Общемосковский семинар по электрохимии

ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН

И.И.ПОНОМАРЕВ

"Водородно-воздушный топливный элемент на полибензимидазольной протонпроводящей мембране с газодиффузионными электродами на основе платинированных углеродных нановолокнистых электроспиннинговых матов, полученных пиролизом азотсодержащих полимеров«

27 февраля 2015 г.

• НИК НЭП № НЭП/06-02/07 (2007-2008 гг)

- «Разработка мембран на основе полибензимидазолов для среднетемпературных топливных элементов»
- Программы Президиума РАН (ОХНМ-7, 2009-2015гг) «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов»
- Грант РФФИ 11-03-12115-офи-м-(2011-12)
- «Создание нового поколения мембранно-электродных блоков для водородно-воздушного топливного элемента на основе полибензимидазолов и платинированных нановолоконных углеродных полимерных материалов, полученных пиролизом нетканых электроспинниговых матов»
- Грант РФФИ 14-29-04011-офи-м-(2014-16)
- "Новые электродные материалы и электролиты для оптимизации электрохимических характеристик водородно-воздушного топливного элемента с газодиффузионными электродами нового поколения на основе платинированных углеродных нановолокнистых электроспиннинговых матов, полученных пиролизом азотсодержащих полимеров, и полибензимидазольными протонпроводящими мембранами"

- в кооперации с физическим факультетом МГУ, ИК РАН, ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, НИФХИ им. Карпова, МИТХТ и лабораториями ИНЭОС РАН



СХЕМА ЕДИНИЧНОЙ ЯЧЕЙКИ (МЭБ) ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Возможные пути создания отечественного МЭБ

Проблемы	Решения
Полное отсутствие в России производства углеродных материалов и катализаторов для водородной энергетики (электрокатализаторов), а также протонпроводящих мембран	Безотлагательное проведение ориенти- рованных фундаментально-прикладных исследований, государственное финансирование инновационных малых наукоемких предприятий
Повышение электрохимической эффективности работы активного и сопряженного газодиффузионного слоя	Снижение омических потерь, улучшение газопроницаемости и использования поверхности катализатора на наноразмерном углеродном носителе
Вымывание о-фосфорной кислоты (ФК) в катодное пространство МЭБ	Синтез ПБИ с химически связанными протогенными группами, совершенствование конструкции МЭБ
Эффективные транспорт протонов, газопроницаемость и удерживание ФК в активных слоях МЭБ	Синтез новых углеродных носителей, гидрофобизированных ПБИ с объёмистыми перфторированными боковыми заместителями

From High Molecular Weight PBI Synthesis to Membrane Production and MEA Testing













m-PBI "Celazole ®" based on isophthalic acid and 3,3-Diaminobenzidine



- basic polymer for Celtec-P®-1000 (BASF, PEMEAS)

A new Cardo polymer based on 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylether and 3,3-bis(*p*-carboxyphenyl)phthalide (PBI-O-PHT) was prepared for the first time at the Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, and was successfully used in the design of membrane–electrode assembly(MEA)



I. I. Ponomarev, Yu. Yu. Rybkin, Yu. A. Volkova and D. Yu. Razorenov, RF Patent 2332429, WO 2008/103066



PBI-O-PHT, MEA polarisation curves at 160 °C

(electrodes: both are anodes P-1000, BASF, PEMEAS)











2-Phenylbenzimidazole phosphonethylation model reaction by

O,O,-Diethylvinylphosphonate



Phosphonethylation of PBI-O-PHT by O,O,-Diethylvinylphosphonate







Pathway for "click" modification of PBI-O-PHT alkylated with propargyl bromide



%P=5.4 (100% conversion, polymer product is soluble in DMF, NMP, forming brittle films, easily doped with PA

%F=40.7 (100% conversion, product is soluble in 85%HCOOH, forming durable films, <u>800%</u> uptake of PA <u>without dissolving in it!</u> 9-L MEA of 5 cm² :
(1) membrane; (2) PI
gaskets; (3) PEEK
gaskets; (4) graphite
block; (5) gas channels;
(6) gas diffusion
electrodes; (7) PBI-5POH
10% solution in 85% PA



Structure of MEAs crosssection : 7-L and 9-L membrane-electrode assembly. PBI-O-PHT membranes are at the center with active layers at the right and at the left side. At the sides of the photo microstructure of the carbonic cloth.



