

ПАЛЛАДИЙ КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТПЭ

Григорьев С.А.*, Лютикова Е.К., Фатеев В.Н.

Институт водородной энергетики и плазменных технологий Российского научного центра "Курчатовский институт", пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

* Факс: +7 (095) 196 62 78

E-mail: S.Grigoriev@hepti.kiae.ru

Введение

Одной из задач, которую необходимо решить для коммерциализации топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), является разработка неплатиновых электрокатализаторов для них. Сегодня в качестве электрокатализатора кислородной и водородной реакций в топливных элементах с ТПЭ используется, в основном, платина. Однако стоимость платины достаточно велика, а ее запасы в природе весьма ограничены. В связи с последним ожидается, что с началом широкомасштабного производства топливных элементов стоимость платины на рынке существенно возрастет. Безусловно, вышеперечисленные факты сдерживают коммерциализацию топливных элементов. Таким образом, существует реальная потребность в разработке неплатиновых катализаторов. Одним из основных кандидатов на эту роль является палладий. Электрохимическая активность палладия достаточно высока, при этом палладий в 4 раза дешевле платины и запасы палладия в природе велики.

Целью настоящей работы является разработка нано-структурных электрокатализаторов для водородного электрода топливного элемента с ТПЭ.

Методика эксперимента

В рамках данной работы проводился сравнительный анализ различных методов синтеза палладиевого катализатора, таких как восстановление палладия из его солей формальдегидом, муравьиной кислотой, этиленгликолем, борогидридом натрия, а также в токе водорода. В качестве носителя катализатора были использованы Vulcan XC-72, ацетиленовая сажа АД-100 (производимая в России), углеродные нано-трубки и нано-волокна, а также другие виды углерода. Для предотвращения автокаталитического роста частиц был применен поливинилпирролидон.

Наилучшие характеристики показали образцы платино-палладиевого и палладиевого катализаторов (10-40% масс.) на углеродном носителе Vulcan XC-72 и углеродных нано-трубках, восстановленные формальдегидом с

добавлением этиленгликоля. Площадь поверхности катализатора, измеренная потенциодинамическим методом, составила более 60 м²/г.

С использованием синтезированного платино-палладиевого катализатора на носителе Vulcan XC-72 с различным соотношением платина/палладий были изготовлены и успешно испытаны мембранно-электродные блоки. Наилучшие характеристики показал катализатор с Pt 5% масс. + Pd 5% масс. Так, например, плотность тока топливного элемента при напряжении 0.7 В составила более 1 А/см² (см. Рис. 1).

Кроме того, были успешно испытаны мембранно-электродные блоки на основе катализатора Pd10/V (Рис. 1). Ресурс работы этого катализатора, достигнутый на настоящий момент, составил более 200 часов.

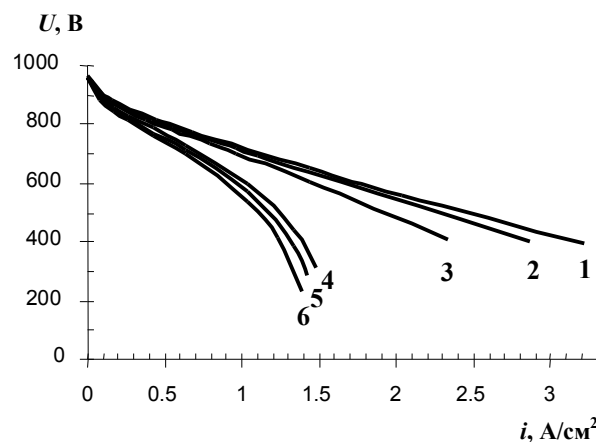


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики топливного элемента с ТПЭ с различными электрокатализаторами. $S_{\text{тэ}}=7 \text{ см}^2$, мембрана Nafion-112 (50 мкм), газодиффузионный слой 280 мкм, $P_{\text{O}_2(\text{возд.})}=3.0 \text{ Атм}$, $P_{\text{H}_2}=2.5 \text{ Атм}$, $t=75^\circ\text{C}$.

Катодный катализатор: Pt40/V10 (0.5 мг/см² Pt).

Анодный катализатор:

1, 4 – Pt40/V (0.5 мг/см² Pt);

2, 5 – PtPd10/V (0.125 мг/см² Pt-Pd);

3, 6 – Pd10/V (0.125 мг/см² Pd);

(V – Vulcan XC-72; V10 – Vulcan XC-72 с 10 масс. % фторопласта; 1-3 – H₂O₂; 4-6 – H₂-воздух).

Математическая модель

Кроме экспериментальной работы была разработана физико-химическая модель топливного элемента с ТПЭ с электрокаталитическим слоем на основе неплатиновых (или со сниженным содержанием платины) электрокатализаторов.

Для описания электрокаталитического слоя был применен ряд новых подходов, таких как теория перколяции, теория смачивания и др. Протонный ток в мембране и электрокаталитическом слое рассчитывался с использованием уравнения Нернста-Планка. Тепловые процессы описывались соответствующими уравнениями теплопереноса. Для описания массопереноса в каналах биполярной пластины и газодиффузионных слоях было применено уравнение Стефана-Максвелла. Распределения газовых потоков в каналах описывались при помощи уравнения Навье-Стокса для квазистационарного потока. Для решения задачи использовалось оригинальное программное обеспечение, разработанное авторами.

С использованием модели были даны рекомендации по структуре и составу электрокаталитических слоев на основе двойных и тройных твердых растворов платины, палладия и других металлов.

Экспериментальные данные, полученные с использованием различных электрокаталитических слоев, достаточно хорошо подтверждают результаты расчетов.

Выводы

Таким образом, в результате проделанной работы был синтезирован электрокатализатор на основе палладия с высокой активностью и удельной поверхностью при сниженном расходе металлов платиновой группы.

Благодарность

Данная работа была частично поддержана за счет средств гранта INTAS № 04-83-2585.