

УДК 621.352.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Нурбаев Е.А.<sup>1</sup>, Адайхан С.<sup>2</sup>

[Yellowna9@gmail.com](mailto:Yellowna9@gmail.com)

Магистрант<sup>1</sup>, докторант<sup>2</sup> ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Бекмырза К.Ж.

Целью работы является разработка новых типов каталитических систем, на основе халькогенидов кобальта [2, 3] и исследование их структурных, электрохимических и мощностных характеристик.

С помощью рентгеноструктурного анализа состава смеси  $\text{CoTe}_2$  и  $\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2$  (см. рис. 1) установлена однофазность синтезированных образцов. Дифракционный состав описывается смесью  $\text{CoTe}_2$  и  $\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2$  в примерно равных количествах (рис.1.)

Изготовление мембранно-электродных блоков (МЭБ) осуществлено на основе мембраны «Нафийон» XL путем нанесения 20% халькогенида кобальта на катод, а на анод коммерческий катализатор 20% Pt-Ru (1:1) фирмы E-TEK. МЭБ представляет собой плотноупакованную

сборку, включающую в себя мембрану, находящуюся между катодным и анодным газодиффузионными слоями (ГДС) с нанесенными на них катодным и анодным каталитическим слоем соответственно.

Для изготовления МЭБ использовали мембрану NafionXL толщиной 28 мкм, а также катодный и анодный газодиффузионные электроды.

Для приготовления катодных каталитических чернил использовали катализатор АП-2071 на основе CoTe, а для приготовления анодных каталитических чернил использовали коммерческий катализатор E-TEKPtRu на саже XC-72 (Cabot) – PtRu (1:1)/C с содержанием металлов платиновой группы 20%.

Для изготовления катодных газодиффузионных электродов использовали чернила следующего состава: катализатор АП-2071 - 94 мг, водно-спиртовой раствор полимерного электролита Nafion DuPont, концентрацией 15 % масс, плотностью  $0,86 \text{ г см}^{-3}$  – 0,51 мл, вода деионизованная - 2 мл, изо-пропанол - 4 мл.

Аналогичным образом готовили анодные газодиффузионные электроды. Газодиффузионные аноды содержали катализатор PtRu/C (содержание металлов  $1,25 \text{ мг см}^{-2}$ ) и иономер нафийон в количестве  $3,5 \text{ мг см}^{-2}$ . Формирование МЭБ производили горячим прессованием анодного и катодного газодиффузионных электродов к протон-проводящей мембране.

Для исследования были взяты образцы нанокластерных Co-Te и Co-Se катализаторов, приготовленных путем нанесения соответствующих металлокомплексных прекурсоров на поверхность сажи VulcanXC-72 с последующим термическим разложением в атмосфере водорода при температуре 450 – 500°C.

Электрохимические измерения проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку площадью  $\sim 10 \text{ см}^2$ , а в качестве электрода сравнения - Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Рабочим электродом служил вращающийся дисковый электрод из стеклоуглерода ( $S = 0.07 \text{ см}^2$ ), который перед нанесением дисперсного слоя катализатора полировали и промывали горячим щелочным раствором и водой. Навеску синтезированного катализатора смешивали с водой и добавляли раствор Нафийона (Aldrichsol.5%) из расчета 15 % от массы катализатора. Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке, а затем с помощью микропипетки наносили аликвоту этой суспензии на диск из стеклоуглерода (из расчета содержания халькогенида 100 - 200 мкг  $\text{см}^{-2}$ ) и высушивали на воздухе при 60°C. В качестве электролита использовали 0.5 M раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, приготовленный из особо чистой серной кислоты и дважды дистиллированной воды. Для продувки раствора аргоном и насыщения его кислородом использовали баллонные газы. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Кинетику электровосстановления молекулярного кислорода исследовали методом измерения вольтамперных кривых в диапазоне потенциалов 0.9 - 0.2В со скоростью 5 мВ  $\text{с}^{-1}$  при скоростях вращения электрода от 600 до 2500 об  $\text{мин}^{-1}$ . Все электрохимические измерения проводили с использованием автоматического потенциостата ЭЛ-02.06, сопряженного с персональным компьютером. Полученные экспериментальные данные обрабатывали с помощью стандартных компьютерных программ.

Тестирование МЭБ проводили в макетах ВВТЭ в испытательных топливных ячейках ElectroChem (США) с рабочей площадью  $5 \text{ см}^2$  на испытательном стенде G40 (Hydrogenics. Канада) и потенциостате Элинс.

