

Właściwości elektryczne polimerowych ogniw paliwowych na bazie modyfikowanych elektrolitów

Streszczenie. Ogniwia paliwowe to doskonałe zamienniki akumulatorów i generatorów prądowórczych, znajdujące zastosowania wszędzie tam gdzie wysoka sprawność zamiany energii chemicznej paliwa na energię elektryczną jest pożądana. W niniejszej pracy przedstawiono właściwości elektryczne dla skonstruowanych pojedynczych ogniw paliwowych typu PEMFC zawierających zmodyfikowane elektrolity na bazie komercyjnej folii typu PFSA tj. kopolimeru kwasu perfluorosulfonowego i politetrafluoroetyleny. Jako związki modyfikujące zastosowano imidazol (Im) oraz otrzymany w IEL Wrocław polibenzimidazol (PBICF₃). Zbadano wpływ PBICF₃, Im oraz PBICF₃-Im, na właściwości elektryczne i wychwyt wody skonstruowanych PEMFC. Na podstawie wykresów polaryzacyjnych, wykresów impedancyjnych oraz krzywych woltoamperometrycznych scharakteryzowano poszczególne ogniwia paliwowe. Przeprowadzone badania wykazały wyraźne polepszenie osiągniętych wyników dla wszystkich modyfikowanych elektrolitów.

Abstract. Fuel cells are known as the excellent substitutes of batteries and combustion power generators, that find many applications in the areas in which the high efficiency of fuel conversion into electricity is desirable. In this paper the electrical properties of single PEM fuel cells were investigated. The investigated fuel cells contain modified electrolytes based on commercial PFSA membrane i.e. perfluorosulfonic acid/PTFE copolymer in the acid form. As the modifying compounds imidazol (Im) and IEL Wrocław-prepared polybenzimidazole (PBICF₃) were applied. The influence of PBICF₃ and PBICF₃-Im-based fuel cells on the electrical properties and water uptake was investigated. According to polarization graphs, impedance spectra and voltamperometric curves, particular single fuel cells were characterized. With respect to the research carried out, the significant improvement of performance for all modified electrolyte-contained polymer fuel cells, was observed. (**Electrical properties of polymer fuel cells based on modified electrolytes**).

Słowa kluczowe: Ogniwia paliwowe, PEMFC, Nafion, PBI, Imidazol.

Keywords: Fuel Cells, PEMFC, Nafion, PBI, Imidazole.

doi:10.12915/pe.2014.09.20

Wprowadzenie

Termin gospodarka wodorowa (z ang. *Hydrogen Economy*) określa sposób zarządzania wytwarzaniem, gromadzeniem i konwersją energii, wykorzystując jej nośnik – wodór. Ostatnio coraz więcej państw przedstawia stopniowe, wieloletnie plany wdrażania gospodarki wodorowej, bazując m.in. na dotychczasowych doświadczeniach i osiągnięciach w tej dziedzinie [1, 2]. Wdrożenia odnoszą się zarówno do stacjonarnych jak i mobilnych systemów oraz aplikacji przetwarzających energię zawartą w wodorze na potrzeby elektrycznego zasilania. Istnieje szereg technologii umożliwiających realizację cyklu produkcji, magazynowania i zużycia wodoru jako nośnika energii. Do najlepszych, z punktu widzenia konwersji paliwa na elektryczność i ciepło, należą ogniwia paliwowe [3]. Urządzenia te cechuje wydajne działanie prowadzące do bezpośredniej zamiany energii chemicznej paliwa na elektryczną z teoretyczną sprawnością wynoszącą 83%. Spośród wielu zalet ogniw paliwowych warto pokreślić następujące: (a) w przeciwieństwie do silników działających w oparciu o cykl Carnota maksymalna wydajność konwersji energii w ogniwach paliwowych przypada dla niezerowej mocy, (b) produktem konwersji energii chemicznej wodoru na energię elektryczną jest czysta woda, oraz (c) generacja energii elektrycznej w aplikacjach o mocy w zakresie rzędów wielkości od mW do MW odbywa się w sposób nieprzerwany dopóki dostarczane są substraty reakcji elektrochemicznych.

