

# Porowatość oraz powierzchnia właściwa modyfikowanych tlenkiem grafenu i ditlenkiem tytanu past na elektrody gazodyfuzyjne polimerowych ogniw paliwowych\*)

Marek Malinowski<sup>1), \*\*)</sup>, Agnieszka Hreniak<sup>1)</sup>, Agnieszka Iwan<sup>1)</sup>, Ludwika Lipińska<sup>2)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.538](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.538)

**Streszczenie:** Zsyntetyzowano proszki  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  modyfikowany winylo-trimetoksysilanem), a następnie na bazie proszku węglowego sporządzono pasty zawierające modyfikatory w postaci niezredukowanego tlenku grafenu (GO) i proszków wytworzonych z udziałem  $\text{TiO}_2$ . Oznaczano powierzchnię właściwą i porowatość otrzymanych past węglowych oraz stosowanych dodatków. Stwierdzono, że najlepsze właściwości fizyczne wykazywały pasty modyfikowane tlenkiem grafenu lub  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$ .

**Słowa kluczowe:** ogniwa paliwowe, elektrody gazodyfuzyjne, tlenek grafenu, ditlenek tytanu, powierzchnia właściwa, porowatość.

## Study on porosity and surface area of the mixtures of graphene oxide and $\text{TiO}_2$ modified gas diffusion electrodes for polymer fuel cells

**Abstract:** The syntheses of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  modified with vinyltrimethoxysilane) powders have been carried out.  $\text{TiO}_2$  containing powders and non-reduced graphene oxide (GO) were then used to prepare the mixtures based on carbon powder. Surface area and porosity of the obtained carbon mixtures and additives were determined. The mixtures modified with graphene oxide and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  showed the most favourable physical properties.

**Keywords:** fuel cells, gas diffusion electrodes, graphene oxide, titanium dioxide, surface area, porosity.

Ogniwa paliwowe (OP) to urządzenia elektrochemiczne umożliwiające bezpośrednie przetwarzanie energii chemicznej w energię elektryczną. Ogniwa, jako ekologiczne źródła energii, charakteryzują się cichą pracą i bardzo wysoką sprawnością. Zalety ogniw paliwowych są wykorzystywane w szerokim zakresie zastosowań: od zasilania niewielkich urządzeń, takich jak telefony komórkowe i komputery przenośne, przez zasilanie samochodów, aż do zasilania elektrowni o dużej mocy [1].

Ogniwa paliwowe typu PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* lub *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) [2–5] są przeznaczone do aplikacji mobilnych i przenośnych. W wielu ośrodkach na świecie trwają intensywne

prace nad wykorzystaniem tego typu ogniw do napędu elektrycznych pojazdów zasilanych wodorem. Badania zmierzają w kierunku m.in. zmniejszenia ilości drogiego katalizatora platynowego stosowanego zarówno na anodzie, jak i na katodzie polimerowego ogniwa paliwowego.

Typowe polimerowe ogniwa paliwowe są złożone z wielu powtarzalnych elementów, połączonych w sposób szeregowy. Pojedyncze ogniwo jest zbudowane z przewodzącego jonowo polimeru (elektrolitu), katalizatora oraz z dodatkowych elementów pomocniczych – warstw gazodyfuzyjnych GDL (*Gas Diffusion Layer*), płytek bipolarnych oraz uszczelnień.

Oprócz elektrolitu, ważne ze względu na parametry elektryczne i sprawność ogniwa paliwowego są warstwy elektrodowe zawierające katalizator – do których często zalicza się również warstwę GDL – tworzące razem tzw. elektrody gazodyfuzyjne (GDE – *Gas Diffusion Electrode*) [6]. W polimerowych ogniwach paliwowych stosuje się zwyczajowo elektrody węglowe z katalizatorem platynowym lub ze stopami platyny, dzięki ich dobrym właściwościom elektrycznym, mechanicznym oraz przede wszystkim elektrokatalitycznym. Wysoka cena platyny

<sup>1)</sup> Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław.

<sup>2)</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa.

\*) Materiał zawarty w artykule prezentowano w ramach XIV Krajowej Konferencji Elektroniki w dniach 08–12 czerwca 2015 r. w DarłóWKu Wschodnim.

