

Исследование электродов топливного элемента в жидкостной полуячейке с модельным газодиффузионным слоем

Астафьев Е.А., Арсатов А.В.

AN7-GDS cell Z++

ООО “Элинс”

Институт проблем химической физики РАН
Лаборатория ионики твердого тела

Методы исследований:

Циклическая развертка напряжения;

Стационарная вольтамперометрия (потенциостатическая, потенциометрическая);

Импульсные методы;

Импедансометрия стационарная (в том числе с постоянным током, трехэлектродный режим);

Исследуемый объект:

Электрод топливного элемента (ТЭ):

Иономер - Nafion® NRE-212, к

атализатор - E-TEK® (20% Pt on Vulcan);

ГДС – Toray;

Рабочая площадь катализатора 0.3см^2 , загрузка платины 0.5 мг/см^2 .

Оборудование:

Потенциостаты P-30S (2A, 15B), P-150S (10A, 15B);

Импедансметр Z-500PX (0,5МГц-14 МГц);

Измерительная жидкостная полуячейка (изготовлена Elins);

Электрод сравнения – водородный;

Электролит – серная кислота 1М.

Условия проведения экспериментов:

Время установления стационарных значений токов перед измерением стационарного импеданса от 45 до 70 мин (контроль по воспроизводимости последовательных спектров импеданса не хуже 1 % в НЧ области). Установление циклических вольтамперограмм - более 10-ти циклов.

Импедансметр был предварительно откалиброван на измерительную ячейку для компенсации паразитной индуктивности до 0.5 МГц программными методами. Амплитуда переменного сигнала 3-9 мВ.

Настоящий документ носит ознакомительный характер. Приведенная информация демонстрирует возможности используемого оборудования, а также может быть использована для выбора методик тестирования электродов ТЭ при необходимости изучения и определения электрокаталитической активности и стабильности катализаторов ТЭ.

Все данные приведены без какой либо очистки, фильтрации или усреднения.

Схема измерительной ячейки и основные элементы ее конструкции приведены на рис. 1. Такие ячейки широко используются при проведении исследований электрокатализаторов, используемых в топливных элементах [1, 2].

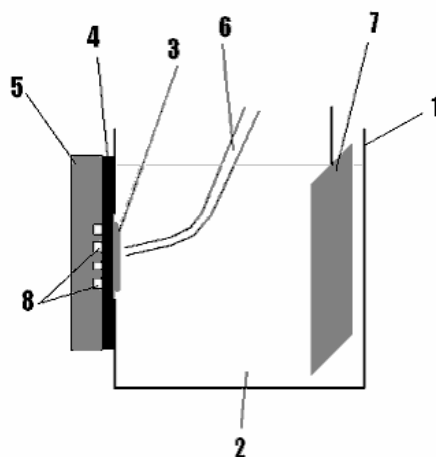


Рис. 1. Схема жидкостной газодиффузионной полуячейки.

1-корпус ячейки, 2-жидкий электролит, 3-электрокатализатор, нанесенный на газодиффузионный слой 4, 5-токоподвод рабочего электрода с газовыми каналами 8, 6-капилляр электрода сравнения, 7-вспомогательный электрод.

Для измерения электрокаталитической активности регистрировали циклические вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала (Рис. 2) на воздухе (с продувкой воздуха через газоподводящие каналы). После регистрации циклических вольтамперограмм регистрировали стационарные токи в потенциостатическом режиме. Стационарные токи устанавливались за 10-20 мин.

