

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VLIV PROVOZNÍCH PARAMETRŮ NA VÝKON A STABILITU VYSOKOTEPLŮTNÍCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ TYPU PEM

ADAM GIURG, MARTIN PAIDAR a ROMAN
KODÝM

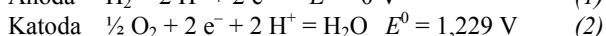
Ústav anorganické technologie, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
giurga@vscht.cz

Došlo 14.9.17, přijato 21.12.17.

Klíčová slova: palivový článek, vodík, degradace,
membrána, elektrody

Úvod

Ve vysokoteplotním palivovém článku s polymerní membránou (HT-PEM FC) lze efektivně převést chemickou energii uskladněnou ve vodíku na elektrickou energii. Palivový článek (FC) je funkcí podobný bateriím a akumulátorům, které také přeměňují chemickou energii přímo na elektrickou¹. Zásadní rozdíl spočívá v nepřetržitém přívodu paliva a oxidovadla. Díky tomu není kapacita FC omežována množstvím chemických látek uvnitř systému. Princip HT-PEM FC spočívá v tom, že se na anodu přivádí palivo (H₂), které je oxidováno na protony za uvolnění dvou elektronů, viz reakce (1). Elektrony putují vodičem vnějším elektrickým okruhem ke katodě, a tím mohou konat elektrickou práci. Současně protony procházejí elektrolytem (polymerní membránou) ke katodě. Na katodě protony reagují s oxidovadlem (kyslík) a dvěma elektrony za vzniku vody (2).



kde E^0 představuje standardní redukční elektrochemický potenciál elektroodové reakce.

Anoda i katoda jsou tvořeny porézní uhlíkovou vrstvou, na které je nanesena katalytická vrstva. Tu tvoří katalyzátor na bázi platiny nanesené na uhlíkovém nosiči a pojivo. Anoda a katoda jsou odděleny polymerní membránou na bázi polybenzimidazolu (PBI), dopovanou kyselínou fosforečnou, která plní roli pevného elektrolytu a zabraňuje mísení paliva a oxidovadla. Provozní teplota tohoto typu FC se pohybuje kolem 160 °C. Při této teplotě je Pt katalyzátor výrazně méně citlivý na katalytickou ota-

vu působením CO (cit.^{2,3}). Dalšími výhodami zvýšení provozní teploty jsou rychlejší kinetika elektrodových reakcí, jednodušší chlazení, jednodušší vodní hospodářství a efektivnější využitelnost odpadního tepla⁴.

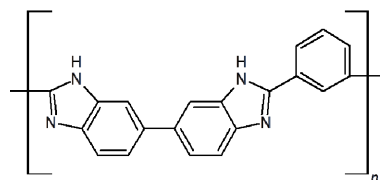
K degradaci FC může docházet z řady důvodů a různými mechanismy: mechanicky, chemicky a elektrochemicky. V případě mechanické degradace dochází k sintrování částic Pt nebo zanášení plynově difuzní vrstvy, katalytické vrstvy nebo povrchu membrány nečistotami^{5,6}. Chemických a elektrochemických degradačních procesů existuje několik druhů: (i) elektrochemické rozpouštění platiny a následně její vyloučení (Ostwaldovo zrání)^{7,8}; (ii) koroze nosiče katalyzátoru⁹; (iii) koroze součástí FC působením kyseliny fosforečné a (iv) degradace membrány.

Cílem této práce je zhodnocení vlivu provozních podmínek na dlouhodobou stabilitu HT-PEM FC. Za účelem diagnostiky změn uvnitř palivového článku bude použita elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).

