

Nízkoteplotní palivové články H₂-O₂

Peter Barath, Jiří Kliment, Marie Sedlaříková, Jiří Vondrák

¹ Ústav elektrotechnologie FEKT VUT v Brně, Údolní 53, 602 00 Brno

² SOLARTEC Ltd., Televizní 2618, 756 61 Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic

e-mail: jkliment@solartec.cz

Abstract:

Tento článek pojednává o vodíkovo-oxidačních procesech na elektrodách nízkoteplotního palivového článku H₂-O₂. Měření a vyhodnocování elektro-kinetických a difúzních procesů na elektrodách palivového článku.

1. Úvod

Palivové články patří mezi zařízení, v nichž na základě elektrochemických procesů dochází k přímé přeměně vnitřní/chemický energie paliva na energii elektrickou. Princip palivového spočívá na kontinuálním přísunu reakčního plynu (vodíku). Nedochází tedy k vybíjení článku. Chemické složení se v článku nemění a látky se nespotřebovávají. Mizí zde tedy i pojem „kapacita článku“. Kromě napětí se mezi parametry řadí i velikost proudu či výkonu odebíraného z 1dm² (1cm²) velikosti elektrod.

Palivové články můžeme rozdělit dle pracovní teploty na: vysoko, středo a nízkoteplotní nebo dle provozního tlaku na: vysoko, středo a nízkotlaké.

Rozdělení dle druhu paliva nebo oxidantů

1. reaktant plyn (H₂, CO₂, N₂H₄)
2. reaktant kapalina (CH₃OH)
3. reaktant pevná látka (Na,Mg,Zn,Cd)

Z praktického hlediska palivové články rozdělujeme na základě typu elektrolytu jak je známo z publikací:

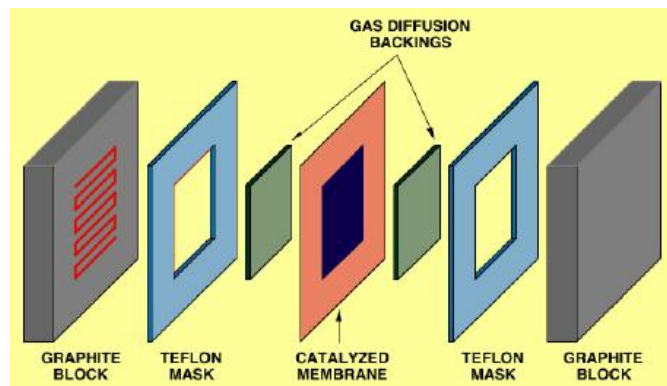
- alkalické palivové články (AFC)
- palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)
- články s roztavenými uhličitany (MCFC)
- články s tuhými oxidy (SOFC)
- články s tuhými polymery (PEM)

Nejvíce průmyslově využívané jsou palivové články typu PEM H₂-O₂

Komponenty článku:

Typické složení PEM článku

- iontoměničová membrána
- elektricky vodivá uhlíková elektroda
- katalyzátor dopovaný v uhlíkové matici
- difúzní vrstva



Obr. 1 struktura složení PEM článku

Porézní uhlíková vrstva (porous backing layer)

Funkce této vrstvy:

1. působí jako difúzní vrstva pro přiváděný plyn
2. poskytuje dobrou mechanickou odolnost
3. poskytuje elektricky vodivé vrstvy pro pohyb elektronů
4. vytváří odvodňovací kanálky pro vznikající vodu

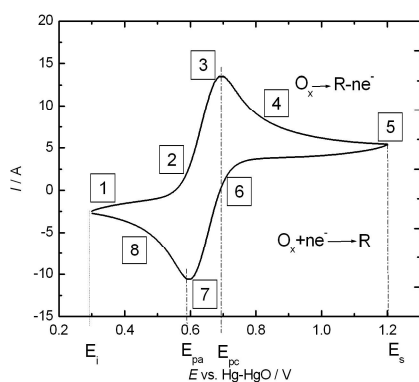
Elektrodové katalyzátory

Zajišťuje kontakt s membránou. Vrstva obsahuje pojivo (zpravidla PTFE). Pojivo zastává více funkcí: zajišťuje pevnost struktury elektrody a poskytuje specifické rozložení struktury elektrod s velkou porézností. Zvyšuje rychlost elektro-katalytického procesu v třífázovém rozhraní palivového článku a zvyšuje vodivost protonů/ záporných iontů.

