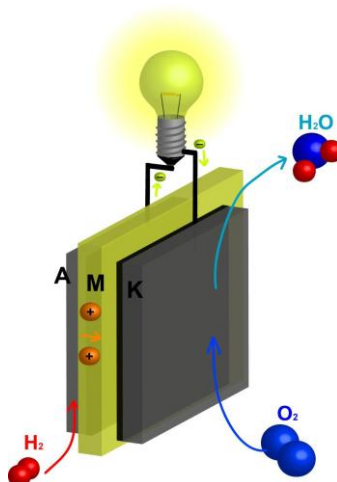


Laboratorní práce

Experimentální stanovení charakteristik palivového článku

Úvod

Palivový článek je jedním z elektrochemických membránových reaktorů, ve kterých dochází k přímé přeměně chemické energie paliva na energii elektrickou. Účinnost palivového článku není omezena Carnotovým cyklem, jako je tomu u klasických tepelných strojů. Proto může pracovat s vyšší efektivitou. Díky tomuto a dalším faktům, jako je nehluký provoz a malé rozměry, jsou palivové články již dnes zdrojem elektrické energie v rozličných aplikacích (záložní zdroje, automobily, kogenerační jednotky,...). Existuje více typů palivových článků, které lze dělit podle různých kritérií. Tato práce se věnuje charakterizaci membránového palivového článku označovaného zkratkou PEM. Zkratku PEM lze interpretovat jako protonově výměnná membrána (proton exchange membrane). Druhý širší význam zkratky PEM lze rozepsat jako polymerní elektrolyt - membrána (polymer electrolyte membrane), který zahrnuje např. i články pracující v alkalickém prostředí. Nejčastěji je však dosud v tomto typu aplikací používána perfluorovaná katexová (protonově vodivá) membrána.



Obr. 1: Schéma palivového článku typu PEM, A – anoda, M – membrána, K – katoda

Všechny elektrochemické reaktory se skládají minimálně ze 2 elektrod: katody a anody. Ty odděluje elektrolyt. U palivového článku typu PEM je katoda i anoda tvořena porézní plynově difúzní vrstvou na bázi uhlíku, na kterém je nanášena vrstva katalyzátoru. Elektrolyt v tomto

případě představuje perfluorovaná sulfonovaná membrána Nafion[®] (DuPont). Schéma palivového článku typu PEM je zobrazeno na obrázku č. 1.

Do anodového prostoru palivového článku je dávkován vodík jako palivo a do katodového kyslík (vzduch) jako oxidační činidlo. Mezi elektrodami prochází vnějším okruhem elektrický proud a jako produkt v tomto případě vzniká voda.

Plynný vodík přiváděný na anodu reaguje na platinovém katalyzátoru dle rovnice:



Vzniklý proton prochází iontově vodivou polymerní membránou ke katodě. Tato membrána je vodičem druhého typu, proto jsou elektrony nuceny procházet vnějším elektrickým obvodem ve formě stejnosměrného elektrického proudu, kde konají elektrickou práci.

Na katodu je přiváděno oxidační činidlo (kyslík, vzduch), který na platinovém katalyzátoru reaguje s protony a elektrony za vzniku vody:



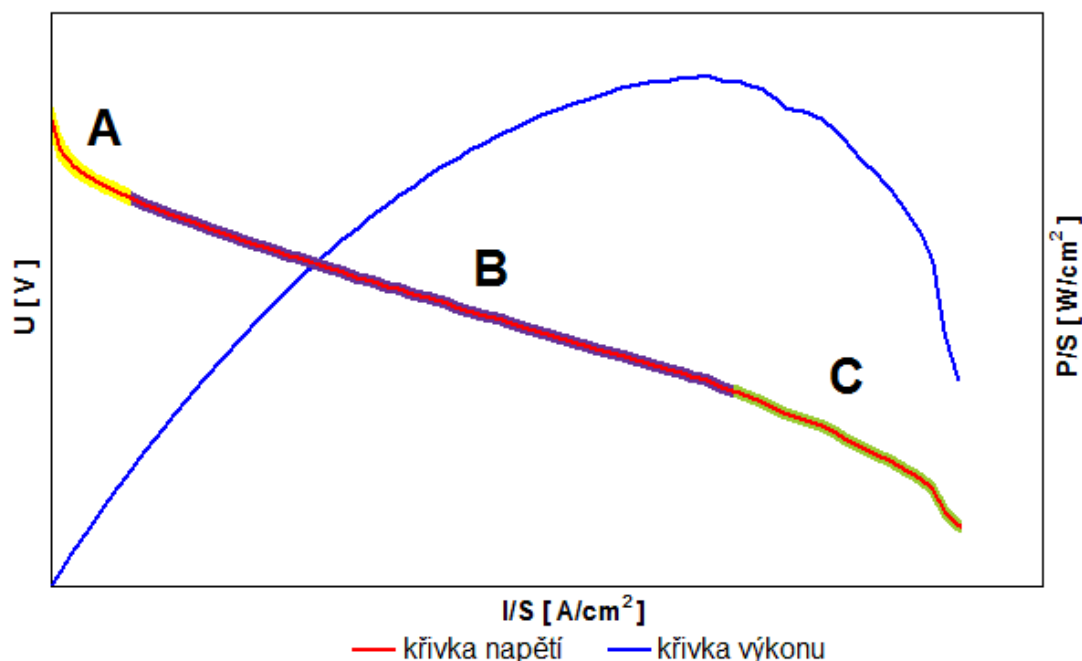
Jak plyne z uvedených elektrodoých reakcí, rozdíl jejich redoxních potenciálů má za standardních podmínek hodnotu 1,229 V. To je ovšem pouze teoretická hodnota napětí na nezatíženém palivovém článku. Pokud dojde k zatížení článku, dochází zároveň k poklesu jeho napětí vlivem nevratných dějů. Jedná se zejména o polarizační přepětí elektrodoých reakcí a ohmický odpor systému. Elektrický výkon článku je pak dán součinem jeho skutečného napětí a procházejícího proudu. Pro lepší srovnání článků různých velikostí se v praxi častěji používá proudová hustota a měrný výkon vztážený a jednotku plochy membrány.

K charakterizaci palivového článku slouží celá řada technik. Primární charakteristiku však představuje tzv. zátěžová, resp. výkonová křivka. Jako druhá, nedestruktivní doplňková metoda pak elektrochemická impedanční spektroskopie. Zmíněné metody umožňují zjistit aktuální stav článku bez zásahu do jeho konstrukce a funkce. Rovněž je možné na základě získaných dat upravit provozní podmínky tak, aby byl zvýšen výkon palivového článku a prodloužena jeho životnost.

Charakterizace palivového článku

Zátěžová křivka

Před provedením výkonového testu je nutné nastavit požadované provozní parametry článku a nechat systém ustálit. To v daném případě trvá přibližně 30 minut. Po ustálení provozních podmínek je nastavena nevyšší hodnota napětí, tj. systém bez proudového zatížení, a následně je rychlostí 10 mV/s tato hodnota snižována až na dolní mez 0,2 V. Při kontinuální změně zatížení dochází ke změně procházejícího elektrického proudu. Získané křivky jsou nazývány zátěžová charakteristika palivového článku. Příklad je ukázán na obrázku č. 2.



Obr. 2: Zátěžová charakteristika palivového článku, (A) – žlutá část křivky – aktivní polarizace, (B) – fialová část křivky – ohmická polarizace, (C) – zelená část křivky - koncentrační polarizace.

Na křivce napětí zátěžové charakteristiky lze rozeznat tři typy polarizací:

- Aktivační polarizace – obrázek 2, část (A), je způsobena nevratnou spotřebou části chemické energie uložené v palivu jako hnací síly kinetiky přenosu náboje přes fázové rozhraní elektroda-reaktant. Uplatňuje se zejména při nízkých proudových hustotách. Její vliv lze snížit zejména zvýšením provozní teploty a použitím účinnějšího katalyzátoru.
- Ohmická polarizace – obrázek 2, část (B), je způsobena ohmickým odporem jednotlivých komponent palivového článku. Mezi ně řadíme

proudové sběrače, elektrody a elektrolyt. Velikost ohmické polarizace je přímo úměrná velikosti proudových hustot. Významu nabývá v oblasti vyšších proudových zátěží.

Koncentrační polarizace – obrázek 2, část (C), se uplatňuje v oblasti vysokých proudových hustot. Při tomto zatížení je výkon palivového článku limitován transportem reaktantů k povrchu katalyzátoru. Tento limitní stav může mít několik příčin. Za hlavní bývají považovány příliš velké zatížení neodpovídající množství přiváděných reaktantů, nebo nadměrná tvorba vody na katodě, která ve své kapalné formě blokuje porézní strukturu elektrody a blokuje přenos hmoty.