Biorąc pod uwagę ilość i różnorodność zastosowań najbardziej popularne są ogniwia typu PEMFC. Stosuje się dwa rozwinięcia tego skrótu, tzn. oznacza on membranę wykonaną z polimerowego elektrolitu (z ang. *Polymer Electrolyte Membrane*) tj. materiału, z którego wykonany jest jonowy przewodnik ogniw PEMFC lub wskazuje na rodzaj nośnika ładunku elektrycznego w elektrolicie (z ang. *Proton Exchange Membrane*). Obie nazwy reprezentują ten sam rodzaj niskotemperaturowych ogniw paliwowych pracujących w temperaturze do 80°C, tzn. ogniw typu LT PEM-FC (z ang. *Low Temperature PEMFCs*) lub nawet 200°C – HT PEMFC (z ang. *High Temperature PEM-FCs*).

Polimerowe ogniwia paliwowe przeważnie zawierają elektrolit kwasu perfluorosulfonowego (PFSA) znany pod komercyjną nazwą Nafion® (DuPont).

Z uwagi na fakt powinowactwa katalizatora ogniw paliwowych do wiązania się z tlenkiem węgla problemem jest zasilanie wodorem otrzymanym najpopularniejszą obecnie metodą, tzn. reformingiem gazu ziemnego, który zawiera to zanieczyszczenie. Między innymi z tego powodu rozwinięto nową grupę polimerowych ogniw wysokotemperaturowych [4]. W ogniwach tych zastąpiono elektrolit przewodzący jonowo (Nafion®) polibenzimidazolami (PBI) [5, 6]. PBI wykazuje wysoką jonową przewodność w wyniku dopowania kwasem fosforowym lub polifosforowym, co jest szczególną zaletą w temperaturze powyżej 100°C w porównaniu do elektrolitów takich jak Nafion charakteryzujących się dobrą przewodnością dzięki znacznemu uwodnieniu.

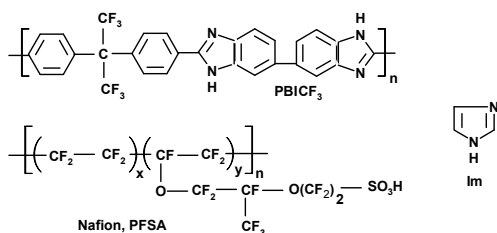
Polimerowe ogniwia paliwowe typu LT oraz HT PEMFC charakteryzują się szeregiem zalet, jednak cechują je również pewne wady. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań elektrycznych polimerowych ogniw paliwowych, zawierających niskotemperaturowy elektrolit PFSA, które zostały zmodyfikowane związkami chemicznymi stosowanymi w polimerowych ogniwach wysokotemperaturowych (PBICF₃, Im, PBICF₃-Im). Stanowi to próbę połączenia korzyści płynących z wykorzystania obu rodzajów elektrolitów w celu wyeliminowania typowych problemów cechujących te ogniwia. Na potrzeby niniejszej pracy badania wykonano wyłącznie w temperaturze otoczenia.

Eksperyment

Synteza polimeru PBICF₃

Polimer PBICF₃ otrzymano na drodze reakcji polikondensacji równomolowych ilości kwasu dikarboksylogowego i tetraaminy w roztworze kwasu polifosforowego (PPA) i toluenu. Reakcję prowadzono w 200°C przez 24 h wykorzystując aparaturę zaopatrzoną w mieszadło magnetyczne. Po zakończeniu reakcji polimer był wytrącany w wodzie i następnie przemywany wodą destylowaną do uzyskania wartości pH obojętnej.

Oczyszczony polimer został wysuszony w temperaturze 80°C w atmosferze powietrza. Otrzymany polimer został zbadany za pomocą spektroskopii ATR-FTIR i TGA. Budowę chemiczną PBICF₃, Im i PFSA przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Budowa chemiczna PBICF₃, Im i PFSA

Otrzymywanie modyfikowanych elektrolitów

Do wykonania eksperymentu użyto komercyjnej folii Nafion PFSA (Nafion 115, QuinTech – Brennstoffzellen Technologie), polimeru PBICF₃ oraz imidazolu (Im). Folię Nafion oczyszczano poprzez gotowanie w dejonizowanej wodzie przez jedną godzinę. Sporządzono trzy roztwory na bazie organicznego rozpuszczalnika (DMA – 25 g), dodając kolejno PBICF₃ (25 mg), imidazol (100 mg) oraz oba powyższe składniki - PBICF₃ (25 mg), imidazol (100 mg). Następnie maczano folię PFSA w poszczególnych roztworach przez 15 minut, po czym suszono je przez 3 minuty w temperaturze 105°C. Czynności te powtarzano naprzemiennie 4-krotnie dla każdej membrany. Ostatecznie uzyskano trzy modyfikowane elektrolity, tzn. PFSA-PBICF₃, PFSA-Im, oraz PFSA-PBICF₃-Im. Dodatkowo przygotowano do badań porównawczych czystą folię PFSA.

