

# Ионный транспорт на трехфазной границе газодиффузионного электрода топливного элемента с полимерной мембраной типа Nafion или МФ4-СК

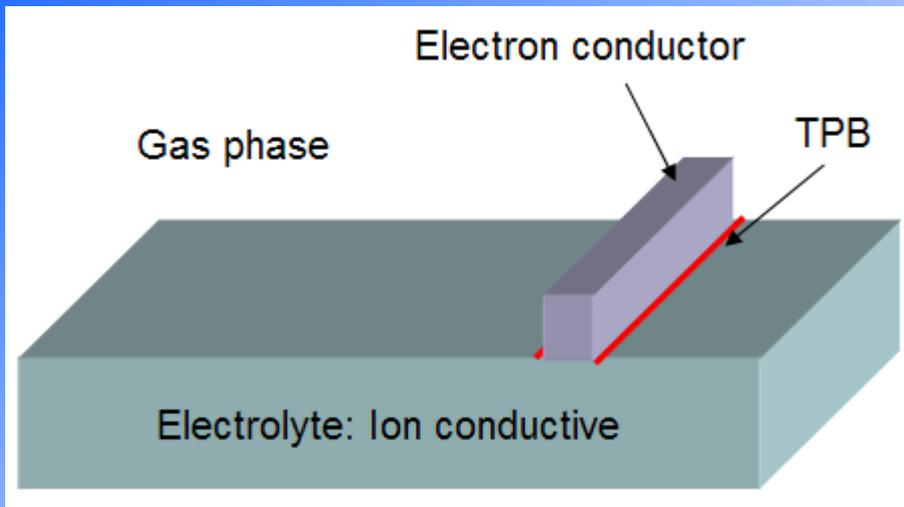
**А.Д. Модестов**

**Институт физической  
химии и электрохимии  
имени А.Н. Фрумкина РАН**

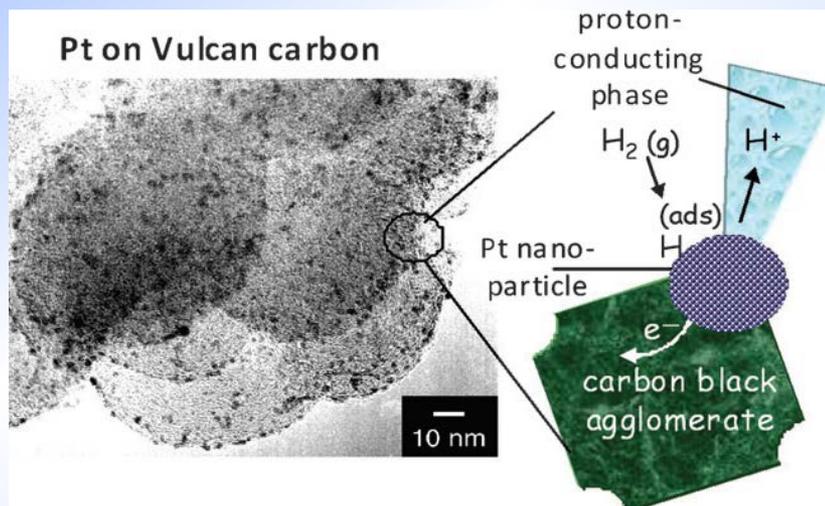


## **План**

- 1. Введение. Несколько слов о трех-фазной границе.**
- 2. Экспериментальные результаты других исследователей по ионной проводимости в пористых структурах металлов и углерода в отсутствие иономера и специально добавленных электролитов.**
- 3. Наши результаты по исследованию поверхностной ионной проводимости в каталитических слоях топливных элементов**



Stanford University, Nanoscale  
Prototyping Laboratory



D. R. Rolison et al. Chem. Soc. Rev.,  
2009, 38, 226

## Наши представления времен НИК НЭП

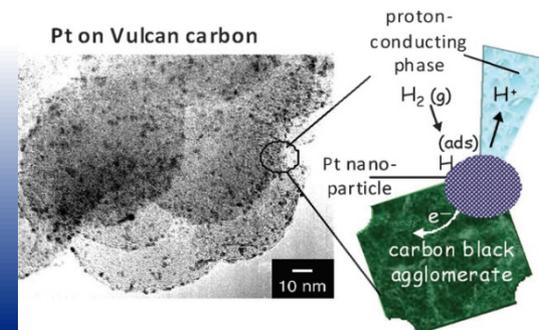


Толщина монослоя Лэнгмюровской пленки Nafion

только **1,3 нм**. 1 граммом иономера можно покрыть

только **390 м<sup>2</sup>**.

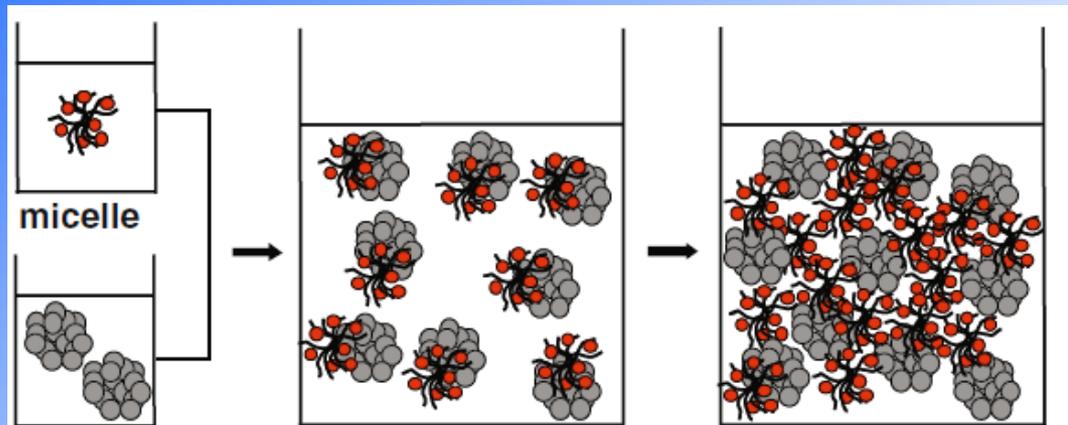
P. Bertoncello et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 4036



Поверхность XC72- **250 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>**, а поверхность носителя AC01 и Ketjenblack EC-300j уже **800 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>**.

Обычно в каталитических слоях соотношение **иономер/углеродный носитель = 0,6- 0,9**

# Образование каталитического слоя из чернил

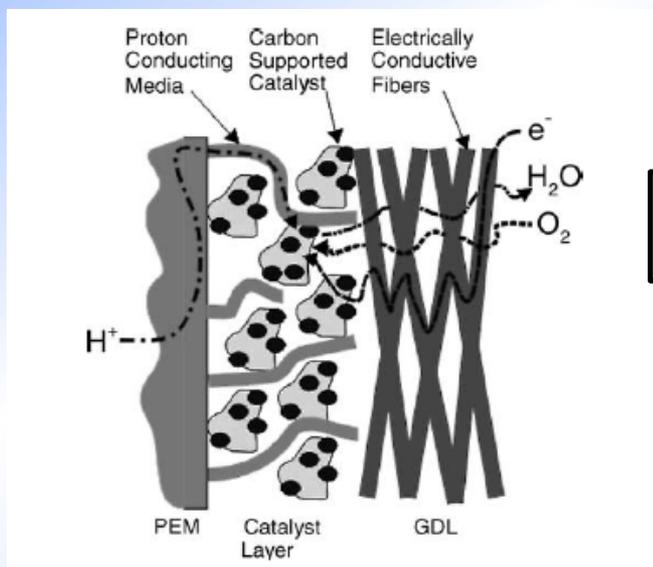


*M. H. Eikerling and K. Malek,  
Modern Aspects of Electrochemistry,  
43, 2009, 169*

agglomerated  
C/Pt

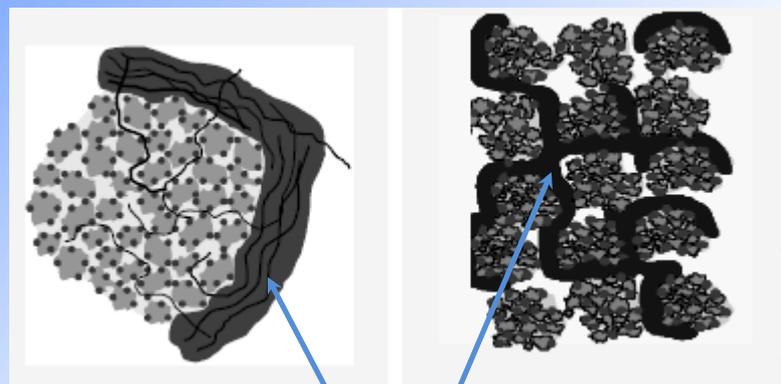
ionomer  
adsorption

cross-linking



*S. Litster, G. McLean,  
J. Power Sources 130 (2004) 61*

## Агломераты катализатора и сетка иономера в каталитическом слое



иономер

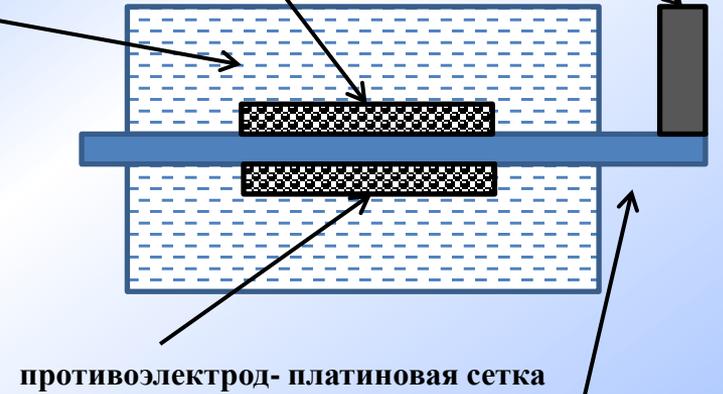
**M.H. Eikerling, K. Malek, Q. Wang, in: J. Zhang (Ed.), PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications, Springer-Verlag, London, 2008, p. 381.**

**Экспериментальные результаты других исследователей по измерениям ионной проводимости в пористых структурах металлов и углерода в отсутствии иономера или специально добавленных электролитов**