\*\*\*) Autor do korespondencji; e-mail: [m.mal@iel.wroc.pl](mailto:m.mal@iel.wroc.pl)

przyczynia się do minimalizowania jej ilości, niezbędnej do przeprowadzenia wydajnego procesu elektrochemicznych reakcji redukcji i utleniania. Powyższe rozwiązanie stosuje się ponieważ:

- dzięki wykorzystaniu węgla powierzchnia właściwa elektrody znacznie się zwiększa;
- technologia produkcji staje się łatwiejsza;
- w warunkach pracy ogniwa paliwowego węgiel ma wystarczającą przewodność elektryczną i dostateczną stabilność chemiczną;
- elektrody węglowe z katalizatorem są stabilniejsze pod względem jakości i trwałości stopnia dyspersji katalizatora niż jakiegokolwiek inne elektrody niezawierające węgla.

Nowym, interesującym materiałem do zastosowania w charakterze dodatku do elektrod ogniwo polimerowych jest grafen. Jako dodatki wykorzystuje się również inne alotropowe odmiany węgla – nanorurki węglowe oraz fulereny [7].

Ze względu na funkcje pełnione przez różne odmiany węgla użytego w warstwach elektrodowych ogniwo paliwowych, ważne jest maksymalne rozwinięcie powierzchni właściwej tych elektrod oraz zwiększenie udziału mikroporów w całkowitej strukturze materiału elektrodowego. Rozwiązanie takie pozwala na istotne zwiększenie elektrochemicznej powierzchni właściwej katalizatora oraz przeciwdziała tworzeniu się aglomeratów jego cząstek, zwłaszcza wtedy, gdy cechują się one wymiarami nanometrycznymi.

Celem pracy było wytworzenie past do zastosowania w charakterze warstw elektrodowych w polimerowych ogniwach paliwowych oraz ocena ich porowatości i powierzchni właściwej na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji i desorpcji. Modyfikatorami standardowego proszku węgla amorficznego były: niezredukowany tlenek grafenu GO (*Graphene Oxide*), niemodyfikowany  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  z grupami organicznymi ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$ ) [8].

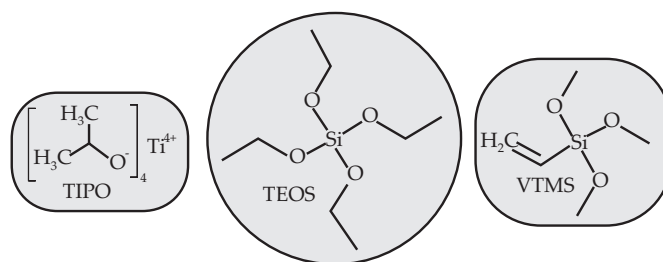
W pracy [8] przedstawiono wyniki badań powierzchni właściwej i porowatości oraz właściwości optycznych proszków  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$ . Niniejszy artykuł dotyczy przede wszystkim badań past przeznaczonych na elektrody gazodiffuzyjne zawierające m.in. wybrany i scharakteryzowany dodatek  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$ .

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Budowę chemiczną prekursorów zastosowanych do syntezy proszków  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$ , metodą zol-żel, przedstawia rys. 1.

W badaniach wykorzystano niezredukowany tlenek grafenu (GO, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych), prekursorzy TIPO [izopropanolan tytanu(IV)], TEOS (tetraetoksylan) i VTMS (winylotrimetoksylan, Alfa Aesar), proszek węglowy Vulcan XC72R (Ca-



Rys. 1. Budowa prekursorów: TIPO [izopropanolan tytanu(IV)], TEOS (tetraetoksylan) i VTMS (winylotrimetoksylan)

Fig. 1. Chemical structure of the applied precursors i.e. TIPO [titanium(IV) isopropoxide], TEOS (tetraethyl orthosilicate), VTMS (vinyltrimethoxysilane)

bot Corporation), czernią platynową (platyna w postaci proszku, Mennica Metale Szlachetne), roztwór Nafion® 527122 (Sigma-Aldrich), amoniak (Avantor Performance Materials Poland), 96 % alkohol etylowy cz.d.a. (Alchem Grupa).