<<< 7-L MEA after 150 hrs test at 160 °C

9-L MEA after 2000 hrs test at 160 °C static load J=0,4 A/cm²

>>>





OCV=0.92 V; (*j*=0,4 A/cm²) U=0.566 V, 160 °C, 600 h U=0.582 V, 180 °C, 700 h

OCV=0.94 V; (*j*=0.4 A/см²) U=0.550 V, 160 °C, 1920 h U=0.576 V, 180 °C, 100 h Durability tests for 9-layer MEAs with various types of phosphorylated PBI thickeners

Durability tests for 7- and 9-layer MEAs based on PBI-O-PHT membrane and P-1000 PEMEAS electrodes



Дизайн активных слоев электродов



Слева: Структура классического АС с жидким электролитом с ПТФЭ в качестве связующего Справа: "тонкопленочный" дизайн с твердополимерным электролитом. Показаны: дисперсные частицы сажи (серым) с нанесенными платиновыми наночастицами (черным), фторполимерные частицы ПТФЭ и покрытие Нафиона. Схематично указаны пути транспорта кислорода, протонов и электронов



Наноразмерные нетканые материалы (ННМ) получаемые методом электроспиннинга (ЭС) из растворов различных типов полимеров, представляют собой высокопористые маты (свободный объем 80-90%) и находят применение в различных узлах альтернативных источников электроэнергии. Изменения параметров процесса ЭС позволяют варьировать характеристики получаемых материалов в широких пределах: толщины волокон в интервале 50-1000 нм, газопроницаемость 0,1-50 л/м² сек, толщины матов 1-200 мкм. Последующая поверхностная и/или термическая обработка ННМ позволяют получать широкий круг функциональных материалов. Углеродные ННМ относятся к наиболее перспективным материалам благодаря их термо- и хемостойкости, высокой сорбционной емкости, электропроводности и механическим свойствам. для создания катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью. В настоящее время для получения углеродных ННМ наиболее перспективен и широко распространен полиакрилонитрил (**ПАH**).



Nanospider[™] Lab Products

NS LAB 200, NS LAB 500

Elmarco's Nanospider™ ("NS") Lab products provide a robust platform for creating a uniform nanofiber web for materials science and technical textiles experimental work. Adapted for a wide range of polymers and substrates, NS Lab products provide samples with repeatable parameters in sufficient amount for final application development. The NS LAB 200 and NS LAB 500 use Elmarco's proprietary Nanospider™ needle-free electrospinning process that brings the features of the first mass-production technology into the laboratory for your experimental work.



Метод электростатического формования волокон ПАН со свободной поверхности жидкости со струны (NSLAB)



Thermal treatment of nonvoven nanofiber material based on PAN







Polyacrylonitrile (PAN)





Intermediate annulated products

600-2800°C, vacuum (or inert gas)







→ mag HV WD tilt det 10000 x 15.00 kV 19.1 mm -0 ° ETD

Pt - газодиффузионные электроды на основе карбонизованных нановолкнистых

электроспиннинговых матах













500~900°C



1000°C

1000.C

Platination of PAN1200 carbon mats



Изменение структуры нановолокон при карбонизации

Задачи карбонизации:

- Стабилизация структуры волокон 1.
- ↑ электропроводности путём графитизации 2.
- 3. ↑ S поверхности для декорирования Ме



Energy (keV)

Электронные томограммы фрагментов карбонизированных УНВ





ПАН-PVP-1200 УНВ с каналом внутри ПАН-1200-2800 Полностью графитизированное волокно

Структура нанокомпозитов, декорированных Pt



Электронные томограммы фрагментов нановолокон, платинированных ГХП кислотой (+НСООН) при Т комн.



Диапазон углов наклона ±65°, шаг 1°, количество изображений – 130 ПЭМ – FEI Tecnai G20

Структура платинированных нановолокон после карбонизации в присутствии Fe Карбонизация при 1200 С в присутствии Fe Платинирование с густым покрытием:



КР-спектры матов ПАН: исходного, окисленного и пиролизованных при



На стадии окислительной стабилизации ПАН волокно деградирует, о чем свидетельствует исчезновение спектра КР ПАН волокна и появление на его месте, так называемых D и G - широких полос с частотами 1360 и 1585 см-1, характерных для разупорядоченных sp2 углеродных материалов В дальнейшем, в процессе окисления и последующей карбонизации T[°]C наблюдается упорядочение sp2 углеродного вещества, сопровождающееся ростом 2800 углеродных наночастиц, о чем свидетельствуют характерные изменения в спектре КР: в области частот D и G линий 1200 (1000-2000 см-1) наблюдается сужение 900 линий, сдвиг полос. В конечном итоге обработка материала при высоких 600 температурах приводит к увеличению размера кристаллитов и образованию sp2 300 углеродного материала, спектр КР которого по своему внешнему виду – положению, полуширине и интенсивности линий D и G ближе всего к спектру КР турбостратного графита.