вода или трифторметансульфоновая  
кислота

рабочий электрод- платиновая сетка  
нитка- 100 мкм

электрод сравнения



Мембрана Nafion 115

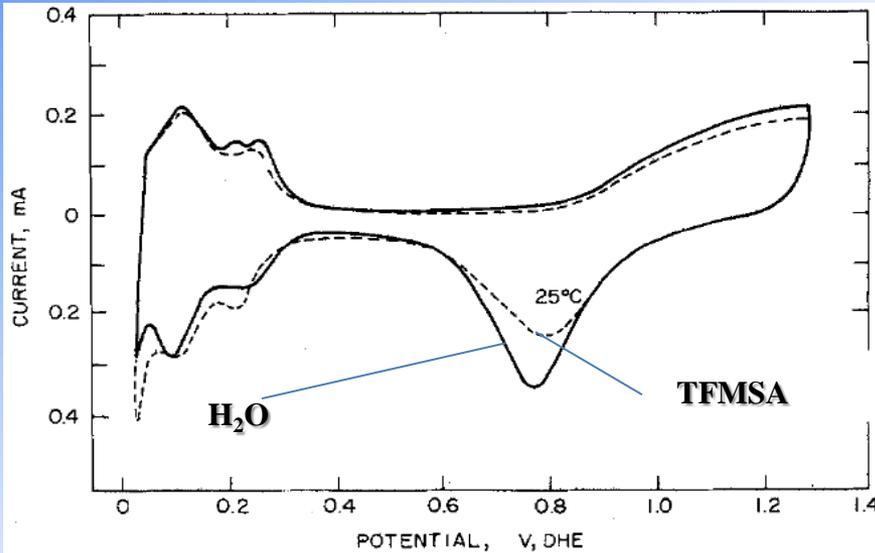
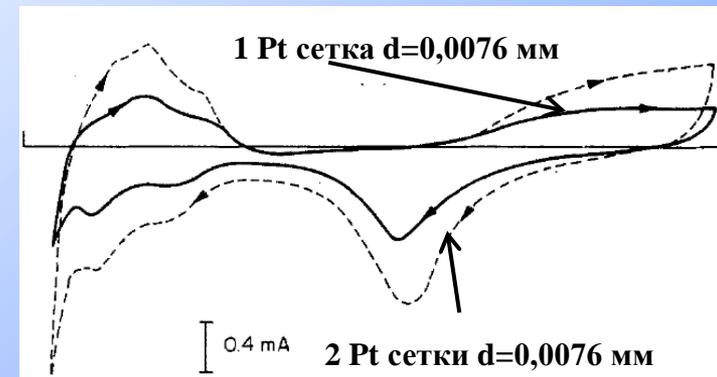


Fig 2. Cyclic voltammograms for a 2.4 cm diam, 52 mesh platinum screen electrode in contact with Nafion (solid line) and the same electrode in 0.5M TFMSA (broken line). Platinum wire diameter was 0.1 mm; sweep rate was 50 mV/s.

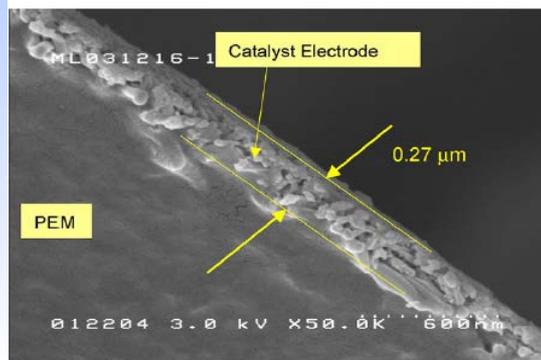
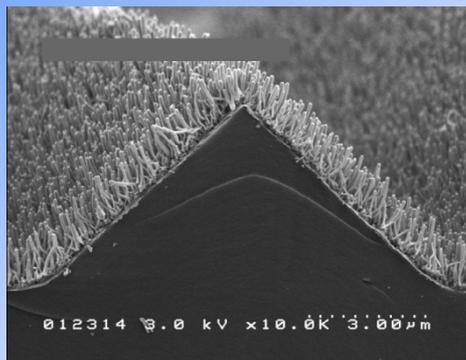


При использовании золотых сеток получены приблизительно  
такие же результаты

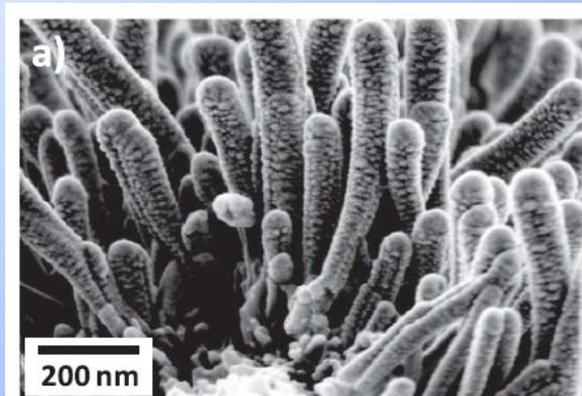
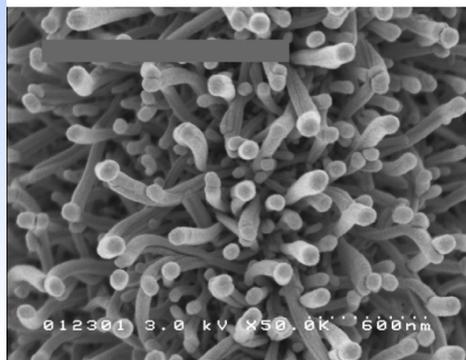
**Наноструктурированные тонкопленочные электроды  
(NSTF) для водородо-воздушных топливных элементов с  
мембраной типа Nafion**

**NSTF** слои обычно вообще не содержат иономера. Толщина катодных каталитических слоев составляет 0,2 -0,6 мкм, а загрузка платины только ~0,1 мг см<sup>-2</sup>

На полимерной подложке растят усы красителя Pigment Red 149, на который напылением наносят платину или ее сплавы с Ni, Co, Mn. Затем этот слой напрессовывают на мембрану типа Nafion, а подложку отделяют. Усы в чулке из платины.



3M *M.K. Debe et al. , Journal of Power Sources 161 (2006) 1002*



General Motors- E.L.Thompson, A. Kongkanand A. et al, *J. Electrochem. Soc.* 159, F405 (2012)

E. L. Thompson, D. R. Baker,  
ECS Transactions, 41 709 (2011)  
General Motors

толщина слоев  
платиновой  
черни от 5 мкм до 27 мкм

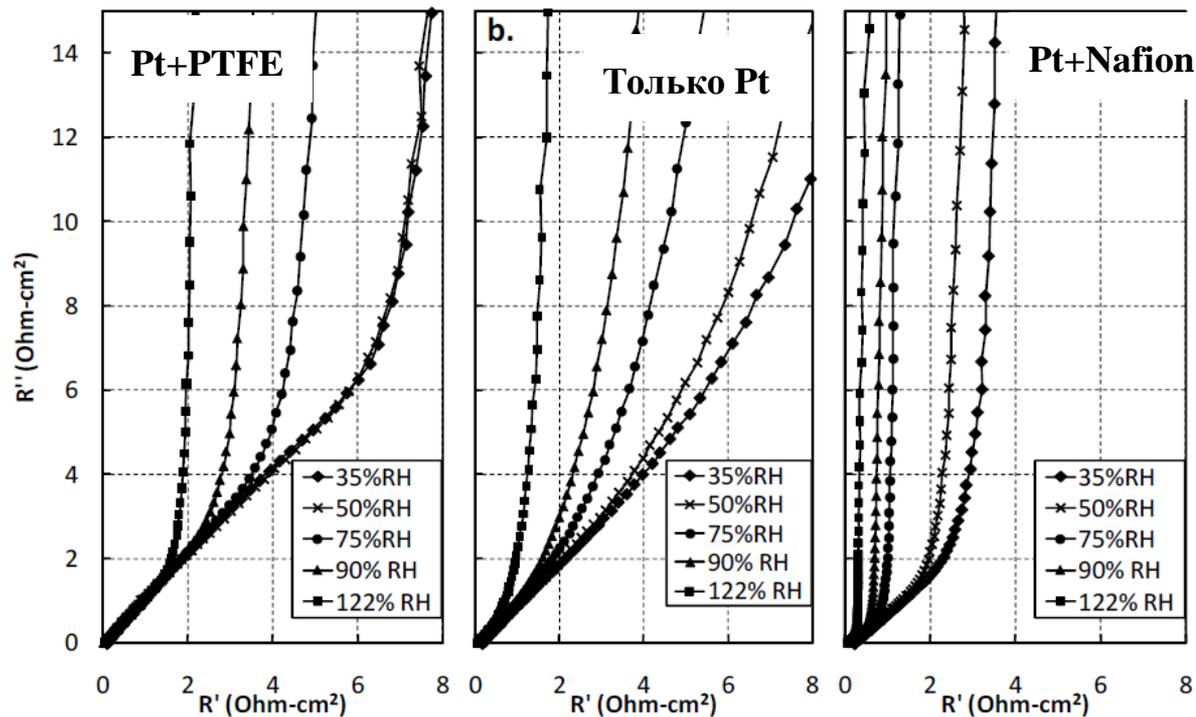
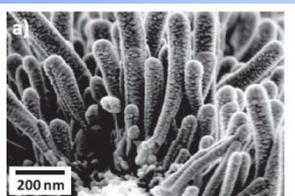
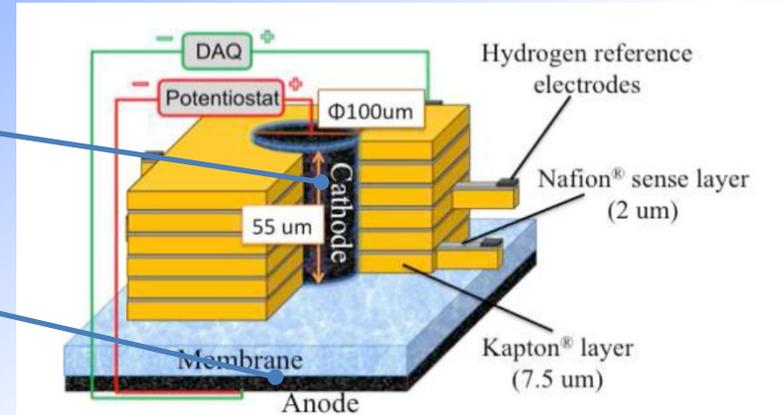


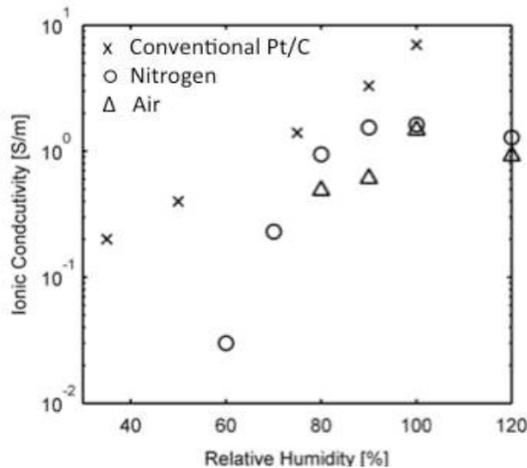
Figure 1. Nyquist plots of AC impedance spectra collected under H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> at 160 mV, 35°C and various RH for a) 8.0 mg/cm<sup>2</sup> PTFE-bound, b) 8.0 mg/cm<sup>2</sup> Pt black powder (no binder), and c) 6.1 mg/cm<sup>2</sup> ionomer-bound.