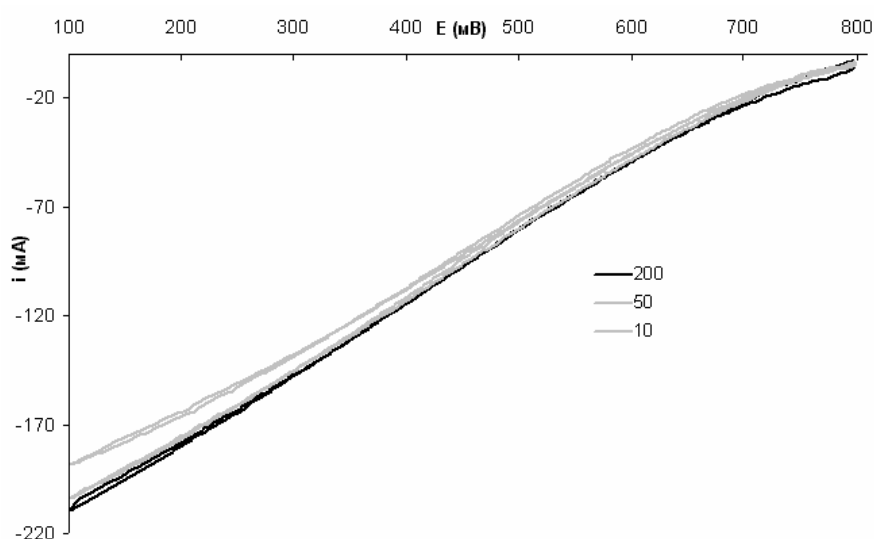


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на воздухе при различных скоростях развертки потенциала (мВ/с).

Определенным недостатком используемой ячейки является вклад омических потерь, обусловленный неидеальностью подвода носика электрода сравнения к рабочему электроду. Это явление вызвано падением потенциала на этом участке электролита, что очень существенно сказывается на искажении потенциала при токах более ~100 мА. Поэтому омические потери регистрировали импульсным гальваностатическим методом. При этом рабочий электрод сначала стабилизировали при потенциале открытой цепи, после чего подавали ступень импульса потенциала до некоторого заданного значения при котором протекает исследуемый процесс и регистрировали изменение тока во времени с высоким (6 мкс) разрешением по времени. При этом максимальное значение тока в первый момент регистрации ограничено только омическими потерями, присутствующими в исследуемой системе. Последние далее могут быть достаточно точно рассчитаны по закону Ома:

$$R_{\text{ом.}} = |E_o - E_x| / |i_{\text{макс.}}|, \quad (1)$$

Где $R_{\text{ом}}$ – омическое сопротивление, E_o – потенциал открытой цепи, E_x – приложенный потенциал, $i_{\text{макс.}}$ – максимальное значение тока, измеренное как можно быстрее после установления импульса потенциала. Ток при этом необходимо измерять с достаточно высоким разрешением по времени (в данном случае ~6 мкс.), так, как сразу после установления импульса потенциала происходит падение тока из-за перезаряда емкости двойного слоя и установления диффузионных процессов (рис. 3).

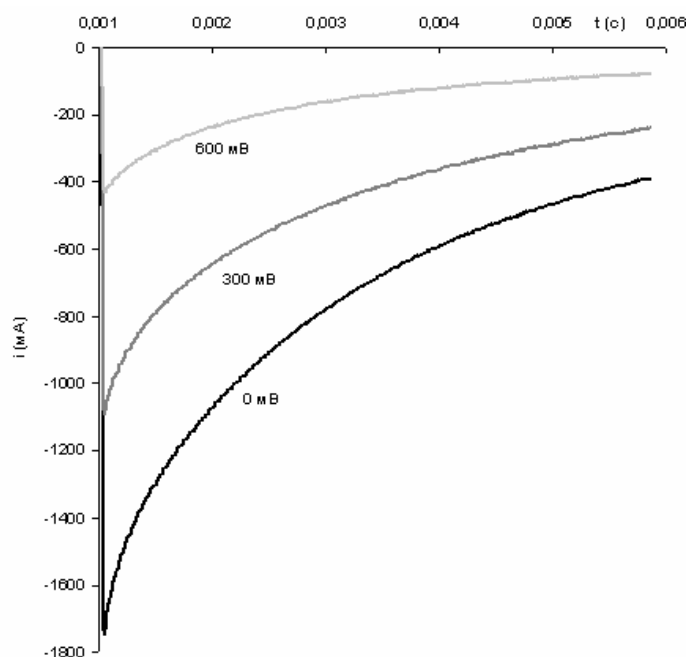


Рис. 3. изменение тока во времени при импульсном изменении потенциала от потенциала открытой цепи до 0, 300 и 600 мВ.

Значения омических потерь для трех напряжений импульсных измерений в потенциостатическом режиме составили: 0,457 ом (0 мВ), 0,459 Ом (300 мВ), 0,471 Ом (600 мВ) и отличаются друг от друга не более чем на 3%, то есть, измерены достаточно точно в рамках этого типа измерений.

Далее регистрировали циклические вольтамперограммы при продувке газодиффузионного слоя инертным газом (азот 99.99% вместо воздуха). Этот эксперимент необходим для расчета количества электроактивной платины на поверхности электрокатализатора по заряду адсорбированного водорода [3].