Rychlost posuvu potenciálu použitá v průběhu experimentu může v jistých mezích ovlivnit tvar výsledné zátěžové křivky. Při příliš pomalých změnách potenciálu dochází při vysokých proudových hustotách k zaplavení elektrod a nelze tak proměřit celý požadovaný napěťový rozsah. Tento efekt se začíná projevovat při rychlostech okolo 0,01 V/s a nižších. Naopak, při velkých rychlostech změny potenciálu sice lze před zaplavením elektrod proměřit všechny potenciály, ale začínají se uplatňovat chyby spojené s příliš vysokou dynamikou měření, zejména pak nefaradayické děje. Provoz palivového článku při vyšších proudových hustotách by si tak vyžádal úpravu vodního režimu, kterou však v průběhu dynamického testu nelze zabezpečit jednoduše.

Po dosažení minimálního napětí a maximálního proudu dojde k zastavení poklesu na dobu 2 s. Po uplynutí této doby se napětí naopak zvyšuje zpět na nejvyšší hodnotu. Spolu s rostoucím napětím klesá generovaný elektrický proud. Dosažením rovnovážného napětí a nulového proudu je zakončen jeden výkonový cyklus. Z důvodu ověření reprodukovatelnosti jsou zpravidla provedeny tři výkonové cykly za sebou.

Elektrochemická impedanční spektroskopie

Jak již bylo uvedeno, druhou nedestruktivní metodou charakterizace palivového článku je elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). Ta umožňuje určit podíl jednotlivých komponent na celkovém výkonu článku. Což následně umožní identifikaci a následnou optimalizaci nejslabší části článku, případně vede k úpravě provozních podmínek.

EIS je založena na vložení střídavého budícího signálu, což společně s jeho malou použitou amplitudou zabezpečuje minimální změnu podmínek u povrchu elektrody spojené s vlastním

měření. Široký rozsah používaných frekvencí budicího signálu umožňuje charakterizovat systémy zahrnující více vzájemně propojených dějů s odlišnou kinetikou.

Impedance bývá nejčastěji označována za zobecněný odpor. S odporem se lze nejčastěji setkat v užším smyslu definovaném Ohmovým zákonem.

$$U = RI$$

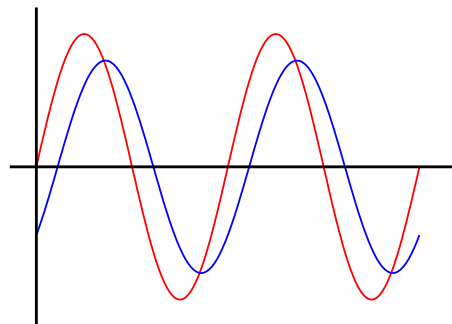
kde U značí napětí na elektrickém odporu, I

elektrický proud systémem protékající a R pak vlastní ohmický odpor k průchodu proudu.

Ohmův zákon platí výhradně pro vodiče prvního druhu (elektronové vodiče). V pozdější době však byly objeveny další omezení platnosti tohoto zákona, zejména pak ve vztahu k průchodu střídavého proudu. Zjednodušeně lze říci, že Ohmův zákon platí pouze pokud jsou změny v procházejícím elektrickém proudu „dostatečně pomalé“. K popisu reálných systémů je tedy nezbytné přistupovat často komplexněji. Na základě elektrotechnického inženýrství byly definovány tři základní komponenty popisující odpověď systému vystaveného účinkům střídavého elektrického pole. Patří sem:

Ohmický odpor	(R)
Kapacitance	(C)
Induktance	(L)

Zatímco účinek ohmického odporu se projevuje ve velikosti amplitudy odpovědi systému na vložený budicí signál, v případě zbývajících dvou prvků je důsledkem jejich přítomnosti v elektrickém obvodu fázový posuv odpovědi oproti budicímu signálu. To je zřetelnější z grafického znázornění ukázaného na obrázku 3. Pokud uvažujeme jako budicí signál periodickou změnu potenciálu elektrody ve formě sinusového signálu, lze tento posuv vyjádřit matematicky pomocí rovnic 2, kde E_0 a I_0 reprezentují amplitudu budicího signálu a odezvy systému, ω odpovídá úhlové rychlosti otáčení vektoru amplitudy ($\omega=2\pi f$) a $\Delta\varphi$ pak vlastnímu fázovému posuvu. Fázový posuv není experimentálně dostupný při použití žádného z běžných měřicích přístrojů (ampérmetr, voltmetr, ...). To poskytuje pouze hodnotu tzv. modulu impedance daného rovnicí 3. Je proto zapotřebí použít specializované přístrojové vybavení.