Experimentální část

V této práci byl použit FC od korejské firmy Wona-tech zahrnující MEA (tradičně používaná zkratka z angl. „membrane electrode assembly“) dodané firmou Danish Power System (Dánsko) o aktivní ploše 25 cm² s meta-PBI (strukturní vzorec viz obr. 1) membránou o původní tloušťce 40 μm. Membrána byla dopovaná 8–9 molekulami H₃PO₄ na jednu monomerní jednotku¹⁰. FC byl připojen k testovací stanici a při dosažení teploty 120 °C bylo zahájeno dávkování suchých plynů (vodík a vzduch/kyslík) do FC. Vodík byl dávkován na anodu v 50% přebytku a vzduch/kyslík na katodu ve 100% přebytku. Při dosažení provozní teploty 160 °C byl FC zatížen na 0,1 A cm⁻² pomocí zátěže Astris TL5 (Kanada). Po několika dnech aktivace byly upraveny průtoky plynů a proudová hustota tak, aby experimentální podmínky odpovídaly danému režimu (tab. I). V tomto režimu byla měřena závislost napětí při konstantní proudové hustotě na době provozu. V průběhu dlouhodobého testu byly charakterizace FC prováděny pravidelně jednou týdně.

Před charakterizací byl FC odpojen od zátěže a byly zvýšeny průtoky vodíku na 156 ml min⁻¹ a vzduchu na 400 ml min⁻¹, resp. kyslíku na 85 ml min⁻¹. Poté byl FC připojen k potenciostatu AUTOLAB AUT85297



Obr. 1. Strukturní vzorec meta-PBI

Tabulka I

Provozní parametry palivových článků, proudová hustota j , průtok V

Číslo FC	Provozní doba [h]	j [$A\ cm^{-2}$]	$V_{\text{vodík}}$ [$ml\ min^{-1}$]	V_{vzduch} [$ml\ min^{-1}$]	$V_{\text{kyslík}}$ [$ml\ min^{-1}$]	Stechiometrické přebytky $H_2/vzduch(O_2)$
1	2070	0,2	46	184	–	1,2 / 2
2	1680	0,2	46	–	40	1,2 / 2
3	3165	0,4	93	367 ^a	367 ^b	1,2 / 2 (9,5)
4	1505	0,3	87	275	35,4	1,5 / 3,23

^a 0–1680 h, ^b 1680–3165 h

s boosterem od firmy Metrohm (Holandsko). Následně bylo prováděno měření zátěžových křivek, impedančních spekter a cyklické voltametrie v daném pořadí.

Zátěžové křivky byly měřeny v napětovém rozmezí od OCV (open circuit voltage) do 0,4 V. Následovalo měření impedančních spekter s amplitudou 10 mV ve frekvenčním rozsahu od 100 kHz do 100 mHz. Impedanční spektra byla měřena jak při proudově nezátíženém FC, tak i při proudové hustotě 200 a 400 mA cm⁻². Měření byla prováděna jak se vzduchem, tak s čistým kyslíkem. Měření cyklické voltametrie byla prováděna s průtokem vodíku 100 ml min⁻¹ na anodu, zatímco na katodu byl vhnán dusík s průtokem 100 ml min⁻¹. Přibližně po 10 min ustavení byla změřena cyklická voltametrie v rozmezí od 0,05 V do 1 V s rychlostí posuvu potenciálu 0,1 V s⁻¹.

Po ukončení dlouhodobého experimentu byla MEA vyjmuta z FC a analyzována pomocí RTG difrakční analýzy. Z naměřených spekter byla určena průměrná velikost částic platiny na anodové a katodové straně.

Výsledky a diskuse

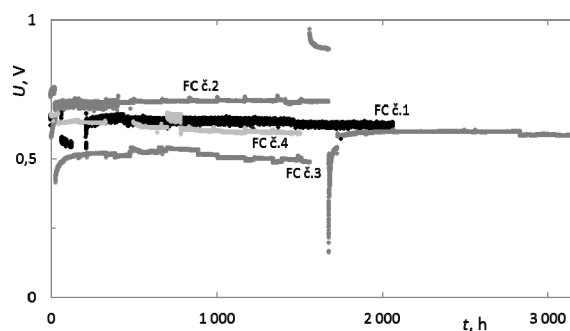
Abychom zjistili vliv provozních podmínek na degrační procesy probíhající v FC, byl pozorován vývoj napětí při konstantní proudové hustotě (výkonu) systému, trendy ve změně jeho ohmického odporu, polarizačního odporu anody a polarizačního odporu katody s dobou provozu. V rámci této práce byly sestaveny 4 shodné FC a porovnávány čtyři provozní režimy HT-PEM FC. V tomto textu jsou označeny jako FC č. 1 až FC č. 4, přičemž odpovídající podmínky jsou shrnuty v tab. I.