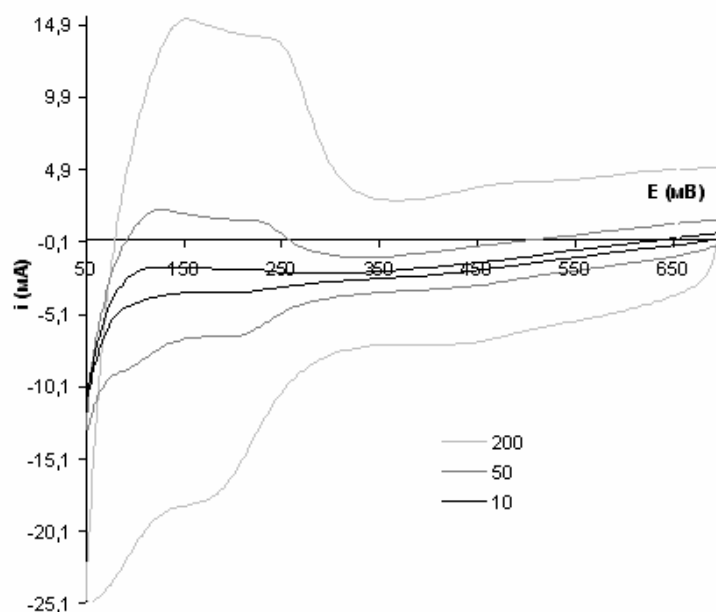


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы в инертной атмосфере при различных скоростях развертки потенциала (мВ/с).

После проведения импульсных измерений с последующим вычислением омических потерь, вольтамперные кривые могут быть исправлены и приведены к поляризационным кривым (Рис. 5). Следует заметить, что рассчитывать электрокаталитическую активность стоит именно по поляризационным кривым, которые учитывают омические потери (так как, например, при токе 200 мА и сопротивлении 0.5 Ом падение напряжения на них составляет 100 мВ, что сильно исказит поляризационную кривую). Приведенные на рис. 5 поляризационные кривые приведены к потенциалу открытой цепи (ноль перенапряжения соответствует потенциалу 850 мВ, положительные значения – отклонению потенциала в менее положительную сторону). Описательно, внешний вид поляризационных кривых не сильно отличается от самих ЦВА диаграмм.

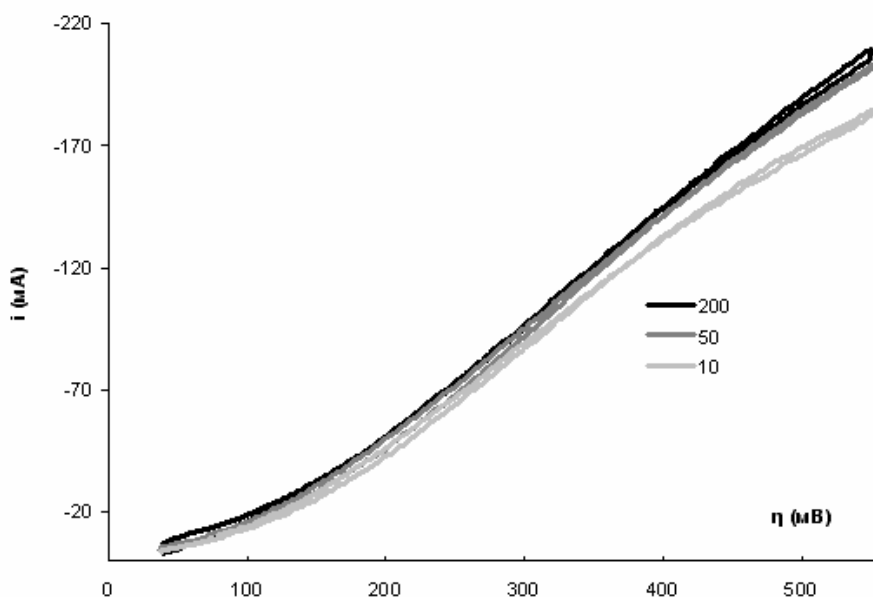


Рис. 5. Поляризационные кривые по данным ЦВА при различных скоростях развертки потенциала (мВ/с).

