Contribuþii la îmbunãtãþirea performanþelor pilelor de combustie directã cu metanol

NARCIS DUÞEANU[1]*, KEITH SCOTT[2], NICOLAE VASZILCSIN[1], ANDREA KELLENBERGER[1]

[1]Universitatea "Politehnica" din Timiºoara, Facultatea de Chimie Industrialã ºi Ingineria Mediului,Piaþa Victoriei 2, 300006 Timiºoara, Romania

[2]Newcastle University, Electrochemical and Materials Processing Centre, Calremont Road, NE1 7RU, Newcastle upon Tyne, UK

Experimental results obtained with a direct methanol fuel cell are presented. Cell catalyst loading of 1 mg cm^{-2} has been used both for anode (Pt-Ru/C) and cathode (Pt/C). The increasing of performance has been realized by the optimisation of the operating parameters: temperature and oxidant nature (air or oxygen). The Nafion 117 addition in catalyst layer had a favourable effect upon fuel cell performance. Maximum power density of over 130 mW cm^{-2} has been achieved at 100°C with oxygen as oxidant. Also, the methanol crossover has been studied.

Keywords: fuel cell, direct methanol fuel cell, proton exchange membrane

Cererea mare de energie din ultimele decenii a afectat planeta ºi împlicit viaþa oamenilor, fiind în acelaºi timp responsabilã de recentele modificãri climatice. Adãugând la acestea creºterea continuã a preþului combustibililor fosili, apare evidentã necesitatea introducerii de noi surse de putere cu randament ridicat ºi mai puþin poluante [1-3]. În aceste condiþii, pilele de combustie echipate cu electrolit polimer solid de tipul PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) reprezintã o alternativã viabilã la sursele de putere clasice. Este cunoscut cã utilizarea hidrogenului în pile de combustie ridicã numeroase probleme de naturã tehnicã, fiind preferatã utilizarea unui combustibil lichid. Pila de combustie directã cu metanol (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC) este o variantã preferatã pentru înlocuirea actualelor surse de putere, în special a surselor de putere mobile, datoritã numeroaselor avantaje pe care le prezintã [4-7]. Folosirea directã a metanolului, fãrã a fi nevoie de un sistem de reformare, conduce la simplificarea construcþiei pilelor, la un design compact ºi în acelaºi timp la uºurinþã în exploatare [8]. Un alt avantaj al pilei metanol / O_2 este reprezentat de faptul cã opereazã la temperaturi relativ scãzute, cu o tensiune electromotoare de 1,21 V, comparabilã cu 1,24 V a pilei H_2 / O_2 [9].

În cazul DMFC, metanolul este oxidat la anod la potenþialul E_a = -0,02 V, conform reacþiei:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \qquad (1)$$

În urma procesului de electrod, la anod sunt generaþi protoni, care sunt transportaþi prin electrolitul polimer solid pânã la nivelul catodului, unde sunt implicaþi în procesul de reducere a oxigenului:

$$3/2\,O_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 3\,H_2O \qquad E_c = 1{,}23\ V \qquad (2)$$

Þinând cont de cele douã reacþii parþiale, în cazul în care considerãm cã produºii finali sunt CO_2 ºi H_2O, reacþia globalã este:

$$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad E = 1{,}21\ V \qquad (3)$$

Atingerea performanþelor maxime este împiedicatã de câþiva factori limitativi, cei mai importanþi fiind: activitatea electrocataliticã pentru reacþia de electrooxidare a metanolului, managementul gazelor la nivelul anodului, difuzia metanolului prin membranã [10]. Cercetãrile experimentale din ultima perioadã au evidenþiat faptul cã pentru procesul de electrooxidare a metanolului aliajul Pt-Ru prezintã cea mai bunã activitate cataliticã (la o încãrcare a pulberii metalice de circa 2 mg cm^{-2}), dar costul acestuia este ridicat [11]. Încercãrile de înlocuire a metalelor nobile cu nichel în pilele de combustie cu metanol au întâmpinat douã obstacole majore: nichelul nu este stabil în mediu acid, iar în mediu bazic reacþia de oxidare a metanolului decurge cu obþinerea carbonatului, ceea ce implicã operaþii anevoioase de îndepãrtare a acestuia [12].