Pt чернь без иономера  
Воздух или азот

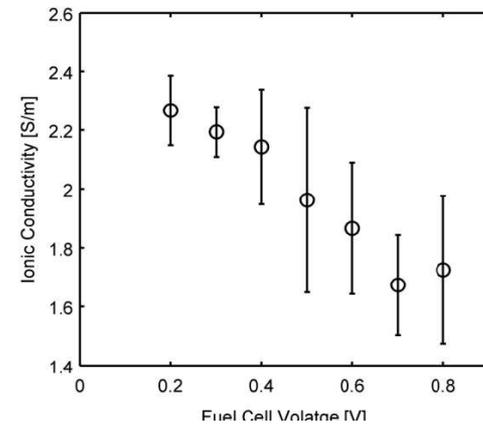
Pt/C+иономер  
водород



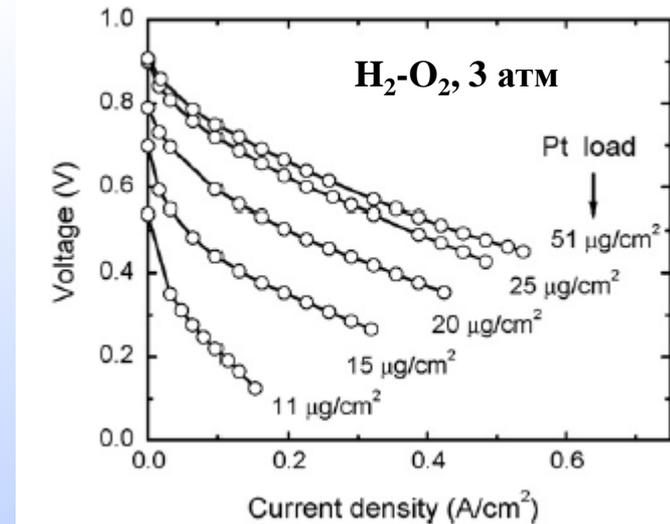
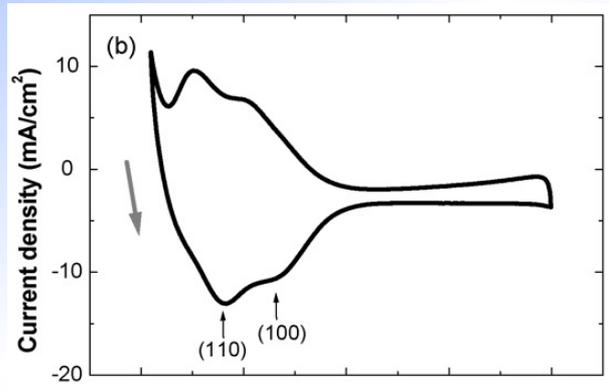
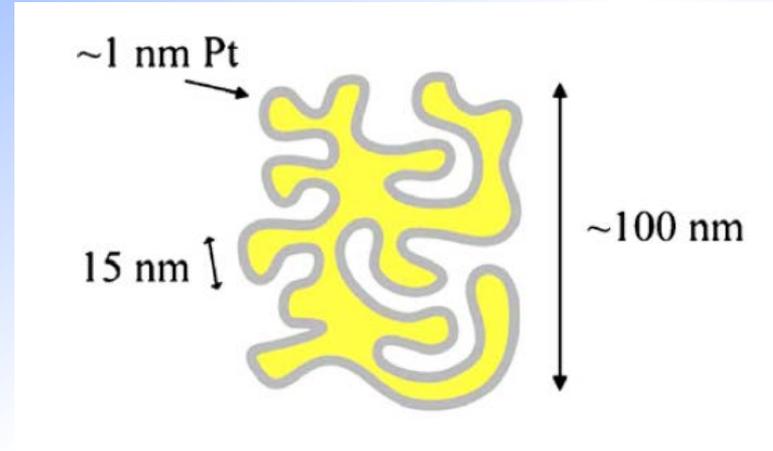
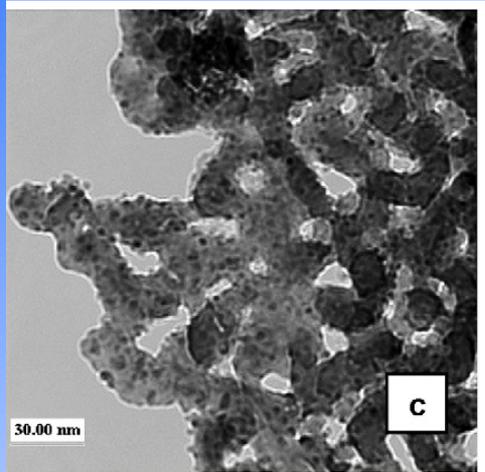
Спектроскопия импеданса, адсорбция-десорбция водорода, нагрузочные кривые H<sub>2</sub>-воздух

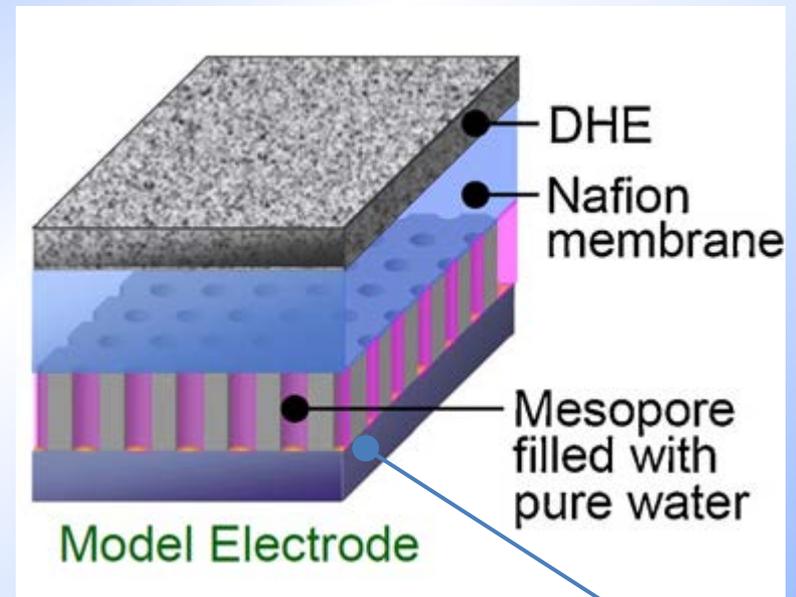
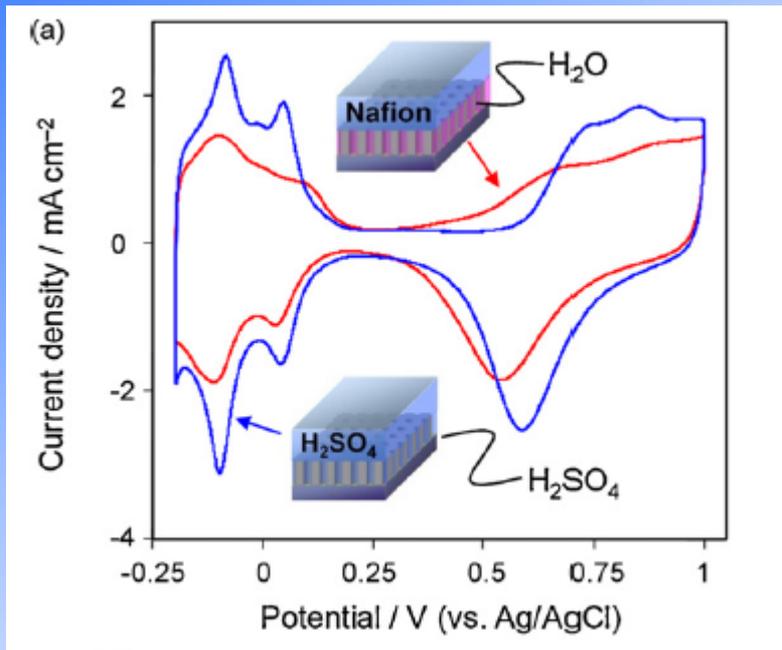


Ионная проводимость каталитических слоев



Ионная проводимость каталитических слоев в зависимости от потенциала рабочего электрода





ГДС

Толщина слоя пористой платины 0,21 мкм.

Цилиндрические поры диаметром 10 нм ориентированы перпендикулярно плоскости электрода

F. Lufrano et al, J. Electrochem. Soc., 151, A64, 2004.

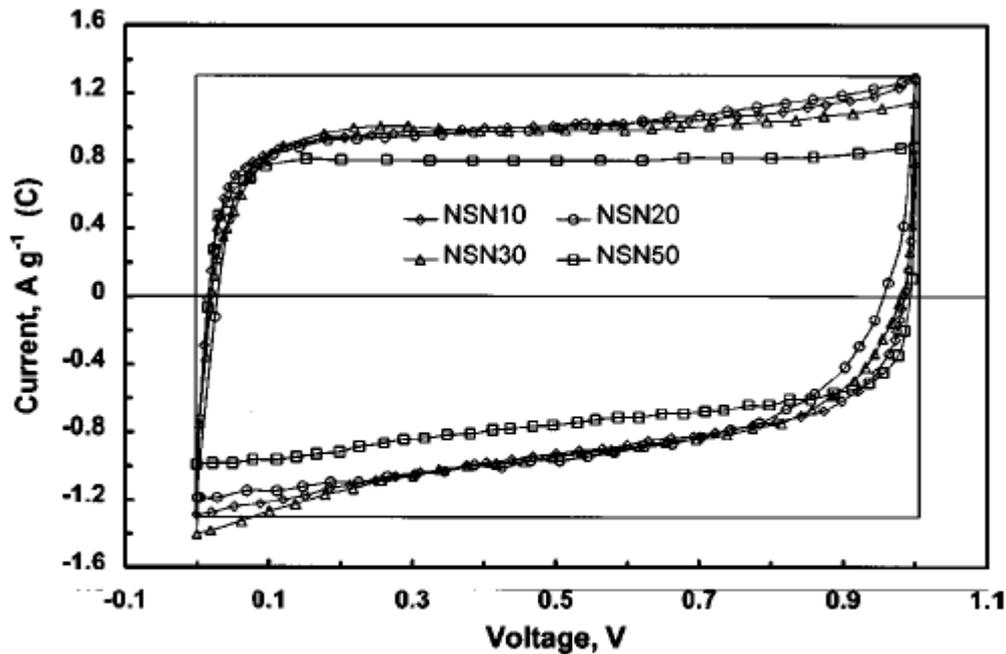


Figure 1. CV curves of capacitors with 10, 20, 30, and 50 wt % Nafion loading in electrode. The current is normalized for the weight of active carbon material in the electrode. Voltage sweep rate:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

суперконденсатор-  
Nafion 115,  
по обе стороны активированный  
уголь по  $8 \text{ mg cm}^{-2}$   
толщина слоя  $\sim 100 \text{ мкм}$   
поверхность  $1150 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$

Соотношение сажа/иономер в  
слоях по обе стороны мембраны  
менялось от 1 до 1/9

## ***Почему работает NSTF электрод?***

V. Zenyuk, S. Litster, Spatially Resolved Modeling of Electric Double Layers and Surface Chemistry for the Hydrogen Oxidation Reaction in Water-Filled Platinum–Carbon Electrodes, *J. Phys. Chem. C* 116, 9862 (2012).