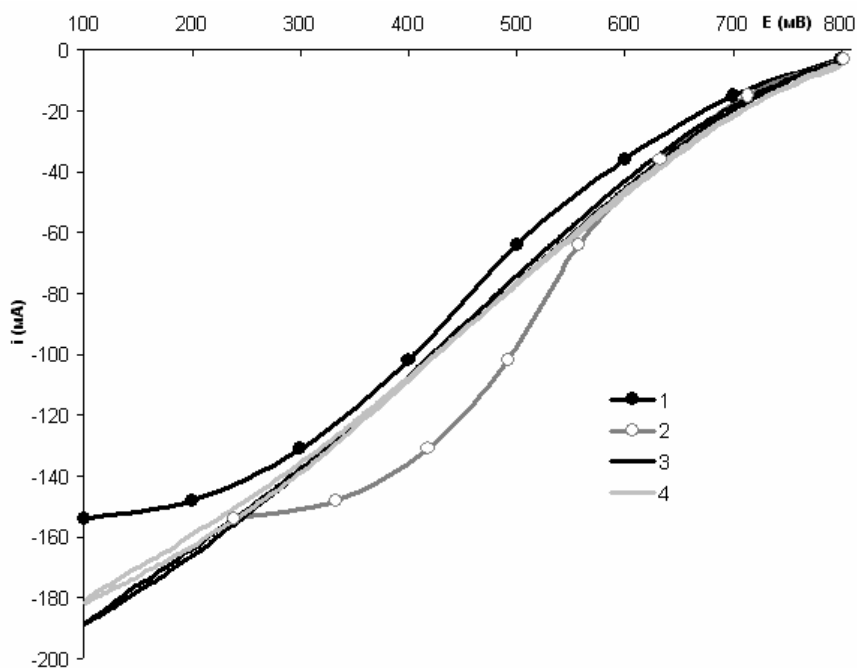


Рис. 6. Стационарная вольтамперограмма (1), стационарная вольтамперограмма исправленная на IR (2), циклическая вольтамперограмма до стационарных измерений (3) и после (4) (скорость развертки 10 мВ/с).

Из рис. 6 видно очень существенно отличие стационарных и динамических (ЦВА) методов регистрации электрокаталитической активности. Во-первых, более явно проявился выход на диффузионные ограничения (из ЦВА эксперимента пришлось бы сделать вывод об их отсутствии), токи в которых заметно ниже, чем даже для самой малой скорости развертки. Во-вторых, имеются различия и в остальной области потенциалов (положительнее 300 мВ). Значительно более правильно процесс описывается стационарной поляризационной кривой при учете поправки падения потенциала на омических составляющих (IR). Наблюдается характерное нелинейное ускорение процесса согласно экспоненциально-подобной зависимости тока от перенапряжения при увеличении последнего; более явно наблюдается и выход на диффузионный ток.