Scopul lucrãrii de faþã este prezentarea rezultatelor obþinute în experimentarea unei pile de combustie directã cu metanol cu încãrcare redusã de catalizator Pt-Ru/C - anod ºi Pt/C - catod (1g cm^{-2}), cu îmbunãtãþirea performanþelor prin optimizarea parametrilor de operare.

Partea experimentalã

Componenta esenþialã a pilei DMFC este reprezentatã de ansamblul electrozi/membranã (MEA), format din cei doi electrozi aflaþi în contact direct cu electrolitul polimer solid. Pentru construcþia MEA electrozii sunt de tip gaz difuzivi, pe suprafaþa cãrora a fost depus stratul de catalizator. S-au folosit electrozi gaz difuzivi cu suprafaþa activã de 9 cm^2, confecþionaþi din folie de carbon (carbon paper TGPH-090, firma Toray) impermeabilizatã cu politetrafluoretilenã (PTFE), cu grosimea de 0,26 mm ºi o densitate de 0,49 g cm^{-3}. Straturile gaz difuzive au fost caracterizate prin microscopie electronicã de baleiaj, utilizând echipamentul JEOL 5300. Pe suprafaþa electrozilor gaz difuzivi, au fost aplicate straturile catalitice, cu încãrcãtura de 1 mg cm^{-2} (considerand suprafaþa geometricã). Suspensia cataliticã utilizatã este obþinutã prin ultrasonarea cantitãþii necesare de catalizator (pulbere metalicã), soluþie 5% Nafion 117 (DuPont - USA) ºi acetonã, timp de 30 minute. În vederea formãrii stratului catalitic, suprafaþa electrodului gaz difuziv a fost menþinutã la temperatura de 70°C, pentru evaporarea rapidã a solventului. Stratul catalitic astfel realizat a fost caracterizat prin microscopie electronicã de transmisie (JEOL 3010).

În calitate de electrolit polimer solid a fost folositã o membranã schimbãtoare de cationi, tip N117 (DuPont). Membrana a fost în prealabil pretratatã pentru îndepãrtarea

* *e-mail: narcis.duteanu@chim.upt.ro*

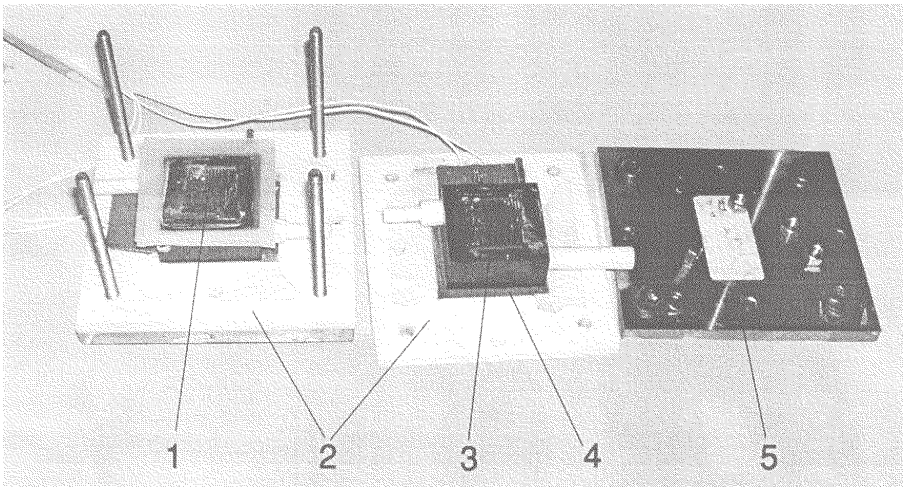


Fig. 1. Pila de combustie pregãtitã pentru testare: 1-ansamblu electrozi/membranã (MEA); 2-plãci izolatoare din PTFE; 3-colector de curent din grafit; 4-rezistenþã de încălzire; 5-placã de strângere din oþel

posibilelor resturi de substanþe organice, cât ºi pentru trecerea în forma H^+. În tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile membranei folosite.

Ansamblul MEA a fost preparat prin presarea la cald a celor doi electrozi ºi a membranei, la o temperaturã între 120 ºi 140°C ºi o presiune de 50 kg cm^{-2}, prin utilizarea unei prese Power Team USA. Trebuie precizat faptul cã în acest caz se lucreazã la temperatura de tranziþie vitroasã pentru Nafion 117 [13], ceea ce are ca efect o aderenþã foarte bunã. După obþinere, ansamblul electrozi/membranã MEA a fost montat în pila de combustie ºi, înainte de începerea determinãrilor experimentale, a fost condiþionat în vederea rehidratãrii membranei schimbãtoare de ioni.