Przygotowanie pojedynczych ogniw paliwowych

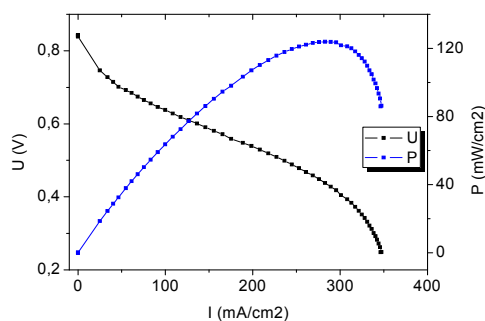
W celu przygotowania ogniw (MEA), przeprowadzono procedurę aktywacji wszystkich elektrolitów. Poszczególne folie oczyszczano gotując w wodzie dejonizowanej przez jedną godzinę, następnie maczano w 3,75% H₂O₂ przez jedną godzinę, po czym gotowano w 0,2M H₂SO₄ przez dwie godziny. Pomiędzy tymi czynnościami wszystkie membrany były wielokrotnie płukane w wodzie dejonizowanej. Do sporządzenia MEA wykorzystano komercyjne elektrody gazodifuzyjne typu SLGDE 0,5 mgcm⁻² (FuelCellsEtc) o wymiarach 1 × 1 cm². Wszystkie ogniwa paliwowe wykonano prasując poszczególne membrany oraz elektrody (anodę i katodę) w temperaturze 100°C, przez 5 minut pod ciśnieniem 30 barów.

Badania elektryczne

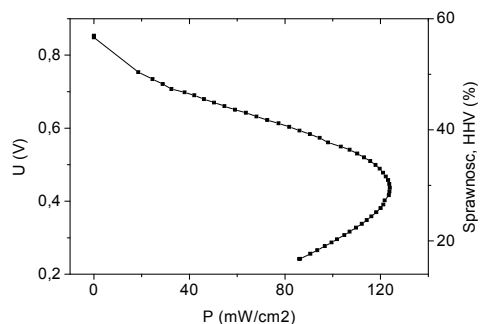
Otrzymane ogniwa paliwowe badano wykorzystując komercyjną celkę pomiarową (Pragma Industries) oraz własne płytki bipolarne wykonane na bazie grafitowego kompozytu (ElectroPhen, Bac2). Wszystkie badania elektryczne przeprowadzono w układzie In-situ tzn. zasilając celkę pomiarową gazami reakcyjnymi lub obojętnymi w zależności od rodzaju stosowanej metody badawczej. Zastosowano następujące techniki pomiarowe: wyznaczenie krzywej polaryzacyjnej, metodę przerywanego prądu, spektroskopię impedancyjną, cykliczną woltamperometrię (CV) oraz woltamperometrię z liniowym narostem potencjału (LSV). Do wykonania powyższych badań użyto elektronicznego obciążenia (ZS Electronic Load, H&H), analizatora impedancji (SI 1260, Solartron), potencjostatu/galwanostatu (SI 1287, Solartron) oraz dedykowanego oprogramowania komputerowego. Dane pomiarowe opracowano i analizowano wykorzystując program komputerowy Origin.

Wyniki badań i dyskusja

Technika wyznaczania krzywych polaryzacyjnych jest najważniejszą metodą pomiarową wykorzystywaną w badaniach ogniw paliwowych [7]. Badanie to wykonano w układzie zasilania gazowego typu wodór/powietrze, regulując szybkość przepływu od 6 mlmin⁻¹/10 mlmin⁻¹ do 25 mlmin⁻¹/50 mlmin⁻¹, dla wszystkich ogniw, w temperaturze pokojowej, tak aby uzyskać możliwie najlepsze wyniki pomiarowe. Dane pomiarowe wybranego ogniwa paliwowego, w postaci zależności napięcia i mocy elektrycznych od natężenia prądu oraz napięcia i sprawności ogniwa od gęstości mocy, przedstawiono na rysunkach 2a oraz 2b.