Průběhy napětí s dobou provozu FC provozovaných při různých provozních podmínkách jsou zobrazeny na obr. 2. Jak je patrné z grafu na obr. 2, FC č. 2 provozovaný při malé proudové hustotě (0,2 A cm⁻²) a s čistým kyslíkem jako oxidovadlem nevykazuje žádný pokles napětí po dobu 1680 h, zatímco FC č. 1, který byl provozován při stejné proudové hustotě, ale se vzduchem jako oxidovadlem, vykazuje průměrný pokles napětí 17,8 μV h⁻¹. Shodný trend poklesu výkonu při použití různých oxidačních činidel lze vyčíst z průběhu napětí v čase odpovídající FC č. 3. Tento FC byl provozován při vysoké proudové

hustotě 0,4 A cm⁻² se vzduchem jako oxidovadlem po dobu 1680 h s průměrným poklesem napětí 24,6 μV h⁻¹. Následně byl vzduch nahrazen čistým kyslíkem a průměrný pokles napětí se zřetelně snížil na pouhých 6,1 μV h⁻¹. Poslední ze studovaných článků (FC č. 4) byl provozován při konstantní proudové hustotě 0,3 A cm⁻² s obohaceným vzduchem (30 obj.% O₂) jako oxidovadlem. Za těchto podmínek byl také pozorován významný pokles napětí (33,4 μV h⁻¹), obdobný těm u článků provozovaných se vzduchem, viz FC č. 1 a FC č. 3. Trendy výkonů při dlouhodobém zatížení konstantní proudovou hustotou všech čtyř FC korespondují s trendy zátěžových křivek, což potvrzuje závěry z rychlostí poklesů napětí v FC.

Pokles napětí článku v čase lze vysvětlit např. změnou ohmického odporu cely, resp. membrány, jejíž odpor je dominantní vzhledem k celkové hodnotě. Růst ohmického odporu membrány může nastat primárně z důvodu vysychání membrány a následného poklesu protonové vodivosti. Naproti tomu k poklesu odporu membrány může docházet např. vlivem jejího ztenčování¹¹.

Průběhy ohmických odporů studovaných FC (R_{Ω}) vyhodnocených z impedančních spekter na době provozu

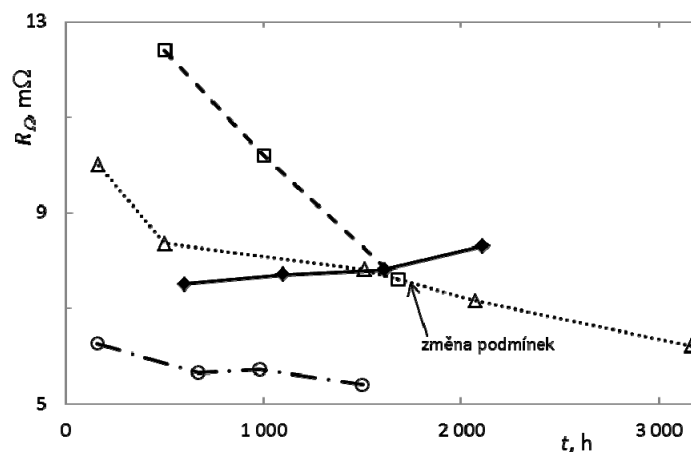


Obr. 2. Průběh napětí HT-PEM FC v závislosti na době provozu při různých podmínkách provozu; (FC č. 1): 0,2 A cm⁻²; H₂/vzduch; (FC č. 2): 0,2 A cm⁻²; H₂/O₂; (FC č. 3): 0,4 A cm⁻²; H₂/vzduch(O₂); (FC č. 4): 0,3 A cm⁻²; H₂/O₂ (30 obj.%)

