

CATALYSTS FOR POSITIVE ELECTRODE OF FUEL CELLS

Soňa Brudná

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xbrudn00@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Vítězslav Novák

E-mail: novakv@feec.vutbr.cz

ABSTRACT

The possible application of potassium permanganate as a catalyst on positive electrodes of fuel cells in chemical power sources is an interesting challenge. We have measured the cyclic voltammetry and obtained data have been processed by logarithmic analysis and onset potential calculation.

1. ÚVOD

Palivové články patří mezi zařízení, v nichž na základě elektrochemických procesů dochází k přímé přeměně vnitřní energie paliva na energii elektrickou. Náš výzkum je zaměřen na kladnou elektrodu – katodu s použitím kyslíku jako paliva. Základ elektrody tvoří uhlíkový materiál a soli příslušného dopantu.

Měření bylo prováděno na rotační diskové elektrodě s glassy carbon nástavcem, který simuluje palivový poločlánek. Při experimentu byla použita cyklická voltametrie, pomocí které můžeme zjistit aktivitu elektrody určující potenciál inflexního bodu neboli potenciál půlvlny $E_{1/2}$.

2. ROZBOR

Redukcí $KMnO_4$ na uhlíkových sazích typu Chezacarb A, jsme připravili katalytické materiály. Sůl příslušného dopantu (dusičnan Mn, Mg, Zn, Ag, Cu, Ni, Pb), jsme rozmíchali ve 250ml destilované vody. Za stálého míchání jsme roztok přivedli k varu. Přidali jsme 1g uhlíkových sazí a po 10 min. jsme přidali 1,46g $KMnO_4$ (10% molárního množství sazí), které byly rozpuštěny ve 100ml H_2O . Směs, která nám vznikla po 5ti min. varu, jsme odstavili dekantovali, filtrovali a sušili po dobu 5ti hodin při teplotě $130^\circ C$.

Následně jsme připravili inkoust, pro měření vzorků na RDE. Ten obsahoval 10mg připraveného vzorku, 0,6ml destilované vody a 0,3ml isopropanolu. Byl prán v ultrazvukové pračce po dobu 2 x 9 minut. Následně jsme přidali 2 μ l PTFE suspence(60% Sigma - Aldrich). Směs jsme posléze opět homogenizovali 9 min. v ultrazvukové pračce.

Kapka o velikosti objemu cca 5ml byla nanášena na glassy carbon nástavec RDE. Takto připravenou elektrodu jsme sušili 5 min. Následně jsme nanášeli 5ml, sušených 15 minut při teplotě $130^\circ C$.

3. EXPERIMENT

Elektrochemická měření byla prováděna metodou cyklické voltametrie na RDE v tříelektrodovém zapojení. Pracovní elektrodu tvořil glassy carbon nástavec s nanesenou aktivní hmotou, pomocná elektroda byla platinová. Jako referenční elektroda byla použita Hg/HgO (1M KOH) elektroda. Elektrolyt 1M KOH byl nasycen dusíkem nebo kyslíkem. Měření probíhalo v mezích $-0,625 - 0,3V$ vs Hg/HgO při rychlostech nárůstu potenciálu 1V/s, 50mV/s, 10mV/s, 1mV/s a 100 μ V/s. Rychlost otáčení RDE byla 500ot/m.

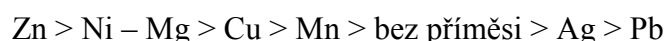
Zpracování dat

Katalytické křivky, získané metodou cyklické voltametrie, lze popsat Nerstovou rovnicí

$$E = E_{1/2} - \frac{R.T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_{lim}}$$

kde $E_{1/2}$ – půlvlnný potenciál; I_{lim} – limitní proud; α - koeficient přenosu náboje

Tyto důležité kinetické parametry lze získat „logaritmicou analýzou“ pomocí softwaru GPES a jsou shrnuty v tabulce 1. Podle hodnot půlvlnných potenciálů lze katalyzátory srovnat takto:



Jedním z dalších kritérií pro hodnocení katalyzátorů může být tzv. „onset potenciál E_{ON} “. Tento parametr je nezávislý na geometrických rozměrech elektrody i na transportu látek k elektrodě a proto je pro porovnávání katalyzátorů velmi vhodný. Odvozením z Nerstovy rovnice lze E_{ON} vypočítat podle vztahu:

$$E_{ON} = E_{1/2} + \frac{R.T}{\alpha \cdot n \cdot F}$$

Katalytické materiály pak lze srovnat v řadě:

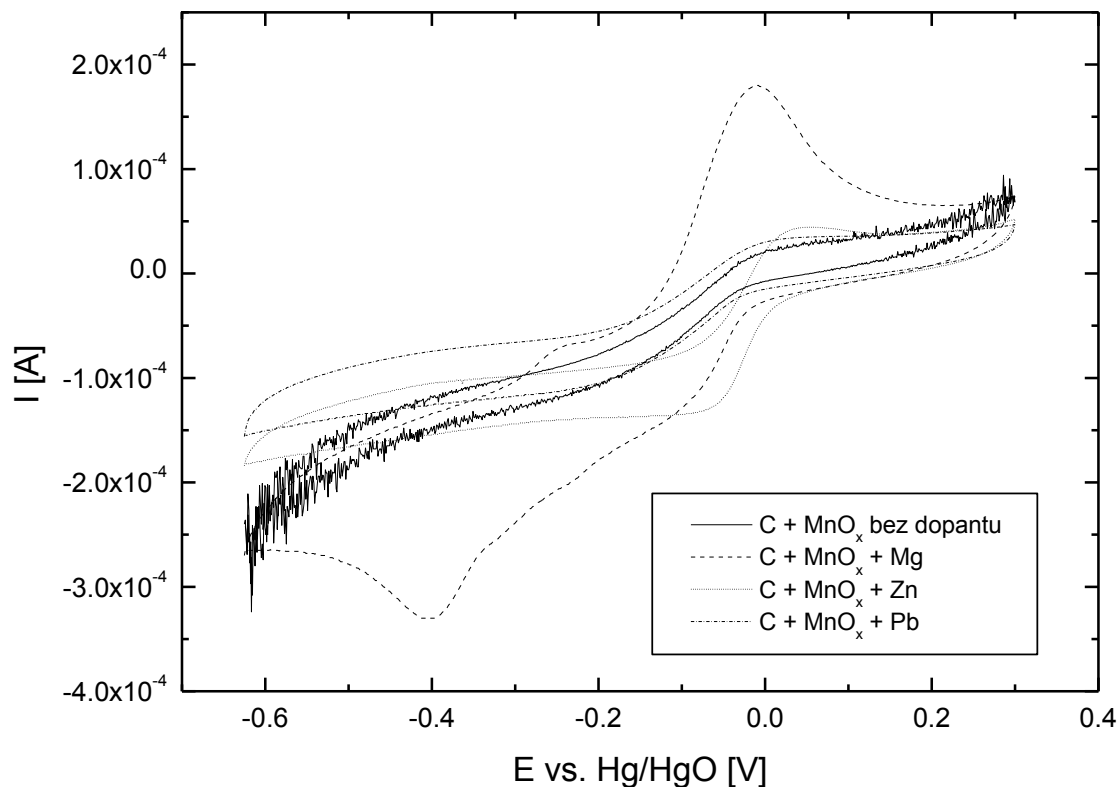


Tabulka 1: Kinetické parametry elektrodových materiálů získané logaritmicou analýzou pro rychlosti nárůstu potenciálu 1mV/s.

| Materiál | $E_{1/2}$ [V vs Hg/HgO] | I_{lim} [μ A] | $\alpha \cdot n$ [-] | E_{ON} [V vs Hg/HgO] |
|-----------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| C+MnOx | -0,059 | -83,1 | 1,274 | -0,019 |
| C+MnOx+Ag | -0,073 | -83,1 | 1,079 | -0,025 |
| C+MnOx+Cu | -0,052 | -79,2 | 2,096 | -0,028 |
| C+MnOx+Mg | -0,049 | -77,6 | 2,081 | -0,024 |
| C+MnOx+Ni | -0,049 | -69,2 | 2,000 | -0,023 |
| C+MnOx+Mn | -0,058 | -77,3 | 1,300 | -0,019 |
| C+MnOx+Pb | -0,096 | -77,1 | 0,634 | -0,015 |
| C+MnOx+Zn | -0,023 | -103 | 1,742 | 0,006 |

4. ZHODNOCENÍ

Dopanty mají značný vliv na chování katalytických hmot, což je rozeznatelné v grafech na obr. č. 1. Obrázek nám napovídá, že dopování zinkem, kde katalytická vlna je výrazně posunutá ke kladnějším potenciálům, se jeví jako nepřijatelnější řešení. Za zmínku stojí také hořčíkem dopovaný voltamogram. O elektrochemické reakci odlišné od katalýzy svědčí výrazný pík, který se nachází v oblasti půlvalného potenciálu. Strukturní analýzy nejsou momentálně k dispozici, proto nemůžeme klást důraz na průběh této reakce, či na ovlivňování katalyzátorů dopanty.



Obr. 1. Příklady voltmetrických křivek. Rychlost nárůstu potenciálu 1mV/s, elektrolyt 1M KOH, referentní elektroda Hg/HgO (1M KOH)

LITERATURA

- [1] J. VONDRÁK, J., SEDLAŘIKOVÁ, M., NOVÁK, V. Electrocatalysts based on carbon-manganese oxide for alkaline fuel cells cathodes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 1998, Vol. 1, No. 1, pp. 25-30.
- [2] VONDRÁK, J., KLÁPŠTĚ, B., VELICKÁ, J., SEDLAŘIKOVÁ, M., REITER, J., ROCHE, I., CHAINET, E., FAUVARQUE, J. F., CHATENET, M. Electrochemical activity of manganese oxide/carbon-based electrocatalysts. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2005, Vol. 8, pp. 209-212.