### Synteza $\text{TiO}_2$

W celu otrzymania proszku  $\text{TiO}_2$  poddano hydrolizie prekursor – izopropanolan tytanu(IV) (TIPO), w temperaturze pokojowej. TIPO ( $4,5 \text{ cm}^3$ ) mieszano z roztworem alkoholu etylowego (96 %, POCh,  $21 \text{ cm}^3$ ) i wodą destylowaną ( $3,5 \text{ cm}^3$ ) za pomocą mieszadła magnetycznego przez 6 h. Otrzymany materiał suszono w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewano w temp.  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  w ciągu 1 h. Uzyskano proszek o strukturze krystalograficznej anatazu, szczegółową charakterystykę zamieszczono w [9].

### Synteza $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  z grupami organicznymi otrzymano w wyniku połączenia produktów powstałych z równolegle przeprowadzonej prehydrolizy prekursorów: tytanianowego i krzemianowego [8]. Mieszano izopropanolan tytanu(IV) (TIPO,  $2 \text{ cm}^3$ ) z alkoholem etylowym (96 %,  $7 \text{ cm}^3$ ) i wodą destylowaną ( $3,5 \text{ cm}^3$ ) oraz tetraetoksylan (TEOS,  $2 \text{ cm}^3$ ) z winylotrimetoksylanem (VTMS,  $2 \text{ cm}^3$ ). Syntezę  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  prowadzono w temperaturze pokojowej, mieszając produkty prehydrolizy w roztworze etanolu ( $21 \text{ cm}^3$ ) z wodą destylowaną ( $7 \text{ cm}^3$ ) przez 5 h w obecności katalizatora –  $\text{NH}_3$  (POCh,  $4 \text{ cm}^3$ ). Otrzymany materiał suszono w temperaturze pokojowej. Szczegółową charakterystykę wytworzonego proszku  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  przedstawiono w [8].

### Synteza i charakterystyka GO

Tlenek grafenu otrzymano zmodyfikowaną metodą Hummersona [10]. Surowcem wyjściowym był grafit termicznie ekspandowany o dużych płatkach (Asbury Carbons, rozmiar płatek:  $300\text{--}425 \text{ }\mu\text{m}$ ). Oczyszczony pro-

dukt charakteryzowano metodami: analizy spaleniowej, spektroskopii Ramana i mikroskopii SEM. Zawartość tlenu w otrzymanym GO wynosiła 45 %. Widmo ramanowskie było typowe dla tlenku grafenu, charakteryzowało się wysokimi pasmami D i G, znacznie poszerzonymi i pokrywającymi się, z tworzącym się między nimi tzw. „siodłem”. W zakresie liczb falowych 2400–3200 można zaobserwować pasma o małej intensywności, tworzące 3 rozseparowane mody [11]. Zdjęcia SEM wykazały, że płatki są bardzo cienkie i duże, o rozmiarach liniowych 60–100  $\mu\text{m}$ , a ich krawędzie są regularne i gładkie.

### Przygotowanie past na elektrody gazodyfuzyjne

Pasty na elektrody gazodyfuzyjne przygotowywano na drodze mieszania poszczególnych składników w celu jednorodnego zdyspergowania cząstek platyny i stosowanych dodatków [12]. Wykorzystano proszek węglowy Vulcan XC72R (0,33 g) oraz czerń platynową (0,140 g). Cząstki Pt rozprowadzano w wodzie dejonizowanej (0,5 g) i mieszano z proszkiem węglowym, po czym do mieszaniny dodawano alkohol etylowy (96 %, 4,8 g). Następnie, po wstępnym wymieszaniu i schłodzeniu mieszaniny poniżej 0 °C, w celu zapobieżenia tzw. zjawisku spalania katalizatora dodawano roztwór Nafionu (20 %, 1,16 g). Całość mieszano w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem generatora ultradźwięków i mieszadła magnetycznego ok. 15 min. Kolejne pasty przygotowywano dodając do mieszaniny, przed dodaniem Nafionu, związki modyfikujące:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  oraz GO w ilości, odpowiednio, 0,1 g, 0,1 g i 0,022 g.