Со стороны катода подавали кислород без дополнительного увлажнения и без избыточного давления со скоростью 200 мл  $\text{мин}^{-1}$ . Со стороны анода подавали водород со скоростью 200 мл  $\text{мин}^{-1}$  при температуре 25°C. Подробности изготовления электродов приведены ниже (см. разделы 7 и 8). Разрядные характеристики ВВТЭ оценивали в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА записывали в интервале от напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) до 0В со скоростью развертки 2.5 мВ  $\text{с}^{-1}$  с использованием потенциостата Элинс. Измерение разрядных характеристик МЭБ проводили после выведения

последнего на рабочий режим путем длительного циклирования в интервале напряжений от НРЦ до 0В.

Средний состав синтезированного катализатора CoTe/C в исходном состоянии (т.е. до электрохимических испытаний), рассчитанный по данным энергодисперсионного анализа, составляет 3.006 ат. % для Co и 5.82 ат. % для Te; таким образом, соотношение Co: Te = 1: 1,93. В соответствии с приведенной формулой синтезированного соединения соотношение кобальта и теллура должно составлять 1: 1.66. Таким образом, можно заключить, что наблюдается хорошее согласие между результатами синтеза и реальным содержанием компонентов в синтезированном образце катализатора CoTe/C.

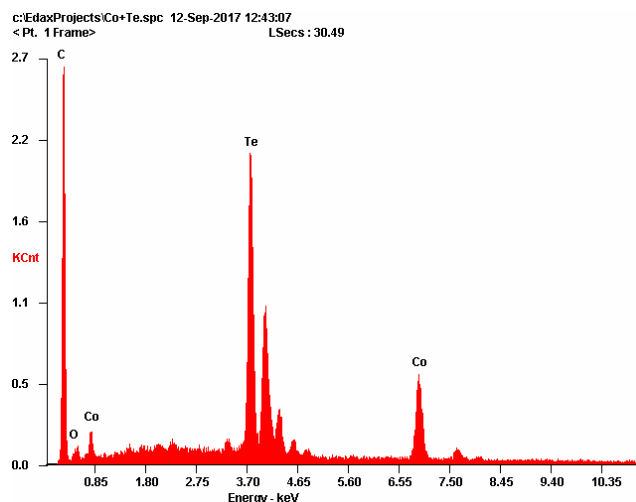


Рис. 1 Дифракционный состав смеси CoTe<sub>2</sub> и Co<sub>1.11</sub>Te<sub>2</sub>

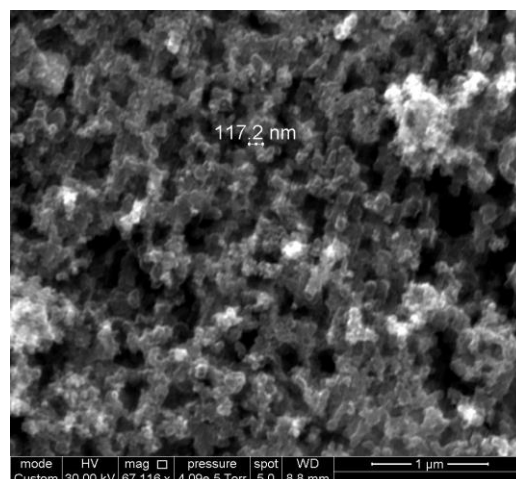


Рис. 2. Микрофотография образца катализатора CoTe/C (по данным SEM)

Исходя из микрофотографий образца, размер частиц катализатора CoTe/C составляет от 20 до 117 нм (рис. 2). Фазовый состав металл-халькогенидного катализатора CoTe, нанесенного на высокодисперсную сажу, определяли методом рентгенофазового анализа (XRD). Дифракционный состав описывается смесью CoTe<sub>2</sub> и Co<sub>1.11</sub>Te<sub>2</sub> в примерно равных количествах. Эти фазы отличаются симметрией. Размер зерен (при усреднении по всем фазам) получается примерно 34 нм, но с большим напряжением решетки. Если найти неперекрывающиеся пики CoTe<sub>2</sub>, то размер кристаллитов этой фазы составляет примерно 20 нм.

Таким образом, результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM) хорошо коррелируют с результатами расчета размера кристаллитов, полученными из дифракционных данных.

Для установления электровосстановительных свойств катализатора CoTe/C были изучены их вольтамперные характеристики в среде в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На рис. 3 (а) представлены вольтамперные зависимости электровосстановления кислорода на катализаторе CoTe/C, полученные при различных скоростях вращения электрода. Видно, что с увеличением скорости вращения электрода увеличивается предельный ток электровосстановления кислорода.