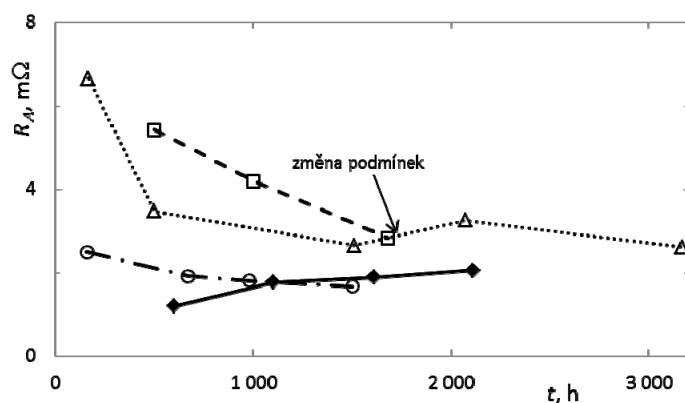
FC jsou zobrazeny na obr. 3A, ze kterého je patrné pouze to, že FC č. 1 vykazuje mírný rostoucí trend ohmického odporu v čase. To značí, že při nízké proudové hustotě a poměrně vysokých průtocích plynu dochází k vysychání membrány. Výraznější pokles ohmického odporu vykazuje FC č. 2. Díky malému průtoku plynu katodou (čistý kyslík) k vysychání membrány nedochází. Rychlý pokles ohmického odporu tedy pravděpodobně indikuje ztenčování membrány v důsledku její degradace. V případě FC č. 3 a FC č. 4 odpor klesá, avšak jen mírně. To je nejspíše způsobeno většími proudovými hustotami v porovnání s FC č. 1 a FC č. 2, a tedy větší produkcí vody v systému, zajišťující vyšší iontovou vodivost. Na druhou stranu díky větším průtokům plynů katodou, které odnášejí vlhkost, nedochází k tak velkému poklesu ohmického odporu jako u FC č. 2. Začátek (do 500 hodin) průběhu ohmického odporu v FC č. 3 odpovídá kondicionaci, která se nezahr-

nuje do dlouhodobého sledování degradačních dějů. Dále je zřejmé, že v FC č. 3 došlo k mírnému zrychlení poklesu ohmického odporu po 1680 hodinách, kdy došlo ke změně provozních podmínek. Rychlejší pokles ohmického odporu může být opět způsoben ztenčováním membrány působením čistého kyslíku, přiváděného na katodu.

Na obr. 3B jsou znázorněny závislosti polarizačních odporů anody (R_A) na době provozu FC. Pomineme-li počáteční fázi kondicionace, je patrné, že průběhy polarizačních odporů anody FC č. 1, FC č. 3 a FC č. 4 se mění nepatrně, takže je lze považovat ve sledovaném časovém intervalu za konstantní a u FC č. 2 dokonce za klesající. Pokles polarizačního odporu anody naznačuje, že po celou dobu provozu dochází k pozitivním změnám v uspořádání katalytické vrstvy v důsledku lepší distribuce kyseliny fosforečné v anodě, a tím ke zvýšení třífázového kontaktu. Případné dominantní degradační děje by vedly



Obr. 3A. Průběh ohmických odporů HT-PEM FC v závislosti na době provozu při různých podmínkách provozu; \blacklozenge (FC č. 1): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/vzduch ; \blacksquare (FC č. 2): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 ; \blacktriangle (FC č. 3): $0,4 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/vzduch pro $t < 1680 \text{ h}$ a H_2/O_2 pro $t > 1680 \text{ h}$; \circ (FC č. 4): $0,3 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 (30 obj.%)