### Metodyka badań

Właściwości fizyczne uzyskanych past węglowych wyznaczano na podstawie wykonanych izoterm adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze skroplenia tego gazu. W tym celu wykorzystano analizator powierzchni właściwej i porowatości Micromeritics ASAP 2020 oraz teorie opisujące zjawiska sorpcji fizycznej: Brunauera, Emmetta i Tellera (BET); Baretta, Joynera i Halendy (BJH); t-Plot i Horvatha-Kawazoe [13]. Analiza kształtu izoterm umożliwia opisanie struktury badanych materiałów. Zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) wyróżnia się sześć głównych typów izoterm [14]. Proces wyznaczania izoterm adsorpcji zaczyna się w warunkach wysokiej próżni, następnie stopniowo dozuje się zadaną ilość azotu (lub innego gazu stosowanego jako adsorbat) i po każdym dozowaniu rejestruje wartość ciśnienia, przeliczaną następnie na objętość zaadsorbowanego gazu. Podczas stopniowego dozowania następuje wypełnianie centrów aktywnych materiału (adsorbentu), począwszy od najmniejszych porów, i utworzenia pierwszej warstwy adsorbentu. Następnie zachodzi kondensacja azotu, prowadząca do powstania kolejnych warstw. Końcowym efektem jest całkowite wypełnienie wszystkich porów

i pokrycie powierzchni badanych materiałów w wyniku osiągnięcia ciśnienia nasycenia  $p/p^0 = 1$ . Wyznaczanie izoterm desorpcji przebiega w odwrotnej kolejności.

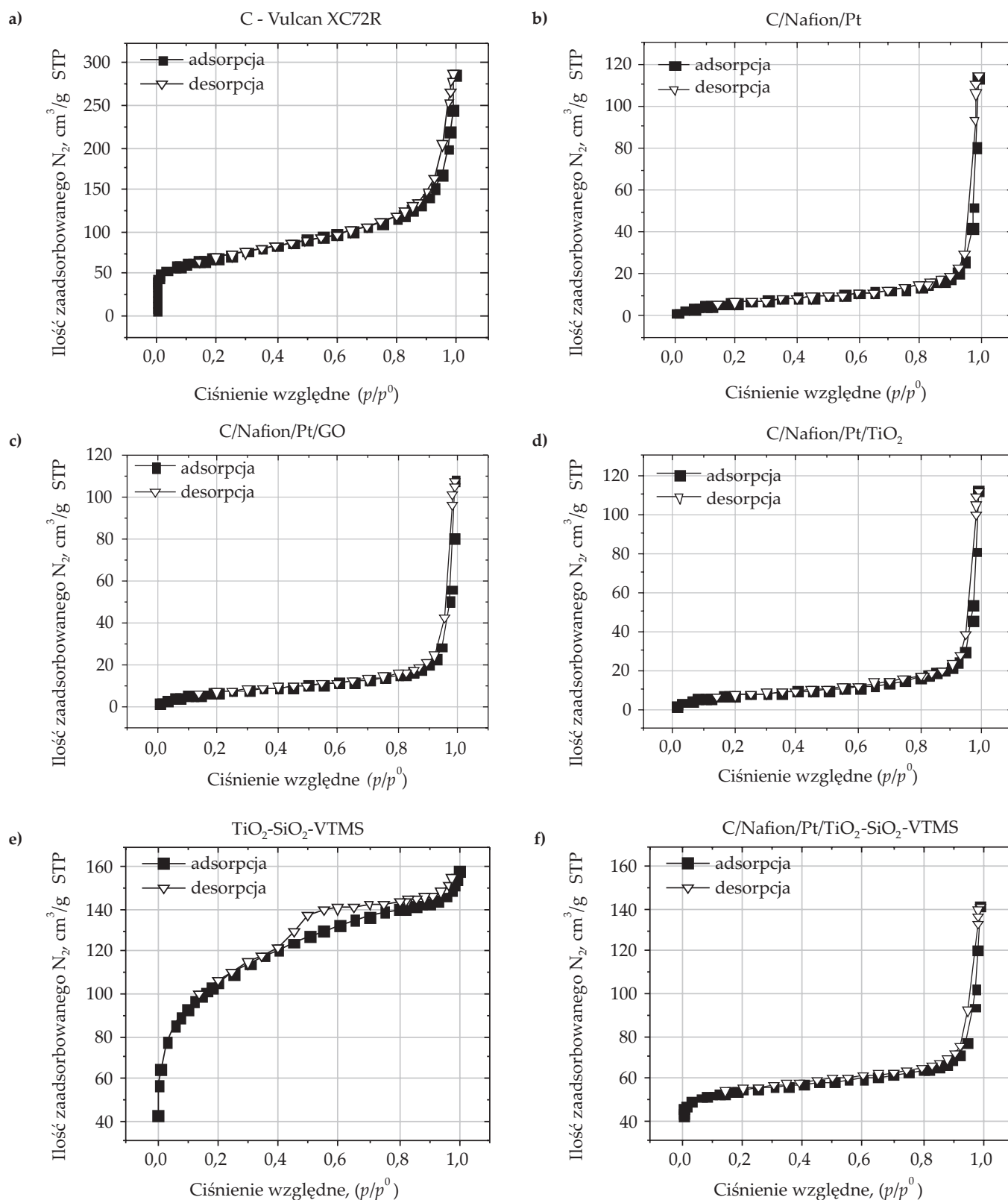
### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wprowadzone przez IUPAC typy izoterm pozwalają na szybkie sklasyfikowanie badanych materiałów na podstawie badań ich sorpcji fizycznej. Dodatkowo IUPAC dzieli materiały pod względem wielkości średnicy porów ( $d$ ) na trzy grupy: mikropory ( $d < 2$  nm), mezopory ( $2 < d < 50$ ) oraz makropory ( $d > 50$  nm) [14]. Rysunek 2 przedstawia izoterm adsorpcji azotu wytworzonych past węglowych.