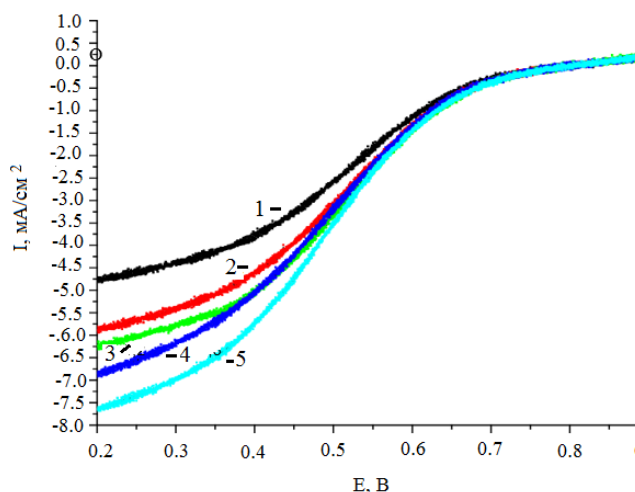


Рисунок 3 - (а). Вольтамперные кривые восстановления кислорода на CoTe/C катализаторе в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скоростях вращения ТПВДЭ (об мин<sup>-1</sup>): 620 (1), 1100 (2), 1400 (3), 2000 (4), 2500 (5).

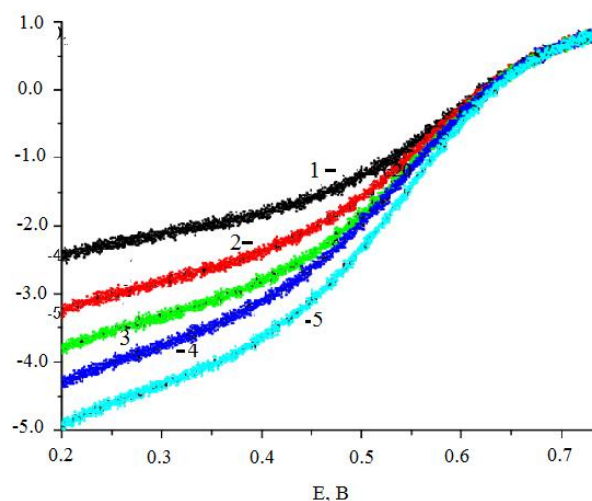


Рисунок 3 - (б). Вольтамперные кривые восстановления кислорода на CoSe/C катализаторе в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скоростях вращения ТПВДЭ (об мин<sup>-1</sup>): 620 (1), 1090 (2), 1400 (3), 2070 (4), 2500 (5).

Следует отметить, что представленные зависимости были сняты, начиная от потенциала 0.9 В, хотя, как отмечалось выше, в этой области потенциалов наблюдались заметные токи окисления катализатора в фоновом растворе. Как следует из экспериментальных данных, присутствие кислорода в электролите, по-видимому, подавляет эти токи. В то же время реальной точкой отсчета начала восстановления кислорода следует считать потенциал 0.7 В. Как будет показано ниже, при снятии вольтамперной зависимости в единичном ТЭ бестоковый потенциал в присутствии кислорода на катализаторе CoTe/C устанавливается равным 0.66 В, что близко к потенциалу начала окисления катализатора (см. рис. 3а). Значения плотностей тока, близких к предельным, соответствуют теоретическим плотностям тока, при которых электровосстановление кислорода происходит с участием 4-х электронов, т.е. до воды, как это наблюдается и для катализатора Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> описанного в [2].

Аналогичные вольтамперные зависимости в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, насыщенном кислородом, наблюдаются и в случае катализатора CoSe/C (см. рис. 3 (б)).

Исследование вольтамперной характеристики МЭБ с катодным катализатором на основе CoTe/C показало, что в отсутствие кислорода токи при включении нагрузки отсутствуют, т.е. таким образом изготовленный ТЭ не работает, что хорошо видно из рис. 4.

Исследование энергетических параметров МЭБ с катодом на основе синтезированных нами катализатора CoTe/C проводили путем изучения их вольтамперной и мощностной характеристик, изображенных на рис.5.

На рис. 5 представлены вольтамперная (синяя кривая) и мощностная (красная кривая) характеристики МЭБ с вышеуказанными каталитическими и ГДС слоями при скорости прокачки водорода и кислорода 200 мл мин<sup>-1</sup>. Наблюдаемые вольтамперные (1) и мощностные (2) характеристики (рис. 2) является характеристиками зависимости напряжений между анодом и катодом ТЭ и плотностями токов, а также плотностями мощности генерируемые в цепи, в результате протекания электрохимических реакций в приэлектродных областях.