În figura 1 sunt prezentate elementele componente ale pilei de combustie utilizatã în testele de laborator. Instalaþia de testare este de concepþie proprie (Newcastle upon Tyne University, Electrochemical and Materials Processing Centre), prevãzutã cu potenþiostat/galvanostat.

Pentru trasarea curbelor de polarizare anodice s-a folosit ca electrod de referinþã electrodul intern de hidrogen, conform tehnicii puse la punct de cãtre Thomas *s.a.*[14]. Acest tip de electrod este echivalentul electrodului normal de hidrogen utilizat în determinãrile electrochimice, constând în trecerea unui curent de hidrogen la catod, astfel încât, la nivelul centrilor activi, aliajul Pt-Ru sã fie în contact cu hidrogenul gazos ºi cu protonii care asigurã conducþia ionicã în polimerul electrolit solid. Utilizarea electrodului intern de hidrogen permite evaluarea performanþelor ansamblului anod-polimer electrolit solid, fãrã ca determinãrile sã fie afectate de erori mari. Polarizarea anodului a fost realizatã în regim galvanostatic, în domeniul 0-700 mV faþã de electrodul intern de hidrogen. Tot în regim galvanostatic au fost trasate ºi curbele de polarizare globale (pentru ansamblul pilei de combustie); curbele de polarizare catodice au fost obþinute indirect, din curbelor de polarizare globale ºi cele anodice.

De asemenea, a fost determinatã cantitatea de metanol care difuzeazã prin electrolitul polimer din zona anodicã în cea catodicã. În acest scop, s-a folosit o procedurã pusã la punct de cãtre Ren ºi *a.* [15], utilizatã ºi în cercetãrile din cadrul laboratoarelor Los Alamos [14]. În vederea determinãrii cantitãþii de metanol care traverseazã membrana, sunt asigurate condiþii astfel încât la catodul pilei de combustie, prin inversarea polaritãþii, sã se desfãºoare exclusiv procesul de electrooxidare a metanolului. În acelaºi timp, la catodul pilei este alimentat azot umidificat la diferite presiuni ºi debite, cu scopul de a simula efectul prezenþei oxidantului la catod, efectul presiunii gazului asupra membranei, cât ºi eliminãrii apei ºi, respectiv, a urmelor de metanol de la nivelul catodului. Pentru electrooxidarea completã a metanolului a fost necesarã aplicarea la electrozi a unei tensiuni de aproximativ 1 V.

Rezultate ºi discuþii

Intensificarea proceselor de electrod la generarea energiei electrice poate fi realizatã prin extinderea zonei de reacþie în interiorul stratului catalitic. În acest scop, în interiorul stratului catalitic se introduc fibre de membranã schimbãtoare de protoni N117, pentru a prelua protonii produºi în procesul de electroxidare a metanolului, care sunt transportaþi de la stratul catalitic anodic la stratul catalitic catodic. În figura 2 este prezentatã schematic structura unui electrod gaz difuziv, prin care se explicã necesitatea prezenþei membranei N117 în componenþa stratului catalitic; fibrele de membranã preiau protonii din zona de reacþie, care sunt apoi transportaþi prin membranã spre stratul catodic.

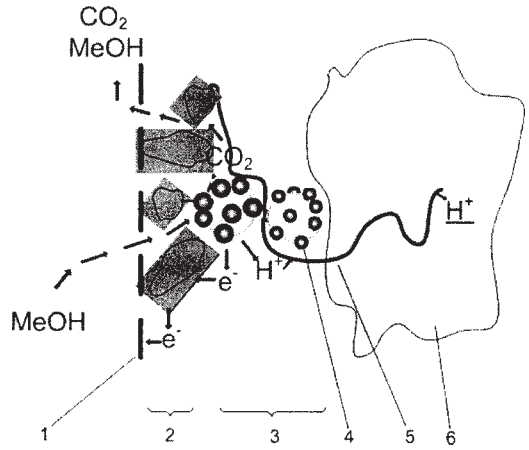
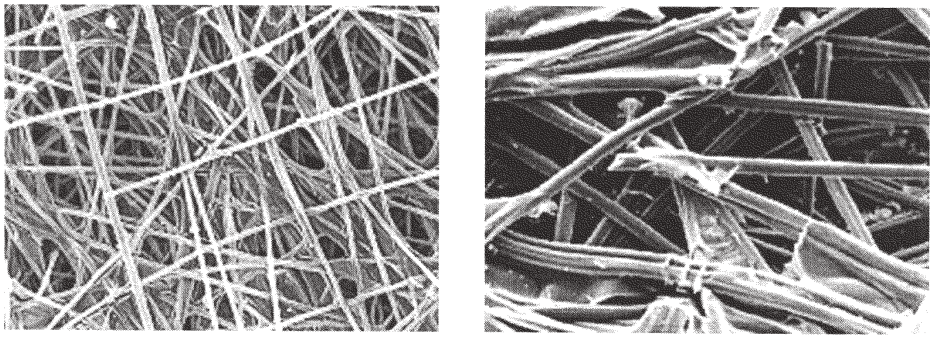