Zgodnie z przyjętą klasyfikacją IUPAC proszek węglowy Vulcan cechuje się izotermą stanowiącą nałożenie izotermi typu I oraz typu II (rys. 2). Niemodyfikowana pasta GDE, wykonana na bazie proszku węglowego, charakteryzuje się – podobnie jak pasty modyfikowane  $\text{TiO}_2$  i GO – izotermą typu II (rys. 2). Izoterma typu I jest charakterystyczna dla materiałów mikroporowatych, natomiast izoterma typu II i III – dla materiałów makroporowatych. Oznacza to, że w zastosowanym proszku węglowym są obecne oba rodzaje porów, natomiast wykonana na jego bazie pasta, na skutek wprowadzenia Nafionu [15], nie zawiera struktury mikroporowatej. Izoterma typu III opisuje makroporowate materiały (C/Nafion/Pt/ $\text{TiO}_2$ , rys. 2), jednak jej kształt wynika z bardzo słabych oddziaływań adsorbat-adsorbent. Kolejny badany materiał, tj.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  charakteryzuje się izotermą będącą złożeniem izoterm typu IV z izotermą typu I (rys. 2). Izoterma typu IV, zawierająca charakterystyczną pętlę histerezy, opisuje systemy z udziałem mezoporów. Na podstawie przebiegu pętli histerezy jest możliwe opisanie kształtu porów. IUPAC wprowadziła cztery rodzaje pętli histerezy (oznaczonych od H1 do H4) [14, 16]. Pętli histerezy  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  przypisano typ H2, co oznacza, że w tym materiale przeważają pory o zmiennej średnicy, zawierające przewężenia. Na rys. 3 przedstawiono obliczone dla wybranych materiałów rozkłady objętości porów w funkcji ich szerokości. Obliczenia wykonano na podstawie teorii BJH z wykorzystaniem zarejestrowanych izoterm desorpcji. Uzyskane dane są zgodne z wynikami powyższej klasyfikacji izoterm adsorpcji. W wypadku elektrod polimerowych ogniwi paliwowych, na podstawie wyników badań powierzchni właściwej i porowatości, korzystne wydaje się wykorzystanie materiałów Vulcan XC72R oraz  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$ , ze względu na znaczny udział frakcji mikroporów.

W tabeli 1 przedstawiono obliczone wartości właściwości fizycznych past oraz związków modyfikujących  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$ .

