклирования (с 4 до 5 мВт), что говорит о частичном восстановлении границы. Также при снятии

годографов импеданса в водороде было замечено постепенное снижение фарадеевского сопротивления (от 4,4 до 2,88 Ом за 15 мин, далее сильного прогресса замечено не было).

Наиболее вероятной причиной столь высокой степени деградации электрокатализаторов ТЭ является окисление платины на электродах при высоких (более 1000 мВ) потенциалах (относительно водородного электрода) [1]. В данной работе коррозионные воздействия проведены в воздушной атмосфере так как при этом электроды находятся при потенциале ЭДС ТЭ около 1000 мВ, что близко к 1000 мВ относительно водородного электрода.

Очевидно, что в режиме ТЭ при даже меняющейся нагрузке потенциал катода не доходит до значений более положительных, чем ЭДС ТЭ, однако процессы окисления платины все же идут, так как замечено, что характеристики ТЭ со временем падают, но скорость процессов окисления платины в условиях работы ТЭ (при потенциалах не более 1000 мВ) ниже, чем при коррозионном воздействии на воздухе (где, вероятно, потенциал доходит при циклировании в интервале напряжений от -1700 до +1700 мВ до значений 1300-1500 мВ или даже более). Однако тенденция деградации катода ТЭ и снижения его мощностных характеристик в обоих случаях одинакова, хотя, разумеется, в ТЭ существует и множество других причин для деградации.

Деградация анодного процесса в исследуемом случае, вероятно, также является следствием окисления платины в ходе коррозионного воздействия. Однако, в реальном ТЭ гораздо менее значительна, и в основном, вызвана другими причинами. При работе ТЭ снижение электрокаталитических свойств анода менее заметно по сравнению с катодом, так как в обоих случаях (до и после деградации) основной вклад в ограничение тока ТЭ вносит катод.

1. Современные проблемы электрохимии, перевод под ред. Я.М. Колотыркина. // изд. «Мир» Москва, 1971г., с. 358.