Fig.2. Detaliu al electrodului gaz difuziv, explicând necesitatea prezenþei fibrelor de Nafion 117 în stratul catalitic: 1-colector de curent; 2-strat microporos. 3-strat catalitic; 4-particula de catalizator; 5-fibrã de Nafion 117; 6-membranã schimbãtoare de ioni (Nafion 117)

În figura 3 sunt prezentate micrografiile obþinute în cazul foliei de carbon Toray 90. Din analiza acestor imagini se poate observa cã electrozii gaz difuzivi au o structurã neomogenã, la rezoluþii suficient de mari constatându-se cã porozitatea este ridicatã, iar pe suprafaþã sunt prezente pelicule de PTFE. Utilizarea acestei structuri cu porozitate ridicatã în construcþia electrozilor gaz difuzivi are efecte benefice asupra performanþelor pilelor de combustie, chiar în condiþiile reducerii cantitãþii de catalizator în straturile catalitice.

De menþionat cã numeroase studii experimentale din decursul ultimilor ani au relevat faptul cã o importanþã



A B

Fig.3. Micrografii SEM obþinute pentru folia de carbon Toray 90; mărire: A -200 ×; B – 500 ×

deosebită o au dimensiunile particulelor de catalizator. Din analiza micrografiei TEM prezentată în figura 4 se poate constata că particulele sferice de catalizator sunt distribuite uniform pe suprafaþa suportului de carbon, ceea ce echivalează cu o creºtere a suprafeþei active a stratului catalitic.

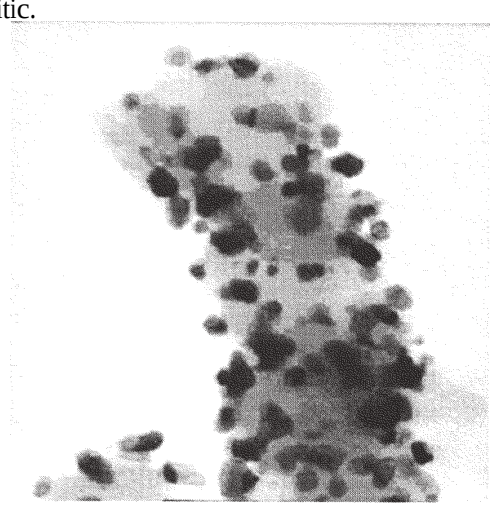


Fig. 4. Micrografie TEM pentru catalizatorul Pt/C; mărire 500 ×

Datoritã modului de obþinere a ansamblului MEA, electrolitul polimer solid utilizat se aflã într-o stare avansatã de deshidratare, cu o rezistenþã electricã foarte mare, necesitând rehidratare înainte de începerea testelor. Gradul de hidratare a membranei poate fi apreciat prin cantitatea de metanol care difuzează din spaþiul anodic în spaþiul catodic în unitatea de timp. Aceasta creºte cu creºterea timpului de hidratare, tinzând cãtre o valoare constantã la timpi mari de hidratare. În figura 5 este reprezentatã grafic dependenþa dintre cantitatea de metanol care difuzează din compartimentul anodic ºi timpul de condiþionare a pilei de combustie.