Nośnik katalizatora – proszek węglowy Vulcan XC72R – charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą 249,2  $\text{m}^2/\text{g}$ . Powierzchnia ta zmniejszyła się w wyniku wprowadzenia związków modyfikujących. Pasta modyfikowana  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-VTMS}$  charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą (74,6  $\text{m}^2/\text{g}$ ),



Rys. 2. Izotermy adsorpcji azotu badanych materiałów: a) proszku węglowego Vulcan XC72R, b) pasty na bazie proszku węglowego Vulcan XC72R, Nafionu i platyny, c) pasty na bazie proszku węglowego Vulcan XC72R modyfikowanego tlenkiem grafenu, d) pasty na bazie proszku węglowego Vulcan XC72R modyfikowanego ditlenkiem tytanu, e) proszku TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS, f) pasty na bazie proszku węglowego Vulcan XC72R modyfikowanego TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS

Fig. 2. Adsorption isotherms of the investigated materials: a) carbon powder Vulcan XC72R, b) mixture based on carbon powder Vulcan XC72R, Nafion and platinum, c) mixture based on carbon powder Vulcan XC72R modified with graphene oxide, d) mixture based on carbon powder Vulcan XC72R modified with titanium dioxide, e) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS powder, f) mixture based on carbon powder Vulcan XC72R modified with TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS

**Tabela 1.** Całkowita powierzchnia właściwa (BET) oraz właściwości fizyczne mezo- i makroporów badanych próbek<sup>\*)</sup>

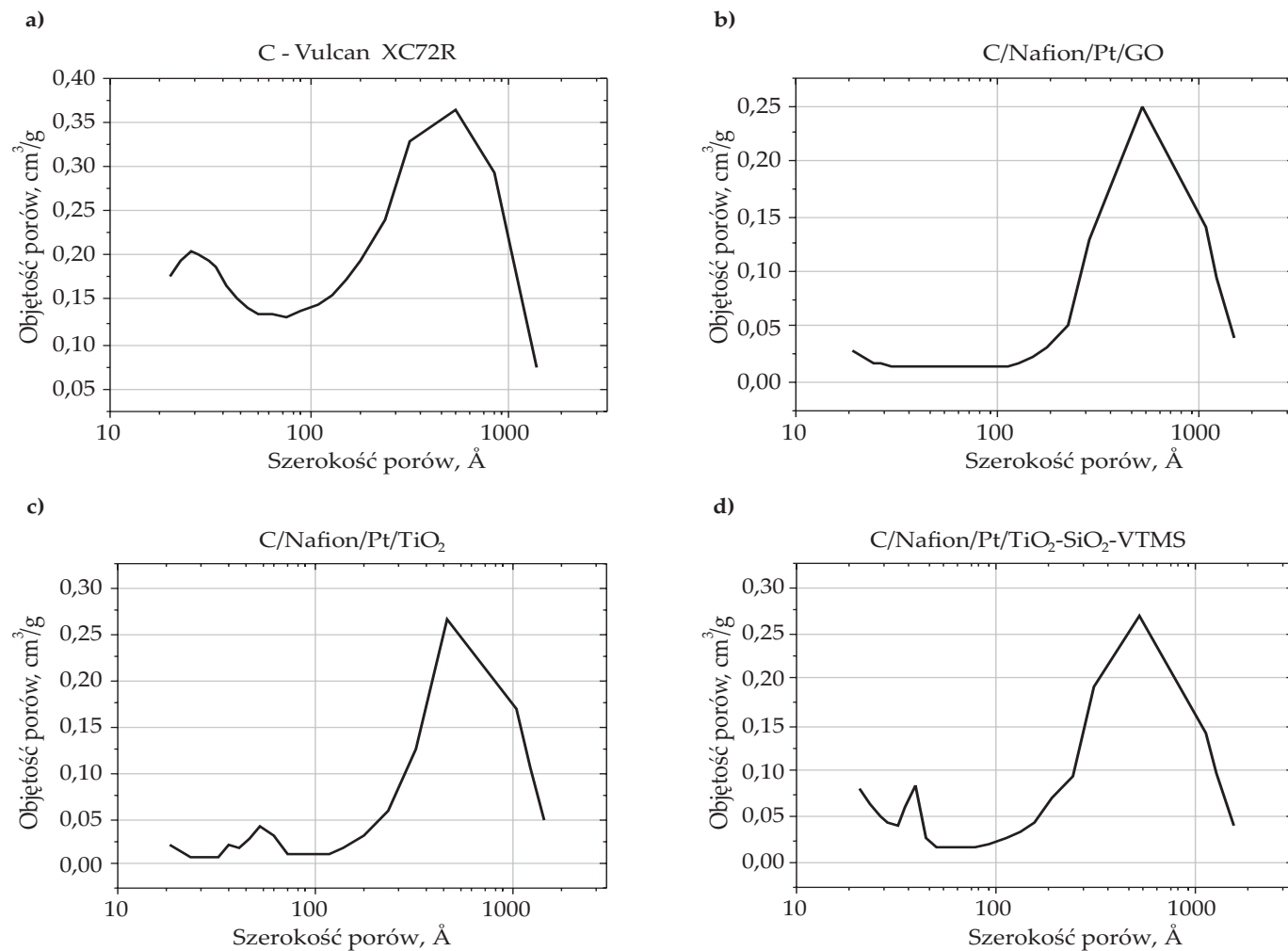
**Tabela 1.** BET surface area and physical parameters of meso- and macropores for the investigated samples<sup>\*)</sup>