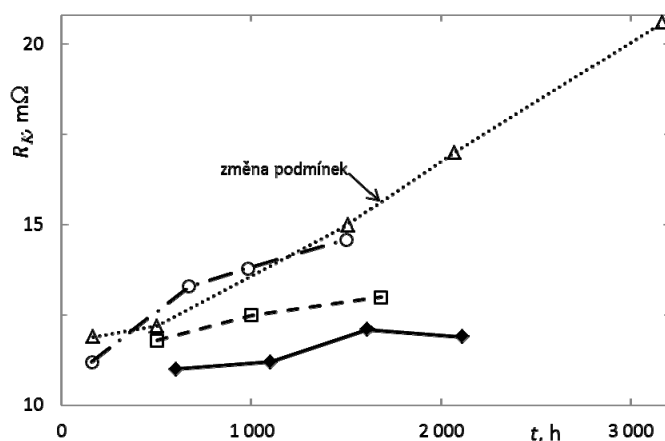


Obr. 3B. Průběh polarizačních odporů anody HT-PEM FC v závislosti na době provozu při různých podmínkách provozu; \blacklozenge (FC č. 1): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/vzduch ; \blacksquare (FC č. 2): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 ; \blacktriangle (FC č. 3): $0,4 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/vzduch pro $t < 1680 \text{ h}$ a H_2/O_2 pro $t > 1680 \text{ h}$; \circ (FC č. 4): $0,3 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 (30 obj.%)

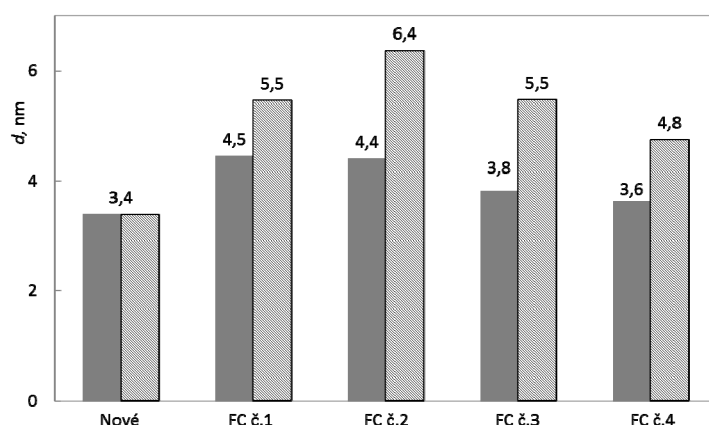
k opačnému trendu.

Z RTG difrakční analýzy bylo pozorováno, že velikost částic platiny se na anodě zvětšuje, avšak jen velice mírně (viz obr. 4B), takže se tento jev neprojeví na průběhu polarizačního odporu anody. Je ale evidentní, že k částečným negativním změnám vlastností katalyzátoru a poklesu aktivního povrchu platiny v anodě dochází. Pokud jde o vliv provozních podmínek na průběh polarizačního odporu anody, nebyly zde pozorovány žádné zřejmé trendy. Vyhodnocení polarizačního odporu anody je zatíženo velkou nepřesností, protože na impedančním spektru odpovídá anodě pouze čtvrt kružnice a její tvar je výrazně ovlivněn mnohem větší polokružnicí odpovídající polarizačnímu odporu katody.