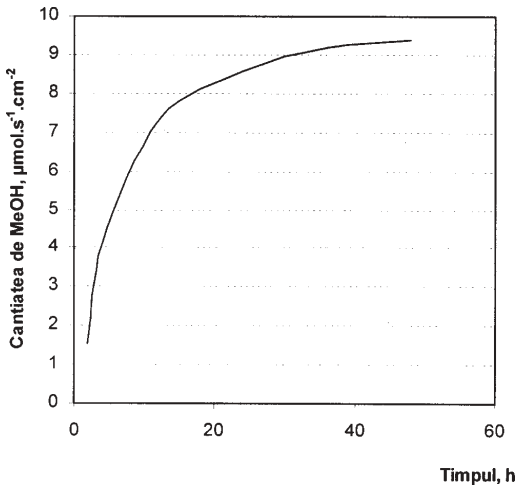


Fig.5. Dependenþa flux de metanol difuzat -timp de condiþionare (rehidratare), la temperatura de 90°C

În figura 6 sunt prezentate curbele de polarizare anodice ºi catodice (*j* – densitate de curent, *E* - potenþial de electrod faþã de electrodul intern de hidrogen) înregistrate la temperaturi cuprinse între 60 ºi 100°C. Din analiza curbelor prezentate se constatã influenþa puternicã pe care o are temperatura asupra proceselor anodice. La temperaturi scãzute existã tendinþa apariþiei unui curent limitã, datoritã faptului cã viteza procesului anodic global este controlatã de difuzia metanolului spre centrii activi. La temperaturi mai ridicate se îmbunãtãþeºte atât difuzia metanolului, cât ºi activitatea catalitică pentru reacþia de oxidare a metanolului, ceea ce are ca efect reducerea sensibilã a polarizãrii anodului. Totodatã, se constatã cã procesul catodic este mai puþin influenþat de temperaturã.

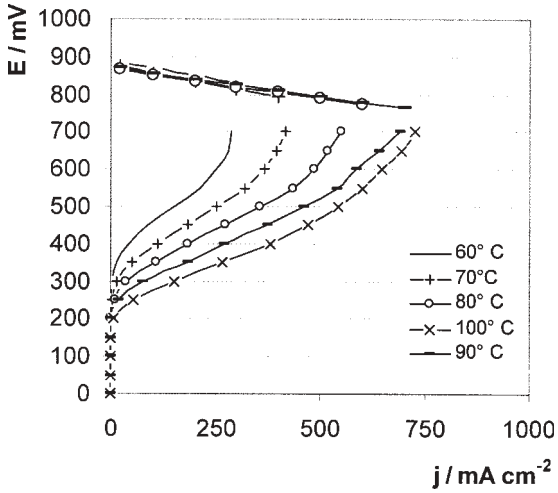


Fig.6. Curbele de polarizare anodice ºi catodice obþinute pentru diferite temperaturi

Influenþa temperaturii de lucru asupra tensiunii electromotoare (*E*) a pilei de combustie este pusã în evidenþã de curbele de polarizare globale. Acestea au fost înregistrate pentru pila de combustie alimentatã cu aer, respectiv cu oxigen, ca oxidant. Pe baza acestor curbe au fost calculate densitãþile de putere (*P*) corespunzãtoare funcþionãrii pilei de combustie în cele douã situaþii (fig. 7 ºi 8).

Analizând figura 7, se poate constata cã, în cazul pilei de combustie metanol/aer, la mãrirea temperaturii de la 60°C la 100°C se produce o creºtere a tensiunii electromotoare de la circa 0,35 V la 0,5 V (la o densitate de curent de 100 mA cm^{-2}). Aceasta echivalează cu o creºtere a densitãþii de putere debitate de cãtre pila de combustie studiatã; în acest caz, maximul puterii creºte de la 43,3 mW cm^{-2} la 101,1 mW cm^{-2}. O comportare asemãnãtoare a fost observatã în cazul pilei metanol/oxigen. Comparând curbele din figurile 7 ºi 8 se poate spune cã, indiferent de temperatura de lucru, utilizarea oxigenului ca oxidant conduce la o îmbunãtãþire semnificativã a performanþelor pilelor de combustie.