Próbka	BET	BJH-adsorpcja		
	$S$ , m <sup>2</sup> /g	$A$ , m <sup>2</sup> /g	$V$ , m <sup>3</sup> /g	$d$ , nm
Vulcan XC72R	249,2	162,8	0,413	10,1
C/Nafion/Pt	25,9	28,0	0,177	25,3
C/Nafion/Pt/GO	36,9	45,0	0,180	16,1
C/Nafion/Pt/TiO <sub>2</sub>	27,8	29,0	0,174	24,0
C/Nafion/Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	74,6	54,1	0,213	15,7
TiO <sub>2</sub>	59,5	75,4	0,117	6,2
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -VTMS	321,9	156,3	0,146	3,7

<sup>\*)</sup>  $S$  – powierzchnia właściwa materiału,  $A$  – łączna powierzchnia właściwa porów,  $V$  – łączna objętość porów,  $d$  – średnia szerokość porów.

<sup>\*)</sup>  $S$  – specific surface area of the material,  $A$  – total pore specific surface area,  $V$  – total pore volume,  $d$  – average pore width.

a także najmniejszą średnią szerokością porów (15,7 nm) oraz największą ich objętością (0,213 m<sup>3</sup>/g), co jest efektem zastosowania modyfikatora TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS wykazującego dużą powierzchnię właściwą (321,9 m<sup>2</sup>/g) oraz dużą frakcję mikroporowatą. Jedynie w wypadku bazowego proszku węglowego – Vulcan XC72R – oraz modyfikatora TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS pomiary ujawniły występowanie mikroporów. Średnią szerokość mikroporów obliczano na podstawie teorii Horvatha-Kawazoe, natomiast całkowitą powierzchnię mikroporów – teorii t-Plot. Modyfikator TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią mikroporów równą 126,3 m<sup>2</sup>/g oraz średnią ich szerokością, równą 0,61 nm. W porównaniu z węglowym proszkiem bazowym (powierzchnia mikroporów 82,5 m<sup>2</sup>/g, średnia szerokość mikroporów 0,58 nm) materiały elektrodowe zawierające dodatek TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS charakteryzują się bardziej rozwiniętą strukturą mikroporów, co przekłada się na większe wykorzystanie platynowego katalizatora podczas działania ogniw paliwowych wskutek zwiększenia elektroche-



**Rys. 3.** Rozkład objętości porów: a) proszku węglowego Vulcan XC72R, b) pasty wykonanej na bazie proszku Vulcan XC72R z udziałem tlenku grafenu GO, c) pasty wykonanej na bazie proszku Vulcan XC72R z udziałem ditlenku tytanu TiO<sub>2</sub>, d) pasty wykonanej na bazie proszku Vulcan XC72R z udziałem TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS

**Fig. 3.** Pore volume distribution for: a) carbon powder Vulcan XC72R, b) mixture based on powder Vulcan XC72R modified with graphene oxide GO, c) mixture based on powder Vulcan XC72R modified with titanium dioxide TiO<sub>2</sub>, d) mixture based on powder Vulcan XC72R modified with TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS

micznej powierzchni właściwej. Ilość tego modyfikatora (jego stężenie w przewodzącej jonowo i elektronowo węglowo-naftionowej elektrodzie) należy jednak dobrać, uwzględniając fakt, że jest on izolatorem elektrycznym.