Данные РФЭС для мата ПАН, карбонизованного при 1050 °C

Образец	Линия	Е _{св} , эВ	Обозначение	с, ат.%	с _х , ат.%	Форма	
		291.1	C4	4.65		π – π [*] - взаимодействием бензольных колец	
	C 1s	288.0	C3	6.8	88.68	карбонилы или хиноны -С=О	
		286.3	C2	21.96		sp ² -C=C-; -C=N-	
ПАН-1050		285.0	C1	55.27		sp ³ -C-C-	
	N 1s	401.6	N2	3.86	4.69	графитовая или аминная форма	
		398.9	N1	0.83		пиридиновая форма	
	O 1s	532.6		6.64	6.64	карбонилы или хиноны -С=О	

Эволюция элементного состава матов ПАН,

карбонизованных при 600-1200 °С



<u>Эволюция элементного состава и электропроводности матов</u> <u>ПАН, карбонизованных при 600-1200 ^оС</u>

N⁰	Шифр	С,%	N,%	Н,%	σ, S/см
1	ПАН-600 (РФЭС)	70,18 (80,84)	17,32 (13,96)	1,65	0,002
2	ПАН-ПВП-750	83,01	9,12	0,91	1,45
3	(ПАН+ПИ-1/2)-ПВП-750	78,32	13,14	0,49	1,75
4	ПАН-ПВП-850 (Т)	82,00	13,54	0,63	0,32
5	ПАН(250)-850 (Т)	76,76	9,54	1.19	
6	ПАН(250)-КВ5-900	Tankal Say	- Tankali	NIE N	13,2
7	ПАН(250)-КВ10-900				29,18
8	(ПАН+ПИ)-ПВП-850				2,12
9	НПАН(250)-850				4,69
10	НПАН(250)-900	19 pr	Sec. Com		7,45
11	HPAN-875	80,00	9,17	0,88	~ 4
12	ПАН-900 (РФЭС)	75,83 (85,49)	11,28 (9.95)	0,68	5,45
13	НПАН(250)-900	75,81	7,68	1,07	
14	НПАН(280)-900	73,57	10,22	1,00	5,91
15	(НПАН+ПИ-1/2)-ПВП-900	1 1 M			10,7
16	ПАН-950	83,38	8,48	0,63	10,74
10	НПАН-1050	89,24	5,55	0,15	20,65
17	(НПАН+ПИ-1/2)-ПВП-1050	91,07	3,51	0	18,58
18	НПАН-1200Т	92,92	2,56	0	13,37
19	(ПАН-ПВП)-1200	92,85	1,80	0	31,86
20	(ПАН-ПВП)-1200-Pt-T		C all		33,62

Характеристики МЭБ на основе ПБИ-О-ФТ и электродов ПАН-1200 (результаты 2012 г)

N⁰	АНОД	КАТОД	Загрузка Pt, мг/см ²	НРЦ, В	U, В при J=0,2 А/см ²	U, В при J=0,4 A/см ²	R МЭБ, мОм	Рабочая Т, °С
1	P1000(BASF)	P1000(BASF)	0,9	0,90	0,665	0,600	15	160
2	<mark>ПАН-1200-Pt-T</mark> (ГДС [*] BASF)	P1000(BASF)	1,0	0,79	0,645 (97% BASF)	0,574 (96% BASF)	18	160 (450 часов без потерь U)
3	ПАН-1200-Рt-Т (ГДС ПАН-1200)	P1000(BASF)	1,0	0,88	0,626 (94% BASF)	0,542 (90% BASF)	20	160
4	<mark>ПАН-1200-Pt-МК</mark> (ГДС BASF)	P1000(BASF)	0,2	0,82	0,595	0,480	22	160
5	<mark>ПАН-1200-Pt-МК</mark> (ГДС BASF)	P1000(BASF)	0,2	0,82	0,617	0,514	20	180 (400 часов без потерь U)
6	ПАН-1200-Pt-T (ГДС BASF)	ПАН-1200-Pt-T (ГДС BASF)	1,0	0,90	0,500	-	28	180
7	<mark>ПАН-1200-Pt-T</mark> (ГДС BASF)	P1000(BASF)	0,5	0,78	0,605		13	160

* ГДС – газодиффузионный слой

Процесс на аноде



$$H_2 = 2H^+ + 2e$$

Фосфорная кислота распределяется по УНВ, протонируя атомы азота

Необходимо присутствие и контакт **трех фаз**: газ; H₃PO₄ и Pt/УНВ Требуется: -**пористость** газовая фаза, подвод газа