K. Chan, M. Eikerling, A Pore-Scale Model of Oxygen Reduction in Ionomer-Free Catalyst Layers of PEFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, 158, B18 (2011)

S. J. An and S. Litster, In Situ, ionic conductivity measurement of ionomer/binder-free Pt catalyst under fuel cell operating condition, *ECS Transactions*, 58 (1) 831-839 (2013)

Z. Weber, R. L. Borup, R. M. Darling, P. K. Das, T. J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M. M. Mench, R. Mukundan, J. P. Owejan, J. G. Pharoah, M. Secanell, I. V. Zenyuk, A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, F1254 (2014)

Ионная проводимость по двойному слою платина/вода,  
перекрытие двойных слоев иономер-вода и вода-платина (углеродный носитель)  
проводимость на глубину до десятка нанометров от мембраны

**С агрегатами все почти ясно (они маленькие, там проводимости по воде достаточно).**

**Но все-таки, почему работает NSTF электрод?**

Целью нашей работы было посмотреть,  
что будет при уменьшении количества иономера в активном слое до нуля.

Как такое изменение повлияет на основные характеристики каталитического слоя—  
ионное сопротивление и на нагрузочную характеристику мембранно-электродного  
блока?



Journal of Power Sources 272 (2014) 735–742

Contents lists available at ScienceDirect

 ELSEVIER

Journal of Power Sources

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)



Cathode catalyst layers with ionomer to carbon mass ratios in the range 0–2 studied by electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, and performance measurements



Alexander D. Modestov <sup>a,\*</sup>, Alexander V. Kapustin <sup>b</sup>, Veniamin B. Avakov <sup>b</sup>,  
Igor K. Landgraf <sup>b</sup>, Mikhail R. Tarasevich <sup>a</sup>

<sup>a</sup> A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 31, Moscow 119071, Russia

<sup>b</sup> CNII SET the Branch of Krylov State Research Center, Blagodatnaya 6, Saint-Petersburg 196128, Russia

МЭБ 25 см<sup>2</sup>

## Вспомогательный электрод и электрод сравнения

каталитический слой

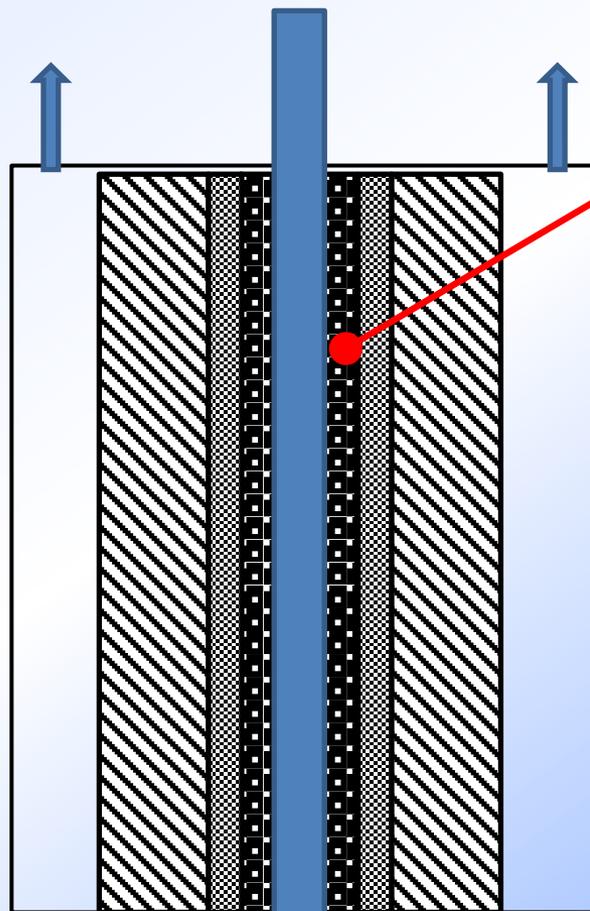
HiSPEC 4000 -40 %

Pt/XC-72

Иономер/углеродный носитель =1

комнатная температура

Nafion XL- 27 мкм



## Рабочий электрод

«каталитический слой»

HiSPEC 9100 -57 % Pt на AC01

или

Ketjenblack EC-300J (то есть  
носитель без платины)

Удельная поверхность

углеродного носителя по БЭТ  
800 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>

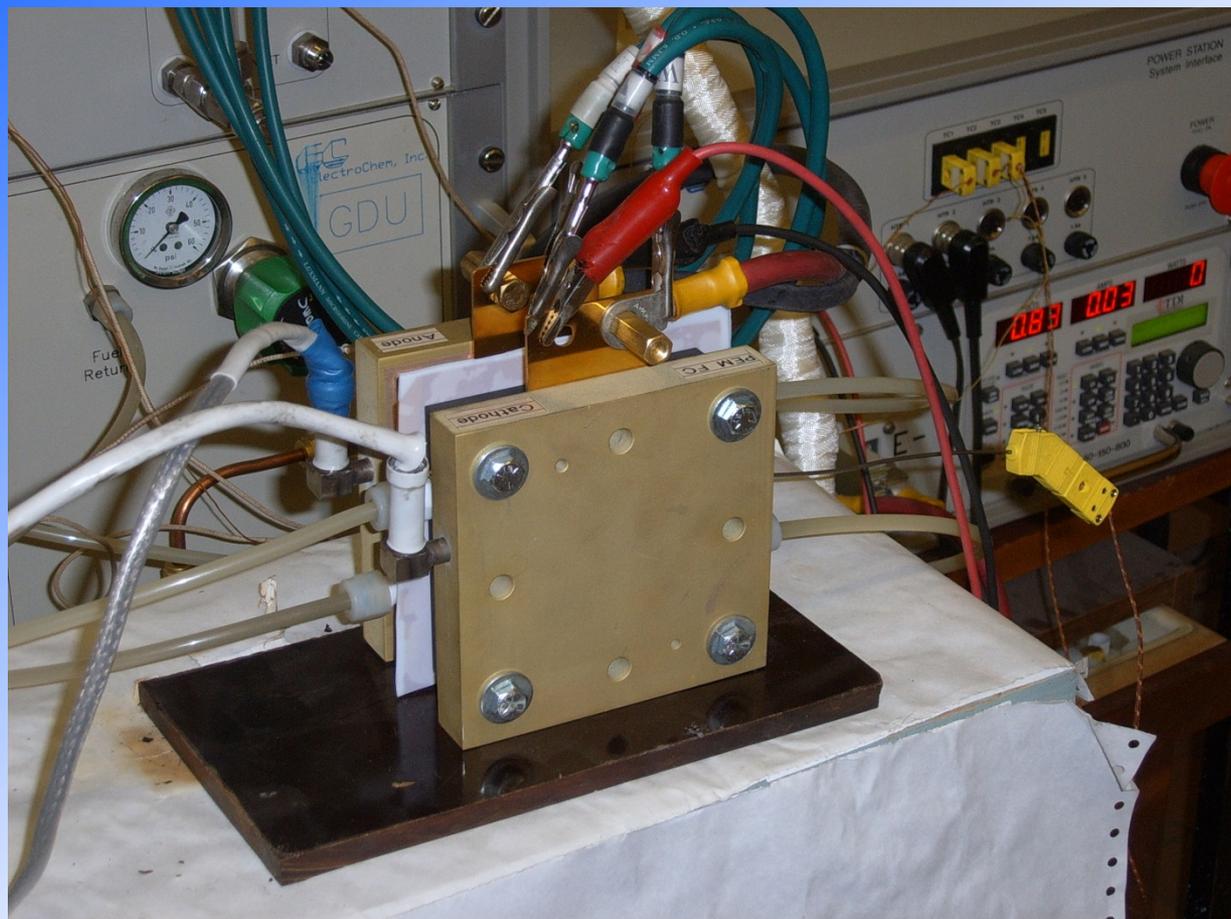
Pt- 0.6 - 0.8 мг см<sup>-2</sup>

толщина слоев **11-17 мкм**

Отношение иономер/С от 0 до 2

H<sub>2</sub> 100%  
влажность

N<sub>2</sub> 100% влажность



**Обычная ячейка  
ARBIN 25 см<sup>2</sup>**

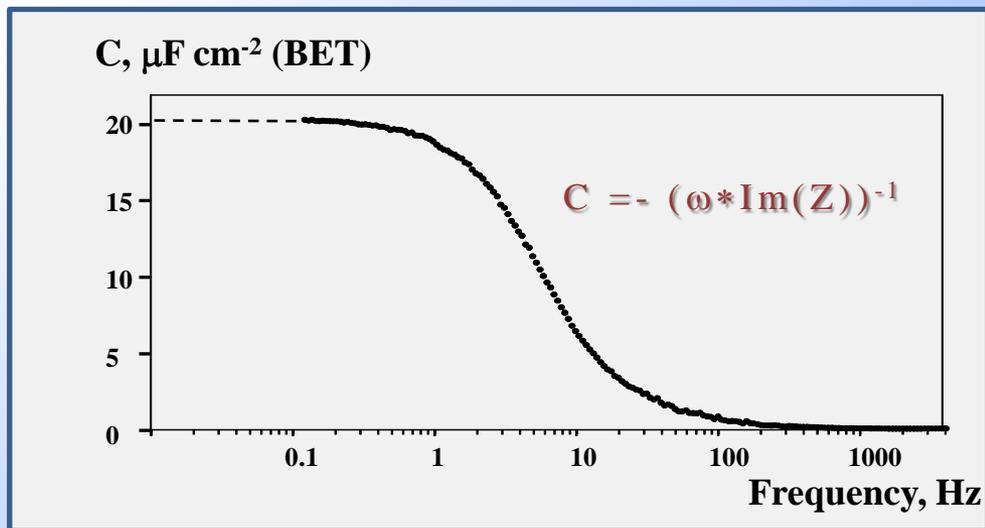
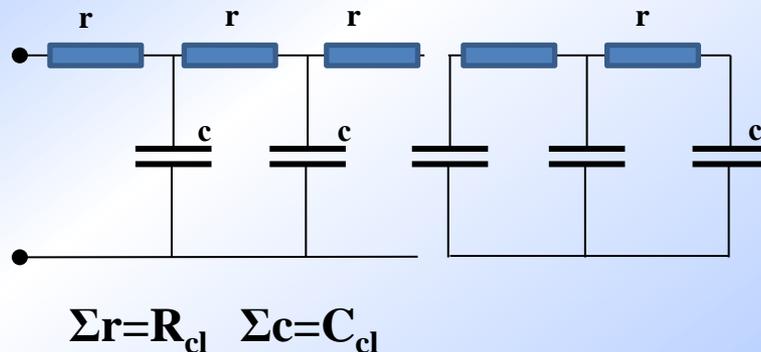
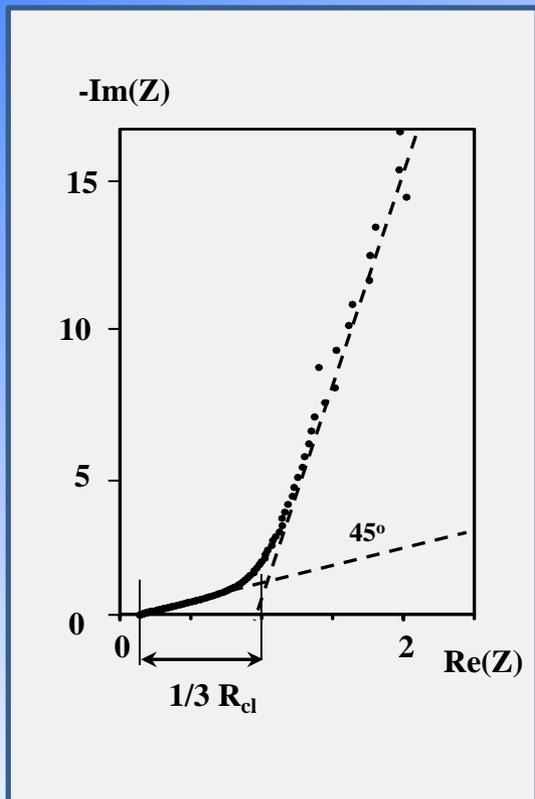
**Потенциостат-  
Импедансметр  
PARSTAT 2273  
Измерения в  
режиме- N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>**

**Электронная  
нагрузка при  
измерениях в  
режиме- O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>**

# Экспериментальные методы

режим  $N_2-H_2$

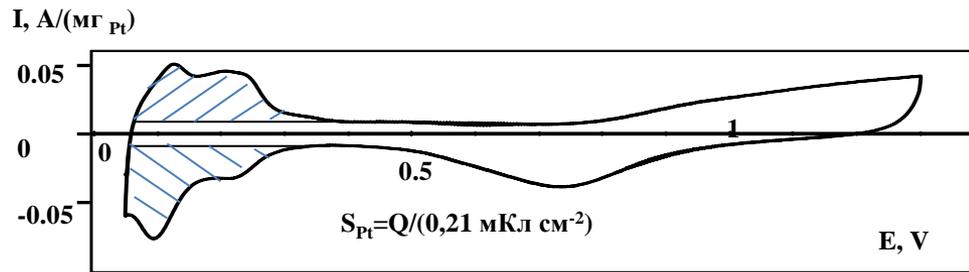
## Спектроскопия электрохимического импеданса



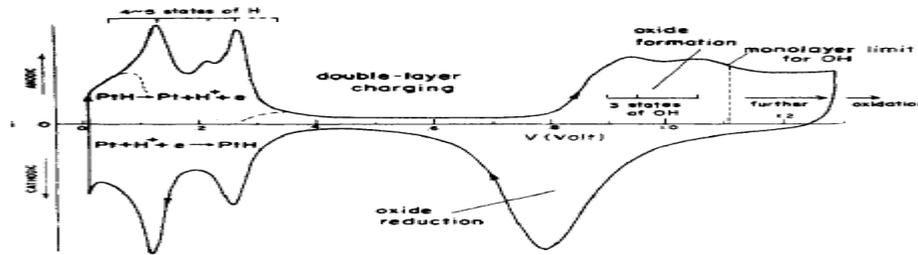
Емкость каталитического слоя определяется емкостью углеродного носителя, вклад платины только 10%

# Экспериментальные методы

комнатная температура  
режим  $N_2-H_2$

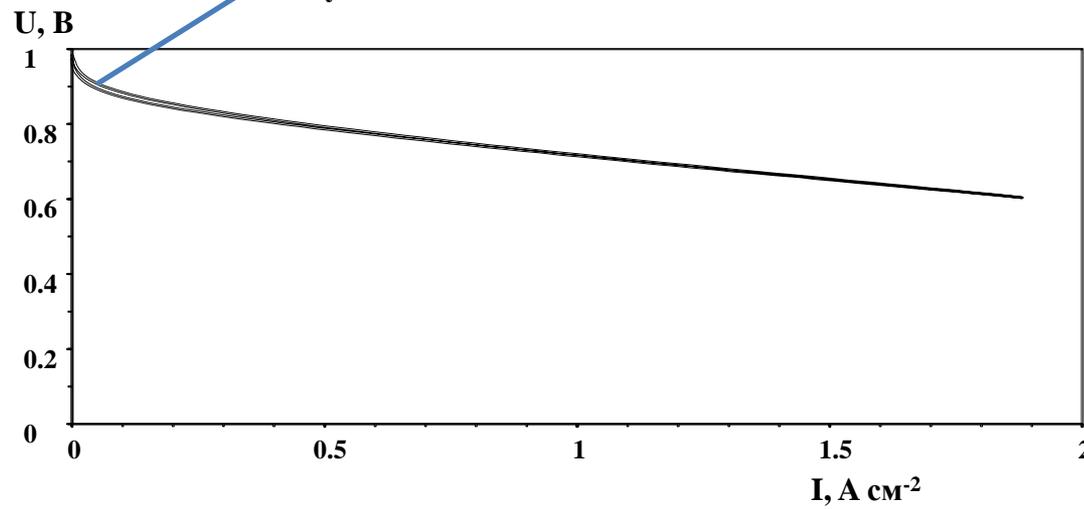


50 мВ с<sup>-1</sup>



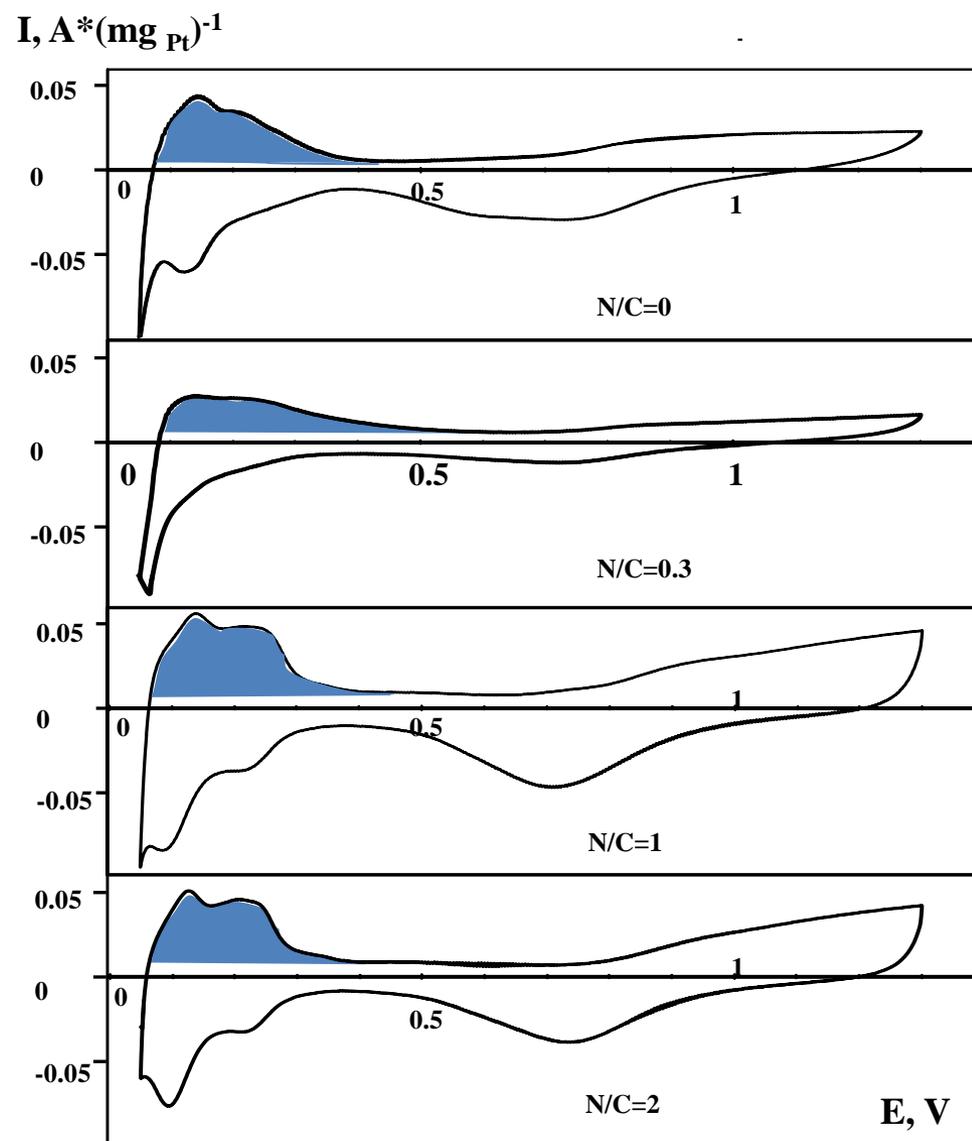
B. E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska,  
Acc. Chem. Res. 1981, 14, 49