Průběhy polarizačních odporů katody (R_K) na době provozu FC jsou zobrazeny na obr. 4A a vykazují plynulý rostoucí trend za všech studovaných provozních podmínek. To naznačuje, že ve všech FC docházelo ke snižování velikosti třífázového kontaktu, což dokládá plynulé snižování aktivní plochy platiny v čase určené z adsorpčních a desorpčních píků vodíku z cyklické voltametrie. Je tedy evidentní, že na katodě převládají degradační děje nad kondicionací katody, a to ze dvou důvodů. V prvním případě by to mohlo znamenat, že kondicionace probíhá mnohem rychleji na katodě než na anodě. To může být způsobeno vznikající vodou, která napomáhá redistribuci H_3PO_4 . Druhou možností je, že degradace katody je výrazně rychlejší než degradace anody za předpokladu shodné



Obr. 4A. Průběh polarizačních odporů katody HT-PEM FC v závislosti na době provozu při různých podmínkách provozu; ◆ (FC č. 1): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2 /vzduch; □ (FC č. 2): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 ; △ (FC č. 3): $0,4 \text{ A cm}^{-2}$; H_2 /vzduch pro $t < 1680 \text{ h}$ a H_2/O_2 pro $t > 1680 \text{ h}$; ○ (FC č. 4): $0,3 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 (30 obj.%)



Obr. 4B. Průměrná velikost částic platiny na nové elektrodě a elektrodě na konci experimentu získaná z RTG difrakčních spekter: ■ Anoda, □ Katoda; (FC č. 1): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2 /vzduch; (FC č. 2): $0,2 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 ; (FC č. 3): $0,4 \text{ A cm}^{-2}$; H_2 /vzduch pro $t < 1680 \text{ h}$ a H_2/O_2 pro $t > 1680 \text{ h}$; (FC č. 4): $0,3 \text{ A cm}^{-2}$; H_2/O_2 (30 obj.%)

ho průběhu kondicionace na obou elektrodách. K degradaci katody výrazně přispívá vyšší aktivita kyslíku v oxidovadle. Důvodem tohoto jevu může být fakt, že vyšší aktivita kyslíku zvyšuje elektrodový potenciál na katodě. V důsledku vyšších elektrodových potenciálů probíhá rychleji Ostwaldovo zrání.

Z obr. 4B je rovněž patrné, že nárůst částic platiny byl u FC č. 2 větší než u FC č. 1, i když byl provozován kratší dobu. Nicméně větší význam než aktivita kyslíku v katodovém plynu má proudová hustota. Nejrychlejší nárůst polarizačního odporu katody je v případě FC č. 3, který byl provozován při nejvyšší proudové hustotě. Trochu pomalejší nárůst je u FC č. 4, který byl provozován při menší proudové hustotě a nejmenší nárůst je u FC č. 1 a FC č. 2, které byly provozovány při nejmenší proudové hustotě. Závislost nárůstu polarizačního odporu katody na proudové hustotě lze pravděpodobně zdůvodnit lokálními nedostatky reaktantů. Tato místa jsou následně náchylná ke korozi uhlíkového nosiče katalyzátoru. Studium tohoto jevu je však poměrně technicky náročné a v této fázi nebylo předmětem této práce.

V tomto článku jsou uvedeny pouze parametry získané z impedančních spekter měřených při $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ a při použití vzduchu v FC jako oxidovadla. Měření při proudových hustotách 0 a $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ a s použitím čistého kyslíku jako oxidovadla vykazují stejné trendy, a tím potvrzují správnost prezentovaných dat.

Závěr

V této práci byly studovány čtyři HT-PEM FC, provozované za různých podmínek. Všechny tyto FC mají společný trend nárůstu velikosti částic platiny na elektrodách. Na anodě je pozorován menší nárůst částic platiny než na katodě. Toto pozorování je v souladu s literaturou^{7,8}. K růstu velikosti částic platiny na anodě dochází převážně sintrací částic platiny, naproti tomu na katodě dochází jak k sintraci, tak i k Ostwaldovu zrání. K pomalejšímu nárůstu dochází při použití oxidovadla s nižší aktivitou kyslíku. To je dáno tím, že při vyšší aktivitě kyslíku je na katodě vyšší elektrodový potenciál, který urychluje proces Ostwaldova zrání.