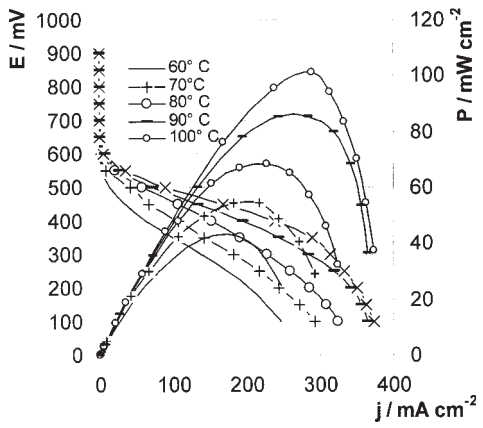


Fig.7. Curbele de polarizare globale ºi densitãþile de putere obþinute pentru pila metanol/aer

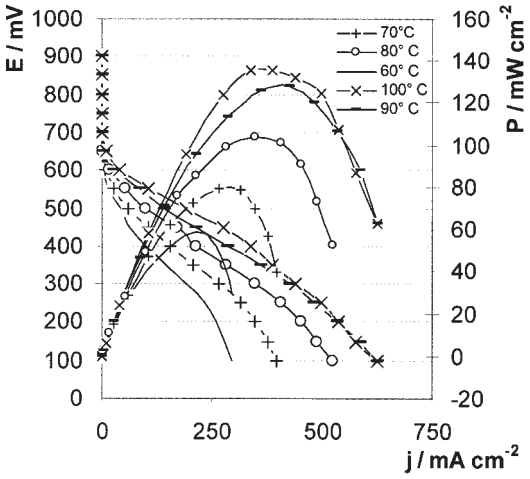


Fig.8. Curbele de polarizare globale ºi densitãþile de putere obþinute pentru pila metanol/oxigen

Tabelul 1

CARACTERISTICILE MEMBRANEI NAFION 117-DU PONT

Materialul din care este confecţionată	Polimer perfluorosulfonic
Gruparea activă	ionul H^+
Grosimea [μm]	183
Conductanţa (S cm^{-2})	min 0,10
Aciditatea disponibilă (mval g^{-1})	min 90
Temperatura maximă de lucru (°C)	140
pH-ul de lucru	0 – 11

Simultan cu îmbunãtãþirea performanþelor pilei de combustie, la mãrirea temperaturii creºte ºi fluxul de metanol transportat prin membranã în spaþiul catodic, unde acesta este oxidat. Dependenþa dintre cantitatea de metanol care traversează membrana ºi temperatura de lucru a pilei de combustie este redatã de figura 9.

Practic, prin mãrirea temperaturii de la 60°C la 100°C fluxul de metanol care traversează membrana creºte de la 3,68 μmol s^{-1} cm^{-2} la 7,52 μmol s^{-1} cm^{-2} (creºtere de peste 100%). Prezenþa metanolului în spaþiul catodic conduce însã la o limitare a performanþelor pilei de combustie, datoritã apariþiei potenţialului mixt, la care metanolul este oxidat.

În tabelul 2 sunt prezentate performanţele pilei de combustie (densitate de putere maximã) funcţie de

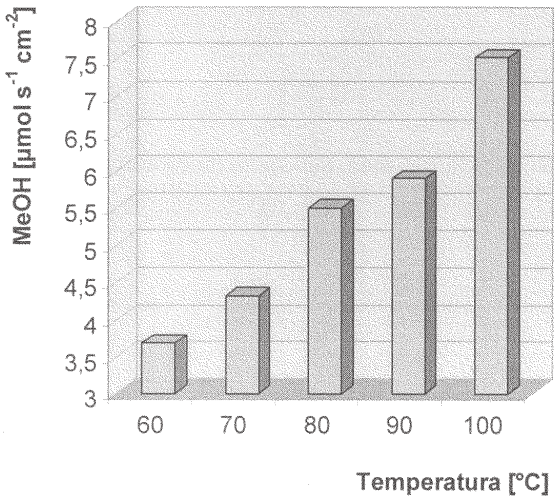


Fig.9. Dependenţa de temperaturã a fluxului de metanol care traversează membrana

Tabelul 2

CREªTEREA DENSITÃÞILOR MAXIME DE PUTERE CU TEMPERATURA PENTRU PILELE METANOL / AER ªI METANOL / O_2

Temperatura	Creşterea performanţei pilei metanol/aer (%)	Creşterea performanţei pilei metanol/oxigen (%)
60 °C	referinţă	referinţă
70 °C	26,0	37,0
80 °C	57,2	79,6
90 °C	97,0	121,1
100 °C	132,9	133,2

temperaturã pentru cele douã pile de combustie studiate (metanol/aer ºi metanol/O_2), considerând ca referinţã puterea maximã obţinutã pentru pilele de combustie care funcţionează la temperatura de 60ºC.