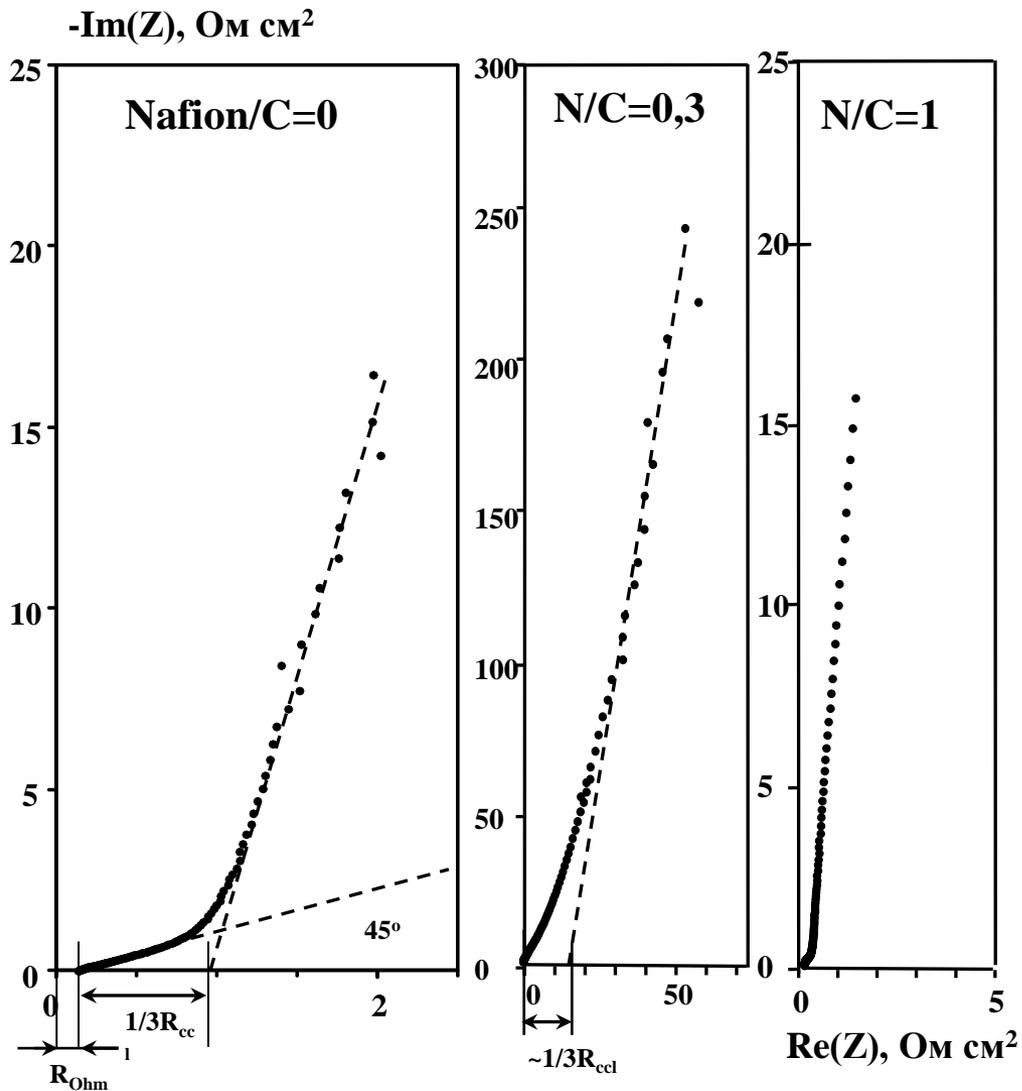
Плотность тока при  $U=0,9$  В использовалась для определения  
удельной активности платины в каталитическом слое



65 °C  
режим  $O_2-H_2$

Циклические  
вольтамперограммы  $50 \text{ мВ с}^{-1}$ .  
 $\text{N}_2 - \text{H}_2$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   
HiSPEC 9100 Pt-57%.  
Слои различаются  
содержанием иономера.





**Годографы импеданса  
каталитических слоев с  
различным содержанием  
иономера**

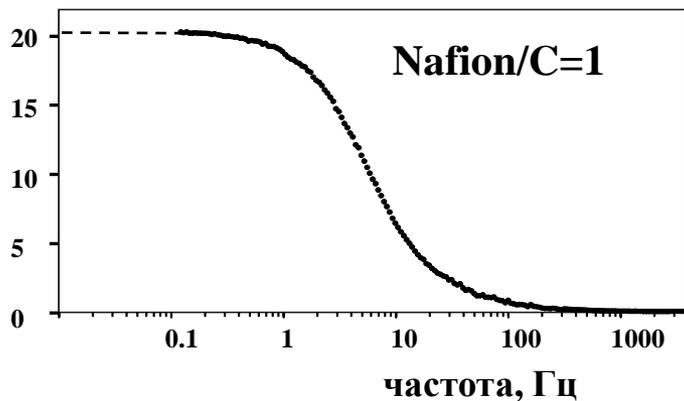
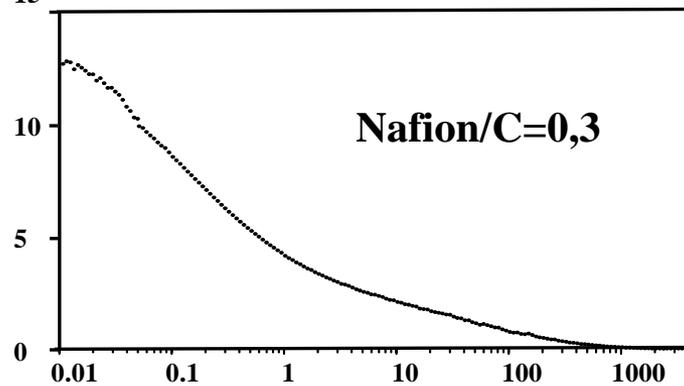
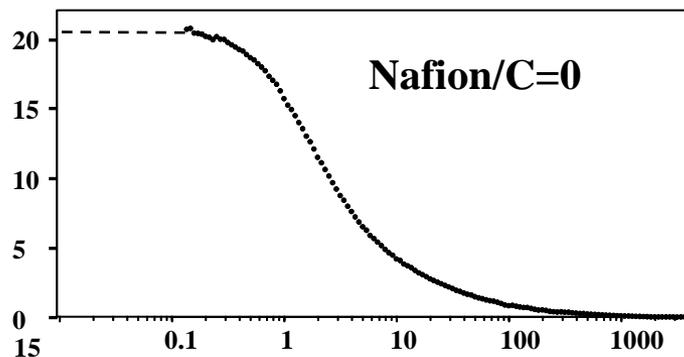
**$\text{H}_2\text{-N}_2$ , 25 °C, E=0,4 В**

**HiSPEC 9100 57% Pt**

**Pt - 0,6 - 0,8  $\text{mg cm}^{-2}$**

$$C = - (\omega \operatorname{Im}(Z))^{-1}$$

$C$ , мкФ см<sup>-2</sup> ВЭТ



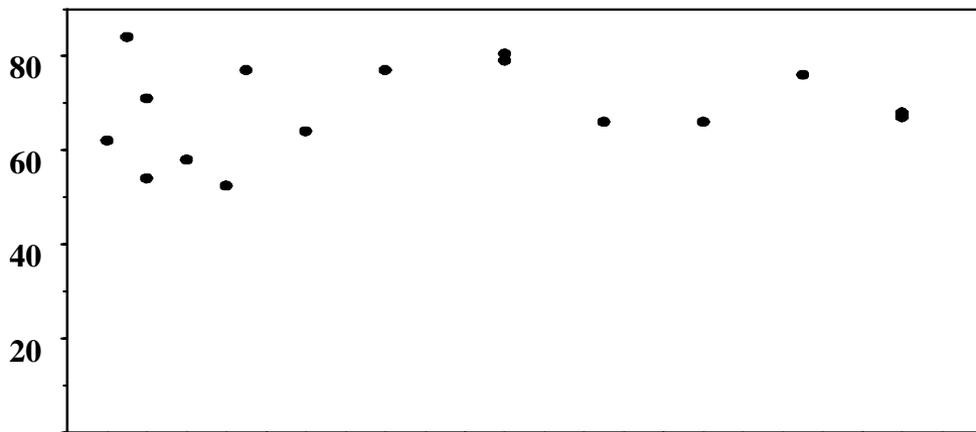
## Частотная зависимость емкости каталитических слоев с различным содержанием иономера

HiSPEC 9100 57% Pt

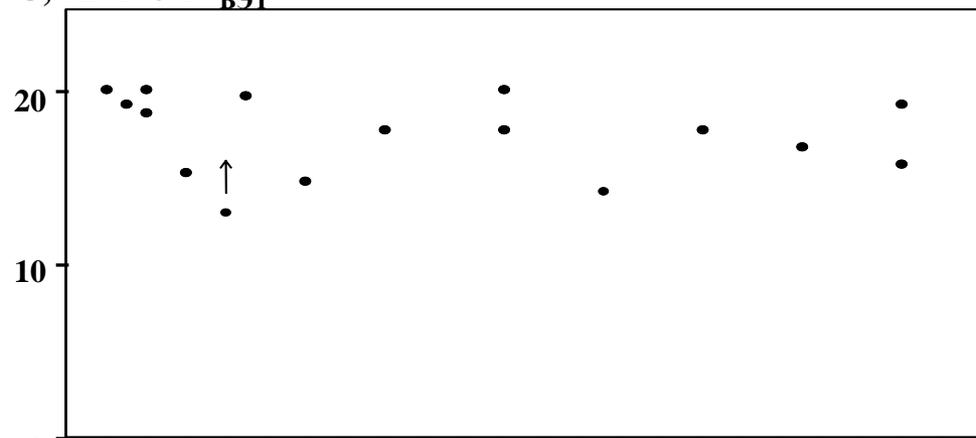
H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, 25 °C, E=0,4 В

Pt - 0,6 - 0,8 мг см<sup>-2</sup>

ESCA,  $\text{m}^2 (\text{Pt})^{-1}$



C,  $\text{мкФ см}^{-2}$  БЭТ



N/C, массовое отношение

**Характеристика по Pt.**

**Электрохимически активная  
поверхность платины -  
содержание иономера в слое.**

**Адсорбция/десорбция водорода  
(циклички  $50 \text{ мВ с}^{-1}$ )**

**$\text{H}_2\text{-N}_2, 25^\circ\text{C}$**

**Характеристика по носителю.**

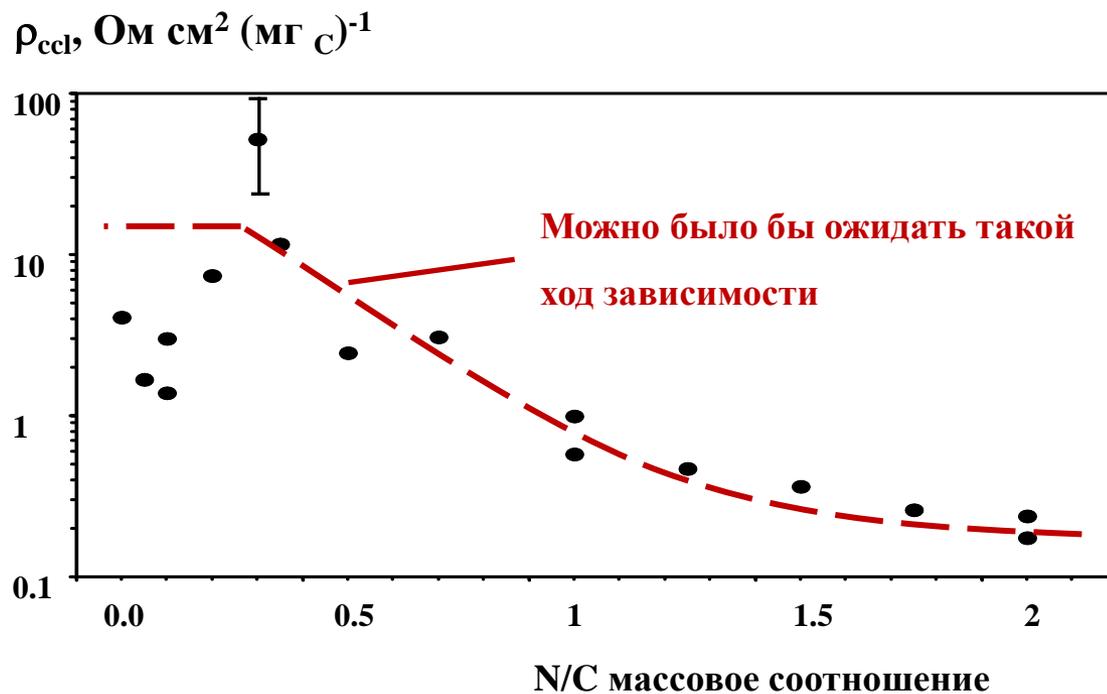
**Низкочастотная емкость  
электрода - содержание  
иономера в слое. Измерения  
спектров импеданса**