Dále byl pozorován pokles ohmického odporu FC, což lze vysvětlit ztenčováním membrány v důsledku její degradace¹¹. To sice vede ke snížení jejího odporu a tím růstu výkonu FC, ale v dlouhodobém horizontu může docházet ke zhoršování separačních vlastností membrány a tím ke značnému snížení napětí a účinnosti. K této degradaci membrány dochází spíše s čistým kyslíkem jako oxidovadlem než se vzduchem. Významný vliv vykazuje i velikost proudové hustoty. S vyšší proudovou hustotou dochází rychleji ke ztenčování membrány z důvodu možného lokálního přehřívání a lokálního nedostatku reaktantů.

Lze konstatovat, že pro dlouhodobou stabilitu výkonu FC je výhodnější čistý kyslík než vzduch a nízké proudové hustoty, protože dochází k pomalejšímu poklesu výkonu ve studovaných dobách provozu. Dále je pro pomalý po-

kles výkonu FC lepší provozovat jej nepřetržitě za konstantních podmínek.

Tato práce byla finančně podporována Ministerstvem vnitra ČR v rámci projektu VI20152019018.

LITERATURA

1. Heinzl A., Cappadonia M., Stimming U., Kordesch K. V., de Oliveira J. C. T.: *Fuel Cells. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2000.
2. Li Q., He R., Gao J.-A., Jensen J. O., Bjerrum N. J.: *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1599 (2003).
3. Pan C., He R., Li Q., Jensen J. O., Bjerrum N. J., Hjulmand H. A., Jensen A. B.: *J. Power Sources* **145**, 392 (2005).
4. Chandan A., Hattenberger M., El-kharouf A., Du S., Dhir A., Self V., Pollet B. G., Ingram A., Bujalski W.: *J. Power Sources* **231**, 264 (2013).
5. Wu J., Yuan X. Z., Martin J. J., Wang H., Zhang J., Shen J., Wu S., Merida W.: *J. Power Sources* **184**, 104 (2008).
6. Cheng X., Zhang J., Tang Y., Song C., Shen J., Song D., Zhang J.: *J. Power Sources* **167**, 25 (2007).
7. Kocha S. S.: *Electrochemical Degradation: Electrocatalyst and Support Durability*. Elsevier, Oxford 2012.
8. Ferreira P. J., la O' G. J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H. A.: *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2256 (2005).
9. Taniguchi A., Akita T., Yasuda K., Miyazaki Y.: *J. Power Sources* **130**, 42 (2004).
10. Rastedt M., Pinar F. J., Pilinski N., Dyck A., Wagner P.: *ECS Trans.* **75**, 455 (2016).
11. Oono Y., Sounai A., Hori M.: *J. Power Sources* **210**, 366 (2012).

A. Giurg, M. Paidar, and R. Kodým (*Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Influence of Operating Parameters on Performance and Stability of High Temperature PEM Type Fuel Cells**

In near future, fuel cells (FC) will play a significant role in the energetic economy. FCs with polymer electrolyte membrane (PEM) represent the most important type because they show a high performance and flexibility. High temperature PEM FC are operated at about $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Such a high temperature causes, in comparison to low temperature, a higher tolerance against CO in fuel, more efficient use of the waste heat and a higher speed of the electrode reactions. A high efficiency and a long lifetime represent very important benefits here. Therefore it is necessary to better understand the degradation mechanisms in the FC. A study was done of the degradation of individual components of high temperature PEM FC at long-term

operation in the galvanostatic mode and at various operating conditions. The FC studied was regularly characterized by basic electrochemical methods. It was found that particles of platinum became larger on both the anode and the cathode, the increase being more marked on the latter. Therefore the degradation is probably due to both sintering and the Ostwald ripening. The Ostwald ripening takes place on the cathode at high electrode potential. It was reflected in a significant increase of the polarization resistance of cathode. A higher activity of oxygen causes a faster increase of the particles of platinum on the cathode. The results also suggest that the degradation of the membrane is more likely when using pure oxygen and the FC operation at a higher current density.

Keywords: fuel cell, hydrogen, degradation, membrane, electrodes