Metody pro měření elektrodových procesů

1. Cyklická voltametrie

Ke studiu reverzibility systému se často používá potenciálový pulz ve tvaru rovnoramenného trojúhelníka. Studuje se zde redukce i oxidace analytu - depolarizátor zredukovaný v první fázi se následovně reoxiduje. Výsledkem je katodicko anodická křivka. Při reverzibilní elektrodové reakci se získá stejně vysoký katodický i anodický pík.



Legenda:

1. neprobíhá žádný děj
2. počátek oxidačního procesu
3. maximum anodického proudu
4. pokles anodického proudu s vyčerpáním oxidované formy
5. počátek redoxního děje
6. redukce látky na elektrodě
7. maximum katodického proudu
8. pokles katodického proudu s vyčerpáním redukované formy

Obr.2: katodicko-anodická křivka: voltamogram

Přímý běh potenciálu vede ke vzniku nového oxidačního stavu, který se pak testuje při zpětném kroku. Vnucený elektrodový potenciál kontroluje poměr koncentrací daného redoxního páru (Nerstova rovnice):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c_{ox}]}{[c_{red}]} \quad (1)$$

Logaritmická závislost působí prudké nárůsty proudu v přechodových oblastech. Proud je přitom úměrný profilu elektrody (Cottrellova rovnice):

$$I = nFA \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2)$$

Při určování velikosti potenciálu a proudu ze záznamu je vždy třeba správně určit odpovídající základní linie. Lze vypočítat standardní redoxní potenciál pro daný děj:

$$E_0 = (E_{pa} - E_{pc}) / 2 \quad (3),$$

počet vyměněných elektronů n , platí:

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = (59mV) / 2 \quad (4),$$

předpoklad reverzibility redoxních dějů.

U pomalých procesů (ireverzibilní děje) se zvětšuje separace obou maxim: u reverzibilních (rychlých) dějů pak navíc jsou velikosti katodického a anodického maxima přibližně shodné. (Pokud neprobíhá nějaká chemická reakce generující/spotřebující jednu z látek). Aplikace CV zahrnuje široké pole kvalitativního studia redoxních reakcí. Plocha pod maximy jsou úměrná množství látek navázaných na plochu elektrody. [1,3,10]

2. Rotační techniky CV

Tyto postupy jsou vhodné při studiu reakce, kdy je třeba znát jeho povrchovou koncentraci. Výhodou je kontrola hydrodynamiky, lze reprodukovatelně nastavit a řídit látkový transport mezi rotující elektrodou a okolním roztokem. Rotující elektroda pumpuje čerstvý roztok z okolního prostředí ke svému povrchu. Před elektrodou se tvoří stacionární vrstva, která také rotuje (difúzní), mimo ní pak existuje dokonalé míchání roztoku.

Tloušťka této vrstvy x_D lze vypočítat ze vztahu:

$$x_D = 0.643.D^{1/3} n^{1/6}.w \quad (5)$$

Pro rychlou elektrodovou reakci dostáváme velikost limitního proudu (Levichova rovnice)

$$I_L = 1.554.n.F.A.D^{2/3} n^{-1/6} c_{\infty}.w^{1/2} \quad (6)$$

Z těchto rovnic lze blíže určit popsat mechanismy na rotační diskové elektrodě. Průchod difúzního a kinetického proudu třífázovým rozhraním.