**$\text{H}_2\text{-N}_2, 25^\circ\text{C}, E=0,4 \text{ В}$**

**Измерения по Pt и по углеродному носителю дают сходные результаты.**

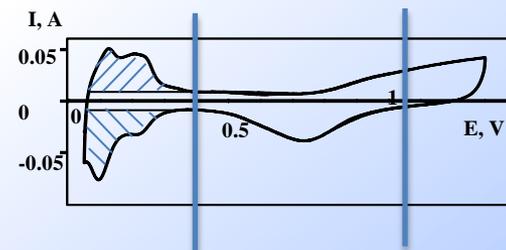
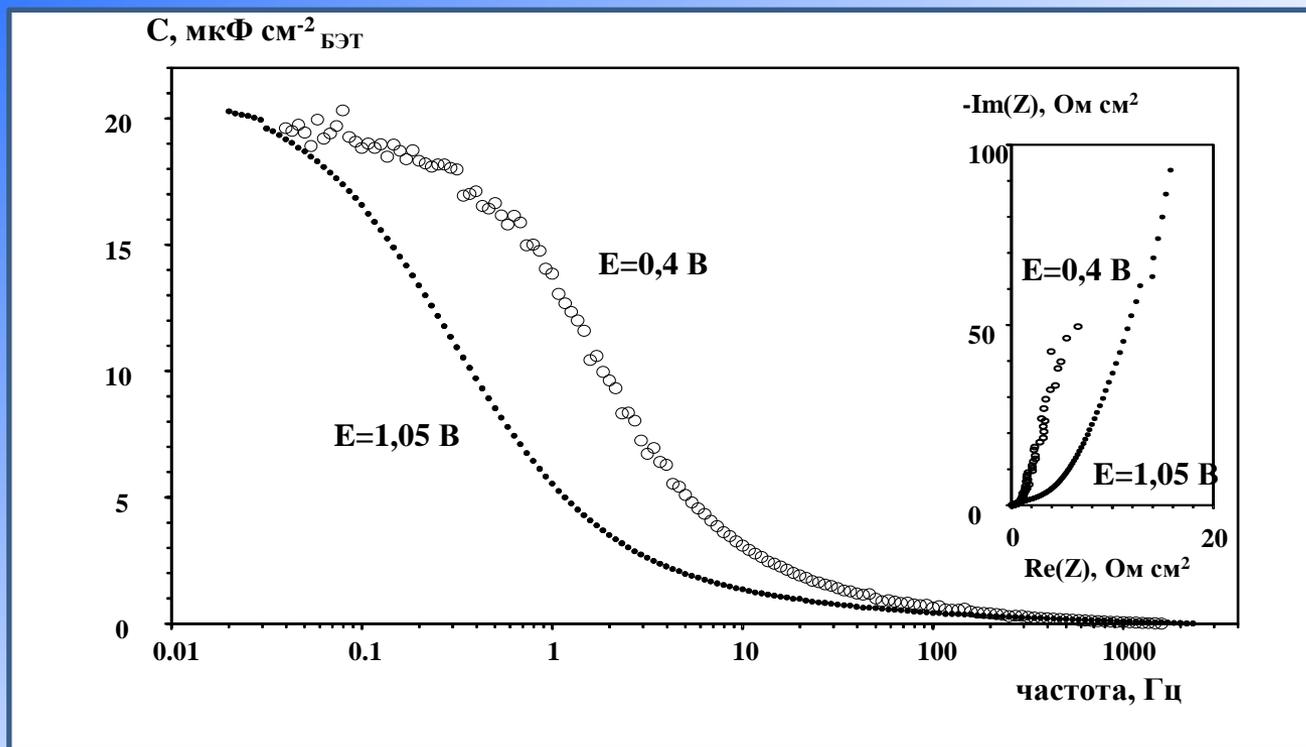
**Вся платина и весь углеродный носитель находятся в контакте с электролитом независимо от наличия иономера в слое. Ионная проводимость слоя достаточно велика для этих измерений.**

**Зависимость ионного сопротивления каталитического слоя с катализатором HiSPEC9100 (Pt 57%) от соотношения иономер/углеродный носитель в слое. Измерения при  $E=0,4$  В**



# Зависимость ионного сопротивления и низкочастотной емкости каталитического слоя от электродного потенциала

$H_2-N_2, 25\text{ }^\circ\text{C}$  HiSPEC 9100 Pt -  $0.67\text{ мг см}^{-2}$  N/C=0.05:



- низкочастотная емкость электрода не зависит от потенциала,
- ионное сопротивление каталитического слоя при  $E=1,05\text{ В}$  ( $16,5\text{ Ом см}^2$ ) в 7 раз выше сопротивления, измеренного при  $E=0,4\text{ В}$  ( $2,25\text{ Ом см}^2$ )

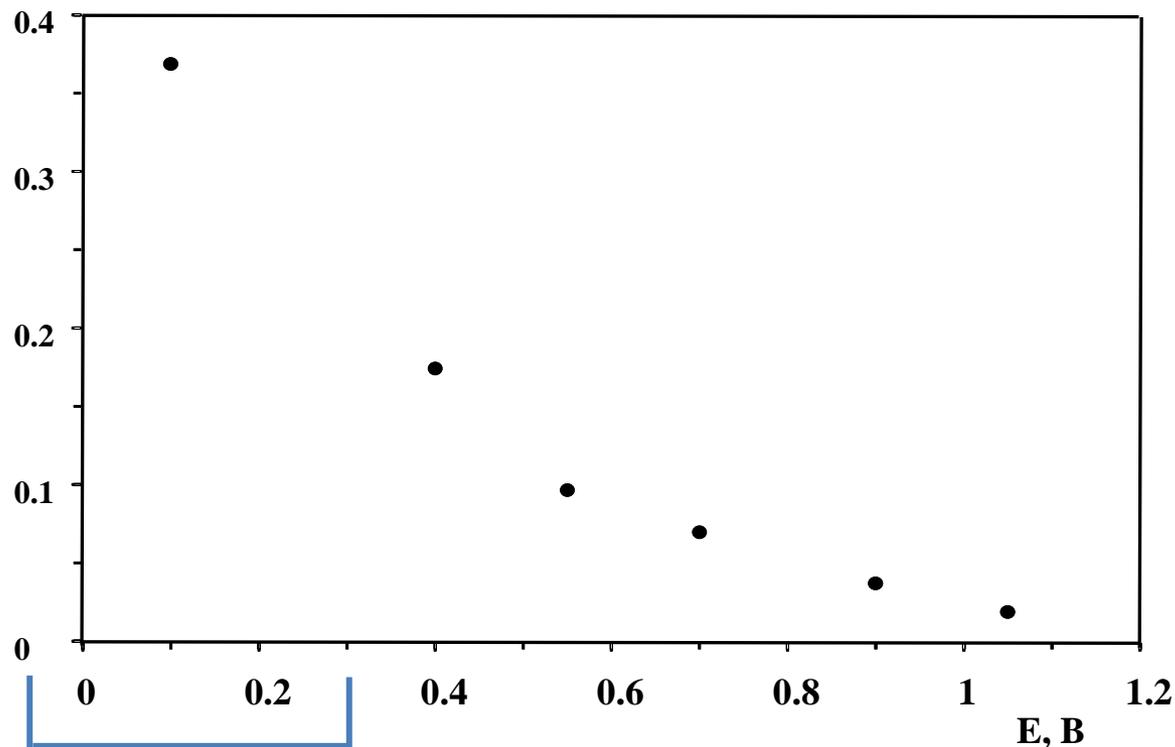
# Зависимость ионной проводимости слоя Ketjenblack EC-300j

в отсутствие иономера

$H_2-N_2$ , 25 °C

$N/C=0$

$\sigma$ , сименс\* $mg_C$   $cm^{-2}$

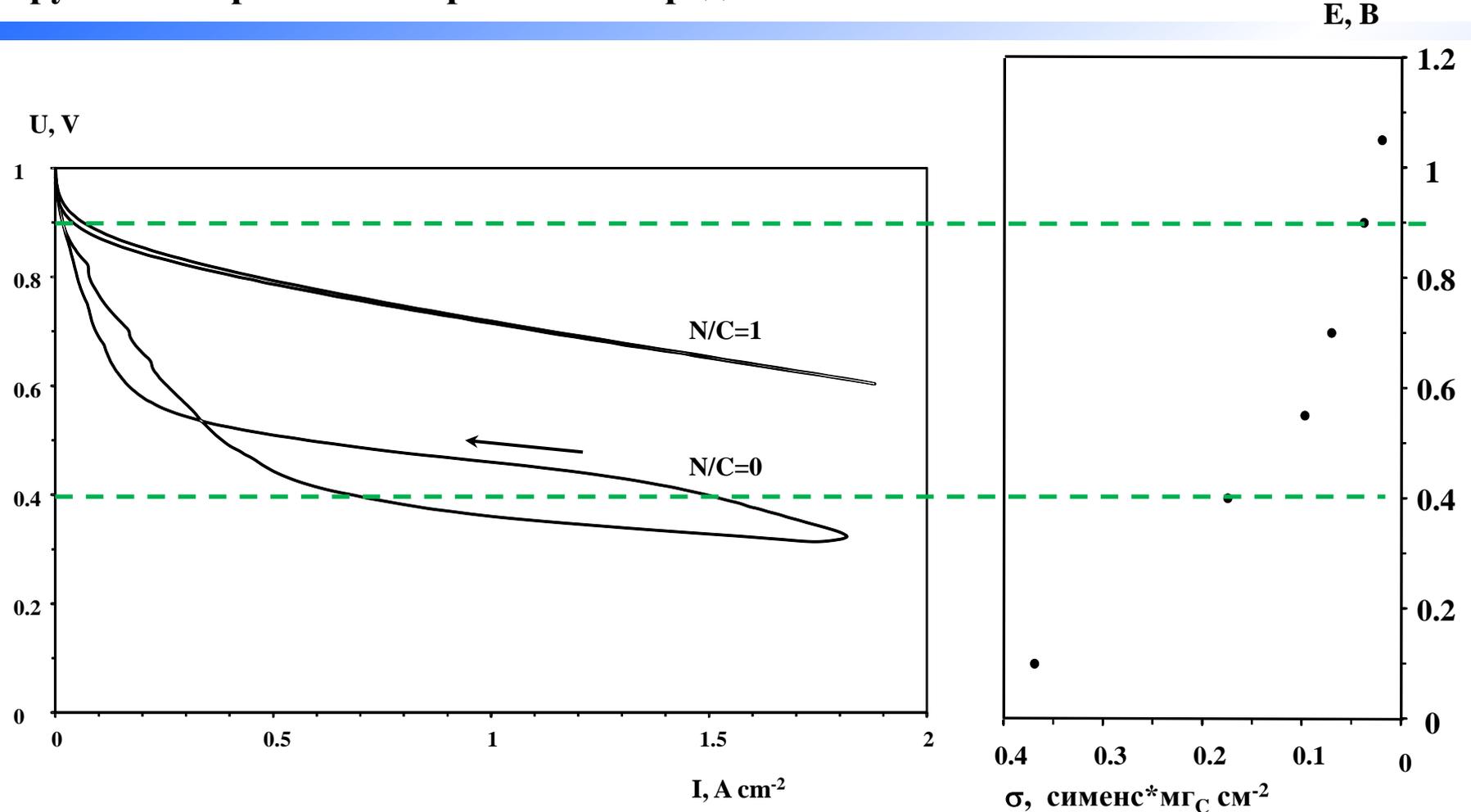


Возможный источник протонов – диссоциация кислород содержащих групп на поверхности углеродного материала  $pK_a \sim 3$