Se poate afirma cã, indiferent de tipul oxidantului folosit, mãrirea temperaturii de lucru are ca efect creºterea performanţelor debitate de cãtre pila de combustie.

Concluzii

Datele obţinute relevã faptul cã performanţele pilei de combustie de tip PEMFC cu membrana Nafion N117 si catalizator Pt-Ru/C 1 mg cm^{-2}, experimentatã în aceastã lucrare, sunt influenţate puternic de temperatura de lucru ºi de natura oxidantului folosit. Creºterea temperaturii de la 60°C la 100°C are o influenţã complexã asupra funcţionãrii pilelor studiate; se produce o creºtere a activitãţii straturilor catalitice anodice, cuplatã cu o intensificare a proceselor de transport, în timp ce procesele catodice sunt mai puţin influenţate de temperaturã. Simultan cu creºterea temperaturii se mãreºte însã ºi cantitatea de metanol care difuzează în spaţiul catodic, unde este oxidat, ceea ce limitează performanţele pilelor de combustie. Rezultatele obţinute cu ansamblul MEA de concepţie proprie, cu o încãrcare de catalizator de 1 mg cm^{-2}, sunt comparabile cu cele obţinute de alţi autori la încãrcãri de catalizator mai mari [16-19].

Utilizarea oxigenului ca oxidant conduce la îmbunãtãţirea performanţelor pilei de combustie

comparativ cu pila metanol/aer. Astfel, indiferent de temperatura de lucru, se poate constata cã pentru pila metanol/oxigen, densitatea maximã de putere creºte cu 33-55%, comparativ cu pila metanol/aer.

Bibliografie

1. WILLIAMS, M.C. (editor), Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc. Science Applications Int. Corp., 2002
2. DILLON, R., SRINIVASAN, S., ARICÒ, A.S., ANTONUCCI, V., J. Power Sources, **112**, 2004, p. 127
3. SCHULTZ, T., SUNDMACHER, K., Chem. Eng. Technol., **24,** 2001, p. 1223
4. VASZILCSIN, N., KELLENBERGER, A., NEMES, M., DUTEANU, N., DAN, M.L., Chem.Bull.Politeh. Univ.Timisoara. **49**, 2004, p. 66
5. NAKAGAWA, N., XIU, Y., J. Power Sources, **118**, 2003, p. 248
6. LIU, J.H., JEON, M.K., CHOI, W.C., WOO, S.I., J. Power Sources, **137**, 2004, p. 222
7. GE, J., LIU, H., J. Power Sources, **142**, 2005, p. 56
8. LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., ZHANG, J., WANG, H., WILKINSON, D.P., J. Power Sources, **155**, 2006, p. 95
9. ALLEN, R.G., KIM, C., YANG, L.X., SCOTT, K., ROY, S., J. Power Sources, **143**, 2005, p. 142
10. OEDEGAARD, A., J. Power Sources, **157**, 2006, p. 244
11. JIANG, J., KUCERNAK, A., J. Electroanal. Chem., **576**, 2003, p. 223
12. KELLENBERGER, A., VASZILCSIN, N., Rev.Chim.(Bucureºti), **56**, nr. 7, 2005, p.712.
13. JACKSON, C.L., Performance and Optimisation of the DMFC, PhD thesis, School of Chem. Eng. Adv. Materials, University of Newcatle upon Tyne, 2006
14. THOMAS, S.C., REN, X., GOTTESFELD, S., ZELENAY, P., Electrochim. Acta, **47**, 2002, p. 3741
15. REN, X., ZAWODZINSKI, T.A., URIBE, F., DAI, H., GOTTESFELD, S., in: Proton Conducting Membrane Fuel Cells, S. GOTTESFELD, G. HALPERT, A.R. LANDGREBE (Eds), The Electrochemical Society Proc. Series, Pennington, NJ, 1995, p. 284
16. SHUKLA, A.K., CHRISTENSEN, P.A., HAMNETT, M A., HOGHART, M.P., J. Power Sources, **55**, 1995 p. 87
17. LIM, C., WANG, C.Y., J. Power Sources, **113**, 2003, p. 145
18. NAKAGAWA, N., XIU, Y., J. Power Sources, **118**, 2003, p. 248
19. LU, G.Q., WANG, C.Y., J. Power Sources, **134**, 2004, p. 33

Intrat în redacþie: 11.04.2007