Obr 3: Časový průběh budicího signálu (červená čára) a odpovědi systému (modrá křivka), kartézský graf.

$$E = E_0 \sin(\omega\tau) \quad (2A)$$

$$I = I_0 \sin(\omega\tau + \Delta\varphi) \quad (2B)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{real}}^2 + Z_{\text{im}}^2} \quad (3)$$

V případě systému zahrnujících přechod mezi fázemi jsou tyto elementy postačující k popisu systému pouze ve velice omezeném počtu systémů vykazujících vlastnosti blížící se ideálním. V převážné většině případů pak je zapotřebí dalších prvků umožňujících popis neideálního chování těchto dějů. To se týká zejména elektrochemických systémů.

Široký rozsah frekvencí budícího signálu umožňuje účinně separovat jednotlivé mechanismy účastníci se přenosu náboje a poskytne tak informaci o jejich významu pro popis kinetických parametrů daného systému. Exaktní přístup k řešení spočívá v návrhu odpovídajícího kinetického modelu a optimalizaci jeho parametrů prostřednictvím získaných experimentálních dat. To bohužel pro rozhodující většinu reálných případů není možné vzhledem ke skutečnosti, že výsledné rovnice nejsou řešitelné bez příliš hrubých zjednodušujících předpokladů. V praxi se proto častěji využívá přístupu fyzikálního modelu pomocí takzvaného náhradního obvodu. Tento přístup spočívá v popisu studovaného systému prostřednictvím elektrického obvodu obsahujícího elektrotechnické prvky nahrazující jednotlivé děje probíhající v měřeném systému. Pomocí odpovídajícího softwarového vybavení lze optimalizovat hodnoty jednotlivých prvků takového obvodu tak, aby odpovídal co nejvíce experimentálně naměřenému spektru. Z výsledných hodnot jsou pak zpětně určeny parametry systému, jako je vodivost, polarizační odpor, transport hmoty atp.

Úkol:

- (A) Proveďte charakterizaci palivového článku typu PEM za konstantní teploty a tlaku. Změřte zátěžovou křivku, na křivce rozlište oblasti jednotlivých polarizací. Přepočtěte zátěžovou křivku na výkonovou. Stanovte hodnotu napětí nezátíženého palivového článku a hodnotu napětí a proudové hustoty při nejvyšším výkonu palivového článku za daných provozních podmínek. Diskutujte výsledný průběh a tvar zátěžové a výkonové křivky.
- (B) Změřte impedanční spektrum palivového článku v bezproudém stavu a při napětí 0,7V. Pomocí náhradního obvodu určete odpor systému a polarizační odpory jednotlivých elektrod. Diskutujte rozdíly naměřených spekter.

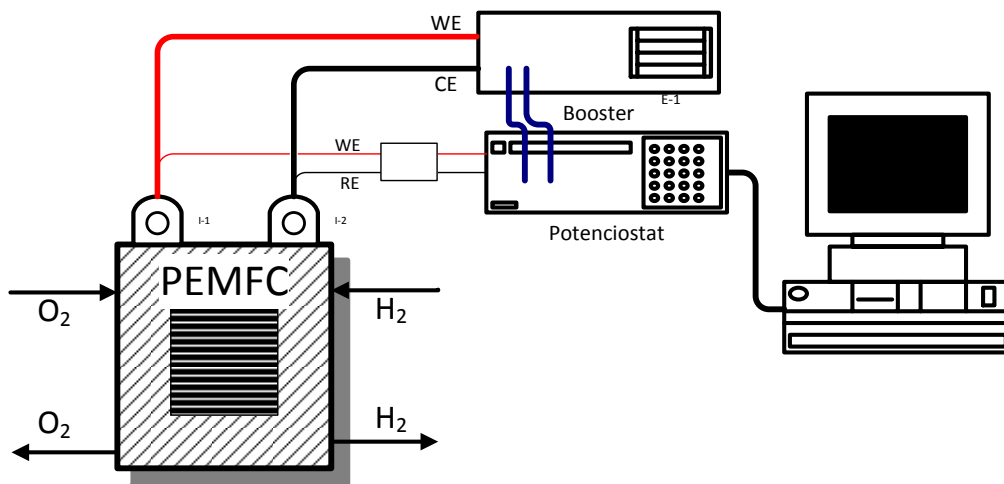
Postup práce:

Příprava palivového článku typu PEM

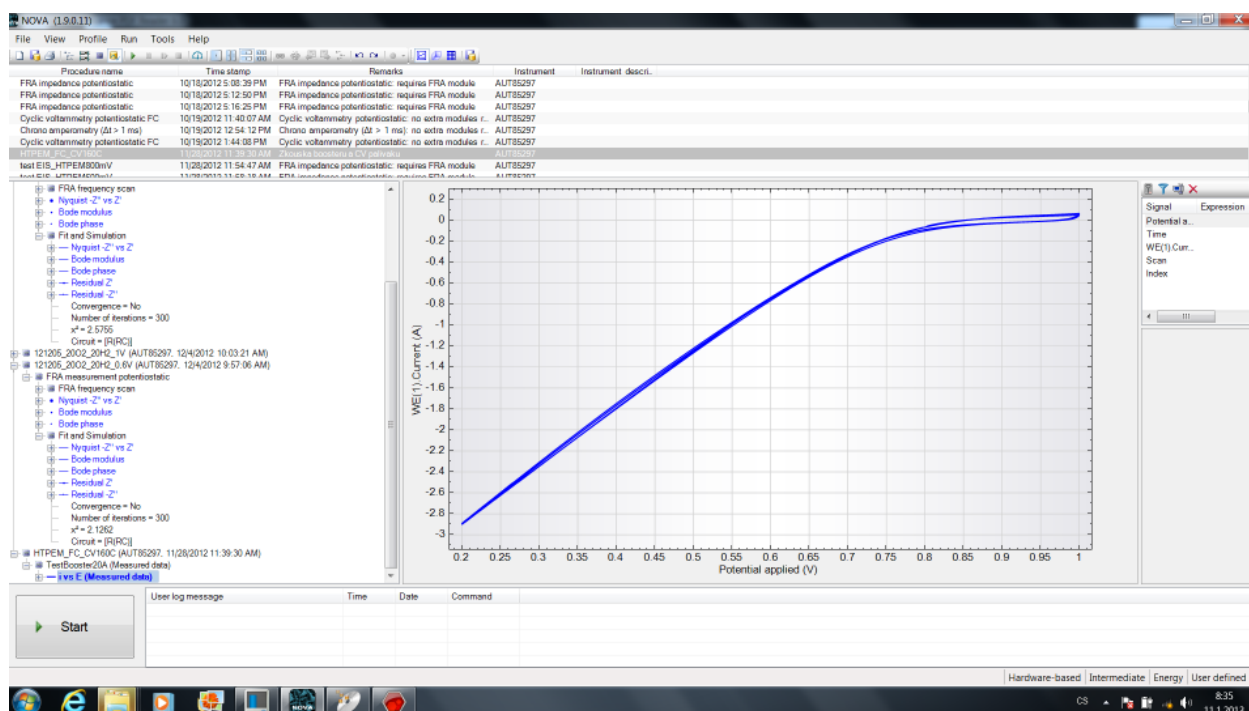
V rámci této práce bude charakterizován palivový článek typu PEM o aktivní ploše membrány 2,5 x 2,5 cm. Po sestavení každého palivového článku musí proběhnout cca 200 hodinová aktivace, kdy dochází k pozvolnému nárůstu výkonu článku. Z důvodů značné časové náročnosti stabilizace provozních parametrů palivového článku je článek charakterizovaný v rámci této práce již sestaven a kondicionován. Článek pracuje při teplotě 60 °C. Provozní plyny jsou dávkovány ze zásobních láhví v množství 30 ml/min vodíku a 20 ml/min kyslíku při tlaku 1 bar. Vodík je zvlhčován za pokojové teploty. Přiváděný kyslík zvlhčován není.