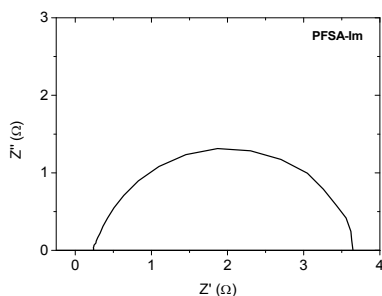
Rys.2a. Wykres polaryzacyjny ogniwa PFSA-Im



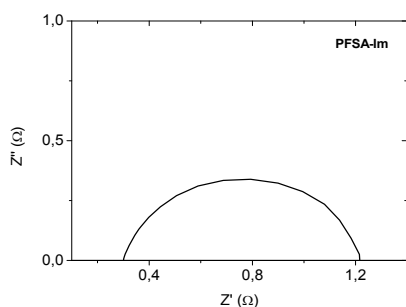
Rys.2b. Zależność napięcia i sprawności ogniwa PFSA-Im od gęstości mocy

Zgodnie z danymi pomiarowymi ogniwo paliwowe zawierające modyfikowany elektrolit typu PFSA-Im osiągnęło najlepsze wyniki w pomiarach polaryzacyjnych spośród wszystkich badanych ogniw. Uzyskano maksymalną gęstość mocy równą 124 mWcm⁻² przy gęstości prądu 347 mAcm⁻². Jest to wynik lepszy od pozostałych badanych ogniw PFSA, PFSA-PBICF₃ oraz PFSA-PBICF₃-Im o odpowiednio około 40%, 25% i 11%. Badania polaryzacyjne wykazały znaczny wpływ imidazolu na przewodność badanych folii i/lub rezystancji kontaktowej na granicy faz elektrolit/elektrody. Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań polaryzacyjnych (rys. 2b) zaobserwowano najwyższą sprawność folii (membrany) modyfikowanej imidazolem dla większości zakresu badanej mocy, w tym dla mocy maksymalnej.

Wielkość osiągniętych przez poszczególne ogniwa została potwierdzona na podstawie wyników pomiarowych spektroskopii impedancyjnej. Ogniwo paliwowe z membraną PFSA-Im charakteryzuje się najniższą wartością składowej rzeczywistej impedancji. Na rysunku 3 przedstawiono wykresy Nyquista dla najlepszego ogniwa wykonane zarówno w układzie otwartego obwodu elektrycznego obciążenia (rys. 3a) oraz z obciążeniem elektrycznym wytwarzającym nadpotencjał obniżający napięcie mierzonego ogniwa do wartości 0,5 V (rys. 3b).



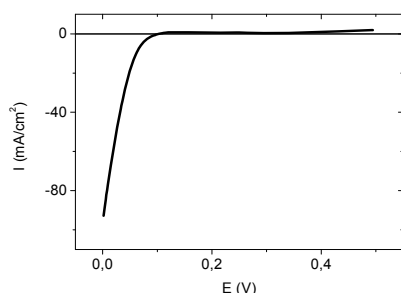
Rys.3a. Spektrum impedancyjne badanego ogniwa przy otwartym obwodzie elektrycznego obciążenia



Rys.3b. Spektrum impedancyjne badanego ogniwa pod elektrycznym obciążeniem.

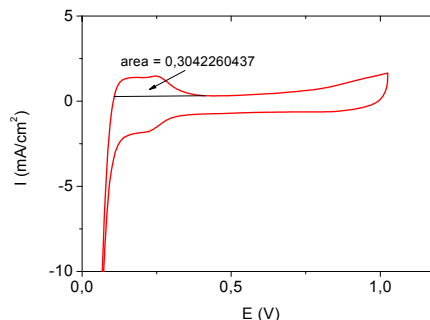
Dla ogniwa paliwowego z membraną modyfikowaną imidazolem i polibenzimidazolem (PFSA-PBICF₃-Im) bazując na wykresach impedancyjnych, uwzględniając grubość membrany Nafion 115 (127 μm) oraz powierzchnię elektrod (1 cm²), obliczono konduktywności wynoszącą ok. 0,01 Scm⁻¹. Wartość ta jest wyraźnie wyższa (ok. 3-krotnie) od wartości konduktywności elektrolitu modyfikowanego wyłącznie polibenzimidazolem (PFSA-PBICF₃).

