



**Центр компетенций НТИ при ИПХФ РАН
по технологиям новых и мобильных источников энергии**

Лабораторная работа

**Сборка и тестирование мембранно-
электродного блока в модели
низкотемпературного водородно-
воздушного твердополимерного
топливного элемента**

Составитель: к.х.н., с.н.с. Герасимова Е.В.

Черноголовка

2019 г

Основные принципы работы водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной

Водородно-воздушные топливные элементы (ТЭ) представляют собой электрохимическую ячейку, на одном из электродов которой происходит окисления водорода, на другой – восстановление кислорода. ТЭ состоит из пластин, через которые подводятся топливо и окислитель, отводятся продукты реакции, осуществляется токо- и теплоотвод. В пластины вставляется мембранно-электродный блок (МЭБ), который генерирует энергию. МЭБ в свою очередь состоит из протонообменной мембраны, катализатора и газодиффузионного слоя (ГДС).

Основными функциями протонообменной мембраны являются протонный перенос от анода к катоду. Катализатор активирует процессы ионизации водорода на аноде и взаимодействия протонов, перенесенных через мембрану с кислородом на катоде. В качестве катализатора для катодных и для анодных процессов в полимерных электролитах используют, чаще всего, наноразмерную платину, нанесенную на поверхность высокодисперсных углеродных носителей.

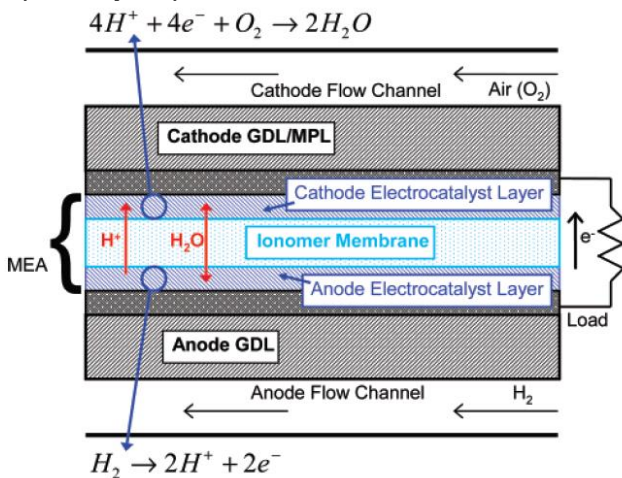


Рисунок 1 - Схема водородно-воздушного топливного элемента.

При стандартных условиях энергия Гиббса реакции

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Электродвижущую силу (ЭДС) водородно-воздушного топливного элемента (при стандартных условиях) можно определить, как

$$E^0 = -\Delta G^0/nF = 1.23(\text{В}),$$

где n – количество электронов, участвующих в реакции, а F – постоянная Фарадея.

При увеличении температуры до 80°C эта величина будет составлять 1.18 В.

Напряжение топливного элемента составляет сумму термодинамического напряжения (E_{Nernst}), активационной поляризации η_{act} (разность катодной и анодной поляризаций, $\eta_{\text{act}}(\text{cathode}) - \eta_{\text{act}}(\text{anode})$), и омического падения напряжения η_{ohmic} и может быть записана как

$$U_{\text{Cell}} = E_{\text{Nernst}} + \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}}.$$

Термодинамическое напряжение определяется величиной ЭДС и зависит от парциальных давлений газов, участвующих в реакции

$$E_{\text{Nernst}} = 1.229 - (8.5 \times 10^{-4})(T - 298.15) + (4.308 \times 10^{-5})T [\ln(p_{\text{H}_2}) + 0.5 \ln(p_{\text{O}_2})].$$

Активационная поляризация зависит от электродной кинетики с точки зрения протекания тока и изменения концентрации, которые зависят от активационной поляризации ($\eta_{\text{act}}(\text{catalyst})$) и концентрационной поляризации ($\eta_{\text{act}}(\text{conc.})$).

Поляризация $\eta_{\text{act}}(\text{catalyst})$ в основном обусловлена медленной реакцией восстановления кислорода (РВК), тогда как поляризация $\eta_{\text{act}}(\text{conc.})$ отражает комбинацию потоков реагентов и продуктов через МЭБ. Омическое падение напряжения (η_{ohmic}) обусловлено суммой сопротивлений потоку электронов, протонов, контактов и мембраны, последнее из которых пропорционально толщине мембраны и обратно пропорционально проводимости мембраны. Для твердополимерных ТЭ, в которых используется чистый водород, анодное падение напряжения очень мало. Основной проблемой таких ТЭ является потеря эффективности на катодном электроде из-за медленной кинетики реакции восстановления кислорода (РВК).

В отсутствие тока напряжение разомкнутой цепи (U_{OCV}) может отличаться от ожидаемой теоретически величины из-за паразитных процессов на электродах, связанных с кроссовером топлива или окислителя через мембрану и реализации смешанных потенциалов, например, вследствие коррозионных процессов.

$$U_{OCV} = E_{Nernst} - E_{mix} - E_{cross}$$

На рисунке 2 представлена поляризационная кривая водородно-воздушного топливного элемента.

На схеме видно, что в области 1 – 0.8 В присутствуют потери, связанные с активационной поляризацией, что в основном, связано с кинетикой РВК. Для области омических потерь характерна линейная зависимость напряжения от протекаемого тока вследствие влияния сопротивления электролита и электродов переносу ионов и электронов. На высоких плотностях тока (регион концентрационной поляризации) доминируют потери, связанные с массообменом, что в основном характеризуется подводом газов через пористые структуры газодиффузионного и каталитического слоев.

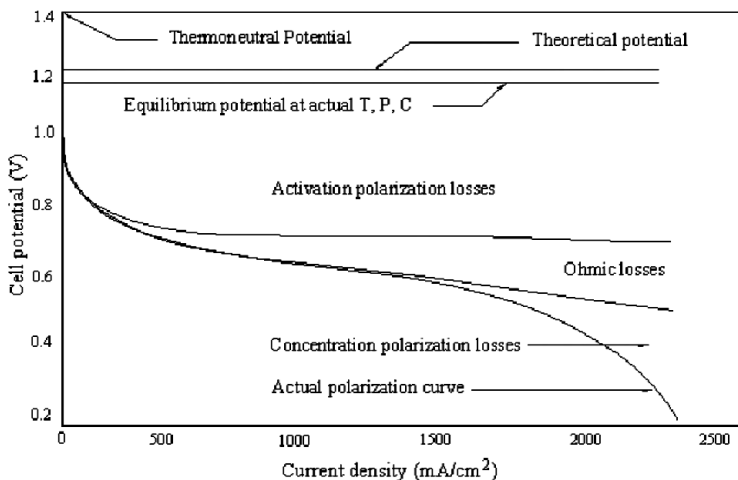


Рисунок 2 - Схема идеальной поляризационной кривой для ТЭ с выделением основных регионов.

Методика эксперимента

Для тестирования образцов в составе водородно-воздушного топливного элемента, используется методика нанесения каталитических чернил (HiSPEC 40%, Nafion DE-1021) на углеродную бумагу Freudenberg H23C8.

На аналитических весах взвесить 7 мг анодного катализатора и поместить в пластиковую емкость объемом 2 мл с закрываемой крышкой. Электронным дозиметром отмерить 0.4 мл воды и прилить в емкость с катализатором. Электронным дозиметром отмерить 0.2 мл ацетона и 26.7 мкл дисперсии нафiona и перелить в ту же емкость с дисперсией катализатора. Закрывать крышку, закрепить емкость в ультразвуковой ванне с водой, банка должна быть наполовину объема погружена в воду. Полученная смесь диспергируется в течение 60 минут. Полученные каталитические чернила нанести с помощью кисти на предварительно взвешенный анодный газодиффузионный слой размером 2.2x2.2 см при 80°C. После нанесения чернил электрод взвешивают и по привесу находят загрузку платины на единицу площади активной области электрода. Для получения катодного электрода следует полностью повторить описанную методику.

Сборка мембранно-электродного блока производится методом горячего прессования электродов с использованием протонообменной мембраны Nafion 212 (DuPont) при температуре 130°C и давлении 80 кг/см² в течение трех минут. Полученный мембранно-электродный блок помещается в ячейку для тестирования Electrochem с площадью активной поверхности МЭБ 5 см². Тестирование проводится при относительной влажности газов 100%.

Электрохимические характеристики топливного элемента определяют на потенциостате-гальваностате Autolab 302N. Перед регистрацией полной вольтамперной кривой мембранно-электродный блок разгоняют в потенциостатическом режиме при напряжении 0.4 В в течение 2-х часов. Исследование мощностных характеристик топливных элементов проводят в потенциостатическом (или гальваностатическом) ступенчатом режиме в диапазоне напряжений 0.9-0.2 В, переход к следующему напряжению (току) осуществляют только после установления стационарного значения тока при данном потенциале, но не менее чем через 10 минут.

После окончания испытаний строят кривую разгона МЭБ в координатах $I(t)$, вольтамперную кривую в координатах $U(I)$ и мощностную кривую в координатах $P(I)$.

Контрольные вопросы

1. Опишите принцип работы водородно-воздушного топливного элемента.
2. Что такое мембранно-электродный блок?
3. Какие реакции лимитируют работу водородно-воздушного топливного элемента?
4. Из чего складывается напряжение на единичной ячейке топливного элемента в отсутствие тока?
5. Опишите основные участки поляризационной кривой топливного элемента.
6. Какие диффузионные затруднения возможны в мембранно-электродном блоке при работе водородно-воздушного топливного элемента?