Потенциал нулевого заряда углеродного носителя от -0,1 В до +0,3В

Ионная проводимость при  $E=0,1$  В выше проводимости при  $E=1,05$  В в 20 раз

# Нагрузочные кривые мембранно-электродных блоков



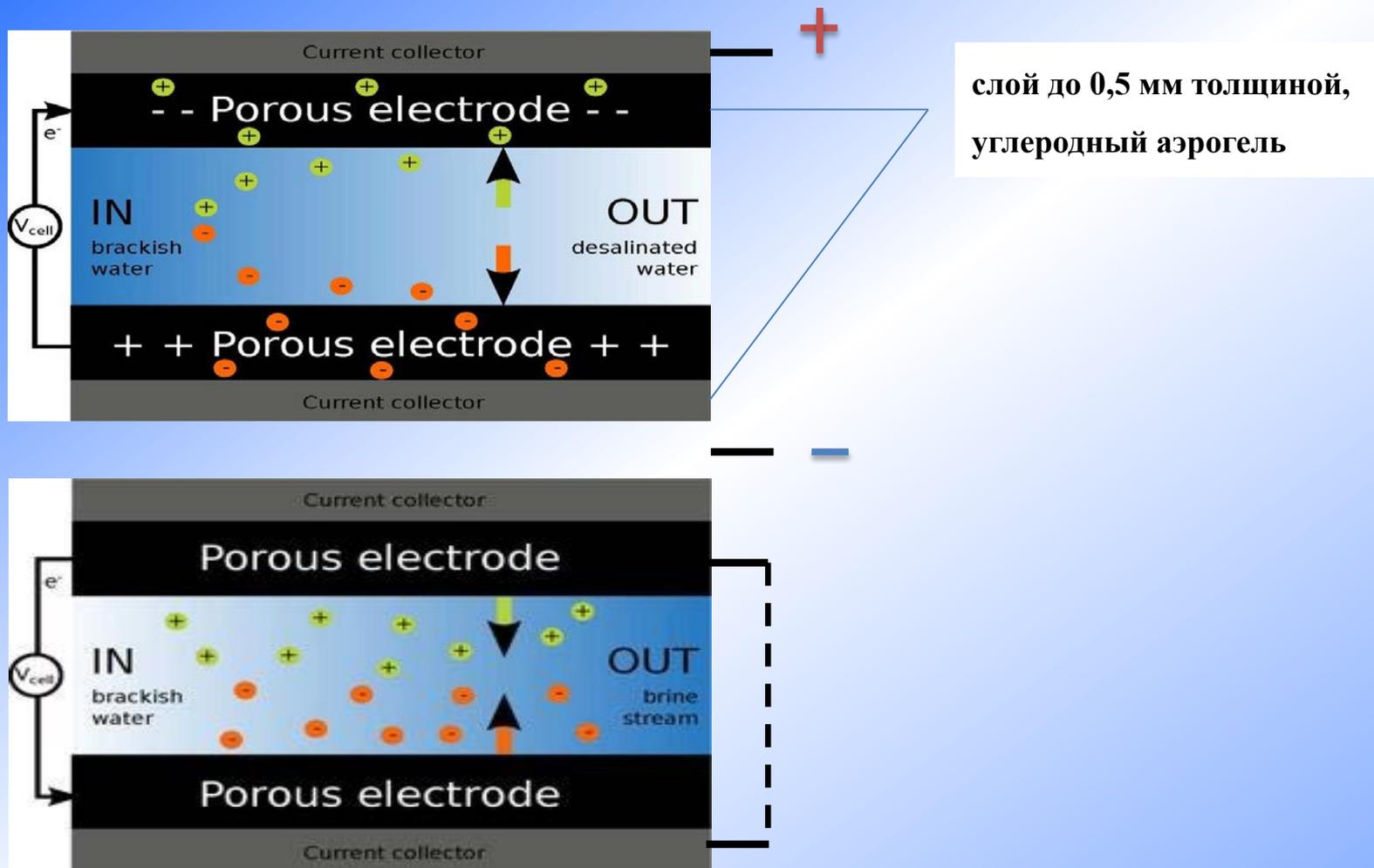
65 °C, атмосферное давление,  
H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>

Величины проводимости каталитического слоя при E=0,4 В и при E=0,9 В различаются в 5 раз

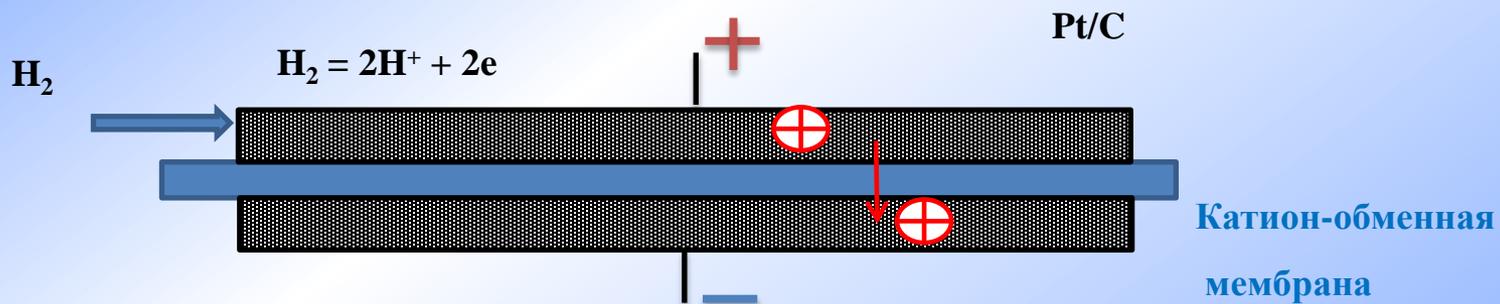
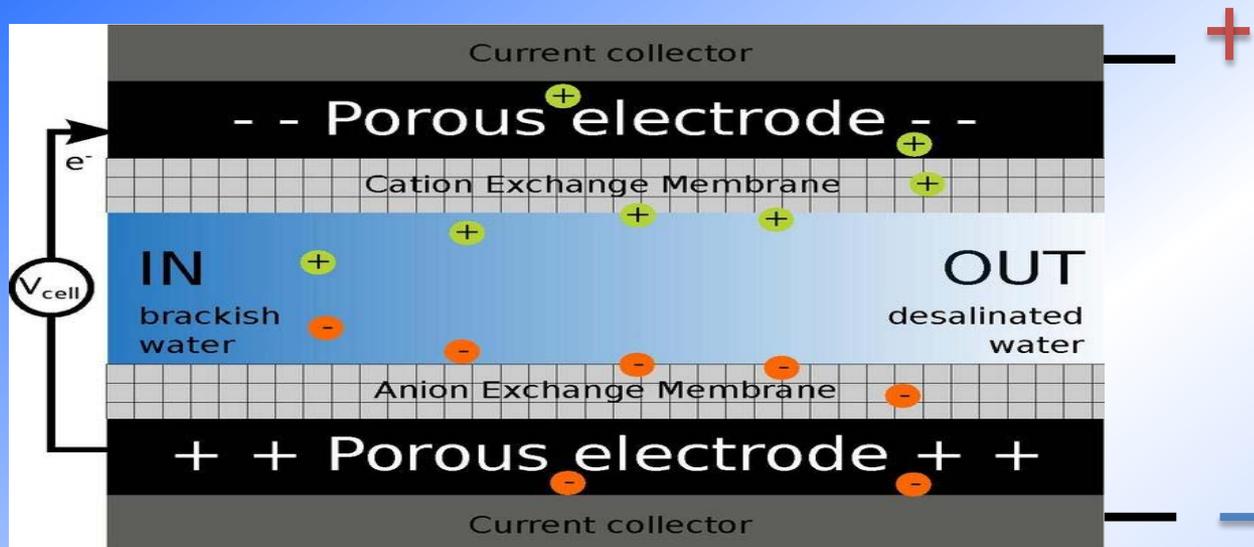
## Основные положения

1. Имеются литературные экспериментальные данные по поверхностной ионной проводимости пористых металлов и углеродных материалов в чистой воде при контакте с протон-проводящей мембраной типа Nafion
  2. Поверхностная ионная проводимость пористых металлов и углерода связана с образованием двойных слоев на границе металл (углеродный материал)/вода
  3. Ионная поверхностная проводимость платины измерима даже на удалении в 55 мкм от контакта с мембраной
  4. Согласно теоретическим исследованиям воздействие контакта с мембраной на ионную поверхностную проводимость ограничено ~10 нм
  5. Не ясно, почему работают NSTF электроды
- 
6. Нами измерена поверхностная ионная проводимость в каталитических слоях толщиной 17 мкм, содержащих платиновый катализатор на углеродном носителе при различном содержании иономера
  7. Нами показана зависимость ионной проводимости в каталитических слоях, содержащих платиновый катализатор от потенциала электрода
  8. Нами показана зависимость ионной проводимости в слоях (17 мкм), содержащих углерод Ketjenblack EC-300j от потенциала
  9. Зависимость ионной проводимости в слоях от потенциала нами объяснена изменением концентрации протонов в двойном слое с удалением от потенциала нулевого заряда углеродного носителя

## Ёмкостная деионизация воды – Capacitive deionization (CID)



S. Porada et al. / Progress in Materials Science 58 (2013) 1388



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**