3. „Logaritmická analýza“

Katalytické křivky, získané metodou cyklické voltametrie, lze popsat Nerstovou rovnicí

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{a.n.F} \cdot \ln \frac{i}{i_{lim} - i} \quad (7)$$

kde $E_{1/2}$ – půlvlnný potenciál

I_{lim} – limitní proud

α - koeficient přenosu náboje

Tyto důležité kinetické parametry lze získat „logaritmickou analýzou“ pomocí softwaru GPES a jsou shrnuty v tabulce 1. Podle hodnot E_{ON} lze katalyzátory srovnat takto:

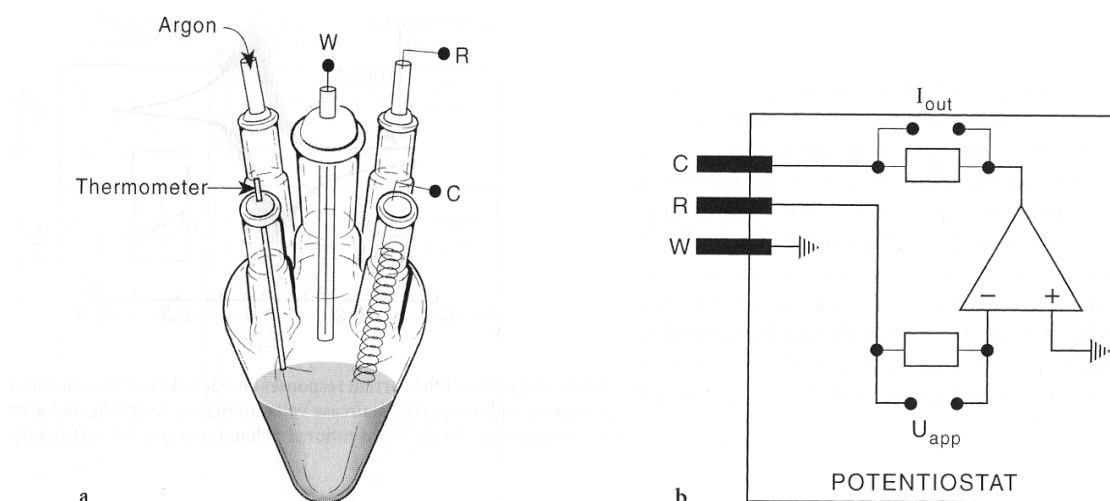
$$\text{Zn} > \text{Ni} - \text{Mg} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{bez příměsí} > \text{Ag} > \text{Pb}$$

Jedním z dalších kritérií pro hodnocení katalyzátorů může být tzv. „onset potenciál E_{ON} “. Tento parametr je nezávislý na geometrických rozměrech elektrody i na transportu látek k elektrodě a proto je pro porovnávání katalyzátorů velmi vhodný. Odvozením z E_{ON} rovnice lze E_{ON} vypočítat podle vztahu:

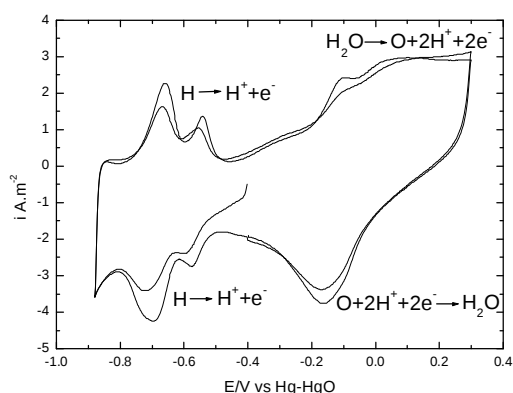
$$E_{ON} = E_{1/2} + 2 \cdot \frac{R.T}{a.n.F} \quad (8)$$