Как видно из рисунка 5, максимальная удельная мощность 3.25 мВт см<sup>-2</sup> соответствует напряжению на топливном элементе  $U = 0.2$  В. Однако, видно, что в широком диапазоне напряжений, а именно от 0.6 В до 0.15 В, удельная мощность изменяется незначительно и составляет 2.5 – 3.25 мВт см<sup>-2</sup>, что вполне совместимо с требованиями предъявляемым к ТЭ.

Таким образом, результаты, полученные непосредственно в единичном ТЭ хорошо согласуются с электрохимическими характеристиками, зарегистрированными для катализатора CoTe/C (в тонких слоях) методом тонкопленочного вращающегося дискового электрода (ТПВДЭ).

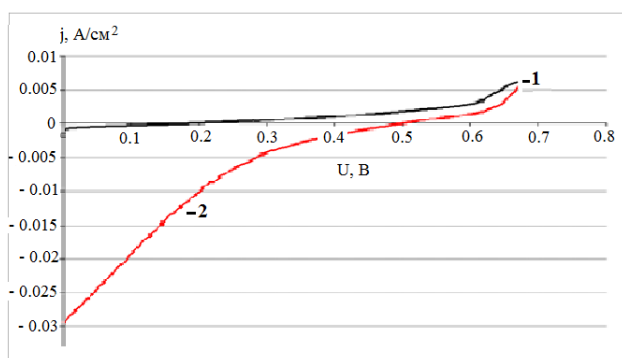


Рисунок 4 - Вольтамперограммы системы водород-кислород (кривая - 1) и водород-азот (кривая - 2).

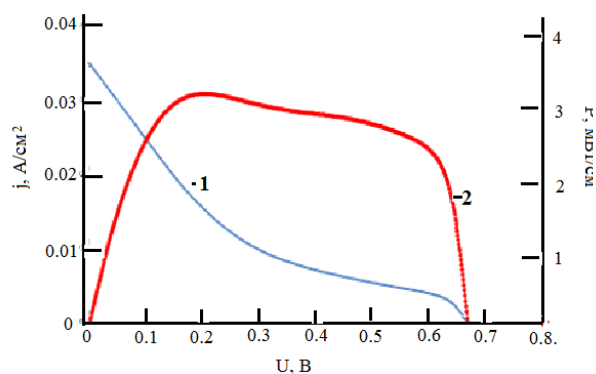


Рисунок 5 - Вольтамперная (1) и мощностная (2) характеристики МЭБ с катодом на основе катализатора CoTe/C.

### Заключение

В работе была предпринята попытка оценить активность катализаторов на основе халькогенидов кобальта непосредственно в единичной топливной ячейке ВВТЭ при использовании их в качестве каталитических слоев, нанесенных на ГДС кислородного электрода.

Разработан новый метод синтеза исходного кластера  $\text{Co}_3(\text{PhTe})_5(\text{CO})_4$  для получения электрокатализатора восстановления кислорода.

Получен новый наноразмерный катализатор восстановления кислорода CoTe/C и изучены его физико-химические и структурные характеристики.

Показано, что катализатор CoTe/C в водном растворе серной кислоты подвергается электроокислению при потенциалах выше 0.7 В, что снижает его бестоковый потенциал в реальном ТЭ.

Впервые получены результаты о возможности использования непосредственно теллурида кобальта в качестве катодного катализатора в ТЭ.

Установлена толерантность катализатора CoTe/C к реакции электроокисления метанола.

### Список использованных источников

1. Adina Morozan, Bruno Josselme and Serge Palacin. Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 1238–1254.
2. Jahangir Masud and Manashi Nath. Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> Nanostructures as Catalysts for Oxygen Reduction Reaction with High Methanol Tolerance // *ACS Energy Lett.* 2016. V. 1. P. 27–31.
3. Parisa Nekooi, Marzieh Akbari, Mohammad K. Amini. CoSe nanoparticles prepared by the microwave-assisted polyol method as an alcohol and formic acid tolerant oxygen reduction catalyst // *International journal of hydrogen energy.* 2010. V. 35. P. 6392- 6398.
4. Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria. *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 495-503.
5. Yu.V. Torubaeв, A.A. Pasynskii, P. Mathur, Organotellurium- Halides: New Ligands for the Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. N. 5-8. P. 709-721.
6. Pasynskii A.A.; Torubaeв Yu.V.; Lysenko K.A.; Lyakina A.Yu.; Dobrokhotoва Zh. V., Novotortsev V. M. Features of the synthesis, molecular structure, and thermal decomposition of pentakis (phenyl tellurido) tetracarbonyltricobalt cobalt  $\text{Co}_3(\text{CO})_3(\eta\text{-CO})(\eta\text{-TePh})_5$ . *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 1998. V. 43. P.939-944.