-**распределение H₃PO₄** жидкая фаза, отвод H⁺

-высокая **электропроводность** Pt/УНВ; твердая фаза, отвод е⁻

Процесс на катоде



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2C$$

Фосфорная кислота распределяется по УНВ, протонируя атомы азота

Необходимо присутствие и контакт **трех фаз**: газ; H₃PO₄ и Pt/УНВ Требуется: -**пористость** газовая фаза, подвод газа

-**распределение Н₃РО**₄ жидкая фаза, подвод Н⁺

-высокая электропроводность Pt/УНВ; твердая фаза, подвод е⁻

Характеристики МЭБ на основе мембраны ПБИ-О-ФТ и различных типов электродов

Nº	АНОД	КАТОД	Загрузка Рt, мг/см ²	НРЦ, В	U, В при J=0,2 А/см ²	U, В при J=0,4 А/см ²	R МЭБ, мОм	Рабочая Т, °С
1	P1000(BASF)	P1000(BASF)	1,0	0,90	0,665	0,600	15	160
2	ПАН-1200-Pt-T (ГДС* BASF)	P1000(BASF)	1,0	0,79	0,645	0,574	18	160**
3	<mark>ПАН-<u>900/сажа</u> Pt-T</mark> (ГДС* BASF))	P1000(BASF)	0,72	0,81	0,660	0,600	16	180
4	<mark>ПАН-<u>900/сажа</u> Pt-T</mark> (ГДС* BASF))	P1000(BASF)	0,72	0,82	0,650	0,564	15	160
5	<mark>ПАН-1200-Pt-МК</mark> (ГДС BASF)	P1000(BASF)	0,2	0,82	0,617	0,514	20	180**
6	<mark>ПАН-1200-Pt-МК</mark> (ГДС BASF)	P1000(BASF)	0,2	0,82	0,595	0,480	22	160
7	P1000(BASF)	ПАН-900/сажа-Рt- MK, (ГДС BASF)	1,0	0,89	0,590	0,513	17	160
8	P1000(BASF)	ПАН-900/сажа-Рt- МК, (ГДС BASF)	1,0	0,89	0,607	0,528	17	180
9	ПАН- <u>900</u> /сажа-Pt-T (ГДС BASF)	ПАН-900/сажа-Pt-T (ГДС BASF)	1,0	0,86	0,590	0,520	15	180
10	ПАН- <u>900/</u> сажа-Pt-T (ГДС BASF)	ПАН-900/сажа-Pt-T (ГДС BASF)	1,0	0,86	0,565	0,500	16	160

* ГДС – газодиффузионный слой; **pecypc > 450 часов без потерь U

ПАН/ПВП-50/50 после экстакции: СЭМ, срез, волокна



ПАН/ПВП/сажа (Ketjenblack EC-600)- 82/12/6 до и после экстр+250 С



ПЭМ-изображения частиц сажи в мате ПАН-сажа Ketjenblack EC600 (5% вес.)



б)



ПЭМ-изображения (а), нити полимера, (б), дифракционная картина от композита



ПЭМ-изображения платинированных нитей на мате ПАН-900-сажа Ketjenblack EC600 (5% вес.): а-дифракционная картина б) – пучки нитей с густым покрытием, , г-частица сажи





в)

ПЭМ-изображения платинированных нитей на мате ПАН-900-сажа Ketjenblack ЕС600 (5% вес.) после обработки 0,1% раствором тефлона AF и отжига при 250 °C

б)

г)

0 nm





в)

Поляризационные характеристики МЭБ на основе электродов из Pt-нетканого материала ПАН-900/сажа и PEMEAS при 160 °C



ПЛАНЫ НА БЛИЖАЙШИЕ ГОДЫ:

синтезировать и исследовать возможность ЭС полимеров с высокой микропористостью (PIM-polymers intrinsic micriporosity) в качестве основы для получения высокопористых ЭС углеродных волокон, пригодных для использования в качестве газодиффузионного носителя платины в каталитичесих матах для катодов ВТТЭ на ПБИ-О-ФТ мембране



[a] Barrer = $\times 10^{-10}$ cm³(STP) cm⁻¹s⁻¹ cmHg⁻¹; [b] SA = BET surface area of powdered sample. [c] Not measured.

Для сравнения: P(O₂) ПАН < 0,1 Barrer, пористость волокон в мате (SA)< 10 м²/г. Электроформование PIM – полимеров не описано, однако, если получить из них нановолокнистые маты с диаметром волокон 50-250 нм, то после графитизации их <u>пористость и газопроницаемость на 2-3 порядка будет превышать</u> аналогичные показатели пиролизованного ПАН, что позволит создать практически идеальный материал для газодиффузионного катода ВТТЭ на ПБИ-О-ФТ мембране





СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!