Vlastní měření

K charakterizaci palivového článku bude použit výkonový potenciostat s boosterem Autolab PGSTAT302N. Po připojení potenciostatu k palivovému článku, viz obrázek 4, vyvoláme v ovládacím programu NovaLab testovací proceduru PEMFC_CV. Po opakované kontrole připojení dle obrázku 4. (**opačná polarita může poškodit palivový článek!!**) spustíme měření tlačítkem START v pravém dolním rohu, viz. Obrázek 5



Obrázek 4: Schéma připojení palivového článku k potenciostatu s boosterem. Z boosteru vedou silové vodiče pro přívod proudu, z potenciostatu vedou snímací vodiče pro měření napětí. WE – pracovní elektroda je připojena ke katodě tj. kyslíkové elektrodě, RE –referenční elektroda a CE – protielektroda jsou připojeny na anodu tj. vodíkovou elektrodu.

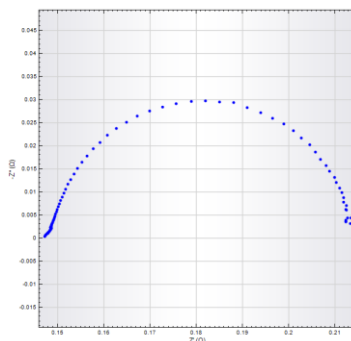


Obr. 5: Náhled obrazovky software NovaLab při měření zátěžové křivky palivového článku

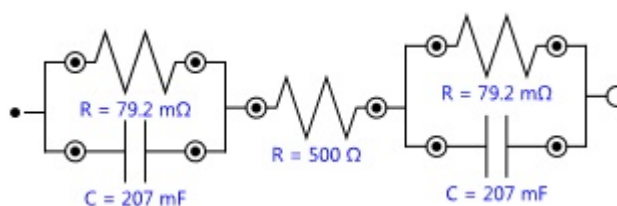
Po proběhnutí měření získáme zátěžovou křivku, jak ukazuje obrázek 5. Pro vytvoření zátěžové křivky a následný výpočet výkonové křivky vyexportujte data do tabulkového editoru (MS-EXCEL), kde data dále zpracujete.

Ve druhé části práce je úkolem změřit impedanční spektrum palivového článku v bezproudém stavu a ve stavu pracovního zatížení. Vzhledem k profilu zátěžové křivky je pro bezproudý stav možné nastavit napětí článku na 1,0 V. Provozní napětí článku neodpovídá hodnotám s nejvyšším elektrickým výkonem, ale kvůli termodynamické účinnosti se pohybuje typicky okolo 0,7 V. Při uvedených napětích tedy změříme impedanční spektra v rozsahu frekvencí 50 kHz – 100 mHz s amplitudou 5 mV. Zmíněná nastavení jsou již součástí vytvořených procedur a bez hlubší znalosti metody není vhodné je měnit.

V programu NovaLab zvolte proceduru EIS_PEM1000mV a spusťte měření při napětí článku 1,0 V. Stejný postup zopakujte pomocí procedury EIS_PEM700mV pro měření při napětí 0,7 V. Naměřená spektra exportujte ve formě Nyquistova diagramu (obr. 6.). Pro vyhodnocení použijte metodu náhradního obvodu v programu NovaLab a určete hodnoty jednotlivých prvků obvodu vzhledem k naměřenému impedančnímu spektru. Jako náhradní obvod použijte obvod zobrazený na obr. 7.



Obr. 6: Impedanční spektrum palivového článku při napětí 0,6 V ve formě Nyquistova diagramu.



Obr. 7: Tvar náhradního obvodu pro analýzu impedančních spekter palivového článku

Výsledky z měření zátěžové křivky zpracujte do protokolu ve formě grafů, kde:

- první křivka představuje závislost potenciálu na proudové hustotě,
- druhá křivka závislost výkonové hustoty na proudové hustotě.

Nyquistovy diagramy impedančních spekter vyexportujte z programu NovaLab. Hodnoty jednotlivých komponent z analýzy impedančních spekter přepište do tabulky. Z Nernstovy rovnice vypočítejte teoretický potenciál, jaký by měl mít palivový článek za daných podmínek. Diskutujte průběh křivek v grafech a výsledky analýzy impedančních spekter.

Doplňkové pokyny

V laboratoři vždy pracujte v laboratorním plášti. K práci je zapotřebí kalkulačka, psací potřeby, laboratorní sešit a flash disk. Každé vrácení protokolu k opravě znamená snížení výsledného hodnocení o jeden stupeň.