Tlenek grafenu zastosowany jako modyfikator bazowego proszku węglowego Vulcan spowodował zwiększenie powierzchni właściwej materiału elektrodowego do wartości 36,9 m<sup>2</sup>/g i zwiększenie porowatości (średnia szerokość porów wynosiła 16,1 nm). Wyniki te nie są tak dobre jak w wypadku pasty z TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS, należy jednak podkreślić, że do modyfikacji pasty elektrodowej wykorzystano 5-krotnie mniej (masowo) tlenku grafenu niż TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS (odpowiednio, 0,022 g i 0,1 g). Ponadto GO, ze względu na dobre właściwości elektryczne, może być – w przeciwieństwie do TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS – dobrym materiałem na warstwy katalizatora polimerowych ogniw paliwowych.

Zgodnie z wynikami badań (tabela 1, rys. 2), niemodyfikowany TiO<sub>2</sub>, w porównaniu z pozostałymi modyfikatorami, nie spowodował istotnych zmian porowatości i powierzchni właściwej badanego materiału elektrodowego.

#### PODSUMOWANIE

Przygotowano pasty do zastosowania na elektrody GDE polimerowych ogniw paliwowych, modyfikowane ditlenkiem tytanu (TiO<sub>2</sub>), TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS oraz tlenkiem grafenu GO. Najlepszy modyfikator – TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS – wykazywał parametry zbliżone do parametrów fizycznych węglowego materiału bazowego – Vulcan XC72R. Na podstawie badań powierzchni właściwej i porowatości stwierdzono, że modyfikowanie past węglowych jest pożądane ze względu na negatywne zjawisko zmniejszenia powierzchni właściwej oraz zapełnienia mikro- i mezoporów materiału stosowanego jako nośnik katalizatora. Pasta elektrodowa zmodyfikowana TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą i największą porowatością. Rozwinięcie powierzchni czynnej platyny w paście węglowej z udziałem tego modyfikatora umożliwia znaczne zmniejszenie ilości drogiej platyny wykorzystywanej w warstwie katalizatora, co przyczynia się do obniżenia kosztów wytwarzania ogniw paliwowych. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-VTMS charakteryzuje się ponadto bardzo dobrymi właściwościami hydrofilowymi, dzięki czemu zmniejsza straty napięcia w warstwie elektrody, pojawiające się podczas pracy ogniw paliwowych, a tym samym zwiększa wydajność ich działania. Duża odporność TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> na zjawisko korozji, znaczne rozwinięcie powierzchni właściwej materiału i duża porowatość z przewagą porów o niewielkiej średnicy wpływa na zwiększenie żywotności węglowych elektrod ogniw paliwowych w skrajnie nieprzyjnym środowisku ich pracy.

*Badania częściowo sfinansowano ze środków Wrocławskiego Centrum Badań EIT+, w ramach realizacji projektu „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach” – Nano-Mat (POIG.01.01.02-02-002/08), finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Poddziałanie 1.1.2).*

#### LITERATURA

- [1] Malinowski M., Iwan A.: *Polimery* **2014**, 59, 708.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.708>
- [2] Barbir F.: “PEM Fuel Cells. Theory And Practice”, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier Inc, Amsterdam 2013.
- [3] Malinowski M., Iwan A. i in.: *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 833.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.159>
- [4] Iwan A., Malinowski M., Sikora A.: *Electrochimica Acta* **2015**, 164, 143.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.144>
- [5] Malinowski M., Iwan A.: *Polimery* **2014**, 59, 451.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.451>
- [6] Litster S., McLean G.J.: *Power Sources* **2004**, 130, 61.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055>
- [7] Antolini E.: *Applied Catalysis B* **2009**, 88, 1.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>
- [8] Iwan A., Hreniak A., Malinowski M.: *Materiały Ceramiczne* **2015**, 67, 137.
- [9] Hreniak A., Sikora A., Iwan A.: *International Journal of Materials and Chemistry* **2014**, 4, 15.  
<http://dx.doi.org/10.5923/j.ijmc.20140402.01>
- [10] Hummers W.S., Offeman R.E.: *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 1339.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [11] Kaniyoor A., Ramaprabhu S.: *AIP Advances* **2012**, 2, 032183.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4756995>
- [12] Pollet B.G.: *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 11 986.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.021>
- [13] Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.: “Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”, Springer, New York 2004.
- [14] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. i in.: *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603.  
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [15] Lee S.J., Mukerjee S., McBreen J. i in.: *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 3693.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00127-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00127-3)
- [16] Pigoń K., Ruziewicz Z.: „Chemia fizyczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.

Otrzymano 1 X 2015 r.