Powyższe wyniki badań bazują na metodach pomiarowych pomocnych z punktu widzenia oceny wielkości mocy generowanej przez otrzymane ogniwa paliwowe, dostarczając cennych informacji odnośnie wielkości strat polaryzacyjnych. Istnieją również inne czynniki powodujące obniżenie sprawności zamiany energii chemicznej paliwa na energię elektryczną w ogniwach paliwowych. Należy do nich zjawisko przepuszczania cząsteczkowego wodoru przez elektrolit ogniwa. Zjawisko to jest tym mniejsze im większy jest nadpotencjał badanego ogniwa (mniejsza różnica potencjałów pomiędzy elektrodami), stąd ma ono znaczenie dla małych gęstości prądów pobieranych z ogniwa. Wykorzystując metodę woltoamperometrii z liniowym narostem potencjału obliczono, na podstawie prawa Faradaya, wielkość niepożądanego przepływu cząsteczkowego wodoru przez elektrolit. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowy woltoamperogram badanego ogniwa (PFSA-Im).



Rys.4. Krzywa LSV gęstości prądu względem potencjału dla ogniwa paliwowego z membraną modyfikowaną imidazolem ujawniająca przepuszczanie cząsteczkowego wodoru

Na podstawie otrzymanych wyników badań woltoamperometrii z liniowym narostem potencjału zaobserwowano znaczne zwiększenie niepożądanego przepływu wodoru przez membrany modyfikowane imidazolem. Stąd podstawowy wniosek wynikający z badań, że dodatek imidazolu do perfluorosulfonowanego elektrolitu zwiększa jego przewodność jonową przy jednoczesnym pogorszeniu jego odporności na przepuszczanie cząsteczkowego wodoru.



Rys.5. Krzywa CV wyznaczona dla ogniwa z membraną PFSA-PBICF₃-Im w celu obliczenia elektrochemicznej powierzchni właściwej. Na wykresie zaznaczono obszar pików adsorpcji wodoru

Interesujące wyniki uzyskano również dla ogniwa badanych metodą cyklicznej woltoamperometrii. Metodę tę wykorzystano do obliczenia elektrochemicznej powierzchni właściwej (ESA) katalizatora (Pt) wykorzystywanego przez ogniwa paliwowe. Powierzchnia właściwa platyny jest stała dla wszystkich badanych ogniw z uwagi na zastosowanie identycznych elektrod gazodufuzyjnych, jednakże zauważono znaczne zmiany parametru ESA w zależności od typu badanego elektrolitu. Na rysunku 5 przedstawiono przykładową krzywą natężenia prądu w funkcji potencjału względem standardowej elektrody wodorowej, uzyskaną z wykorzystaniem techniki cyklicznej woltoamperometrii (CV). Znając wyniki badań polaryzacyjnych oczekiwano dobrych rezultatów dla ogniwa posiadających elektrolit modyfikowany imidazolem. Jednakże badania CV ujawniły, że związek ten wyraźnie zmniejszył elektrochemiczną powierzchnię właściwą dla ogniwa z elektrolitem PFSA-Im oraz PFSA-PBICF₃-Im. Osiągnięto, natomiast, znaczne polepszenie parametru ESA dla ogniwa modyfikowanego polibenzimidazolem (PFSA-PBICF₃).

W celu potwierdzenia uzyskanych rezultatów oraz oceny wpływu stosowanych związków modyfikujących na strukturę bazowej matrycy polimerowej (PFSA) wykonano dodatkowe badania dla przygotowanych membran. Ważąc badane folie (membrany), znajdujące się kolejno w stanie pełnego uwodnienia i w stanie suchym, obliczono wychwyty wody tych materiałów. Parametr ten pozwala na oszacowanie procentowej ilości wody wbudowanej w strukturę elektrolitu. Analizując wyniki obliczeń zaobserwowano, że dodatek zarówno imidazolu jak i polibenzimidazolu zwiększa wychwyty wody w zakresie od 1,6% do ~3% w porównaniu do niemodyfikowanego elektrolitu. Z uwagi na fakt, że cząsteczki wody są głównym nośnikiem jonów wodoru w membranie ogniwa paliwowego, fakt polepszenia chłonności wody przekłada się na zwiększenie osiągniętych wyników badań ogniw posiadających zmodyfikowane elektrolity. Wynik ten potwierdza rezultaty badań elektrycznych prezentowanych w niniejszej pracy. W tabeli 1 zebrano wszystkie otrzymane parametry wykorzystując powyższe techniki pomiarowe dla poszczególnych ogniwa paliwowych.