2 Experimentální část:

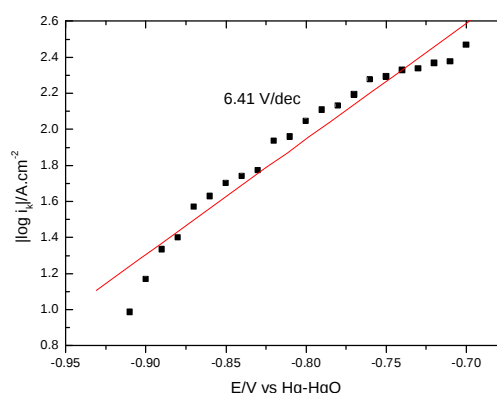
- Vodíkovo oxidační proces na 10hm% Pt v uhlíkové matrici Cabot Vulkan XC byl charakterizován na GC (0,198cm²) nástavci, jako nanesený depozit. Materiál byl testován v třibodovém zapojení rotační diskové elektrody (obr.:3). Experiment byl prováděn při teplotě 30°C v 1 M hydroxidu draselném. Počet elektronů vyloučených na elektrodě byl sledován rotační technikou CV (obr.:4) a proudová hustota HOR stanovena z K-L modelu (obr.:4,5,6).
- Katalytické materiály byly připravovány redukcí KMnO₄ na uhlíkových sazích typu Chezacarb A. Ve 300ml destilované vody a byla rozmíchána sůl příslušného dopantu (dusičnan Mn, Mg, Zn, Ag, Cu, Ni, Pb). Roztok byl za stálého míchání přiveden k varu. Následně byl přidán 1g uhlíkových sazí. Po 10 minutách bylo přidáno 1,46g KMnO₄ (10% molárního množství sazí) rozpuštěného ve 100ml H₂O. Po pěti minutách varu byla vzniklá směs odstavena, dekantována, filtrována a sušena po dobu pěti hodin při teplotě 130°C.



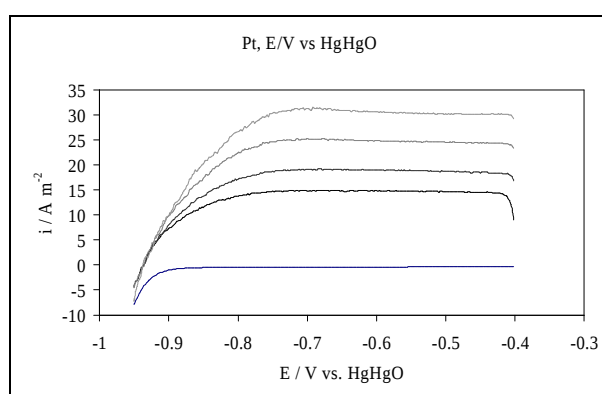
Obr.3: a-měřící cela, b- schéma zapojení měřícího systému



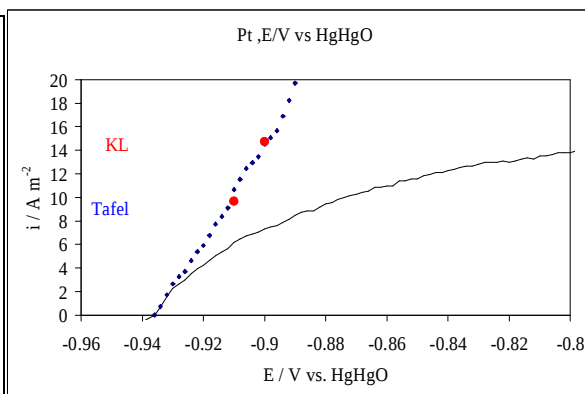
Obr.4: CV Pt/C , Argon



Obr.5: Nárůst napětí na dekádu



Obr.6: Hydrodynamika při změně otáček



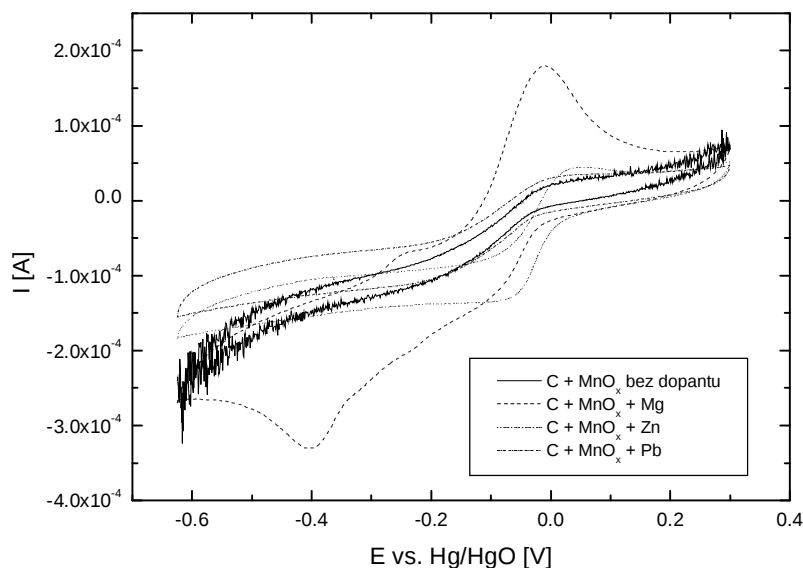
Obr.7: K-L model

Použitý matematický model:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{1.554.n.F.A.D^{2/3}n^{-1/6}.w^{1/2}c_{\infty}} + \frac{1}{n.F.A.k'_{ME}.c_{\infty}} = i.a.\sqrt{\Omega} \quad (9)$$

Tabulka 1: Kinetické parametry elektrodových materiálů získané logaritmickou analýzou pro rychlosti nárůstu potenciálu 1mV/s,

Materiál	$E_{1/2}$ [V vs Hg/HgO]	I_{lim} [μA]	$\alpha \cdot n$ [-]	E_{ON} [V vs Hg/HgO]
C+MnOx	-0,059	-83,1	1,274	-0,019
C+MnOx+Ag	-0,073	-83,1	1,079	-0,025
C+MnOx+Cu	-0,052	-79,2	2,096	-0,028
C+MnOx+Mg	-0,049	-77,6	2,081	-0,024
C+MnOx+Ni	-0,049	-69,2	2,000	-0,023
C+MnOx+Mn	-0,058	-77,3	1,300	-0,019
C+MnOx+Pb	-0,096	-77,1	0,634	-0,015
C+MnOx+Zn	-0,023	-103	1,742	0,006



Obr. 8. Příklady voltmetrických křivek. Rychlost nárůstu potenciálu 1mV/s, elektrolyt 1M KOH, referentní elektroda Hg/HgO (1M KOH)

Závěr

V současné době jsou nejrozšířenější palivové články typu PEM [1]. V tomto článku se používá, jako elektrolyt, membrána polymerního typu vysoce kyselé povahy Nafion[®]. Jediným použitelným katalyzátorem je platina pro své výborné antikorozivní a katalytické vlastnosti[1,2]. Naším cílem je výzkum membránových polymerů alkalického typu pro palivové články H₂-O₂, kde se dají použít i jiné katalyzátory.(MnO_x, Raney Ni, NiO_x).[4,5,6,7,8,9] To by umožnilo podstatné snížení ceny “vodíkové technologie“.

Námi zkoumané katalytické materiály pak lze srovnat v řadě:



Poděkování

Práce je podporovaná Ministerstvem životního prostředí (grant VaV SN/3/171/05),

Literatura

- [1] Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, Vol. 1-3, W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, Eds., Wiley, New York (2003)
- [2] N. Vassal, E. Salmon, J.-F. Fauvarque, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1527
- [3] Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications, F.Sholz(Ed.), Berlin 2002
- [4] J. Vondrák, M. Sedlaříková, V. Novák, *J. New Mater. for Electrochem. Syst.*, **1**, 25 (1998).
- [5] P. Bezdička, T. Grygar, B. Klápště, J. Vondrák, *Electrochimica Acta*, **45**, 913 (1999).
- [6] B. Klápště, J. Vondrák, J. Velická, *Electrochimica Acta*, **47**, 2365 (2002).

- [7] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, R. Černý, *J. Electrochem. Solids*, **8**, 44 (2003).
- [8] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, V. Novák, J. Reiter : *J. New Mater. for Electrochem. Syst.*, in press (2005).
- [9] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, J. Reiter, I. Roche, E. Chainet, J. F. Fauvarque, M. Chatenet, *J. New Mat. for Electrochem. Syst.* (2005) in press
- [10] P. Skladal, Biosenzory, Brno 2002
- [11] Vobecký, J.: Nové trendy polovodičových součástek. In *Perspektivy elektroniky*. Rožnov p.R., březen 2005, str. 5 - 8.