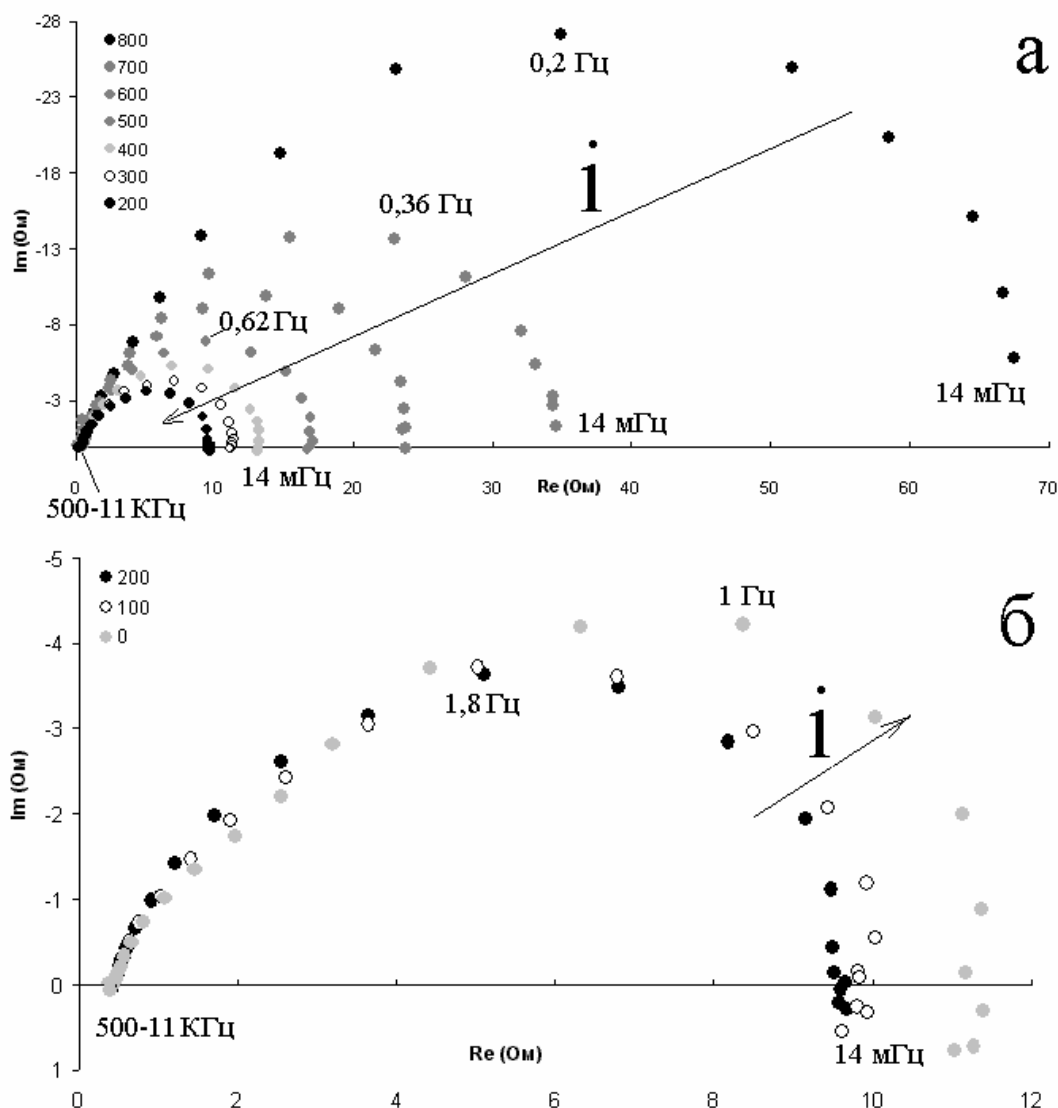


Рис. 7. Годографы импеданса при различных потенциалах в стационарном режиме при продувке ГДС воздухом, стрелки соответствуют увеличению нагрузочного тока; а – годографы импеданса при напряжениях от 800 до 200 мВ – сжатие годографа с увеличением тока; б – годографы импеданса при напряжениях от 200 до 0 мВ – расширение годографа с дальнейшим увеличением тока.

На годографах импеданса при всех потенциалах наблюдается очень малая высокочастотная полуокружность соответствующая импедансу границы электрод-электролит. Значение соответствующего ей сопротивления рассчитать сложно ввиду того, что в данном случае оно составило величину менее 0.01 Ом. Далее наблюдается небольшой линейный участок, также относящийся к импедансу границы. Из-за него высокочастотная область низкочастотной (большой) полуокружности оказывается несколько искаженной, поэтому расчет сопротивлений переноса заряда (соответствующего этой большой полуокружности) следует

производить по низко и среднечастотной части низкочастотной полуокружности. На низких частотах наблюдается небольшая индуктивноподобная особенность. Таким образом, все спектры импеданса хорошо укладываются в одну модель с переносом заряда через неблокирующую поверхность (в импротной литературе - Transmissive boundary) электрода [4].

Диффузионные ограничения подвода кислорода из гидрографов импеданса практически не видны. Значение омических сопротивлений составляет 0,447 Ом, что очень близко к значению, полученному ранее из импульсного метода для данной сборки измерительной ячейки.

Подробное описание научных результатов и более детальное исследование электродов ТЭ методом импедансометрии в сочетании с другими методами будет рассмотрено в научных публикациях Лаборатории Ионики Твердого Тела ИПХФ РАН.

Список литературы:

1. Olivier Antoine, Yann Bultel, Robert Durand. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®] // Journal of Electroanalytical Chemistry 499 (2001) 85–94.
2. Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand. Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions // Journal of Electroanalytical Chemistry 527 (2002) 143-155.
3. Vijay Ramani, J.M. Fenton and H.R. Kunz. Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells // Scribner Associates, Inc., 2005. 119 p.
4. J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications // Second Edition, Edited by E. Barsoukov, 2005 by John Wiley & Sons, Inc. P. 58.