Tabela 1. Parametry badanych polimerowych ogniw paliwowych zawierające różne membrany (elektrolity)

Parametr / MEA	PFSA	PFSA-PBICF ₃	PFSA-PBICF ₃ -Im	PFSA-Im
max I [mA/cm ²]	212	309	371	347
max P [mW/cm ²]	76	93	111	124
Sprawność @ max P [%]	29	25	26	30
σ [S/cm]	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$
σ @ 0,5 V [S/cm]	-	$6,17 \cdot 10^{-3}$	0,011	0,010
Przenikanie wodoru [mole·cm ⁻² ·s ⁻¹]	~0	~0	$1,68 \cdot 10^{-9}$	$9,98 \cdot 10^{-9}$
ESA [cm ² /g]	1619	6390	2897	671
Wychwył wody [%]	9,0	10,6	12,9	12,8

Podsumowanie

Skonstruowane polimerowe ogniwa paliwowe, na bazie zmodyfikowanych elektrolitów, charakteryzują się znacząco lepszymi parametrami elektrycznymi w porównaniu do parametrów elektrycznych niemodyfikowanego ogniwa paliwowego. Zgodnie z wynikami badań polaryzacyjnych, osiągnięto wyraźną poprawę maksymalnej gęstości natężenia prądu w zakresie od 31% do 43% oraz maksymalnej gęstości mocy od 18% do 29% dla poszczególnych ogniw. Najlepszymi parametrami z punktu widzenia osiągnięć elektrycznych charakteryzuje się ogniwo zawierające modyfikowany imidazolem elektrolit. Ogniwo to osiągnęło najwyższą sprawność konwersji energii chemicznej wodoru na energię elektryczną w całym zakresie gęstości mocy. Ponadto wszystkie otrzymane elektrolity cechują się zbliżoną przewodnością, polepszoną w stosunku do badanego komercyjnego elektrolitu o ok. 37%. Prawidłowość tę potwierdza również obliczony wychwył wody dla poszczególnych folii. Badania woltoamperometryczne ujawniły wyraźne zwiększenie negatywnego efektu przepuszczania cząsteczkowego wodoru przez membrany zmodyfikowane imidazolem. Dodatkowo zaobserwowano pośredni wpływ związków modyfikujących na elektrochemiczną powierzchnię właściwą. Dodatek PBICF₃ spowodował znaczne zwiększenie tego parametru, natomiast imidazol redukuje wielkość dostępnej powierzchni katalizatora biorącego udział w reakcji utleniania wodoru. Wymagane są dalsze badania dla skonstruowanych polimerowych ogniw paliwowych w kierunku określenia wpływu podwyższonej temperatury pracy, w tym, w szczególności, w temperaturze powyżej 100°C. Wykonując powyższe badania, autorzy nie

mieli takiej możliwości, ze względu na zastosowanie kompozytu grafitowego w miejsce czystego grafitu, jako materiału, z którego wykonane są płytki bipolarne.

LITERATURA

- [1] U.S. Department of Energy. The Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan. An Integrated Strategic Plan for the Research, Development, and Demonstration of Hydrogen and Fuel Cell Technologies, 2011, www.hydrogen.energy.gov.
- [2] UK H2 Mobility. UK H2Mobility: phase 1 results, 2013, www.gov.uk.
- [3] Barbir F., Pem Fuel Cells. Theory And Practice, 2nd ed., Elsevier Inc, Amsterdam, 2013
- [4] Zhang J., Xie Z., et al, High temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 160, (2006), 872-891
- [5] Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Bjerrum N.J., High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Progress in Polymer Science* 34, (2009), 449-477
- [6] Malinowski M., Iwan A., Pasciak G., Parafiniuk K., Gorecki L., Synthesis and characterization of para- and meta-polybenzimidazoles for high temperature proton exchange membrane fuel cells, doi: 10.1177/0954008313517909
- [7] Zhang S. Yuan X.-Z., Wang H., PEM Fuel Cell Diagnostic Tools, Taylor and Francis Group LLC, Boca Raton, (2012), 87-100

Autorzy: mgr inż. Marek Malinowski, E-mail: m.mal@iel.wroc.pl, dr hab. Agnieszka Iwan, prof. IEL, E-mail: a.iwan@iel.wroc.pl, dr inż. Grzegorz Paściak, E-mail: g.pasciak@iel.wroc.pl; Instytut Elektrotechniki Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław.